

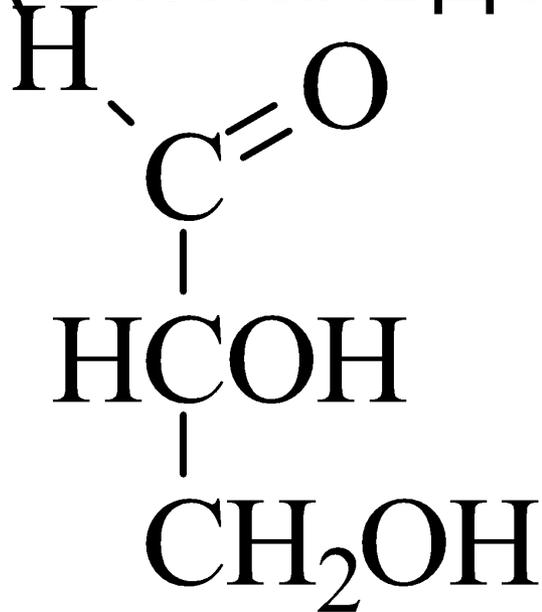
ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

(соединения со смешанными
функциями)

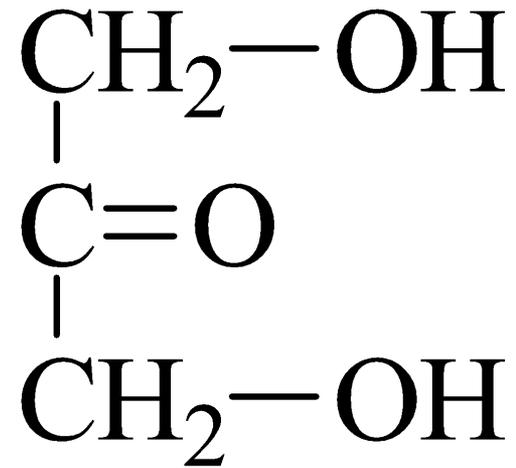
- соединения, в молекулах
которых имеются различные
функциональные группы

- Гидроксикарбонильные соединения

(оксиальдегиды, оксикетоны)



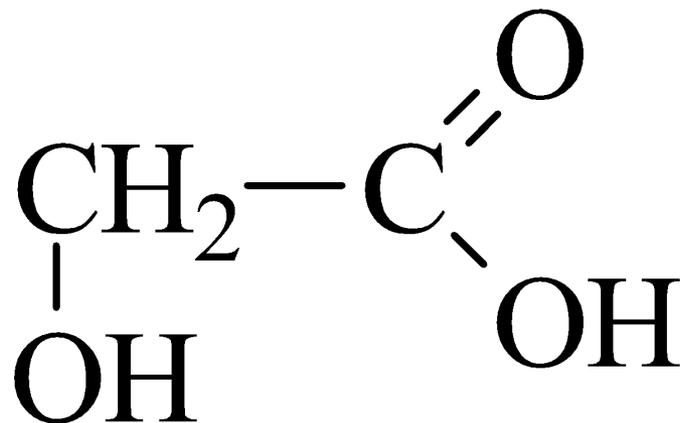
глицериновый альдегид



диоксиацетон

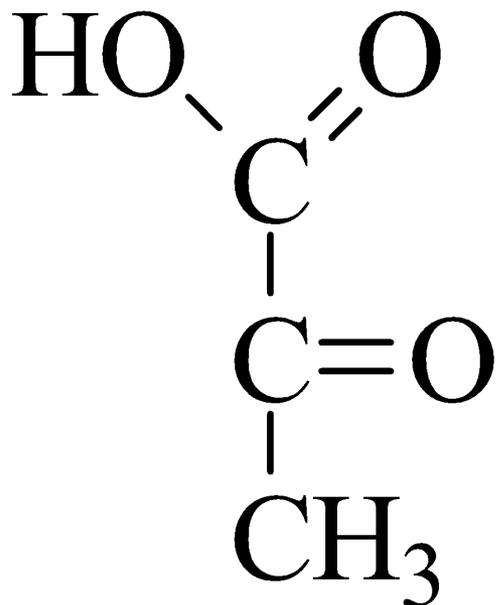
**- Гидроксикислоты
(оксикислоты)**

(гидроксильно-карбоксильные
соединения)

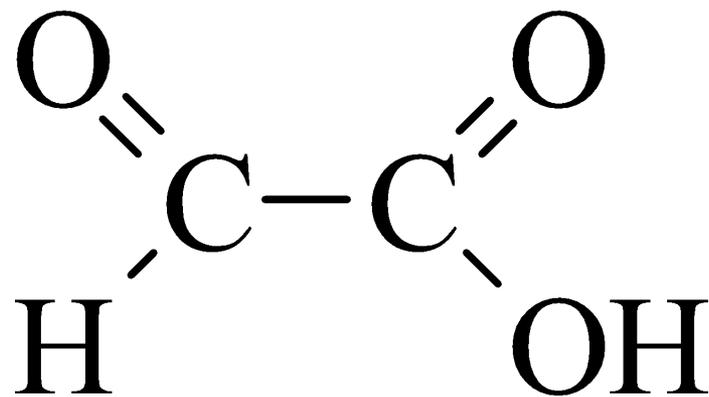


**оксиуксусная кислота
(гликолевая)**

- Кетокислоты и альдокислоты
(карбонильно-карбоксильные соединения)



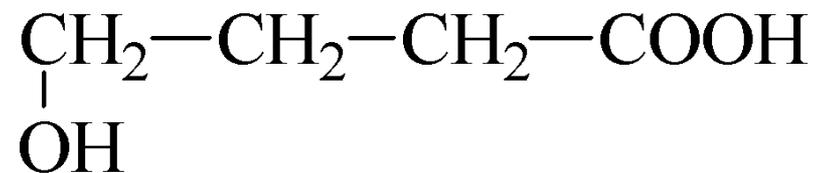
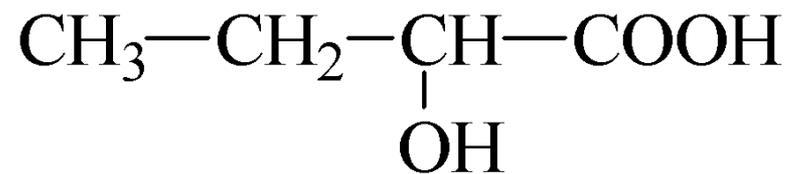
пировиноградная кислота

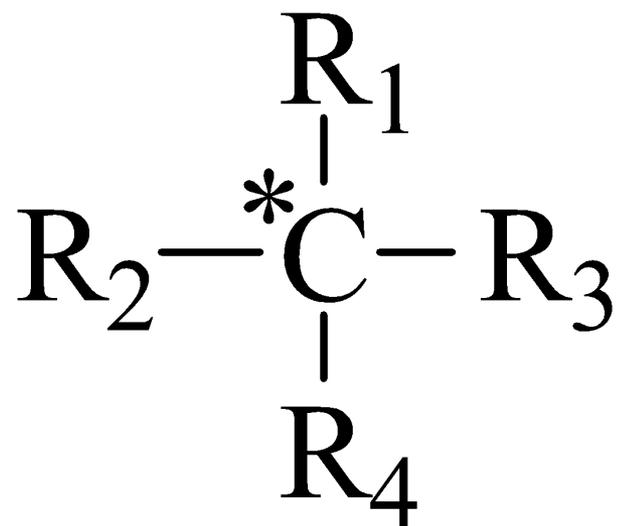


**глиоксалева
кислота**

Гидроксикислоты

Формула к-ты	Рацион. н-ра	Тривиальн. н-ра
$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	α-окси-пропионовая кислота	молочная
$\text{HOOC}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	оксиянтарная	яблочная
$\text{HOOC}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$	диоксиянтарная	виннокаменная
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	β-гидрокси-β-карбокси-глутаровая	лимонная

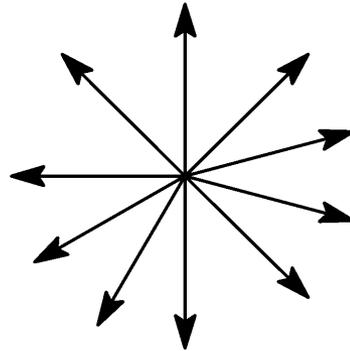




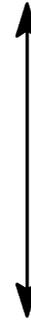
Оптическая изомерия

Этот вид изомерии связан с различиями во вращении плоскости поляризованного света.

Способность соединений вращать плоскополяризованный свет (ППС) называется **ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ**.



Обычный свет



ППС

Свет распространяется перпендикулярно плоскости рисунка, колебания происходят в плоскости рисунка

Оптически активным веществом является вещество, которое вращает плоскость поляризованного света. Когда луч такого света, колебания которого происходили в определённой плоскости, выходит из оптически активного вещества, то его колебания уже совершаются в другой плоскости.

Если соединение отклоняет пропущенный через него ППС вправо (по часовой стрелке), то оно правовращающее.

Если соединение отклоняет пропущенный через него ППС влево (против часовой стрелки), то это левовращающее соединение.

Соединения, вращающие ППС, имеют асимметрически построенные молекулы, т.е. они не имеют ни центра симметрии, ни плоскости симметрии.

Оптически активные соединения имеют **асимметрический атом углерода** – атом, который связан с 4 различными атомами или атомными группировками.

Асимметрический атом углерода называют хиральным центром.

Молекула должна иметь хотя бы один хиральный центр, тогда она будет оптически активной.

Соединение **хиральное**, если его молекула существует в виде пары энантиомеров (оптических изомеров) – несовместимых между собой в пространстве соединений, относящихся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение.

enantio (греч.) - противоположный

Энантиомеры – изомеры, которые являются зеркальными отображениями друг друга.

Связь пространственного строения соединений с их биологической активностью

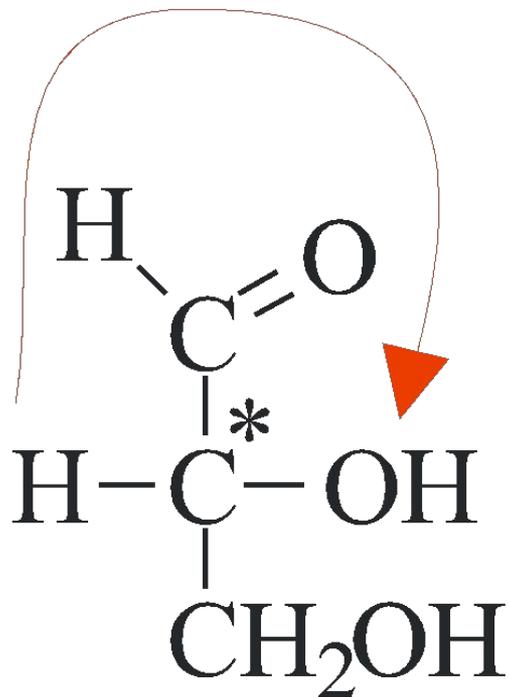
- Биохимические процессы стереоспецифичны: в реакцию вовлекаются определённые стереоизомеры и результатом реакции являются также стереохимически определённые продукты.
- Как правило, один из энантиомеров проявляет биологическое действие, а другой неактивен, а иногда проявляет иное или даже противоположное действие.

Связь пространственного строения соединений с их биологической активностью

- Многие лекарственные вещества проявляют фармакологический эффект при взаимодействии с рецепторами клетки. Конфигурация молекулы лекарственного вещества должна обеспечивать наиболее полное связывание с рецептором.

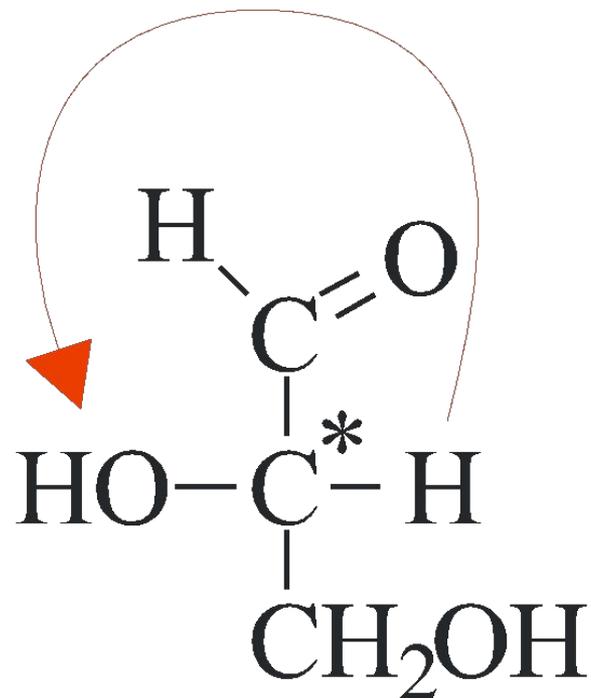
Т.о., биологическое действие биорегуляторов связано с пространственным строением их молекул.

Глицериновый альдегид – ключевое соединение для определения конфигурации кислоты



D-конфигурация

Направление стрелки совпадает с часовой

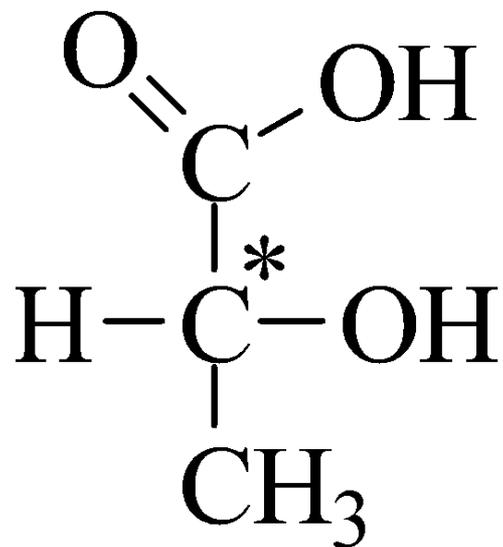


L-конфигурация

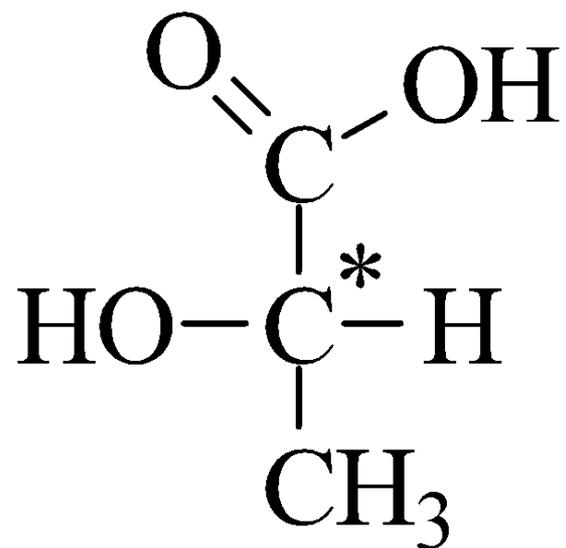
Направление стрелки не совпадает с часовой

- «+» - правое вращение
- «-» - левое вращение

D (-)

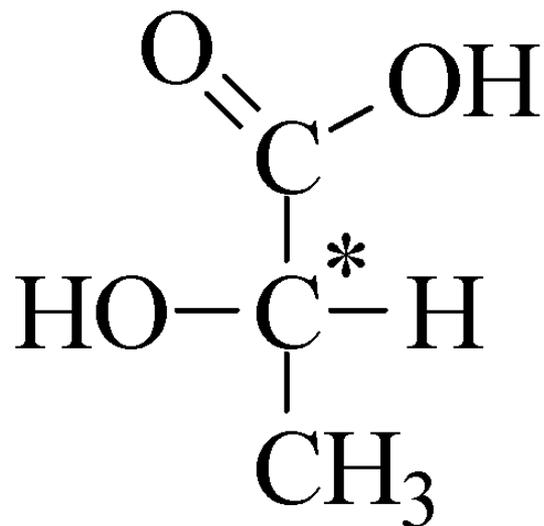
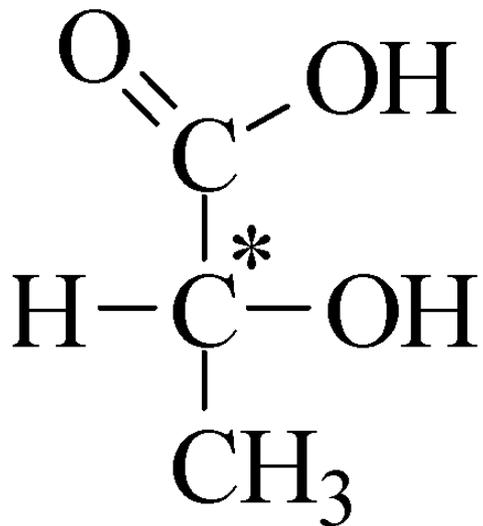


D (-)



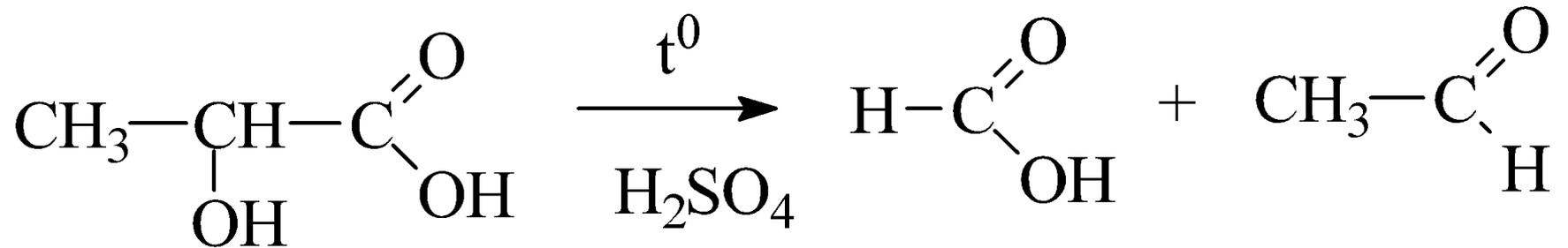
L (+)

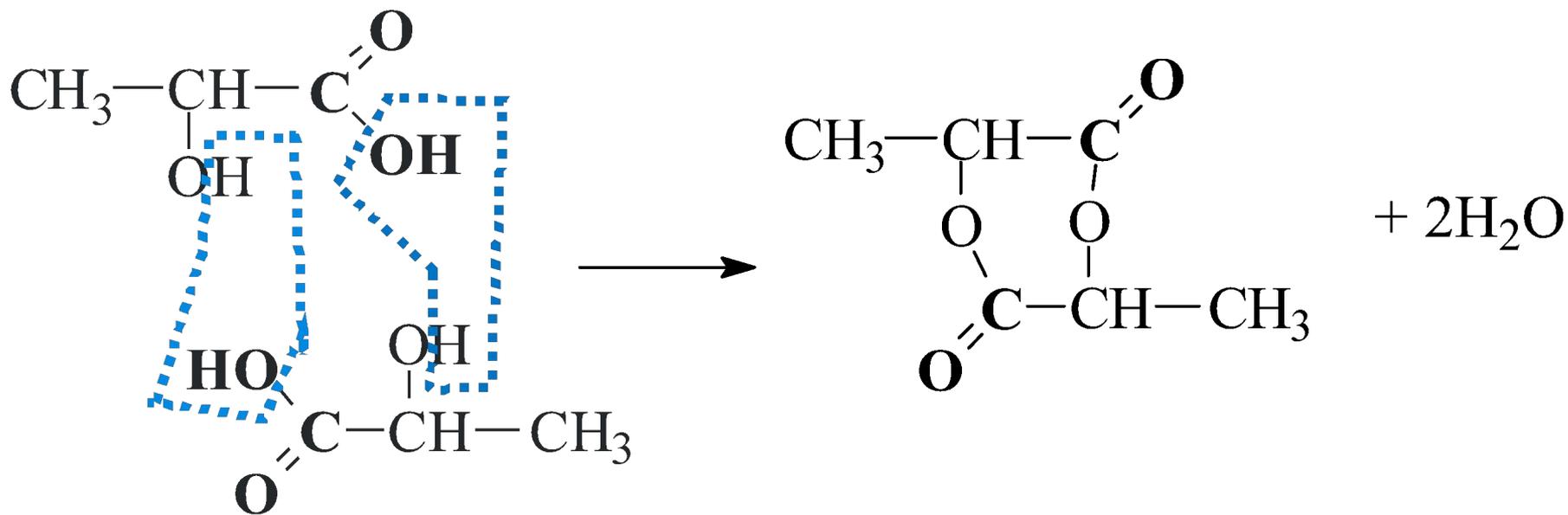
Рацемическая смесь

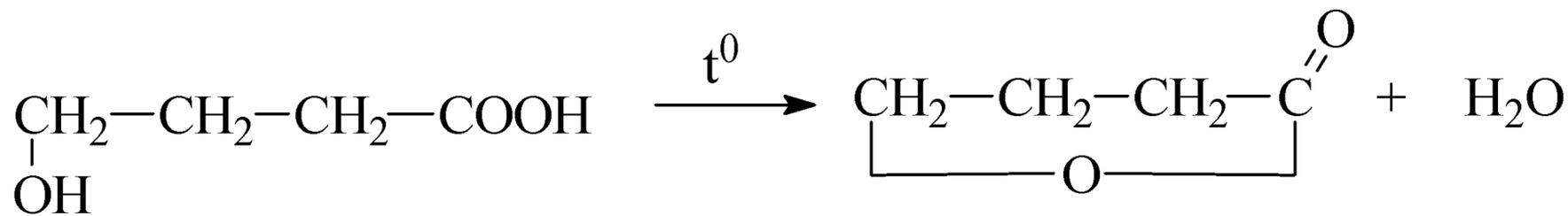
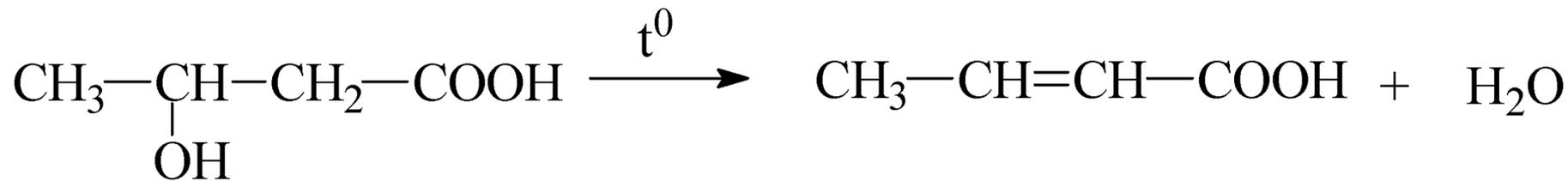


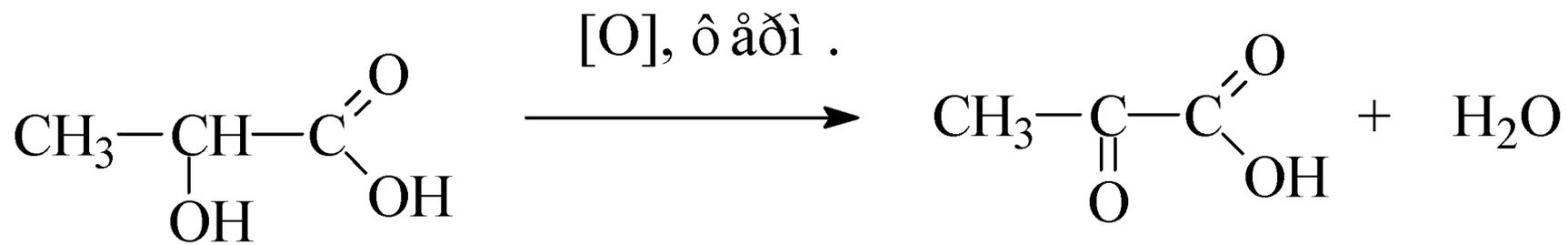
Рацемическая смесь

Специфические свойства ОКСИКИСЛОТ





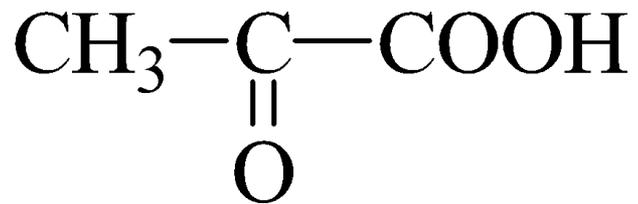




Альдегидо- и кетокислоты

α -кетопропионовая
кислота

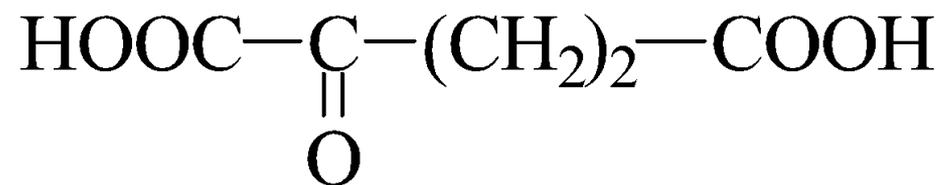
(пировиноградная)



β -кетомасляная
(ацетоуксусная)

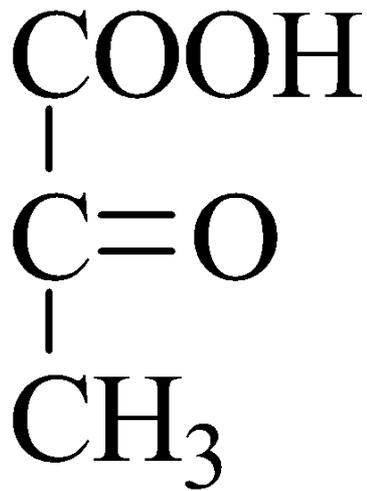


кетоянтарная
(щавелевоуксусная)

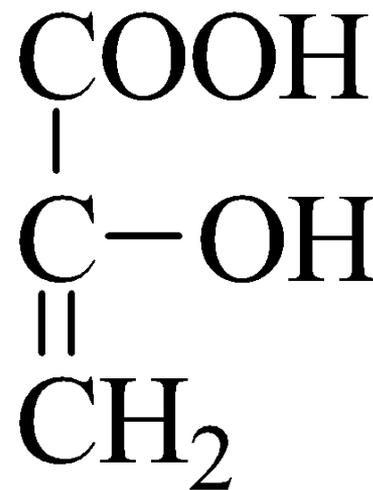


α -кетоглутаровая

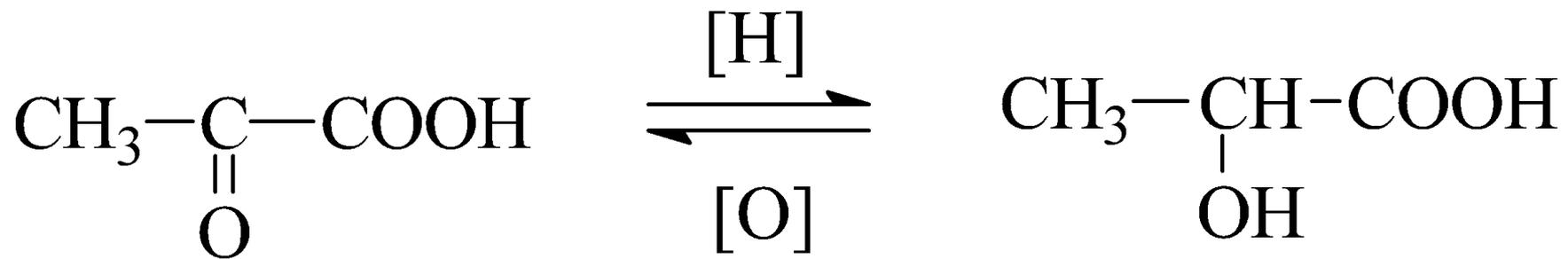
кетонная форма

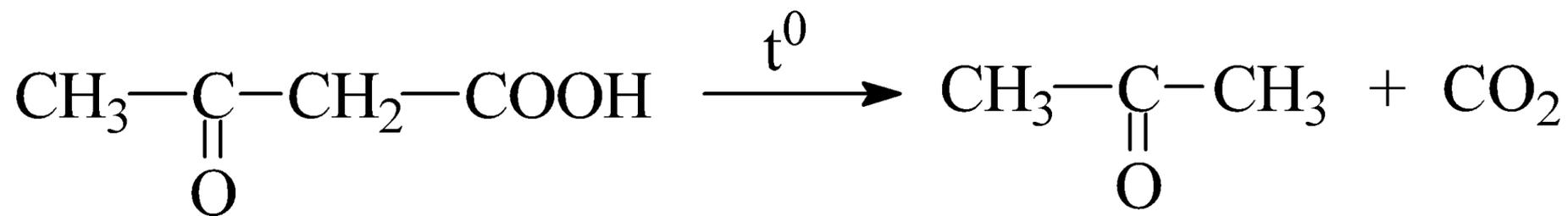


кетонная форма

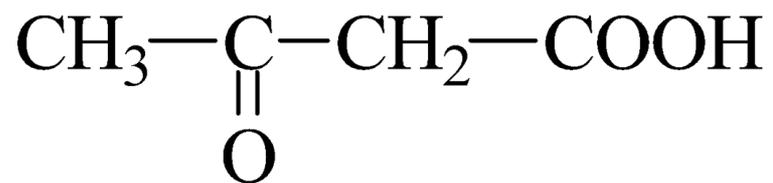


енольная форма

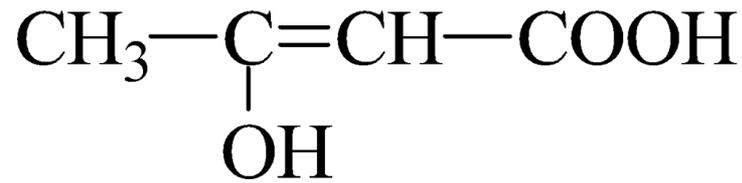
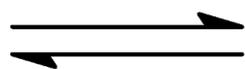




кетонная форма



кетонная форма

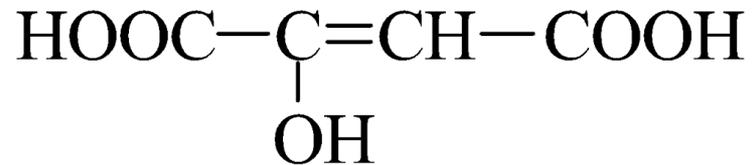
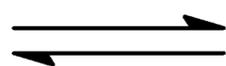


енольная форма

кетонная форма

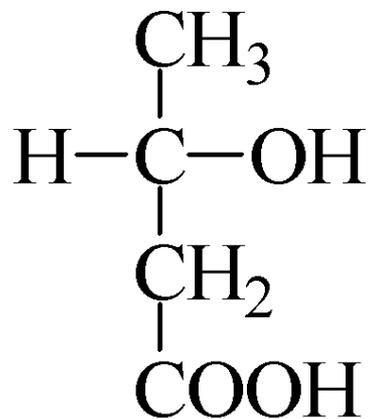


кетонная форма

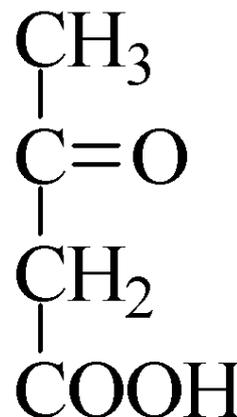
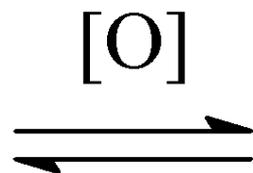


енольная форма

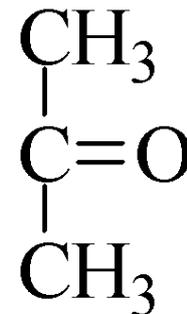
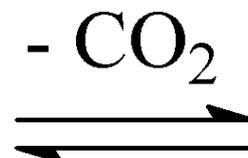
Кетоновые (ацетоновые) тела



β-оксимасляная
кислота



ацетоуксусная
кислота



ацетон

- группа органических соединений, являющихся промежуточными продуктами жирового, углеводного и белкового обменов. Появление повышенных количеств К. т. в крови и моче является важным диагностическим признаком, свидетельствующим о нарушении углеводного и жирового обменов.

- *Кето́новые тела́* (синоним *ацетоновые тела*) группа органических соединений, являющихся промежуточными продуктами жирового, углеводного и белкового обменов. К кетоновым телам относят β -оксимасляную и ацетоуксусную кислоты и ацетон, имеющие сходное строение и способные к взаимопревращениям. Появление повышенных количеств К. т. в крови и моче является важным диагностическим признаком, свидетельствующим о нарушении углеводного и жирового обменов.

УГЛЕВОДЫ

Углеводы

- Входят в состав клеток и тканей всех растительных и животных организмов.
- По массе составляют основную часть органического вещества на Земле: на долю углеводов приходится не менее 12% сухого веса любых организмов, они составляют основную часть биомассы растений (до 90 % сухого вещества).

Углеводы

- Источники энергии в метаболических процессах (крахмал, гликоген)
- Структурные компоненты клеточных стенок (целлюлоза, хитин и др.)
- Составные элементы жизненно важных веществ (нуклеиновые кислоты и др.)
- Используются как лекарственные средства

Углеводы

- Образуются в растениях в процессе фотосинтеза из диоксида углерода и воды.
- Животные организмы не способны синтезировать углеводы и получают их из растительных источников.
- Углеводы служат основным ингредиентом пищи млекопитающих.

Углеводы

- Класс углеводов (сахаров, карбогидратов) объединяет соединения, имеющие состав $C_n H_{2n} O_n$ и обладающие при этом весьма разнообразными свойствами.

```
graph TD; A[УГЛЕВОДЫ] --- B[ПРОСТЫЕ УГЛЕВОДЫ (моносахариды)]; A --- C[СЛОЖНЫЕ УГЛЕВОДЫ (олиго- и полисахариды)];
```

УГЛЕВОДЫ

**ПРОСТЫЕ
УГЛЕВОДЫ
(моносахариды)**

**СЛОЖНЫЕ
УГЛЕВОДЫ
(олиго- и поли-
сахариды)**

Углеводы

- По способности к гидролизу:
 - *Моносахариды* (простые сахара, монозы) не гидролизуются с образованием более простых углеводов.
 - *Олигосахариды* - соединения, имеющие в своем составе от 2 до 10 остатков моносахаридов, связанных O–гликозидными связями.
 - *Полисахариды*, представляющие собой высокомолекулярные вещества, соединенные O–гликозидными связями, со степенью полимеризации выше 10.

Моносахариды

Гетерофункциональные соединения, содержат одновременно карбонильную и несколько гидроксильных групп:

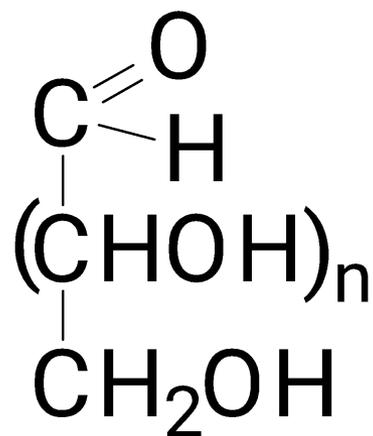
- полигидроксиальдегиды (альдозы)
- полигидроксикетоны (кетозы)

Для них характерна неразветвлённая углеродная цепь.

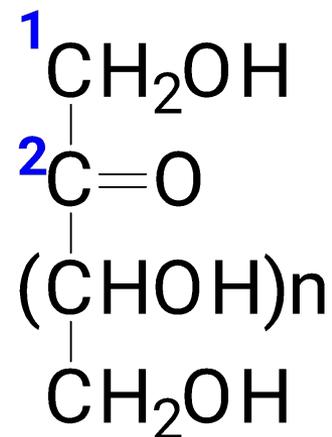
Для названий моносахаридов используют суффикс **-оза**

- Все моносахариды представляют собой кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и обладающие, как правило, сладким вкусом. В растворе существуют в *открытой* и *циклической* формах, которые находятся в состоянии динамического равновесия.

Открытые формы моносахаридов изображают в виде проекционных формул Фишера, согласно которым углеродная цепь записывается вертикально. У альдоз наверху помещают альдегидную группу, у кетоз – соседнюю с карбонильной первично-спиртовую группу. С этих групп проводят нумерацию углеродной цепи.



альдозы
 $n = 1-8$



кетозы
 $n = 1-7$

Моносахариды

- В зависимости от длины углеродной цепи (3 – 10 атомов):
 - триозы
 - тетрозы
 - **пентозы**
 - **гексозы**
 - гептозы

- Наличие в молекулах моносахаридов нескольких центров хиральности – причина существования большого числа стереоизомеров, соответствующих одной и той же структурной формуле.

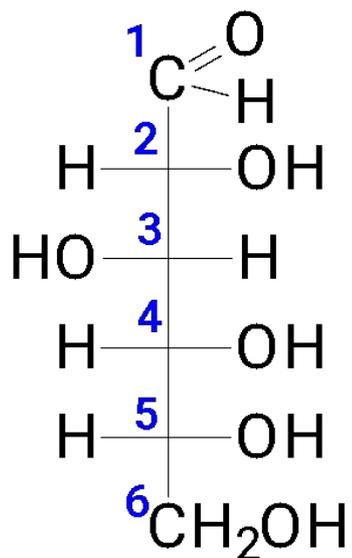
Альдогексоза



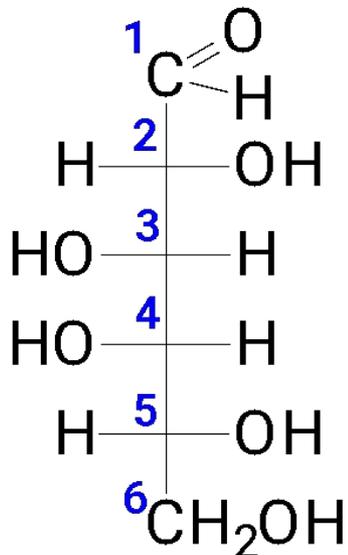
число стереоизомеров = $2^4 = 16$ (8 пар энантиомеров)

В биологических средах преимущественно распространены D-изомеры моносахаридов, что обусловлено особенностями их первичного синтеза в растениях. В связи с этим, человек, животные, а также микроорганизмы не способны усваивать L-изомеры.

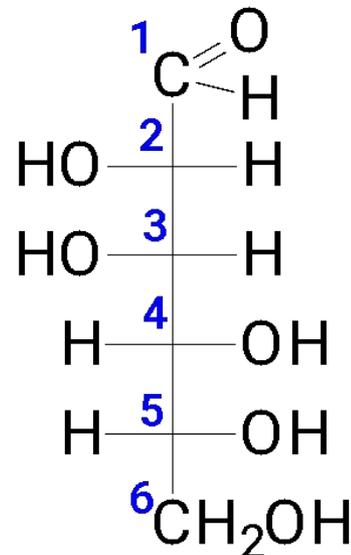
Наиболее важные гексозы



D-глюкоза



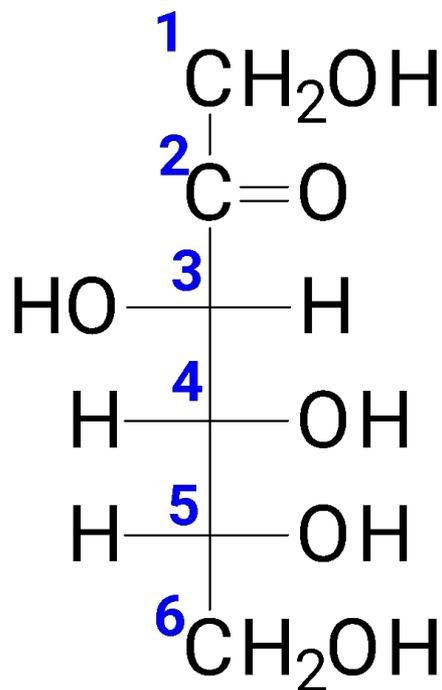
D-манноза



D-галактоза

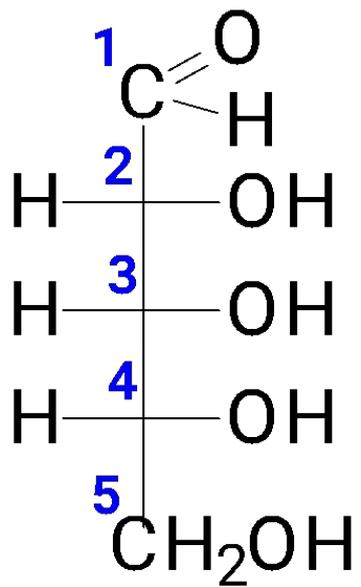
Принадлежность к D или L ряду определяется по 5-му атому углерода (наиболее удалённому от карбонильной группы хиральному атому углерода) с использованием конфигурационного стандарта – глицеринового альдегида

Наиболее важные гексозы

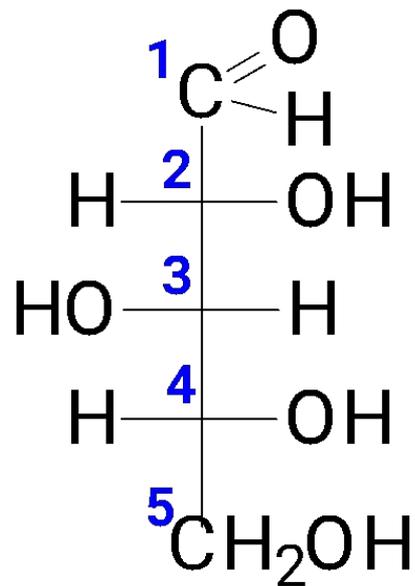


D-ô đóêòî çà

Наиболее важные пентозы

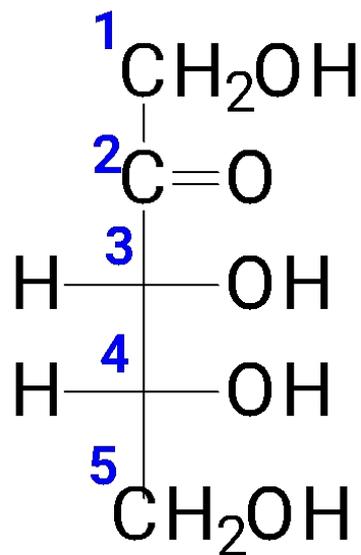


D-глюкоза

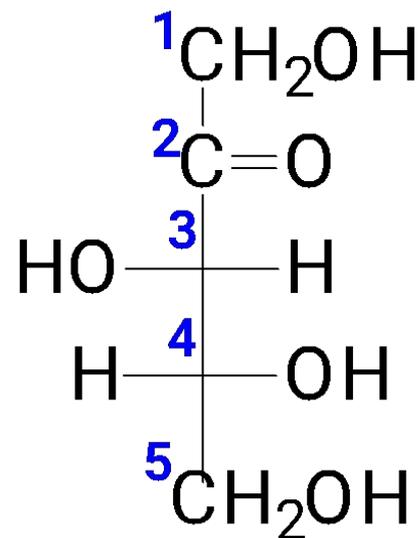


D-фруктоза

Наиболее важные пентозы



D-галактоза



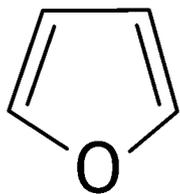
D-рибоза

Циклические формы

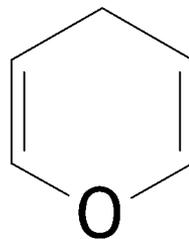
- по химической природе являются **циклическими полуацеталами**.

Моносахариды за счет внутримолекулярного взаимодействия сближенных в пространстве карбонильной и гидроксильной групп, образуют устойчивые *фуранозные* (пятичленные) или *пиранозные* (шестичленные) циклы.

Название пиранозные и фуранозные циклы происходит от названий родственных гетероциклических соединений – фурана и пирана:

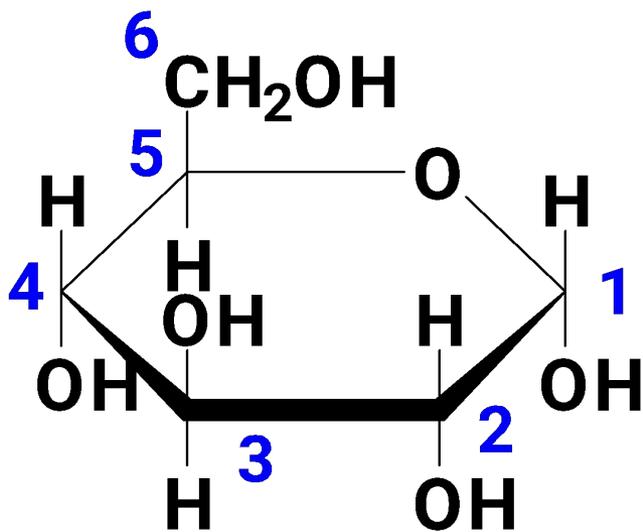


ô óďàí

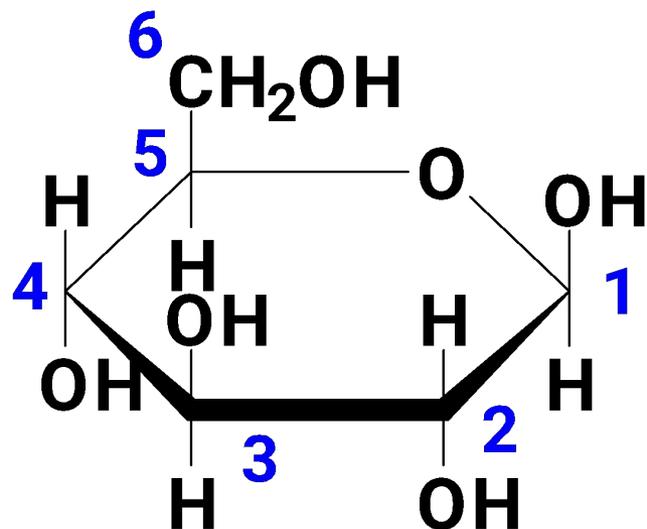


ï èďàí

- Образование пиранозной (фуранозной) формы моносахарида приводит к образованию α - и β - изомеров, различия между которыми заключается в положении группы –ОН у C_1 – атома (появился ещё один хиральный центр).



α -D-глюкопираноза



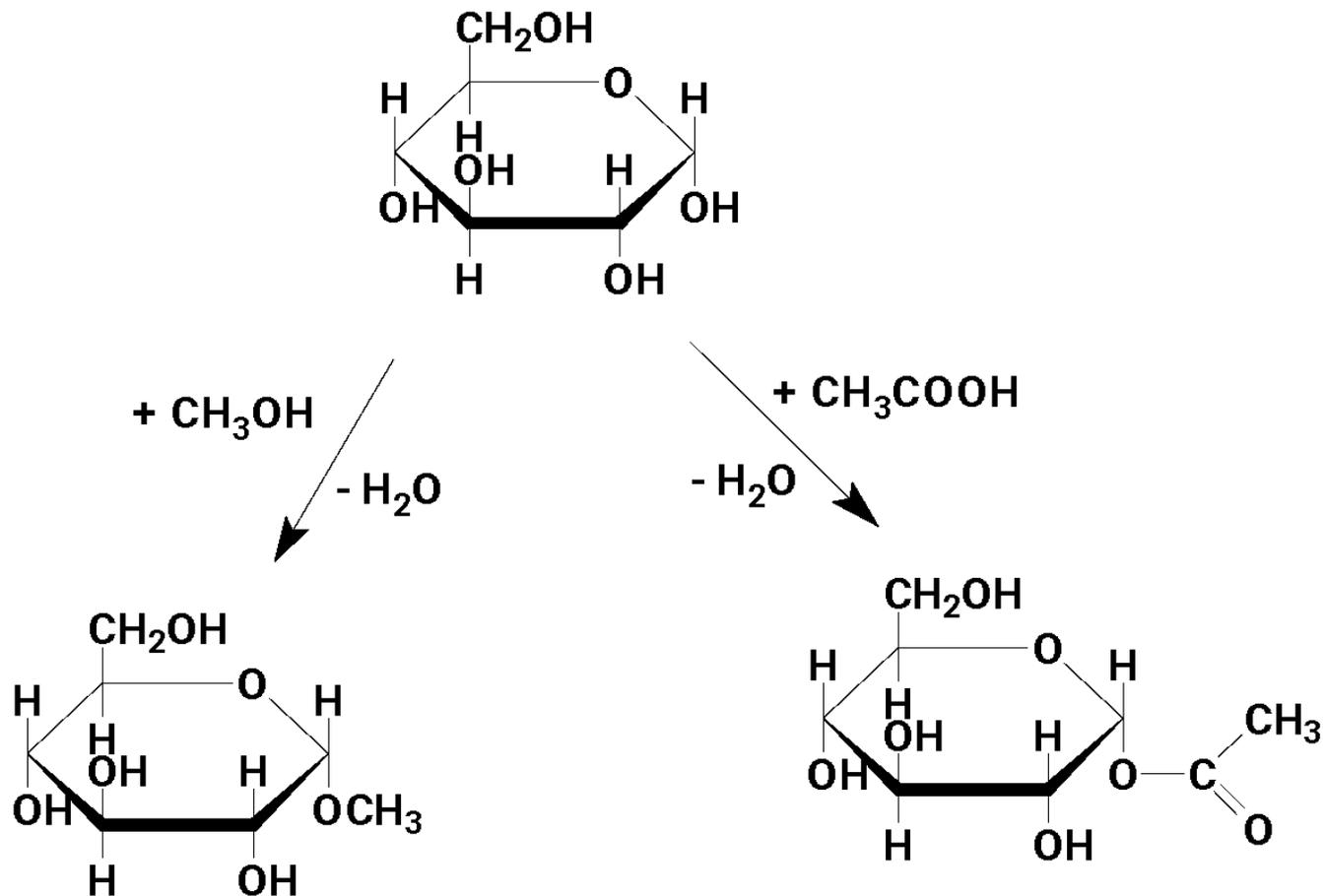
β -D-глюкопираноза

- Появившаяся дополнительная гидроксильная группа, связанная с C_1 – атомом, называется **гликозидной** (полуацетальной). По свойствам она значительно отличается от спиртовых (гликозных) гидроксильных групп моносахарида.

- В растворах сахаров при стоянии наблюдается изменение угла отклонения плоскости поляризованного света, т.е. изменение оптической активности – **мутаротация**.
- Объясняется установлением равновесия между циклической и нециклической формами, а также между α - и β - формами. После установления равновесия угол отклонения ППС принимает определённое значение.

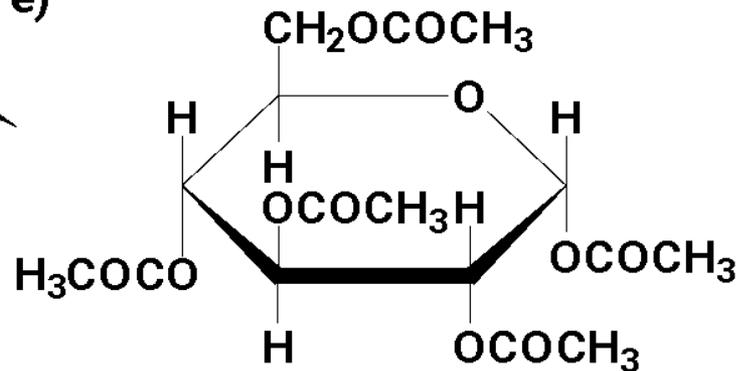
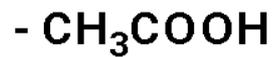
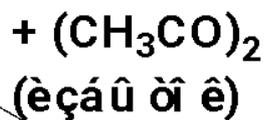
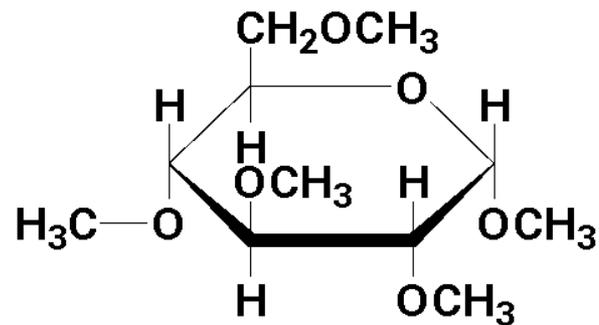
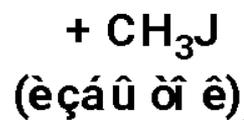
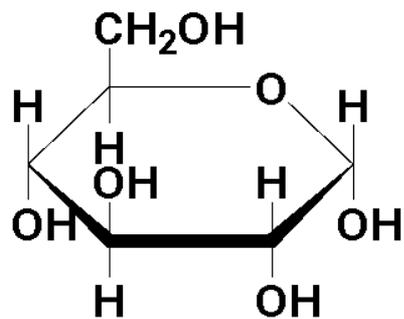
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОСАХАРИДОВ

- I. Химические реакции с участием гидроксильных групп.
 - I.1. Полуацетальный гидроксил непрочно связан с атомом углерода и может достаточно легко вступать во взаимодействие со спиртами, фенолами, карбоновыми кислотами, аминами и т.д. (как правило, в условиях кислотного катализа)

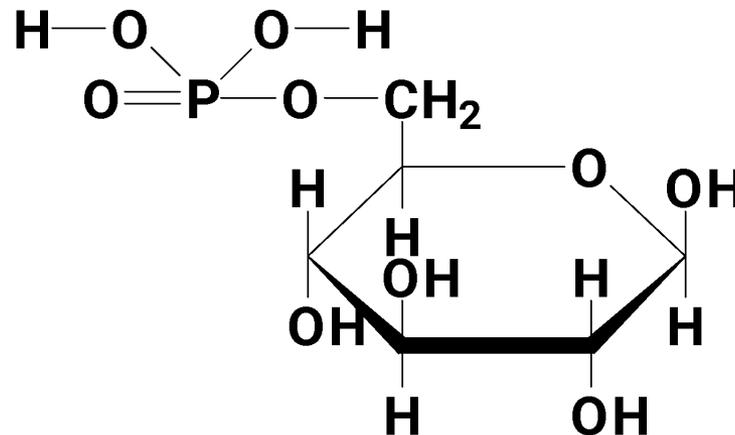


Вещество, которое действует на полуацетальный гидроксил моносахарида, называется *агликоном*, а продукт реакции – *гликозидом*. Гликозиды, как и все ацетали, достаточно легко гидролизуются разбавленными кислотами, однако в слабощелочных средах они не подвергаются распаду.

I.2. При определённых условиях в реакцию вступает не только полуацетальный гидроксил, но и имеющиеся в молекуле спиртовые гидроксильные группы.

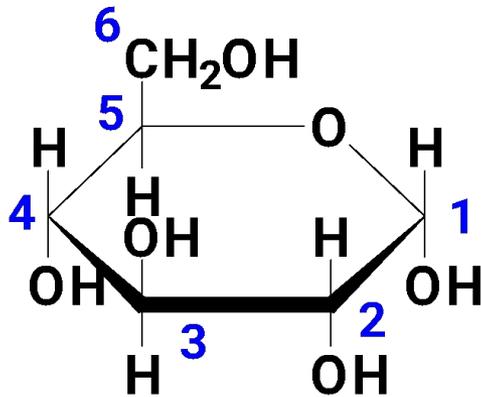


- Наибольшее значение среди эфиров моносахаридов имеют эфиры фосфорной кислоты – фосфаты. Они содержатся во всех растительных и животных организмах и играют ключевую роль в ряде жизненно важных процессов.

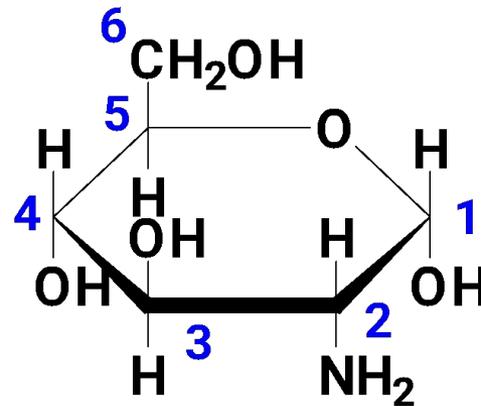
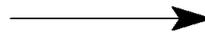


глюкозо-6-фосфат

I.3. Образование аminosахаров замещением гидроксильной группы на аминогруппу

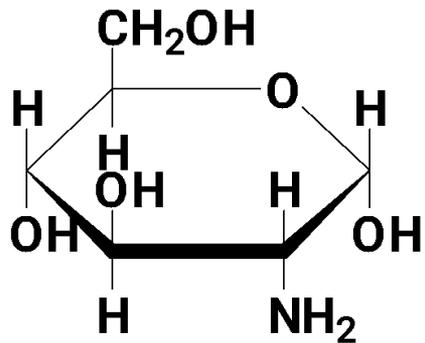


α -глюкоза

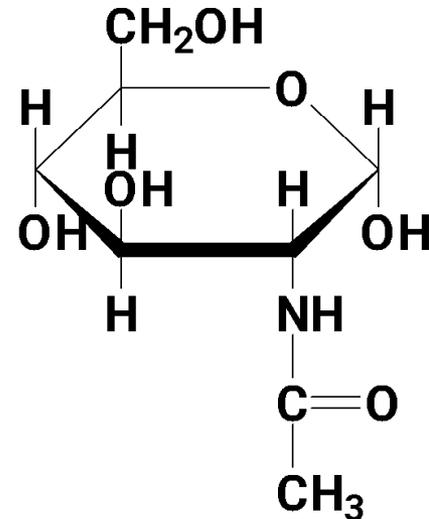
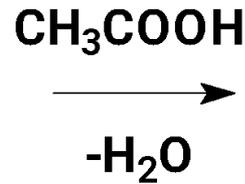


глюкозамин

Ацетилирование аminosахаров



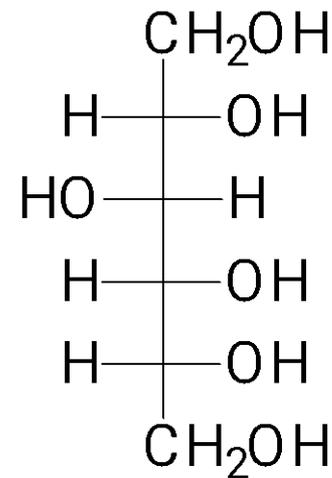
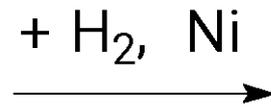
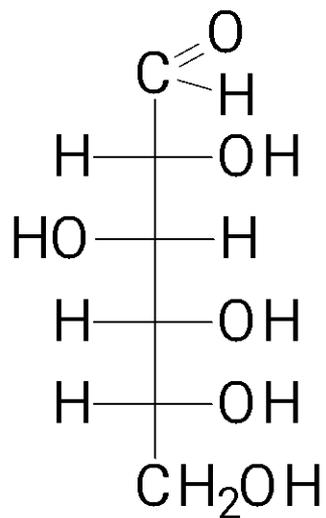
глюкозамин



**ацетилированный
глюкозамин**

Входит в состав
опорных тканей и
роговицы глаз

- II. Реакции за счёт карбонильной группы
 - II.1. Восстановление, ходе которого образуются многоатомные спирты называемые *альдитами*:



D-α-D-галактоза

D-β-D-манноза

Манноза → маннит
 Галактоза → дульцит

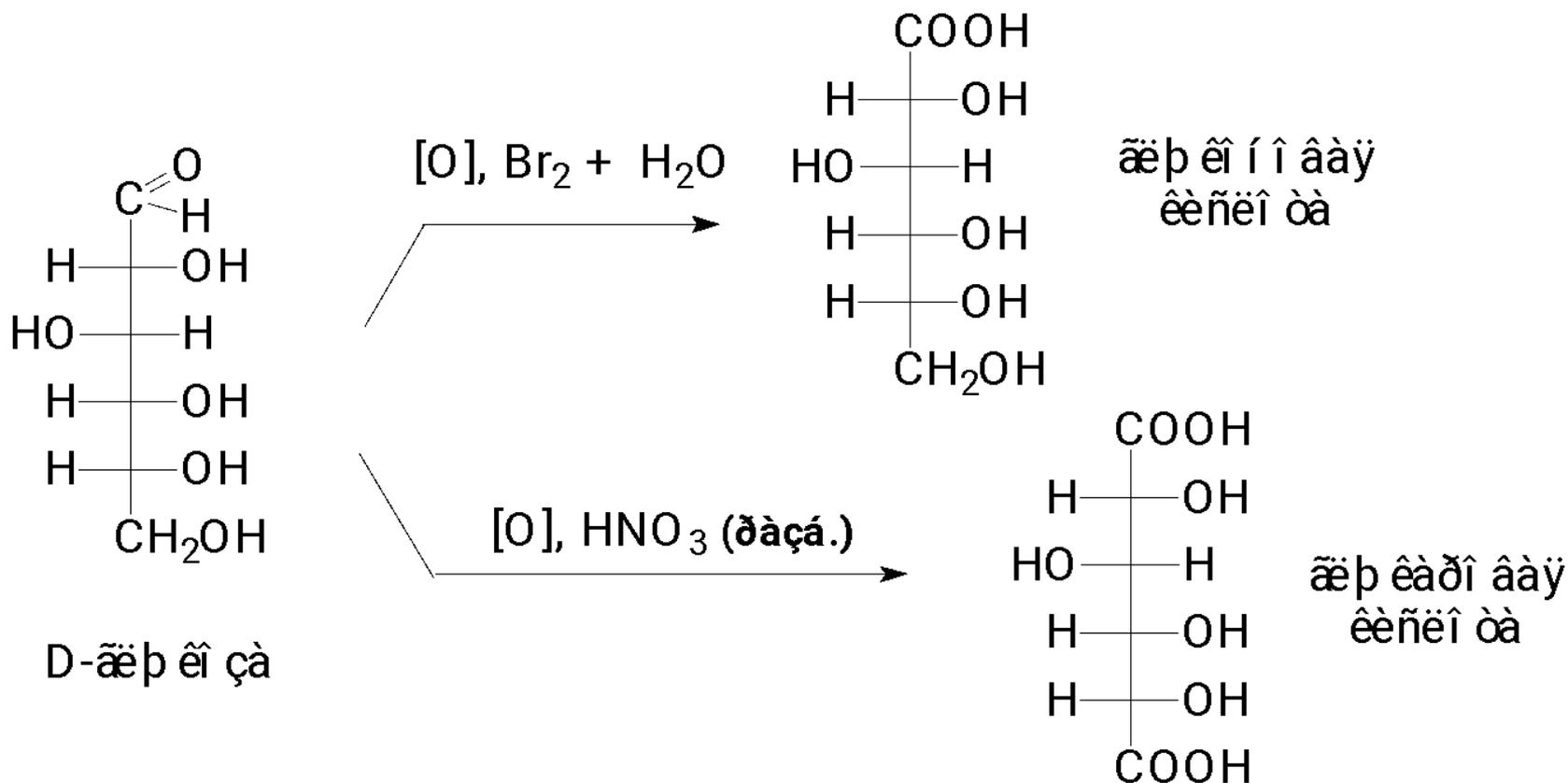
II.2. Окисление -

- важная реакция в химии углеводов. Его используют для получения ряда соединений в структурных исследованиях и биохимических анализах.

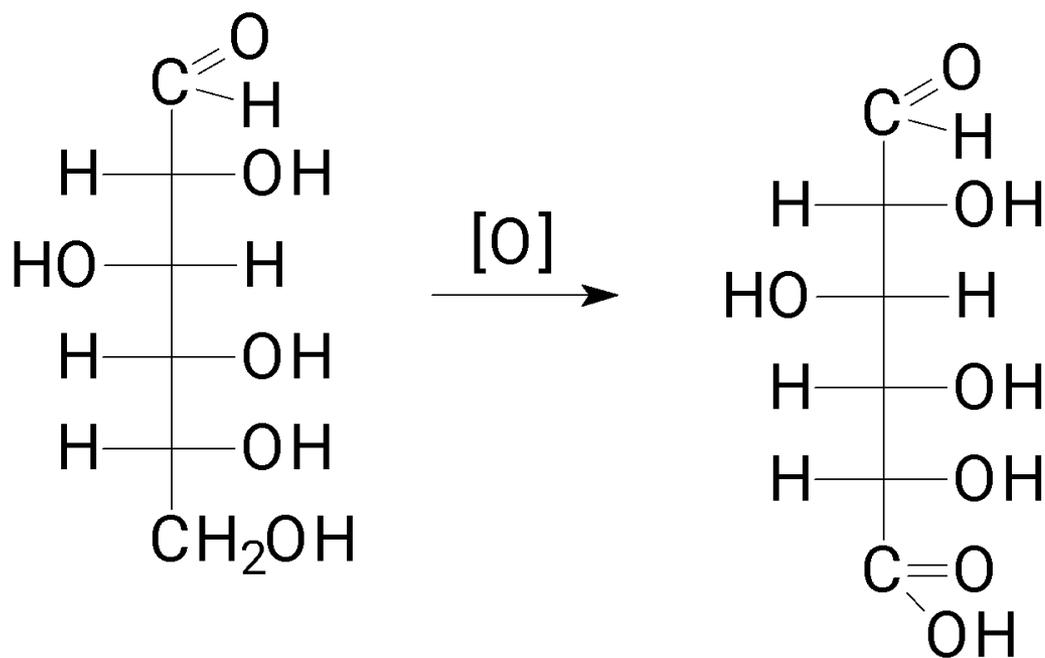
В зависимости от условий окисления моносахаридов образуются различные продукты. В щелочной среде окисление сопровождается разрушением углеродной цепи молекулы (реакция "серебряного зеркала").

Окисление в нейтральной среде позволяет сохранить углеродный скелет.

Под действием мягких окислителей окисляется только карбонильная группа. С помощью сильного окислителя концевые группы в случае альдоз одновременно окисляются в карбоксильные группы:



- При защите от окисления альдегидной группы окисляется лишь спиртовая группа с образованием **уроновых** кислот:



глюкуроновая кислота