

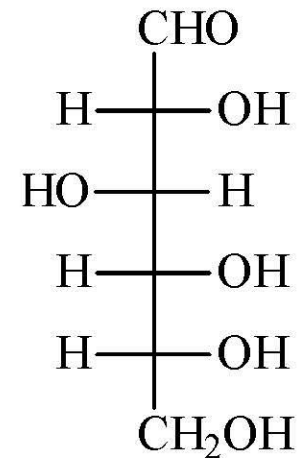
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ & ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΟΝΟΣΑΚΧΑΡΙΤΩΝ



Υδατάνθρακες-Σάκχαρα

Πολυυδροξυλιωμένες αλδεΐδες και κετόνες

Γλυκόζη $C_6H_{12}O_6$ $C_6(H_2O)_6$

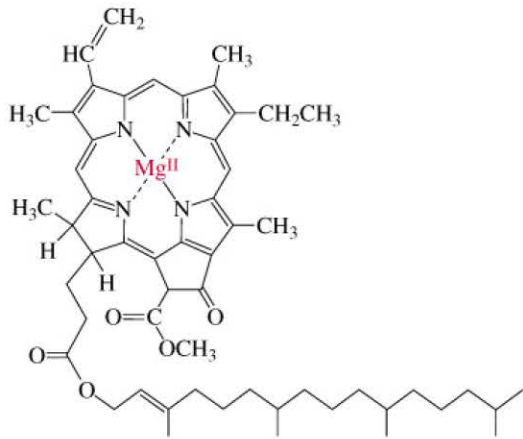


Η πιο διαδεδομένη τάξη ενώσεων στους ζωντανούς οργανισμούς
> 50% της ξηρής βιομάζας

Βασικά δομικά συστατικά των κυττάρων (θέσεις αναγνώρισης)

Πηγές ενέργειας μέσω του μεταβολισμού

Φωτοσύνθεση



Ηλιακό φως
Χλωροφύλλη



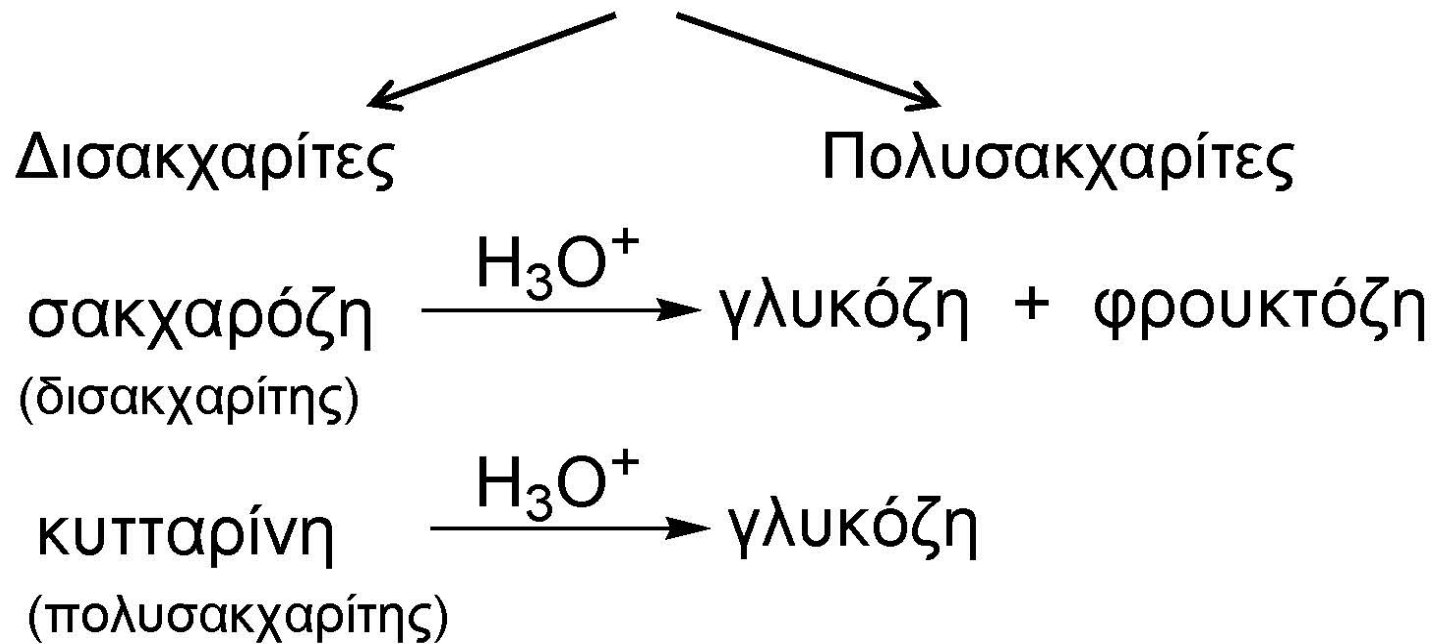
Αποθήκευση
Κυτταρίνη, άμυλο (φυτά)
Γλυκογόνο (ζώα)

Παραγωγή ενέργειας
(κύκλος του κιτρικού
οξέος)

Σύνθεση
διαφόρων
μεταβολιτών

Ταξινόμηση των υδατανθράκων

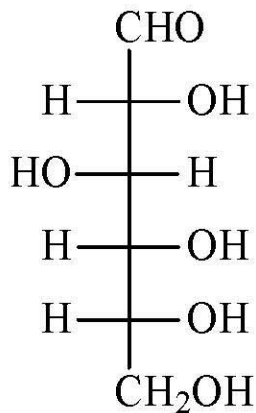
- Απλά σάκχαρα ή μονοσακχαρίτες
- Σύνθετοι υδατάνθρακες



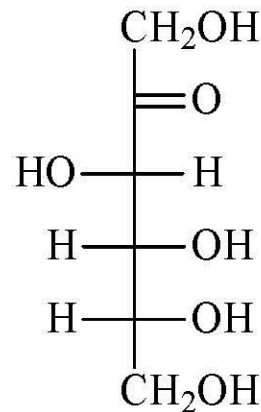
- Οι **μονοσακχαρίτες** αποτελούν τους απλούστερους υδατάνθρακες.
- Ως δε **υδατάνθρακες** ορίζουμε τα οργανικά βιομόρια, των οποίων ο χημικός τύπος αποτελείται από άτομα άνθρακα και μόρια ύδατος.
Από χημική άποψη οι υδατάνθρακες είναι πολυ-υδροξυ καρβονυλικές ενώσεις. Είναι δε η επικρατέστερη ποσοτικά ομάδα μορίων στη φύση, αφού αποτελούν >50% του ξηρού βάρους της γης.
- Η **D-γλυκόζη** είναι ο απλούστερος και πλέον διαδεδομένος μονοσακχαρίτης (υδατάνθρακας).

Ταξινόμηση, χαρακτηρισμός μονοσακχαριτών

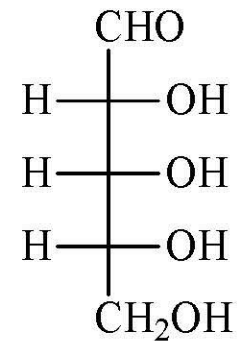
- αλδόζες κετόζες, ανάλογα με τη φύση της καρβονυλικής ομάδας
- Τριπ-, τετρ-, πεντ-, εξ-, ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα



Γλυκόζη
αλδοεξόζη



Φρουκτόζη
κετοεξόζη



Ριβόζη
αλδοπεντόζη

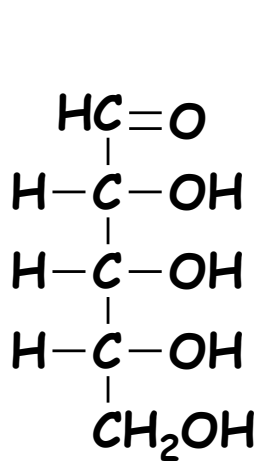
⇒ Εάν ένας μονοσακχαρίτης είναι πολυ-υδροξυαλδεΐδη, τότε χαρακτηρίζεται ως αλδόζη, ενώ όταν είναι πολυ-υδροξυκετόνη αναφέρεται ως κετόζη.

⇒ Επίσης, ανάλογα με τον αριθμό ατόμων C που περιέχει ένας μονοσακχαρίτης αυτός είναι δυνατόν να αναφέρεται ως τριόζη (για τρία άτομα C), τετρόζη (για τέσσερα άτομα C), πεντόζη (για πέντε άτομα C) κλπ.
Για παράδειγμα, μια πολυ-υδροξυκετόνη με τέσσερα άτομα C είναι μια κετοτετρόζη.

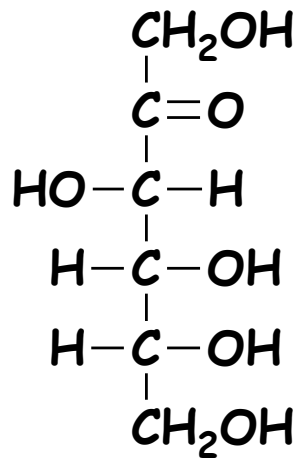
Ονοματολογία μονοσακχαριτών

Οι μονοσακχαρίτες ονομάζονται αποκλειστικά με εμπειρικές ονομασίες, οι οποίες είναι επιστημονικά αποδεκτές και έχουν καθιερωθεί στη διεθνή βιβλιογραφία.

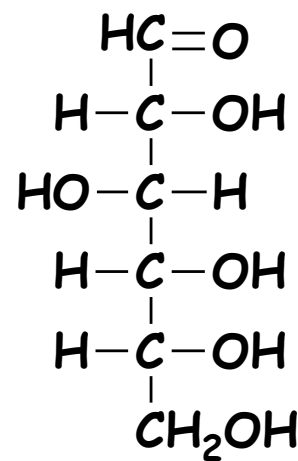
Για παράδειγμα, στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται οι συντακτικοί τύποι και η ονομασίες ορισμένων χαρακτηριστικών μονοσακχαριτών.



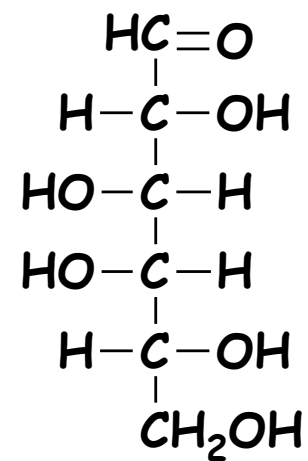
D-ριβόζη



D-φρουκτόζη



D-γλυκόζη

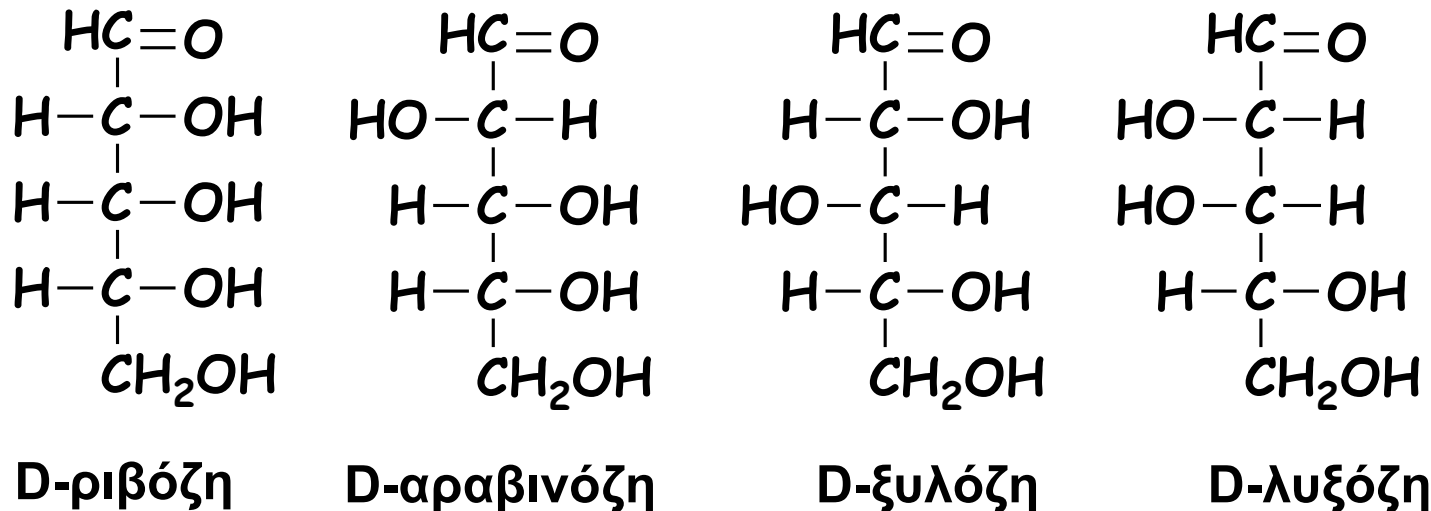


D-γαλακτόζη

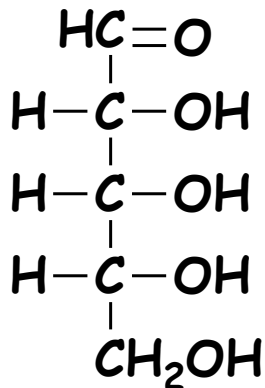
Στερεοϊσομέρεια μονοσακχαριτών

☀ Κάθε μόριο μονοσακχαρίτη που εμπεριέχει n αριθμό ασύμμετρων ατόμων C, είναι δυνατόν να υφίσταται ως 2^n στερεοϊσομερείς μορφές.

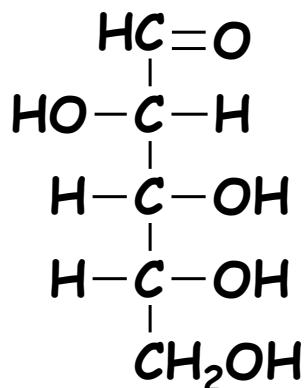
Για παράδειγμα, οι αλδοπεντόζες περιέχουν 3 ασύμμετρα άτομα C, με αποτέλεσμα να υπάρχουν $2^3 = 8$ στερεοϊσομερείς μορφές τους. Από αυτές, τέσσερις είναι διαφορετικά μόρια, όπως φαίνεται στο σχήμα,



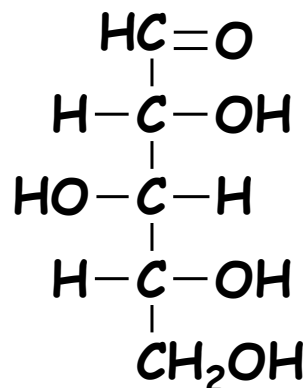
ενώ οι υπόλοιπες αποτελούν τις εναντιομερείς μορφές εκάστου μορίου (τις L-μορφές), όπως φαίνεται στο επόμενο σχήμα.



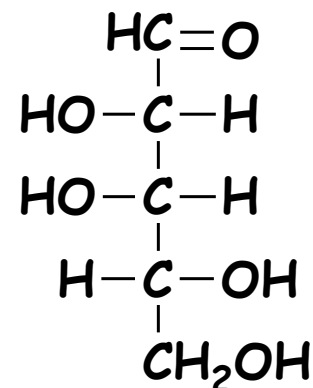
D-ριβόζη



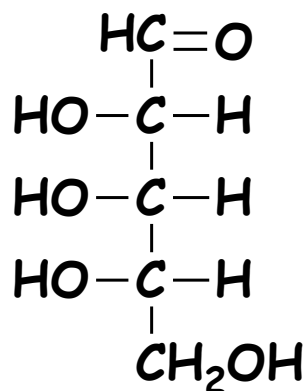
D-αραβινόζη



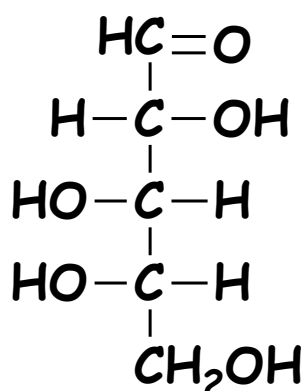
D-ξυλόζη



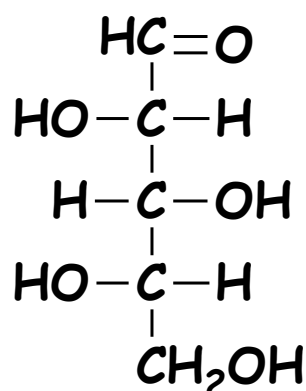
D-λυξόζη



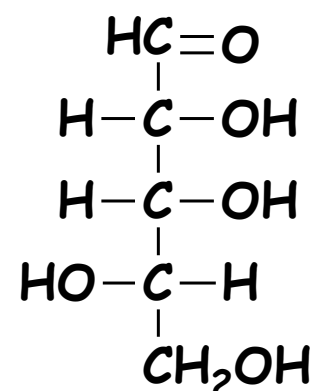
L-ριβόζη



L-αραβινόζη



L-ξυλόζη



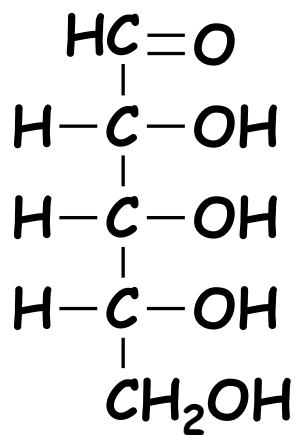
L-λυξόζη

Έτσι, έχουμε συνολικά 4 ζεύγη εναντιομερών. Δομικά, θα πρέπει να τονιστεί ότι όσα ισομερή δεν έχουν μεταξύ τους σχέση ειδώλου αντικειμένου, αποτελούν διαστερομερείς μορφές.

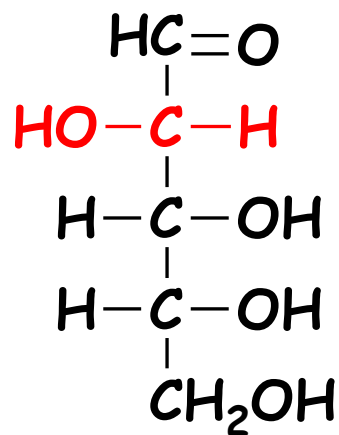
Τέλος, τα στερεοϊσομερή που διαφέρουν μόνο στη διάταξη ενός ασύμμετρου ατόμου C, ονομάζονται επιμερή.

Για παράδειγμα, η **D-ριβόζη** είναι επιμερής με την **D-αραβινόζη** στον άνθρακα **2** (**C-2 επιμερές**), ενώ η **D-ξυλόζη** είναι επιμερής της στον άνθρακα **3** (**C-3 επιμερές**).

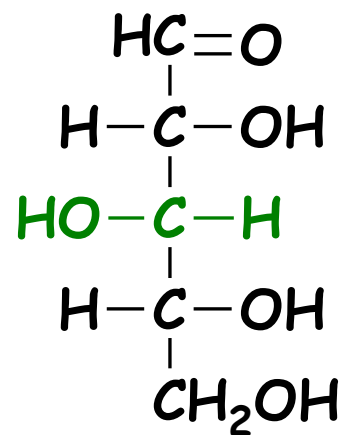
Υπενθυμίζεται ότι η αρίθμηση των μορίων ξεκινά από τον άνθρακα της ομάδας που έχει προτεραιότητα (καρβονυλομάδα).



D-ριβόζη



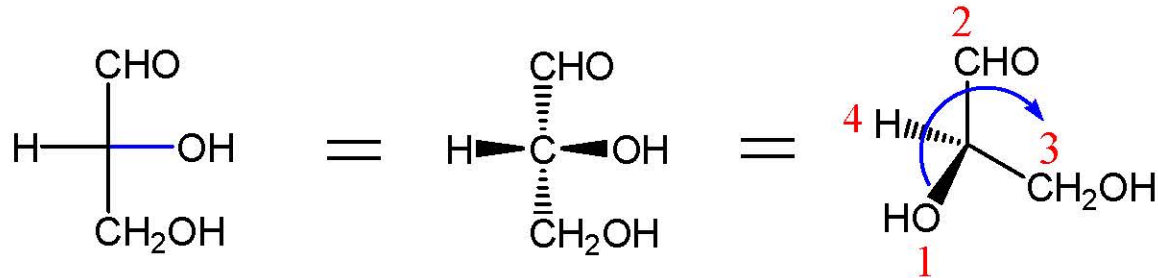
D-αραβινόζη



D-ξυλόζη

Στερεοχημεία σακχάρων-Χαρακτηρισμός των D- και L-σειρών

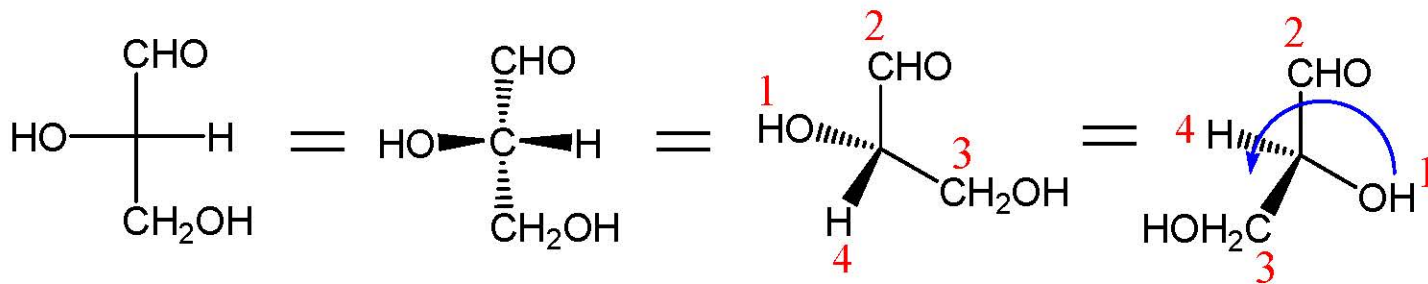
D-Γλυκεραλδεΐδη



Προβολή κατά Fischer

(*R*)-(+)-Γλυκεραλδεΐδη

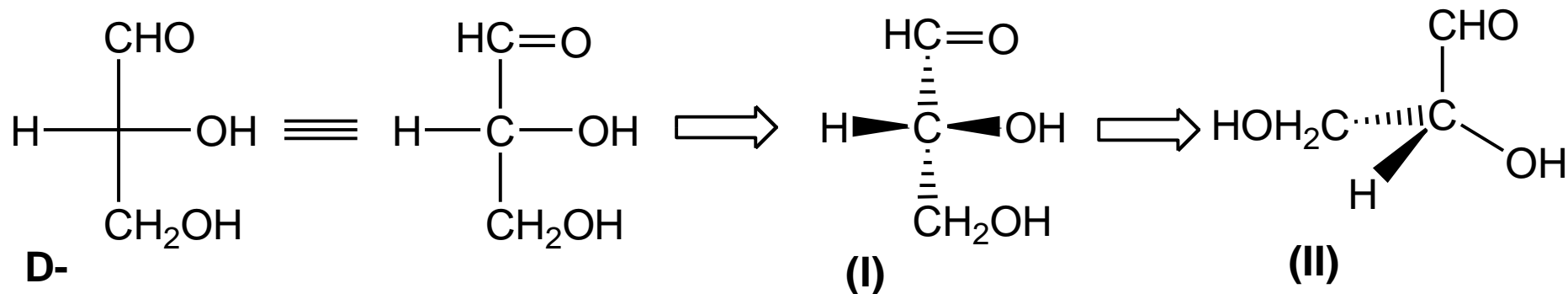
L-Γλυκεραλδεΐδη



Προβολή κατά Fischer

(*S*)-(-)-Γλυκεραλδεΐδη

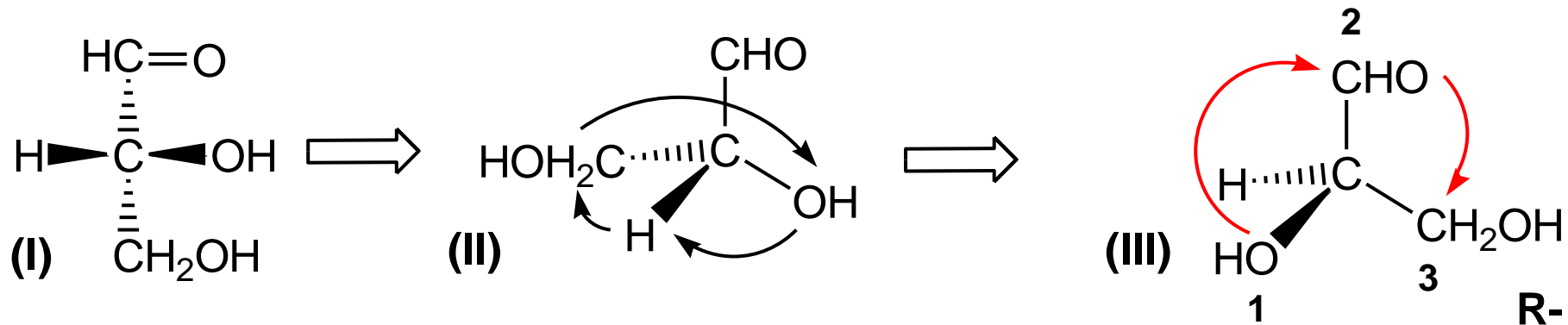
Στη συνέχεια δίνεται ένα παράδειγμα μετατροπής της προβολής Fischer της D-γλυκεραλδεΐδης (μια τριόζης) σε στερεοχημικό τύπο, για να προσδιοριστεί η R ή S στερεοαπεικόνισή της:



Αναλυτικότερα, η προβολή Fischer προέρχεται από τη στερεοχημική δομή **I**, στην οποία οι κατακόρυφοι δεσμοί είναι πίσω από το επίπεδο του χαρτιού και οι οριζόντιοι μπροστά (προς το μέρος σας).

Άρα, εάν κρατώντας τον C σταθερό στρέψουμε το μόριο έτσι ώστε οι δύο δεσμοί πάνω και δεξιά να πέσουν πάνω στο επίπεδο, τότε η μεν ομάδα CH₂OH θα βρεθεί πίσω από το επίπεδο το δε H μπροστά. Με τον τρόπο αυτό θα προκύψει η ζητούμενη εναλλακτική στερεοχημική δομή **II**.

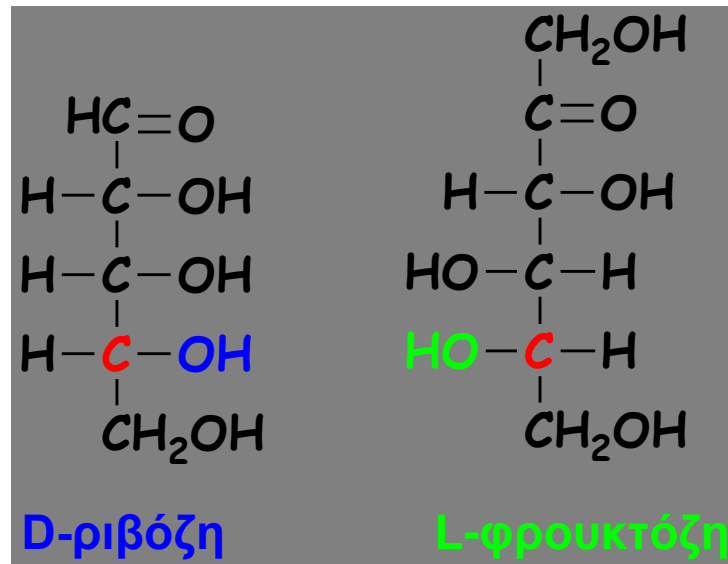
Για να προσδιοριστεί η στερεοαπεικόνιση της δομής **II** κρατάμε σταθερό το δεσμό **C-CHO** και αλλάζουμε τις θέσεις των τριών άλλων υποκαταστατών (ισοδυναμεί με μία απλή περιστροφή γύρω από τον άξονα του δεσμού **C-CHO** κατά $\sim 109^\circ$), οπότε προκύπτει η δομή **III**, η προτεραιότητα των υποκαταστατών της οποίας δείχνει απλά ότι το μόριο έχει **R-στερεοαπεικόνιση**.



Σημείωση: Οι συμβολισμοί των μονοσακχαριτών ως D ή L (ή οι αντίστοιχοι ως R και S) με κανένα τρόπο δεν δηλώνουν τη φορά της στροφής του πολωμένου φωτός (δεξιόστροφη ή αριστερόστροφη), αλλά μόνο ότι το μόριο ως καθαρό εναντιομερές έχει την ικανότητα να στρέφει το πολωμένο φως.

Η φορά στροφής του φωτός για ένα εναντιομερές είναι δυνατό να προσδιοριστεί μόνο πειραματικά.

Ένας μονοσακχαρίτης χαρακτηρίζεται ως **D** ή **L**, ανάλογα με τη θέση της υδροξυλομάδας που φέρει **το ασύμμετρο άτομο C** που είναι στην πλέον απομακρυσμένη θέση από τη χαρακτηριστική ομάδα (καρβονυλομάδα).

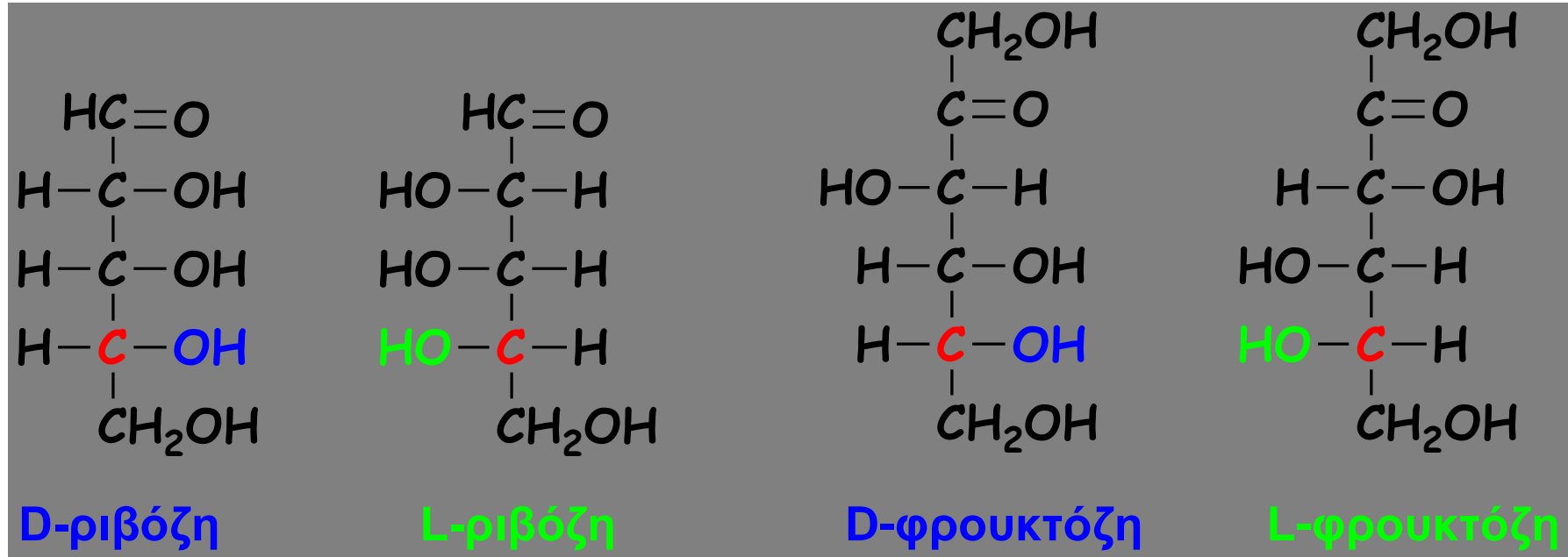


Έτσι, εάν η συγκεκριμένη υδροξυλομάδα είναι προς τα δεξιά, το μόριο χαρακτηρίζεται ως **D** (πχ η αλδοπεντόζη **D-ριβόζη**).

Όταν η υδροξυλομάδα είναι προς τα αριστερά, τότε το μόριο χαρακτηρίζεται ως **L** (πχ η κετοεξόζη **L-φρουκτόζη**).

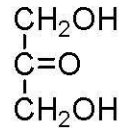
Επίσης, θα πρέπει να τονιστεί ότι η **D** και **L** διάταξη του ίδιου μορίου αντιστοιχεί σε δυο διαστερομερείς μορφές του.

Για παράδειγμα, στο ακόλουθο σχήμα δίνονται οι δυο διαστερομερείς μορφές της **ριβόζης** και της **φρουκτόζης**.

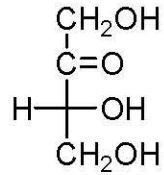


Τέλος, θα πρέπει να επισημανθεί ότι όλοι οι μονοσακχαρίτες που απαντώνται στα βιολογικά συστήματα έχουν **D-στερεοαικόνιση**.

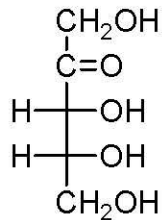
D-Κετόζες



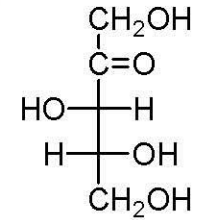
διυδοξυακετόνη



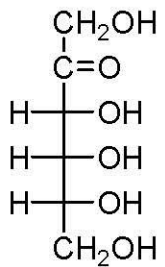
D-ερυθρουλόζη



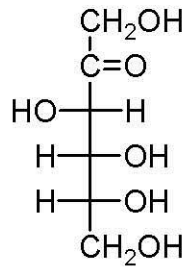
D-ριβουλόζη



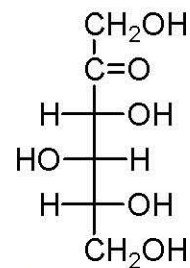
D-ξυλουλόζη



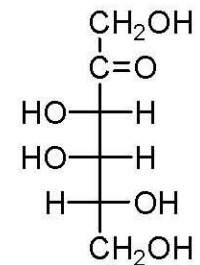
D-ψικόζη



D-φρουκτόζη



D-σορβόζη



D-ταγκατόζη

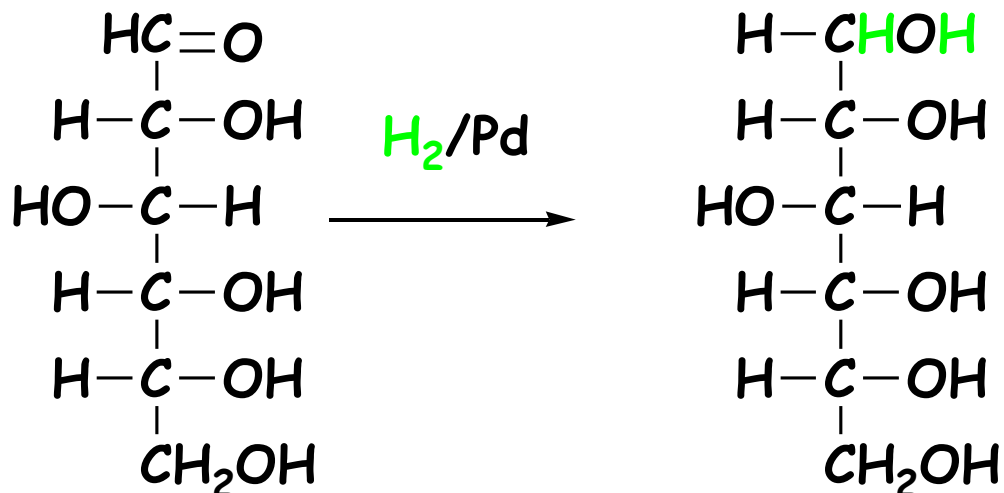
Αντιδράσεις μονοσακχαριτών

Οι μονοσακχαρίτες περιέχουν υδροξυλομάδες και μια καρβονυλομάδα, με αποτέλεσμα να δίνουν αρκετές από τις αντιδράσεις που χαρακτηρίζουν τις ομάδες αυτές.

Συγκεκριμένα, οι μονοσακχαρίτες υπεισέρχονται στις παρακάτω αντιδράσεις:

⇒ Αναγωγή

Η καρβονυλομάδα των μονοσακχαριτών ανάγεται με καταλυτική υδρογόνωση (ή αναγωγή με NaBH_4), δίνοντας τις αντίστοιχες **αλδιτόλες** (πολυ-υδροξυ-αλκοόλες)

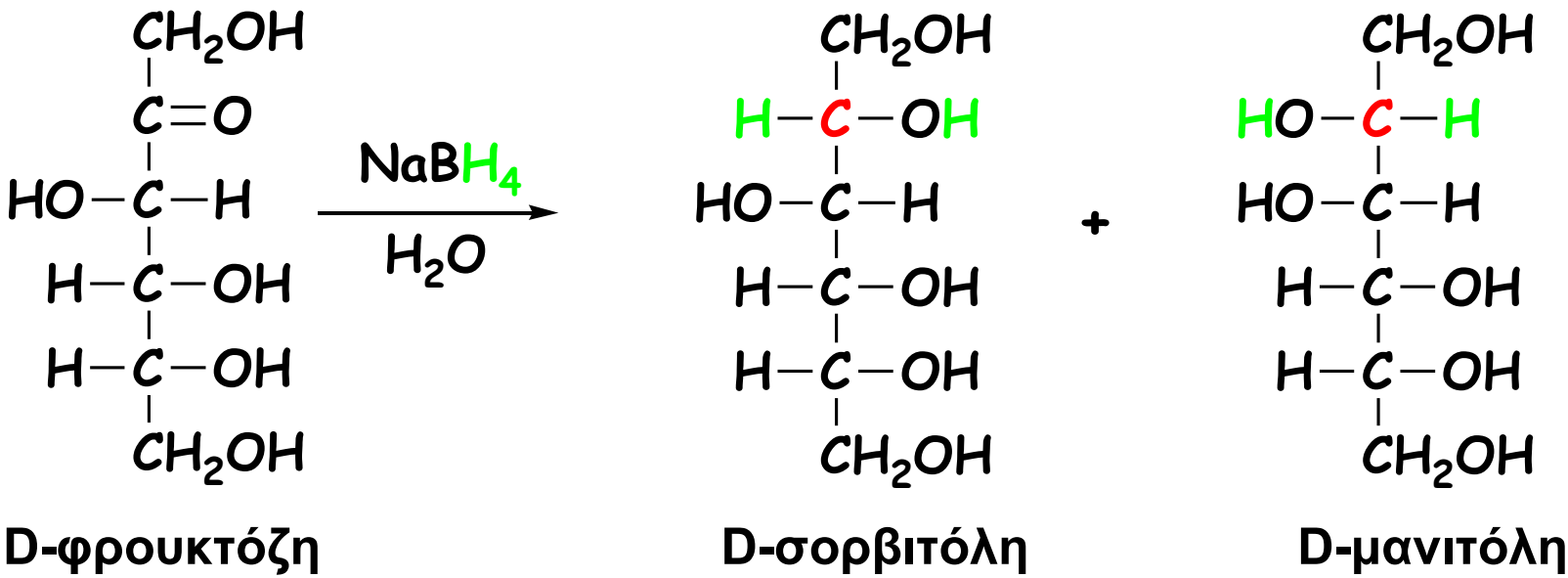


D-γλυκόζη

D-σορβιτόλη (αλδιτόλη)

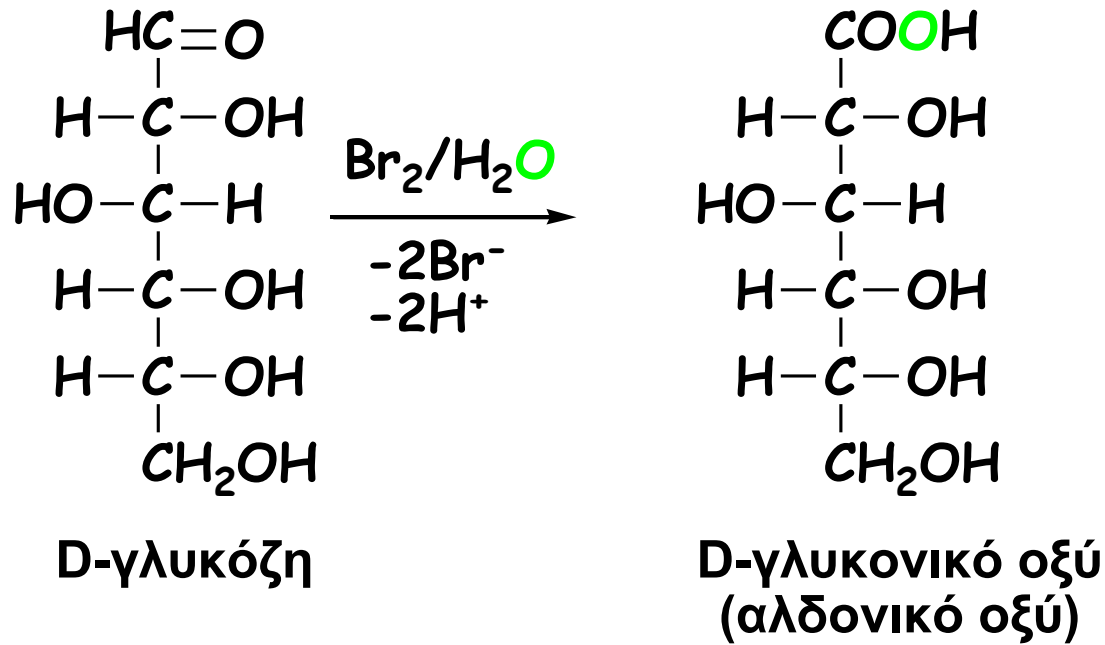
Εξυπακούεται ότι η αναγωγή των αντίστοιχων κετοζών θα δώσει ως προϊόν ένα μίγμα δυο **ισομερών αλδιτολών**, αφού η αναγωγή της κετονομάδας **δημιουργεί ένα νέο ασύμμετρο άτομο C**.

Για παράδειγμα, η αναγωγή της D-φρουκτόζης θα οδηγήσει στο σχηματισμό μίγματος D-σορβιτόλης και D-μανιτόλης (αλδιτόλη, **C-2** ισομερής της D-σορβιτόλης).



⇒ Οξείδωση

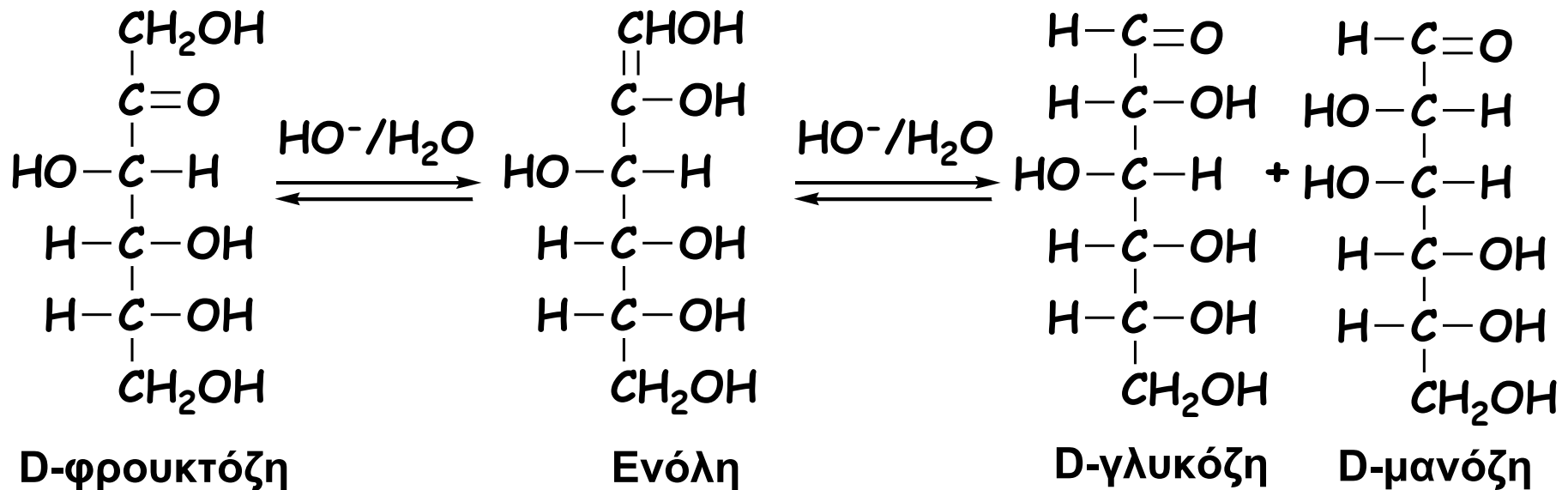
Με την επίδραση ενός ήπιου οξειδωτικού (πχ υδατικό διάλυμα Br_2), η αλδεϋδομάδα των αλδοζών μετατρέπεται σε καρβοξυλομάδα, δίνοντας το αντίστοιχο **αλδονικό οξύ**.



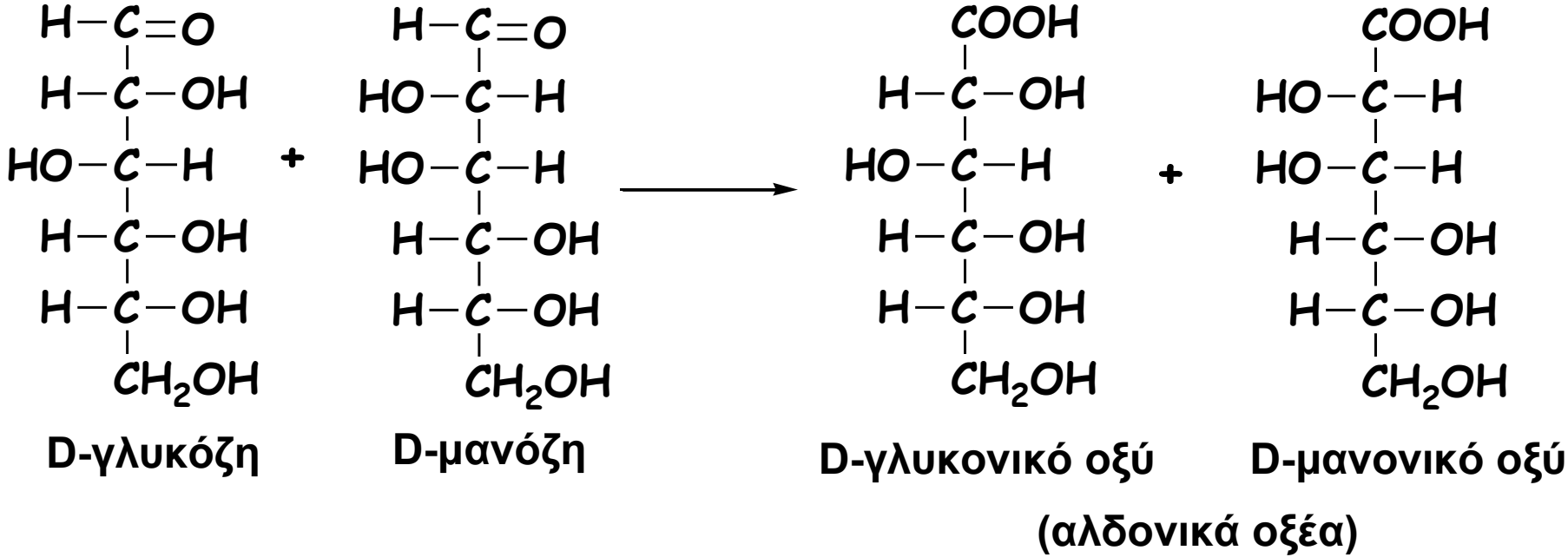
Είναι βέβαια ευνόητο ότι επειδή δεν είναι δυνατόν να οξειδωθεί η κετονόμαδα, και οι κετόζες δεν είναι δυνατόν να δώσουν υπό τις δεδομένες συνθήκες την αντίδραση αυτή.

Όταν όμως η συγκεκριμένη αντίδραση λάβει χώρα σε βασικό περιβάλλον (πχ με το αντιδραστήριο Tollens), τότε οι κετόζες ταυτομεριώνεται προς τις αντίστοιχες αλδόζες. Οπότε είναι πλέον δυνατό να οξειδωθούν δίνοντας αλδονικά οξέα.

Για παράδειγμα, σε βασικό περιβάλλον η **D-φρουκτόζη** ενολοποιείται και μέσω της αντίστοιχης ενόλης μετατρέπεται προς τις αντίστοιχες **C-2** επιμερείς αλδόζες, **D-γλυκόζη** και **D-μανόζη**:

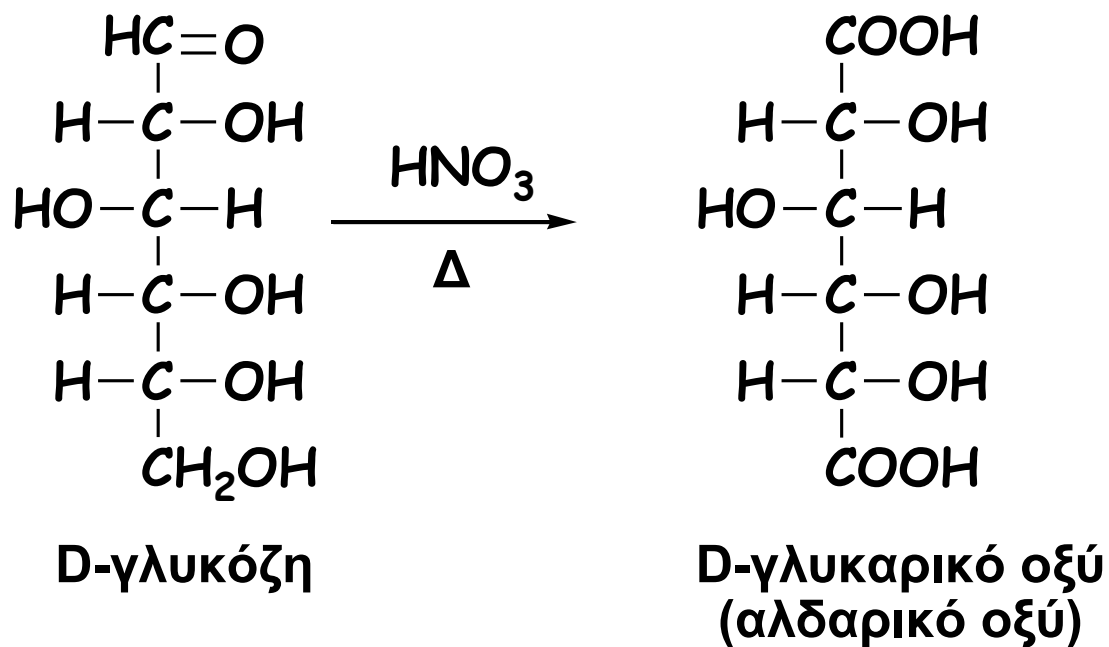


Στη συνέχεια, οι αλδόζες αυτές οξειδώνονται δίνοντας τα αντίστοιχα αλδονικά οξέα σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα:



Όταν όμως η αντίδραση οξείδωσης λάβει χώρα με την επίδραση ισχυρού οξειδωτικού (πχ HNO_3), τότε οξειδώνεται και η πρωτοταγής υδοξυλομάδα.

Έτσι, συντίθεται το αντίστοιχο δικαρβοξυλικό οξύ (**αλδαρικό οξύ**).



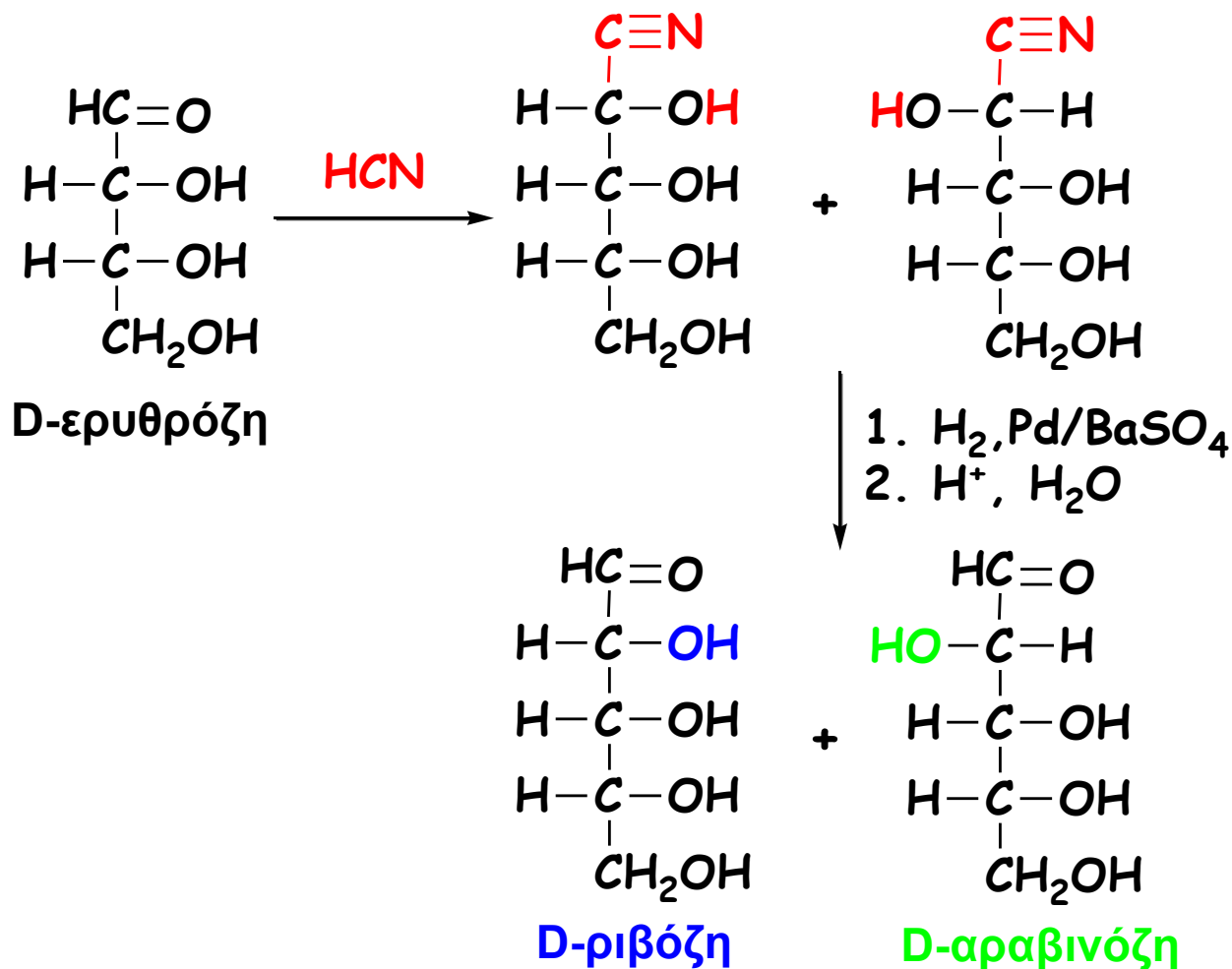
⇒ Επιμήκυνση ανθρακαλυσίδας μονοσακχαριτών

Η ανθρακαλυσίδα ενός μονοσακχαρίτη μπορεί να επιμηκυνθεί κατά ένα άτομο C με αντίδραση της αλδεϋδομάδας του με υδροκυάνιο, η οποία δίνει την αντίστοιχη κυανυδρίνη και στη συνέχεια τη μετατροπή του νιτριλίου σε αλδεϋδη.

Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή ως μέθοδος *Kiliani-Fischer* και οδηγεί στη σύνθεση μίγματος δυο C-2 επιμερών μονοσακχαριτών που διαθέτουν ένα άτομο C επιπλέον στην ανθρακαλυσίδα τους.

Για παράδειγμα, μια τετρόζη (η D-ερυθρόζη), μετατρέπεται στην αντίστοιχη κυανυδρίνη που διαθέτει ένα C επιπλέον (μίγμα δυο στερεοϊσομερών, αφού σχηματίζεται ένα νέο ασύμμετρο άτομο C).

Στη συνέχεια, η κυανομάδα μετατρέπεται σε αλδεϋδομάδα δίνοντας τις δυο επιμερείς πεντόζες (**D-ριβόζη** και **D-αραβινόζη**).

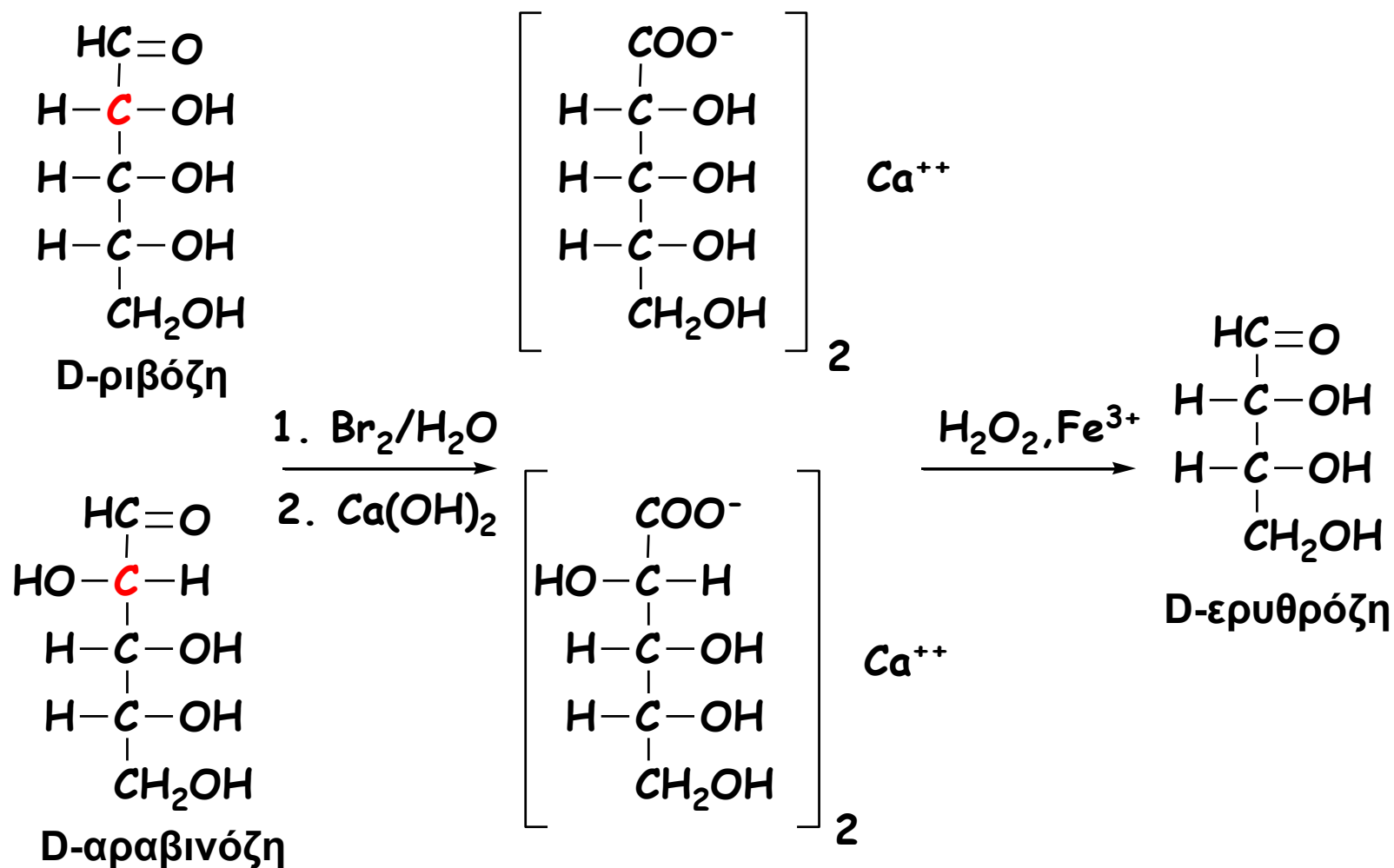


⇒ Αποικοδόμηση ανθρακαλυσίδας μονοσακχαριτών

Η ελάττωση της ανθρακαλυσίδας ενός μονοσακχαρίτη κατά ένα άτομο C καλείται αποικοδόμηση και είναι γνωστή ως διάσπαση *Ruff*. Η μέθοδος αναφέρεται στην οξείδωση ενός μονοσακχαρίτη σε αλδονικό οξύ, την αποκαρβοξυλίωση του σχετικού άλατος και τέλος την οξείδωση της πρωτοταγούς αλκοόλης που προκύπτει.

Θα πρέπει να τονιστεί ότι η εφαρμογή της μεθόδου αυτής σε δυο ανώτερα C-2 επιμερή οδηγεί στη σύνθεση του ιδίου μονοσακχαρίτη, ο οποίος διαθέτει ένα άτομο C λιγότερο στην ανθρακαλυσίδα του.

Για παράδειγμα, η αποικοδόμηση των δυο **C-2** επιμερών πεντοζών (D-ριβόζη και D-αραβινόζη) οδηγεί στη σύνθεση της ίδιας κατώτερης τετρόζης (D-ερυθρόζης).

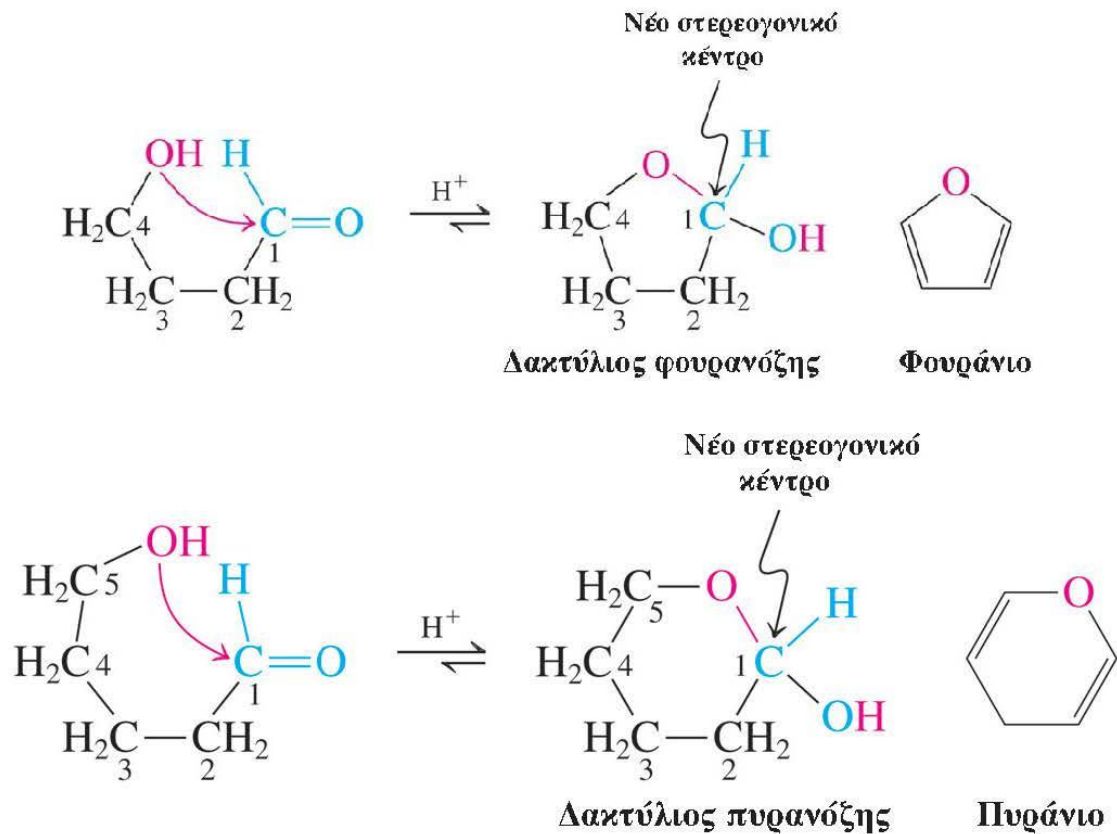


Κυκλική δομή μονοσακχαριτών

Έως τώρα οι μονοσακχαρίτες παρουσιάστηκαν ως μόρια που έχουν αποκλειστικά τη δομή της ανοιχτής αλυσίδας. Τα πειραματικά όμως δεδομένα έδειξαν ότι η δομή αυτή δεν αποτελεί την κύρια τους μορφή. Άλλωστε είναι χαρακτηριστικό το πειραματικό εύρημα ότι σε ένα μόριο με n ασύμμετρα άτομα C, τελικά αντιστοιχούν 2^{n-1} ισομερή.

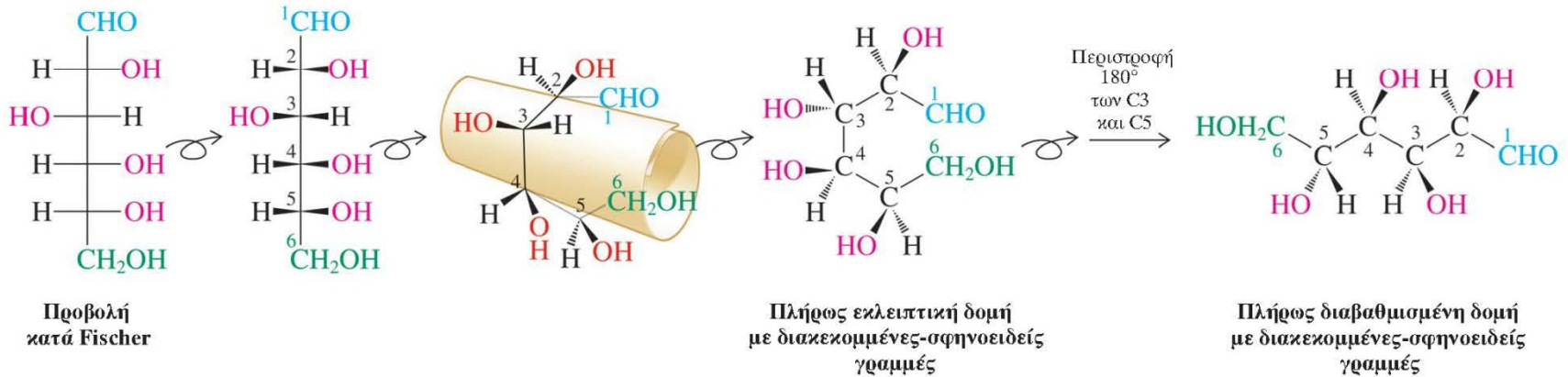
Η εξήγηση για την παρατήρηση αυτή ανάγεται στο γεγονός ότι ένας μονοσακχαρίτης υφίσταται κυρίως σε κυκλική μορφή, η οποία είναι προϊόν ενδομοριακής αντίδρασης της καρβονυλομάδας με μια υδροξυλομάδα. Έτσι, προκύπτει η κυκλική μορφή της αντίστοιχης ημιακετάλης. Η κυκλική αυτή μορφή έχει έναν επιπλέον ασύμμετρο C, με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο αριθμός των ισομερών του μορίου.

Σχηματισμός πενταμελών και εξαμελών κυκλικών ημιακεταλών

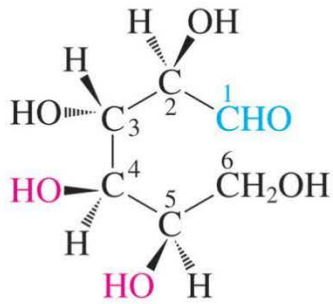


Διαμορφώσεις και κυκλικές δομές των σακχάρων

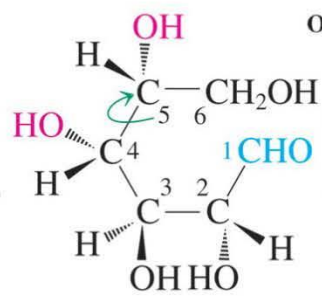
Δομές της D-(+)-γλυκόζης με προβολή κατά Fischer και με διακεκομμένες-σφηνοειδείς γραμμές



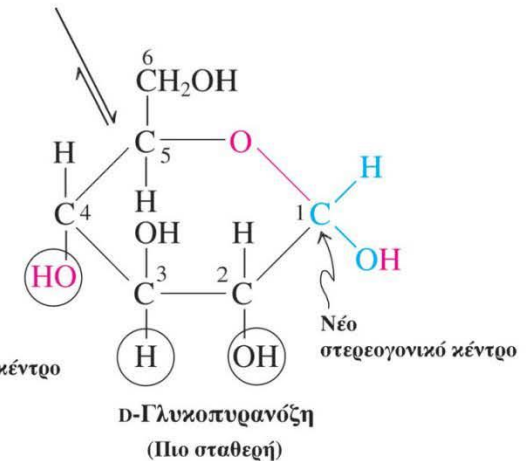
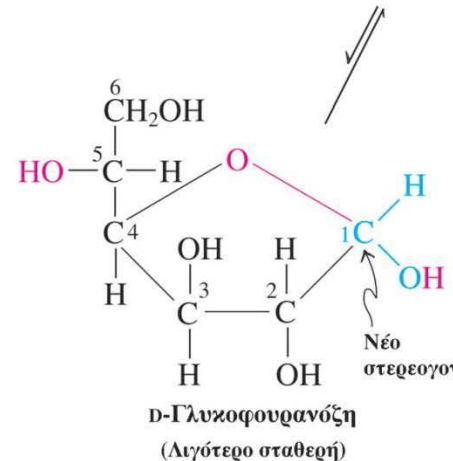
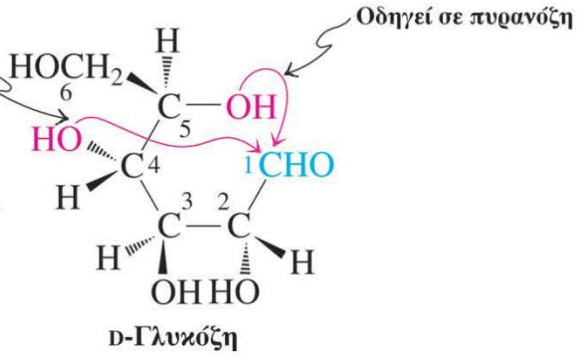
Σχηματισμός κυκλικής ημιακετάλης από τη γλυκόζη



Γυρίστε το ανάποδα (επάνω-κάτω)

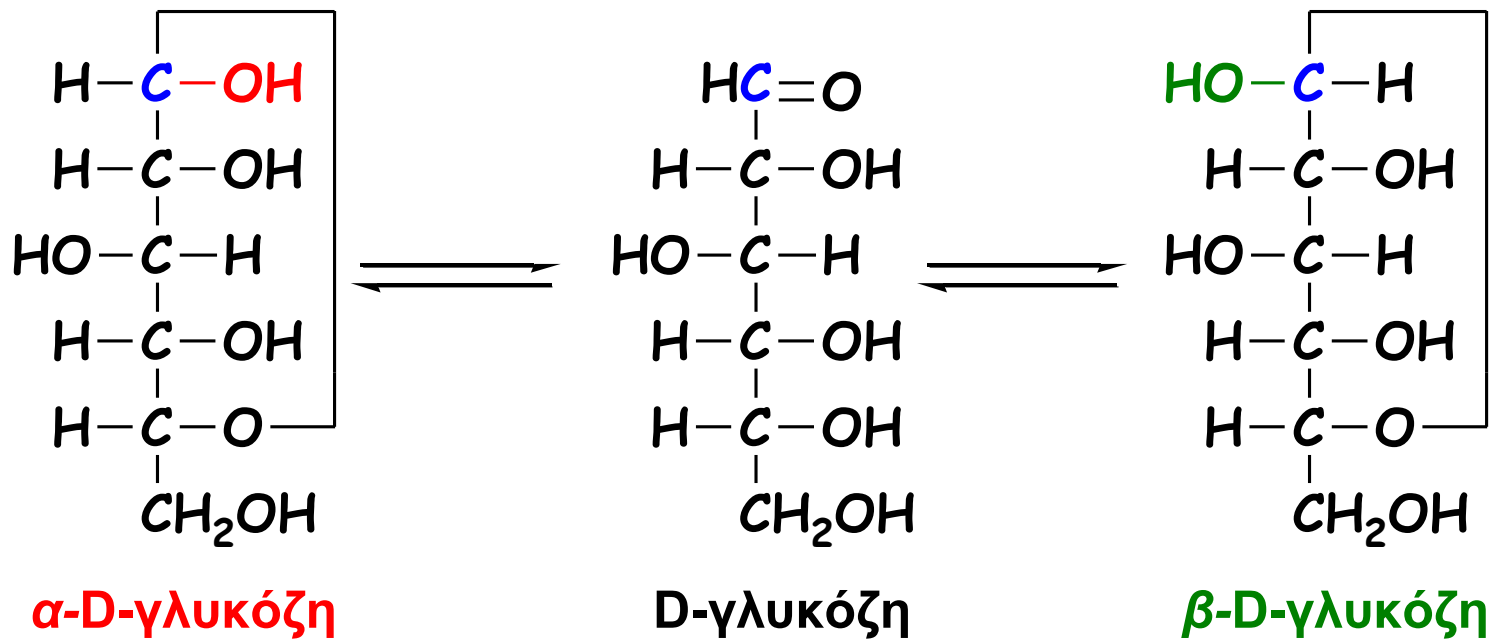


Περιστρέψτε τον C5 γύρω από τον δεσμό C4-C5 κατά 120°



(Οι ομάδες προς τα δεξιά στην αρχική προβολή κατά Fischer (εντός κύκλου) στην κυκλική ημιακετάλη κατευθύνονται προς τα κάτω, εκτός απ' αυτές στον C5, ο οποίος έχει περιστραφεί)

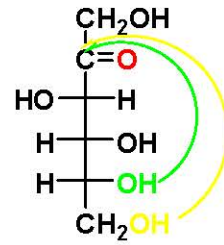
Για παράδειγμα, στο μόριο της D-γλυκόζης η αλδεϋδομάδα αντιδρά με την πλέον απομακρυσμένη δευτεροταγή υδροξυλομάδα δίνοντας την αντίστοιχη κυκλική ημιακετάλη,



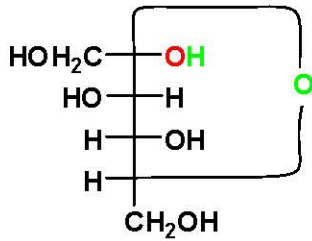
Με αποτέλεσμα να σχηματιστούν δυο νέες ισομερείς κυκλικές μορφές, οι οποίες καλούνται **ανωμερείς**. Οι δυο αυτές μορφές διαφέρουν ως προς τον προσανατολισμό της υδροξυλομάδας που έχει δεσμό με το **νέο ασύμμετρο C**, ο οποίος καλείται **ανωμερικός**.

Εάν η **υδροξυλομάδα είναι προς τα δεξιά**, τότε το μόριο είναι το **α ανωμερές** (α-D-γλυκόζη). Όταν η **υδροξυλομάδα είναι προς τα αριστερά**, τότε το μόριο είναι το **β ανωμερές** (β-D-γλυκόζη).

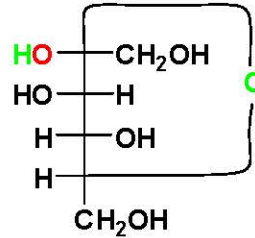
Κυκλικές δομές φρουκτόζης



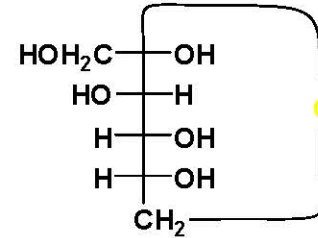
D-φρουκτόζη



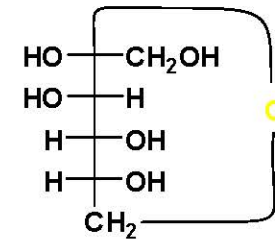
α-D-φρουκτοφουρανόζη



β-D-φρουκτοφουρανόζη

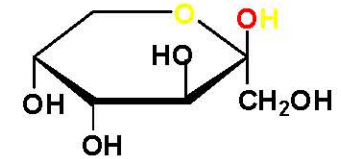
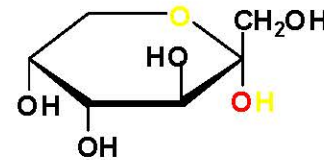
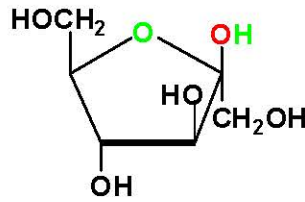
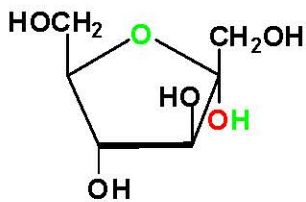


α-D-φρουκτοπιυρανόζη



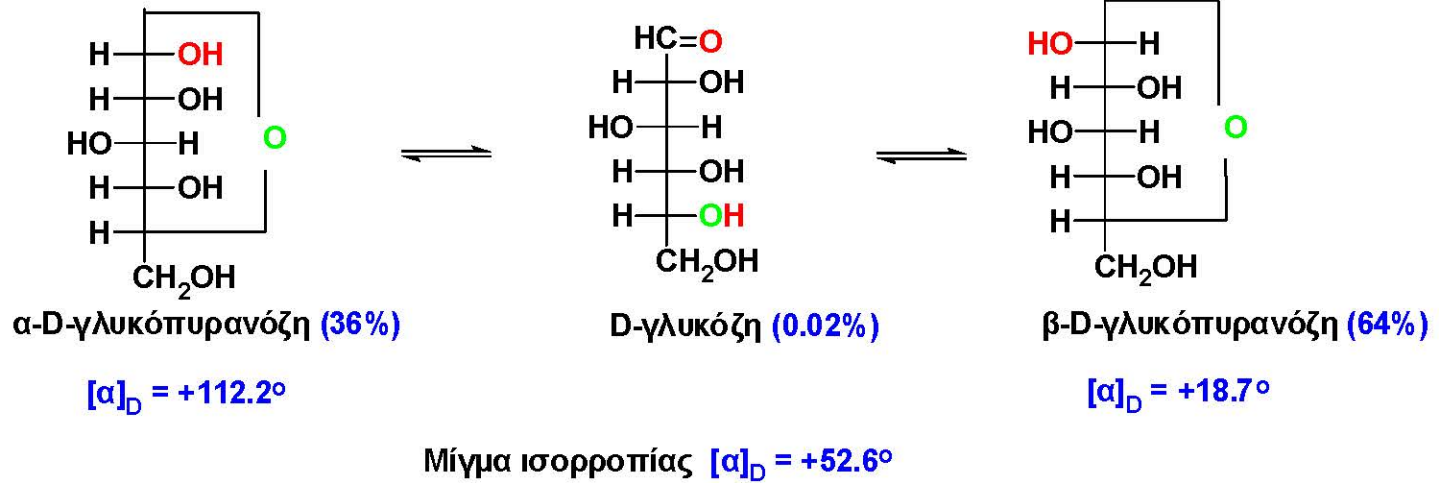
β-D-φρουκτοπιυρανόζη

Προβολές κατά Fischer

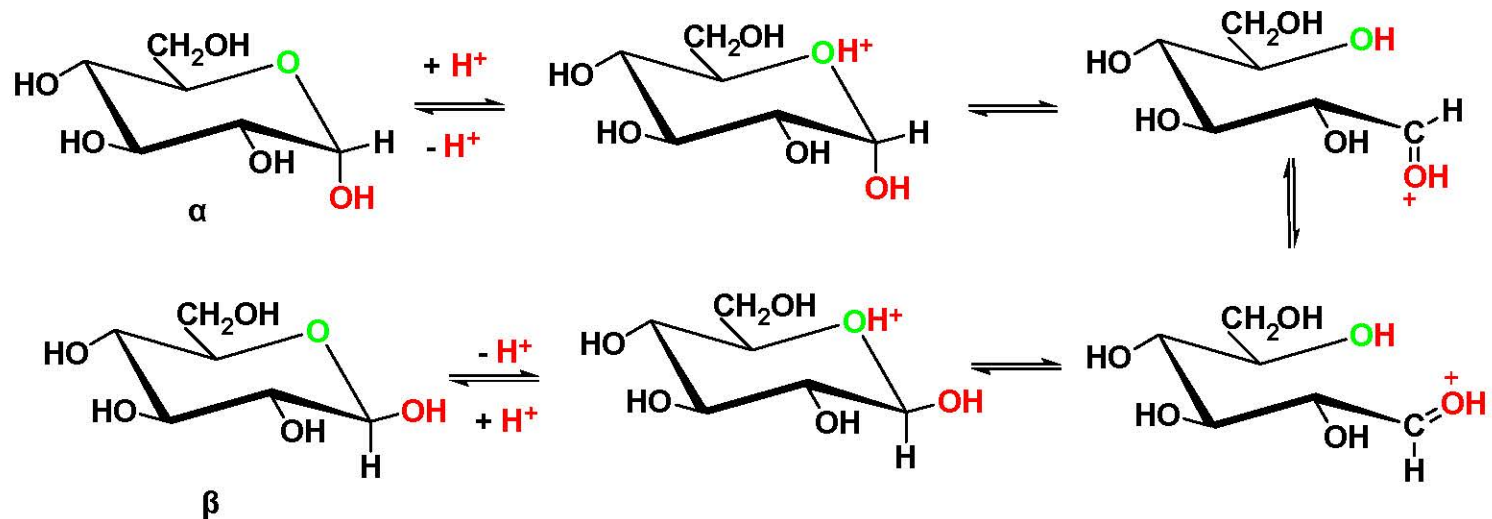


Προβολές κατά Haworth

Πολυστροφισμός στα σάκχαρα

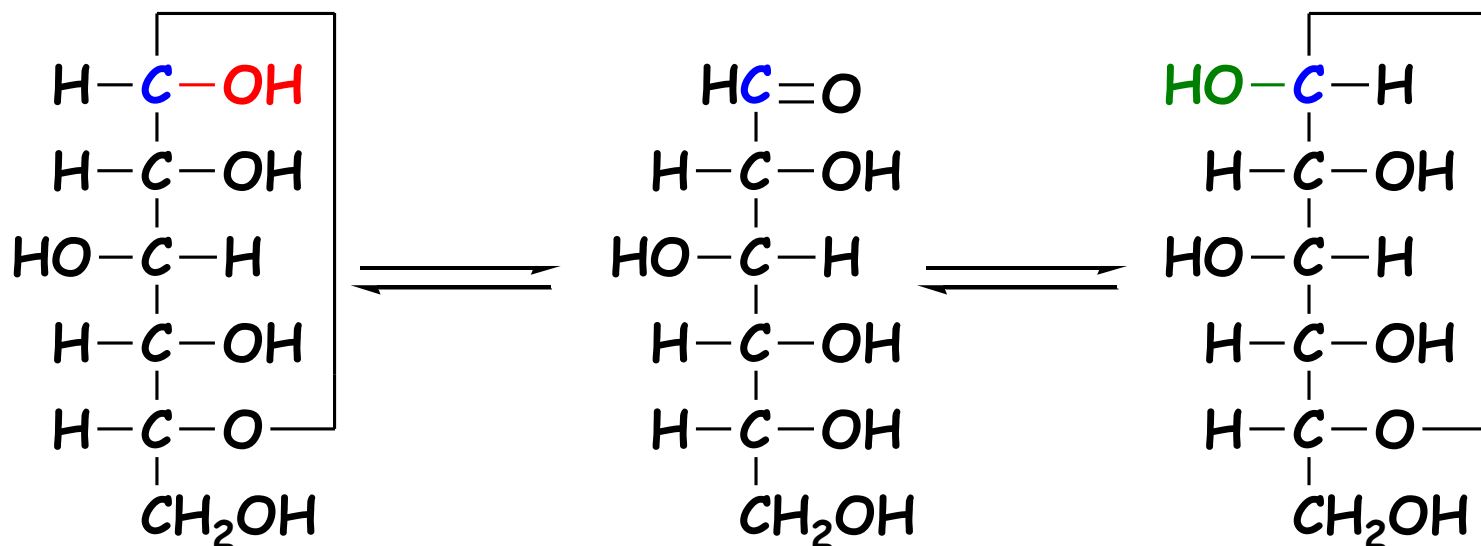


Μηχανισμός μετατροπής ανωμερών με όξινη κατάλυση



Σε ένα υδατικό διάλυμα, οι τρεις αυτές μορφές (δυο κυκλικές μια άκυκλη) βρίσκονται σε ισορροπία.

Για τη γλυκόζη το ποσοστό της άκυκλης μορφής είναι μόνο 0,02%, ενώ το **β-ανωμερές** υφίσταται σε διπλάσια συγκέντρωση σε σχέση με το **α-ανωμερές** (64% έναντι 36%).



α-D-γλυκόζη

D-γλυκόζη

β-D-γλυκόζη

Είναι βέβαια αξιοσημείωτο ότι στις αντιδράσεις των μονοσακχαριτών συμμετέχει μόνο η άκυκλη μορφή, της οποίας το μικρό ποσοστό είναι επαρκές για να λάβει χώρα η αντίδραση, αφού με την πρόοδο της αντίδρασης η ισορροπία μετατοπίζεται προς την πλευρά της μορφής αυτής.

Τέλος, θα πρέπει να επισημανθεί ότι οι τρεις αυτές μορφές ενός μονοσακχαρίτη έχουν διαφορετικές φυσικές ιδιότητες, όπως για παράδειγμα η τιμή της στροφικής τους ικανότητας.

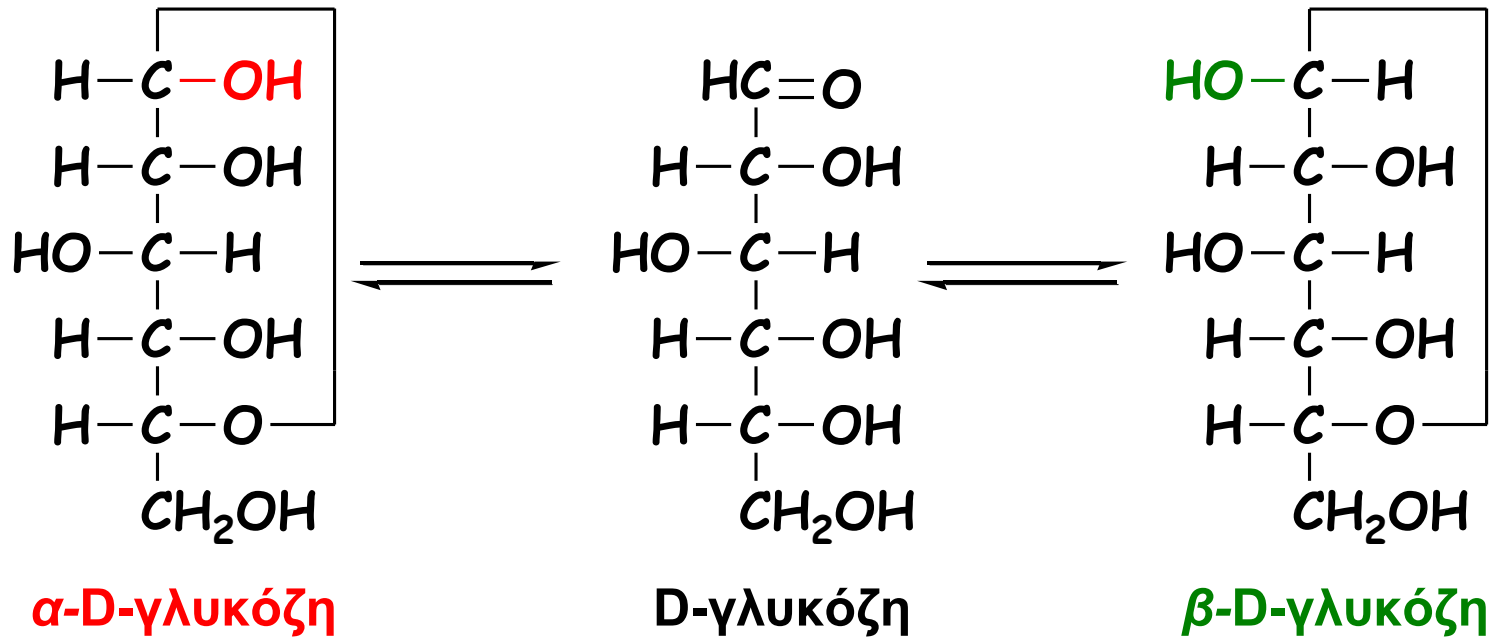
Έτσι, η **α -D-γλυκόζη** στρέφει το πολωμένο φως κατά $+112,2^\circ$, ενώ η **β -D-γλυκόζη** κατά $+18,7^\circ$.

Είναι όμως χαρακτηριστικό ότι όταν μια ποσότητα καθαρής **α -D-γλυκόζης** διαλυθεί σε νερό, η τιμή της στροφικής της ικανότητας μειώνεται συνεχώς με την πάροδο του χρόνου από τους $+112,2^\circ$ έως τους $+52,7^\circ$, τιμή στην οποία και σταθεροποιείται.

Αντίστοιχα, η τιμή της στροφικής ικανότητας ενός υδατικού διαλύματος **β -D-γλυκόζης** αυξάνεται συνεχώς με την πάροδο του χρόνου από τους $+18,7^\circ$ έως τους $+52,7^\circ$.

Το φαινόμενο αυτό (δηλαδή της προοδευτικής μεταβολής της τιμής της στροφικής ικανότητας ενός κυκλικού σακχάρου, έως ότου σταθεροποιηθεί σε μια νέα τιμή) ονομάζεται **πολυστροφισμός**.

Το φαινόμενο του **πολυτροφισμού** εξηγείται από το γεγονός ότι σε ένα υδατικό διάλυμα η μια ανωμερική κυκλική μορφή (πχ. η **α -D-γλυκόζη**) μετατρέπεται προοδευτικά, μέσω της άκυκλης μορφής, στην άλλη (**β -D-γλυκόζη**), σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα:



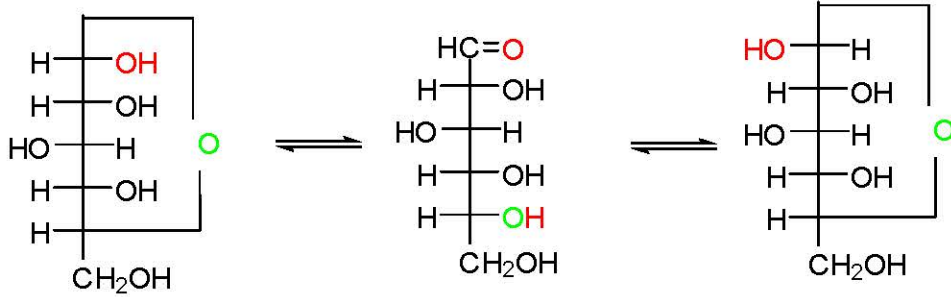
Έτσι διαφοροποιείται και η στροφική ικανότητα του διαλύματος, η οποία ισορροπεί στην τιμή που αντιστοιχεί στη χημική ισορροπία μεταξύ των δυο μορφών.

Απεικονίσεις μονοσακχαριτών

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως οι μονοσακχαρίτες ευρίσκονται κατά κύριο λόγο με την κυκλική τους μορφή, ως αποτέλεσμα της ενδομοριακής αντίδρασης της καρβονυλομάδας με μια υδροξυλομάδα. Το μέγεθος του ετεροκυκλικού δακτυλίου καθορίζεται από την υδροξυλομάδα του αντιδρά, η οποία με τη σειρά της εξαρτάται από τη σταθερότητα του δακτυλίου που αναμένεται να σχηματιστεί.

Οι σταθερότερες μορφές αντιστοιχούν σε εξαμελείς (πυρανόζες) και πενταμελείς δακτυλίους (φουρανόζες).

Στερεοαπεικόνιση των σακχάρων με προβολές κατά Fischer, Haworth και ανακλίντρου

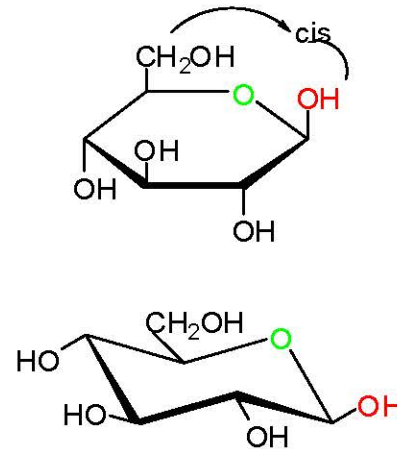
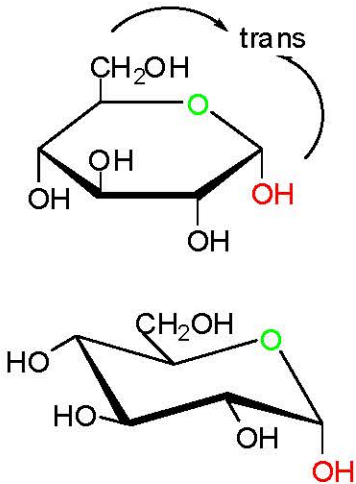


α-D-γλυκόπυρανόζη (36%)

D-γλυκόζη (0.02%)

β-D-γλυκόπυρανόζη (64%)

Προβολές κατά Fischer



Προβολές κατά Haworth

Διαμορφώσεις ανακλίντρου

Τα δύο νέα διαστερομερή α και β ονομάζονται ανωμερή

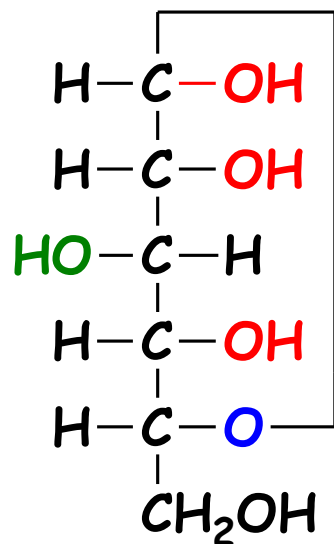
Στα D σάκχαρα το α ισομερές έχει S διαμόρφωση και το β R διαμόρφωση

Εκτός από τον κλασσικό τρόπο απεικόνισης ενός μονοσακχαρίτη που έχετε ήδη διδαχθεί (**προβολές Fischer**), ένας εναλλακτικός τρόπος απεικόνισης των μορίων αυτών αναφέρεται στο σχεδιασμό του εξαμελούς πυραμικού δακτυλίου κάθετα στο επίπεδο του χαρτιού, με προοπτική έτσι ώστε οι τρεις μπροστινοί δεσμοί (παχιές γραμμές) να πλησιάζουν προς τα εσάς ενώ οι τρεις πίσω δεσμοί (απλές γραμμές) να απομακρύνονται από εσάς (**προβολή Haworth**).

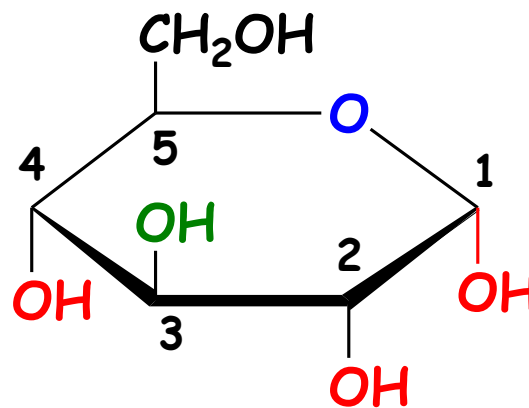
Σε μια τέτοια απεικόνιση, το άτομο **O** του δακτυλίου τοποθετείται πάντα στην πίσω και δεξιά γωνία, ενώ συνήθως απεικονίζονται μόνο οι δεσμοί που φέρουν OH, οι οποίοι σχεδιάζονται κάθετα στο επίπεδο του δακτυλίου (παράλληλοι προς τη επίπεδο του χαρτιού). Έτσι, οι δεσμοί στον C-1 και C-4 είναι ουσιαστικά πάνω στο επίπεδο το χαρτιού.

Τέλος, είναι χαρακτηριστικό ότι οι ΗΟ-ομάδες που βρίσκονται στα **δεξιά** της προβολής Fischer σχεδιάζονται **κάτω από το επίπεδο** του δακτυλίου ενώ αυτοί που είναι προς τα **αριστερά** σχεδιάζονται **πάνω από το επίπεδο** του δακτυλίου.

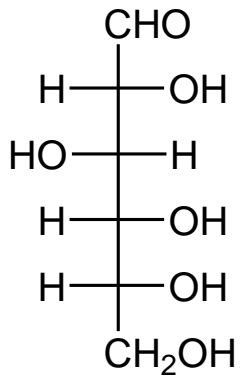
Για παράδειγμα, στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται η ***α*-D-γλυκόζη** ως προβολές κατά **Fischer** και **Haworth**:



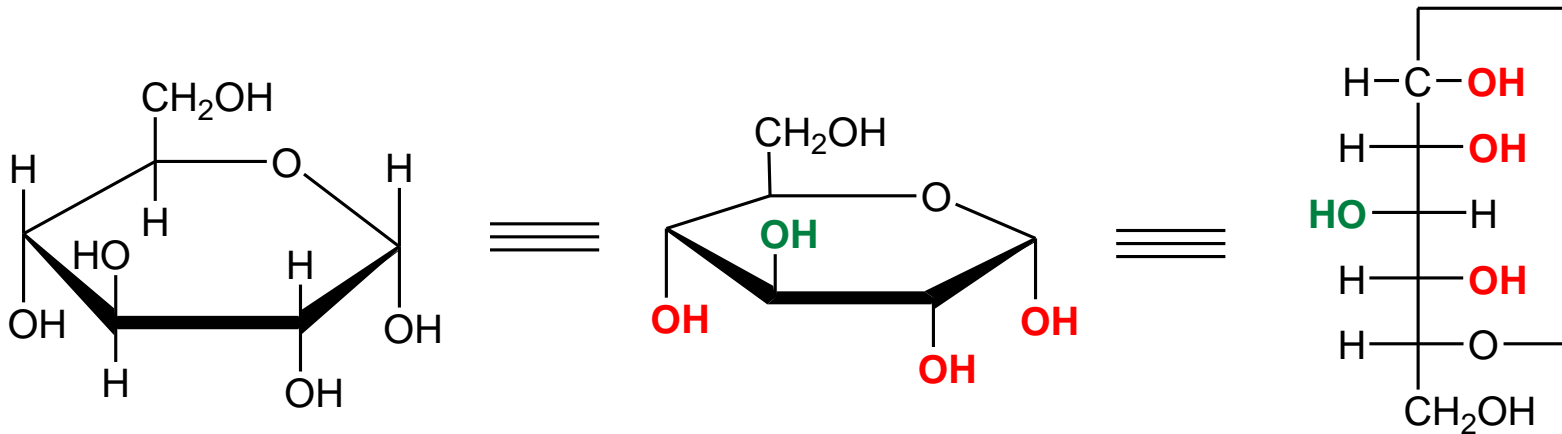
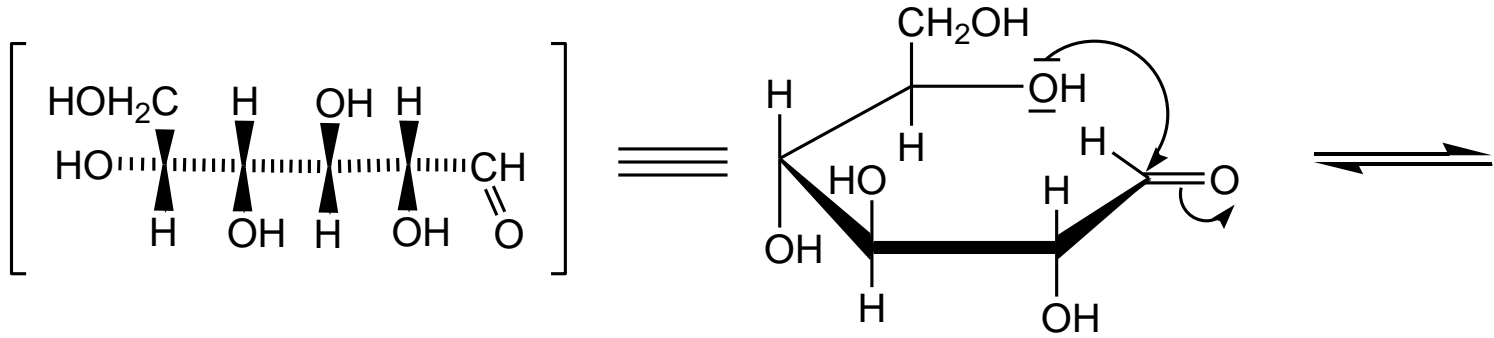
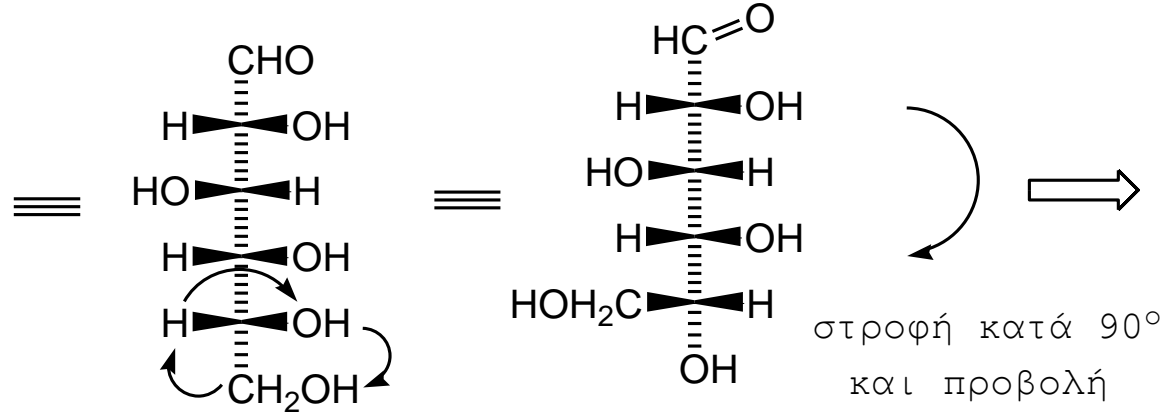
προβολή Fischer



προβολή Haworth



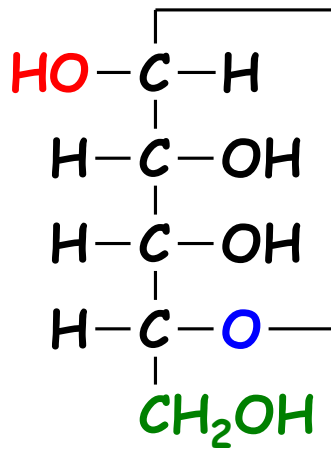
D-γλυκόζη



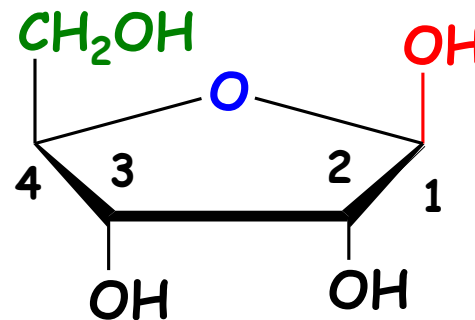
α-D-γλυκόζη

Με αντίστοιχο τρόπο (**προβολή Haworth**) απεικονίζονται και οι πενταμελείς δακτύλιοι (φουρανόζες), στις οποίες το **O** απεικονίζεται στο κέντρο πίσω από το επίπεδο, ο C-1 (ανωμερικός) στη δεξιά πλευρά του μορίου και η **υδροξυμεθυλομάδα** στην αριστερή πλευρά του δακτυλίου. Εννοείται ότι ισχύει ο κανόνας που τοποθετεί τα **OH** της **δεξιάς πλευράς του μορίου** στην **προβολή Fischer προς τα κάτω** στην **προβολή Haworth** και αντίστοιχα της **αριστερής πλευράς του μορίου** στην **προβολή Fischer προς τα επάνω** στην **προβολή Haworth**.

Για παράδειγμα, στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται το μόριο της **β -D-ριβόζης** ως προβολές κατά **Fischer** και **Haworth**.



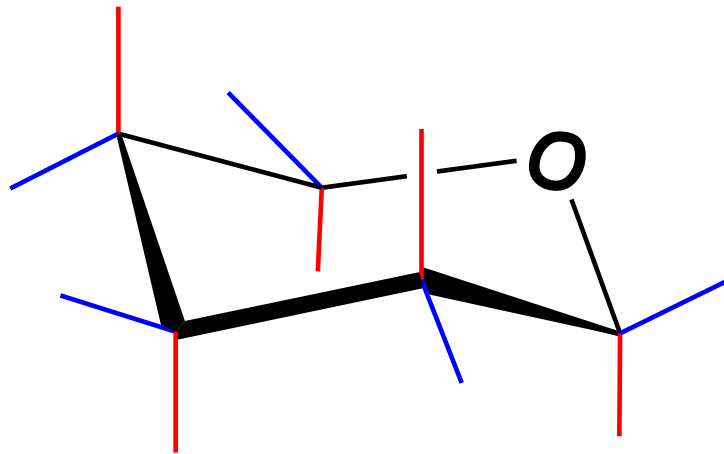
προβολή Fischer



προβολή Haworth

Η απεικόνιση των κυκλικών μορφών των μονοσακχαριτών με προβολές κατά **Haworth** επιτρέπει την εύκολη αναγνώριση των *cis* ή *trans* ΟΗ. Υστερεί όμως σε ακρίβεια, αφού δεν αναπαριστάνεται επαρκώς η διάταξη των ατόμων στο χώρο και δεν απεικονίζεται η διαφορά σταθερότητας μεταξύ των δυο κυκλικών μορφών.

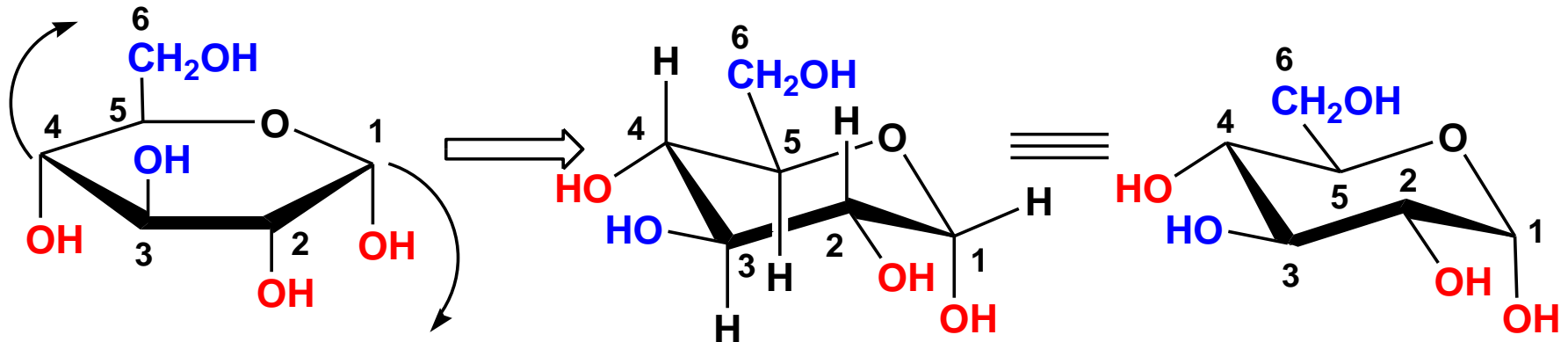
Μια μορφή απεικόνισης που πληροί τις προϋποθέσεις αυτές, είναι ο σχεδιασμός των μορίων αυτών με τη διαμόρφωση **ανακλίντρου**. Ο τρόπος σχεδιασμού και απεικόνισης των δεσμών είναι ίδιος με αυτόν που διδαχθήκατε για το κυκλοεξάνιο. Στην απεικόνιση αυτή οι δεσμοί είναι είτε **αξονικοί** (**κατακόρυφοι** -πάνω ή κάτω- από το **επίπεδο του δακτυλίου**) ή **ισημερινοί** (είναι στο **επίπεδο του δακτυλίου**).



διαμόρφωση ανακλίντρου

Για να μετατραπεί μια προβολή **Haworth** σε ανάκλιντρο, θα πρέπει η δεξιά πλευρά του μορίου να γείρει προς τα κάτω (σχηματίζοντας το πόδι του ανακλίντρου) και η αριστερή προς τα πάνω (η πλάτη). Επιπλέον, τα **OH** που είναι προς τα κάτω τοποθετούνται σε θέσεις (αξονικές ή ισημερινές) κάτω από το μέσο επίπεδο του ανακλίντρου, ενώ τα **OH** που είναι προς τα πάνω σε θέσεις πάνω από το μέσο επίπεδο του ανακλίντρου. Τέλος, η ογκώδης **υδροξυμεθυλομάδα** τοποθετείται σε ισημερινή θέση.

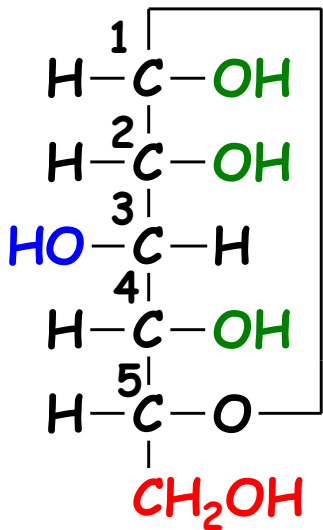
Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζεται η μετατροπή της **α -D-γλυκόζης** από δομή προβολής Haworth σε ανάκλιντρο.



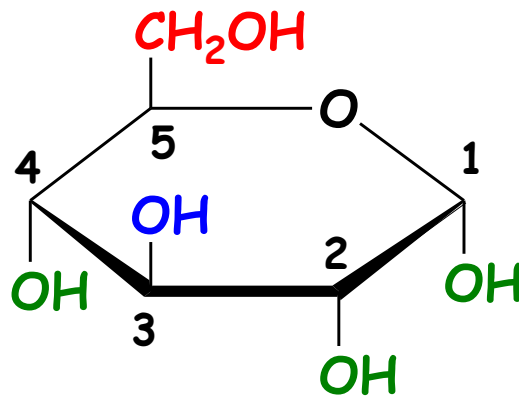
προβολή Haworth
 α -D-γλυκόζης

διαμόρφωση ανακλίντρου
 α -D-γλυκόζης

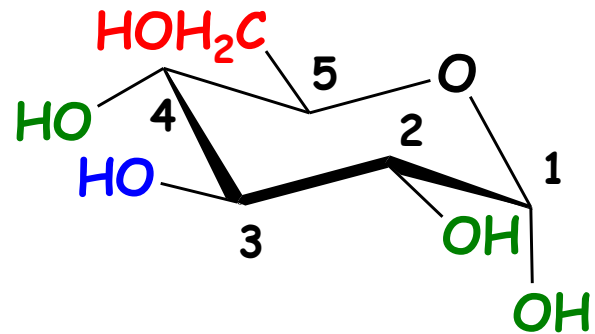
Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι ένας δεσμός πάνω (ή κάτω) από το επίπεδο του εξαμελούς δακτυλίου στη προβολή Haworth δε σημαίνει απαραίτητα ότι θα είναι αξονικός (ή ισημερινός) δεσμός στη διαμόρφωση ανακλίντρου. Η αξονική ή ισημερινή διεύθυνση ενός δεσμού στο ανάκλιντρο εξαρτάται από τη θέση του στη διαμόρφωση ανακλίντρου. Για παράδειγμα, στον C-1 της προβολής Haworth το υδροξύλιο είναι προς τα κάτω και στη διαμόρφωση ανακλίντρου είναι αξονικό. Αντίστοιχα όμως στον C-2 της προβολής Haworth το OH είναι επίσης προς τα κάτω, αλλά στη διαμόρφωση ανακλίντρου είναι ισημερινό !!



προβολή Fischer



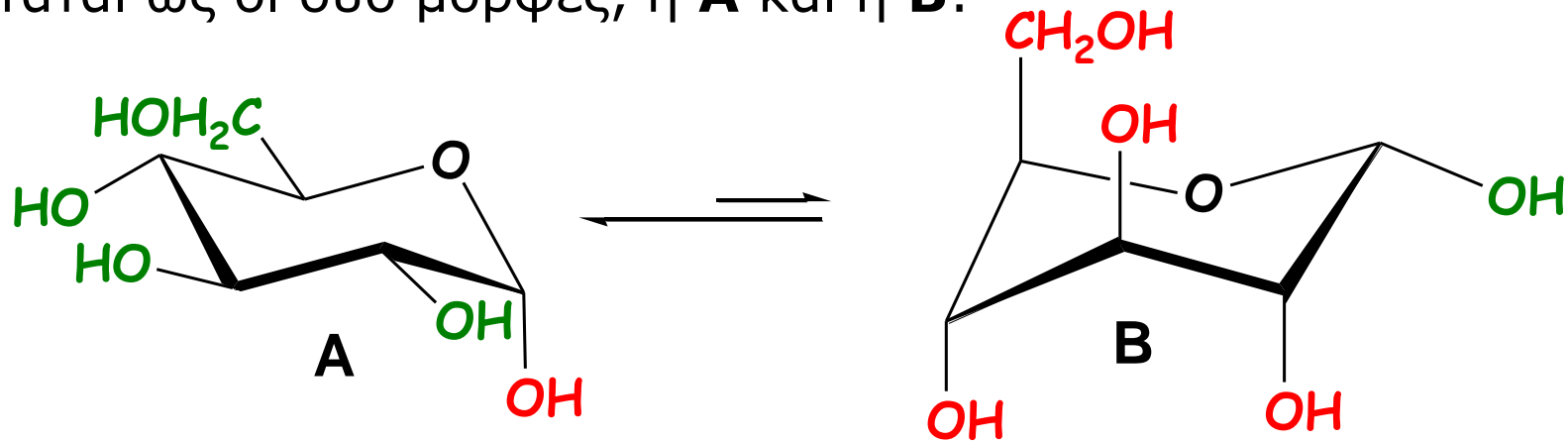
προβολή Haworth



διαμόρφωση ανακλίντρου

Παρότι σχεδιάστηκε μόνο μια μορφή ανακλίντρου, στην πραγματικότητα υφίστανται δυο διαφορετικές διαμορφώσεις ανακλίντρου.

Για παράδειγμα, το μόριο της α -D-γλυκόζης είναι δυνατόν να υφίσταται ως οι δυο μορφές, η **A** και η **B**:



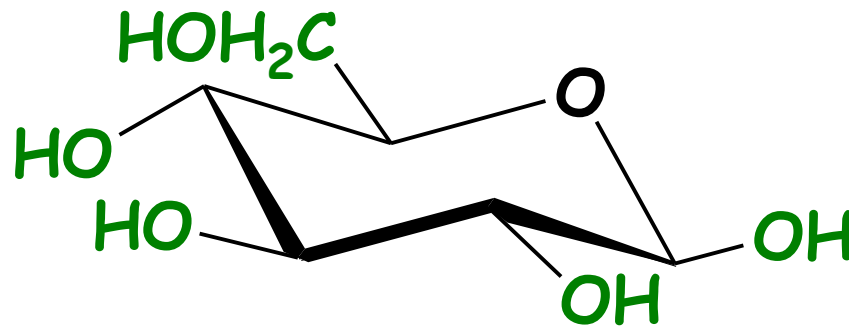
Από αυτές, η **A** είναι η σταθερότερη (επικρατέστερη), αφού σε αυτήν οι ογκωδέστεροι υποκαταστάτες (εκτός του ανωμερικού OH) είναι σε **ισημερινή θέση**, με αποτέλεσμα η διαμόρφωση αυτή να έχει τις λιγότερες αλληλεπιδράσεις, άρα και τη μικρότερη ενέργεια.

Τέλος, είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι το ανωμερές του μορίου αυτού, η β -D-γλυκόζη είναι ακόμα σταθερότερο μόριο, αφού έχει και το ανωμερικό OH σε ισημερινή θέση.

Το μόριο αυτό έχει όλους τους ογκώδεις υποκαταστάτες σε ισημερινή θέση με αποτέλεσμα να είναι η επικρατέστερη στη φύση αλδοεξόζη.

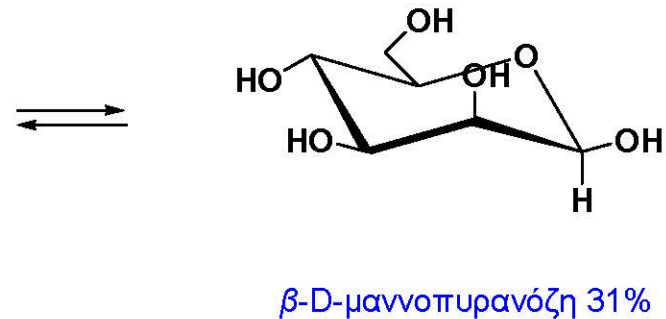
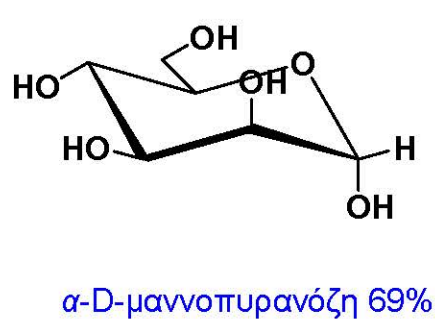
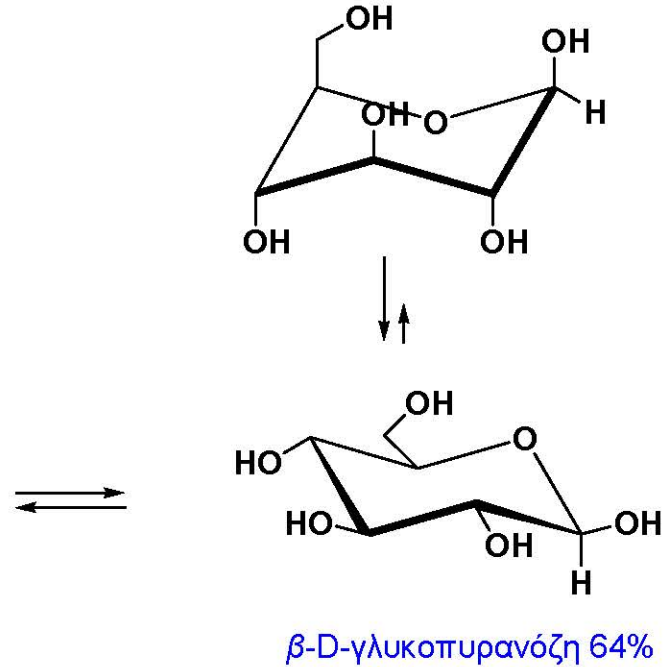
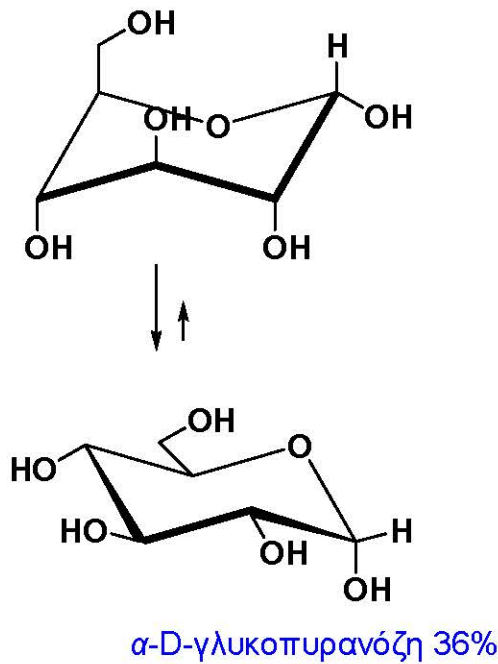
Έτσι, είναι χαρακτηριστικό ότι το ανωμερές του μορίου αυτού, η **β -D-γλυκόζη** είναι ένα ακόμα σταθερότερο μόριο, αφού έχει και το ανωμερικό OH σε ισημερινή θέση.

Το μόριο αυτό διαθέτει όλους τους ογκώδεις υποκαταστάτες σε ισημερινή θέση, με αποτέλεσμα να είναι ιδιαίτερα σταθερό (αφού έχει την ελάχιστη δυνατή δυναμική ενέργεια). Για το λόγο αυτό αποτελεί την επικρατέστερη αλδοεξόζη στη φύση.



β -D-γλυκόζη

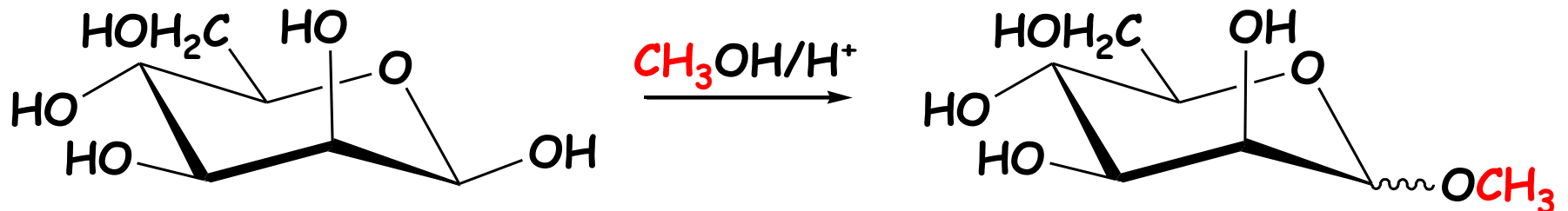
Σταθερότητα διαμορφώσεων ανακλίντρου



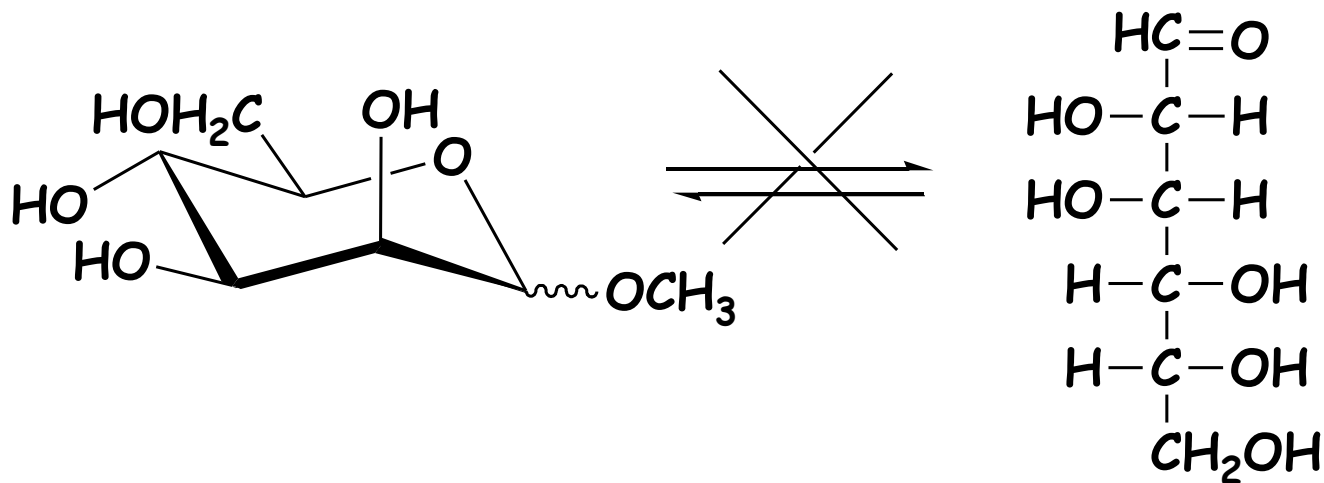
Σχηματισμός γλυκοζιτών

Η αντίδραση της κυκλικής μορφής ενός μονοσακχαρίτη (ημιακετάλη) με αλκοόλη δίνει την αντίστοιχη κετάλη. Στην περίπτωση αυτή το προϊόν αναφέρεται ως **γλυκοζίτης**, ο δε νέος δεσμός αναφέρεται ως γλυκοζιτικός. Τέλος, η ένωση ονομάζεται χρησιμοποιώντας την κατάληξη «οζίτης» αντί «όζη».

Για παράδειγμα, η **β** -D-μανόζη αντιδρώντας με τη μεθανόλη δίνει τον αντίστοιχο μεθυλογλυκοζίτη (D-μεθυλο-μανοπυρανοζίτης), ο οποίος είναι δυνατόν να έχει την **α** ή **β** διαμόρφωση, αφού βάσει του μηχανισμού που αναλύεται στο διδακτ. βιβλίο (σελ. 46) η αλκοόλη είναι δυνατόν να προσβάλει το ενδιάμεσο και από τις δυο πλευρές του μορίου.



Η σχηματισμός ενός γλυκοζίτη έχει ως επακόλουθο τη σταθεροποίηση της δομής, αφού πλέον η **OH** του ανωμερικού άνθρακα είναι προστατευμένη, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η μετατροπή της κυκλικής μορφής σε άκυκλη. Άμεση συνέπεια είναι η αδυναμία των μορίων αυτών να δώσουν τις αντιδράσεις των μονοσακχαριτών, αφού το μόριο δεν φέρει πλέον την αλδεϋδομάδα που είναι η δραστική ομάδα της άκυκλης μορφής και συμμετέχει στις χαρακτηριστικές αντιδράσεις των μονοσακχαριτών (οξείδωση, συμπύκνωση με φαινυλυδραζίνη κλπ).

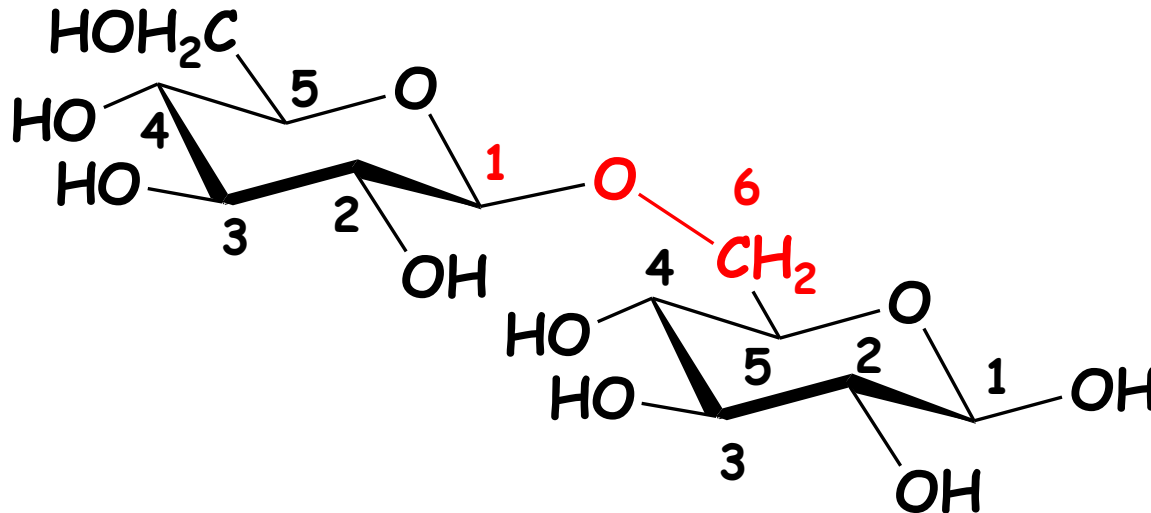


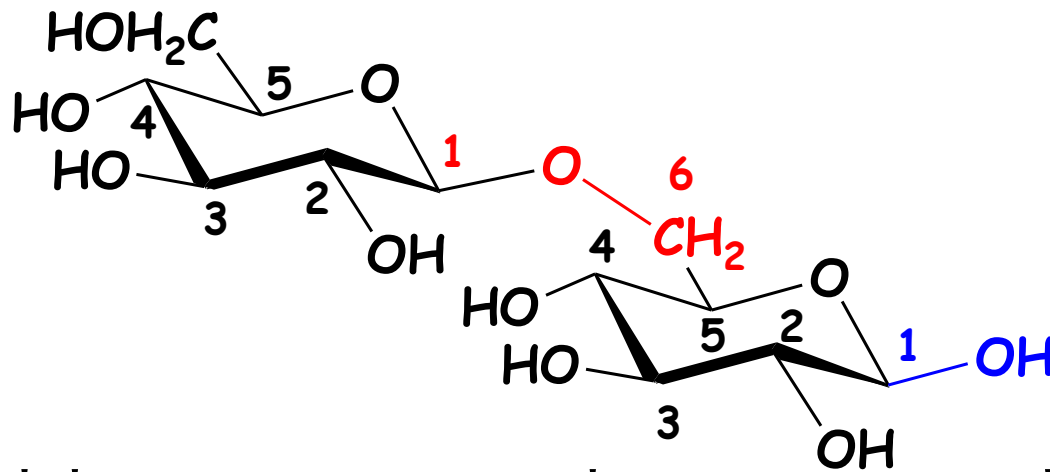
**ΣΥΝΘΕΤΟΙ ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ
ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΑ**

Δισακχαρίτες

- ➔ Ως **δισακχαρίτες** ορίζονται οι υδατάνθρακες των οποίων το μόριο αποτελείται από δυο απλούς μονοσακχαρίτες.
- ➔ Η σύνδεση των δυο μονοσακχαριτών γίνεται μέσω ενός ομοιοπολικού δεσμού ο οποίος συνδέει το ημιακεταλικό OH του ενός με μια υδροξυλομάδα του άλλου. Δηλαδή συνδέονται μέσω ενός **γλυκοζιτικού** δεσμού.

Για παράδειγμα, στο επόμενο σχήμα απεικονίζεται ένας δισακχαρίτης ο οποίος αποτελείται από δυο μόρια β -D-γλυκόζης, τα οποία είναι συνδεδεμένα με ένα **γλυκοζιτικό δεσμό**.

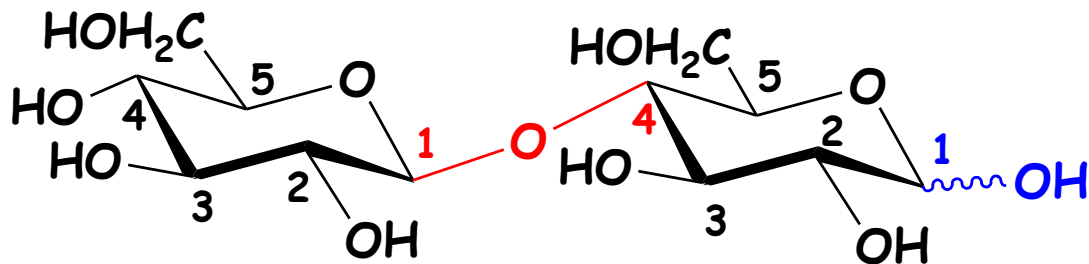




Στο μόριο αυτό έχουμε να παρατηρήσουμε τα παρακάτω:

1. Ο **γλυκοζιτικός δεσμός** είναι **$\beta(1,6)$** -διάταξης, δηλαδή τα δυο μόρια γλυκόζης συνδέονται με **γλυκοζιτικό δεσμό** μεταξύ των **C-1** και **C-6** με **β -διάταξη**.
2. Το μόριο ονομάζεται ως **β -D-γλυκοπυρανοζυλο-(1,6)- β -D-γλυκο πυρανόζη** (αφού και οι δυο μονοσακχαρίτες υφίστανται ως εξαμελείς πυρανακοί δακτύλιοι με β ανωμερική διάταξη).
3. Το ανωμερικό **OH** του δεύτερου σακχάρου είναι ελεύθερο, άρα υπό κατάλληλες συνθήκες είναι ικανό να μετατραπεί στην άκυκλη μορφή με αποτέλεσμα να δίνει το φαινόμενο του πολυστροφισμού και όλες τις αντιδράσεις των σακχάρων. Για παράδειγμα, μπορεί έχει αναγωγικές ιδιότητες (μπορεί να ανάγει το αντιδραστήριο Tollens).

Ο γνωστός δισακχαρίτης **κελοβιόζη** που παραλαμβάνεται από την υδρόλυση της κυτταρίνης αποτελείται από δυο μόρια D-γλυκόζης, τα οποία όμως είναι συνδεδεμένα με **γλυκοζιτικό δεσμό β(1,4)-διάταξης**, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:

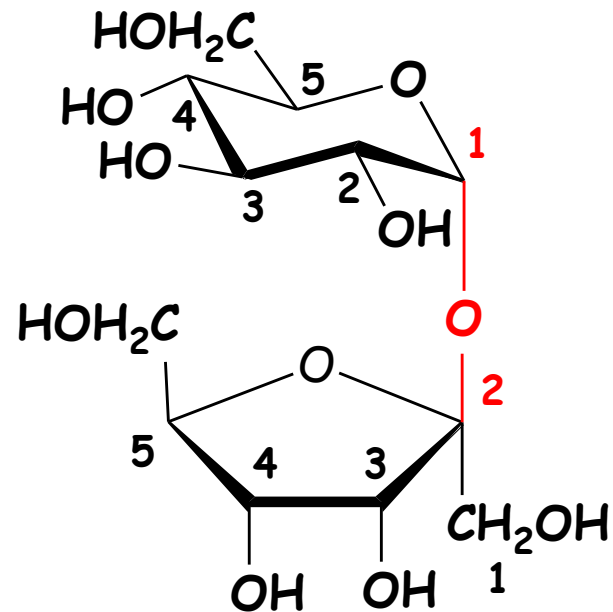


Αναλυτικότερα, η κελοβιόζη αποτελείται από δυο μόρια D-γλυκόζης που συνδέονται με **γλυκοζιτικό δεσμό β-διάταξης** μεταξύ των **C-1** και **C-4**.

Επειδή το δεύτερο σάκχαρο είναι μίγμα των **δυο ανωμερών** μορφών (στον **C-1**), το μόριο ονομάζεται ως D-γλυκοπυρανοζυλο-β-(1,4)-D-γλυκοπυρανόζη (χωρίς να διευκρινίζεται το ανωμερές).

Τέλος, επειδή το ανωμερικό **OH** του δεύτερου σακχάρου είναι ελεύθερο, και το μόριο αυτό είναι ικανό να μετατραπεί στην άκυκλη μορφή δίνοντας τον πολυστορφισμό και τις αντιδράσεις των σακχάρων.

Ο πλέον όμως γνωστός δισακχαρίτης είναι η **σακχαρόζη**, το μόριο της οποίας αποτελείται από τους μονοσακχαρίτες α -D-γλυκόζη και β -D-φρουκτόζη, οι οποίοι συνδέονται μέσω ενός **(1 α , 2 β) γλυκοζιτικού** δεσμού, όπως φαίνεται στο διπλανό σχήμα:



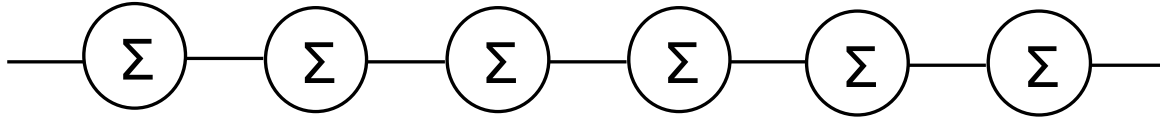
Αναλυτικότερα, η σακχαρόζη ονομάζεται ως α -D-γλυκοπυρανοζυλο-(1,2)- β -D-φρουκτοφουρανόζη (αφού το πρώτο μόριο είναι υπό τη μορφή πυρανικού δακτυλίου, ενώ το δεύτερο μόριο είναι ως πενταμελής φουρανικός δακτύλιος).

Τέλος, στο μόριο αυτό κανένας από τους δυο μονοσακχαρίτες δεν υφίσταται ως ημιακετάλη, οπότε δεν είναι δυνατόν κανένας από τους δακτυλίους να μετατραπεί σε άκυκλη μορφή. Έτσι, η σακχαρόζη δεν δίνει το φαινόμενο του πολυστροφισμού, ούτε τις αντιδράσεις των σακχάρων.

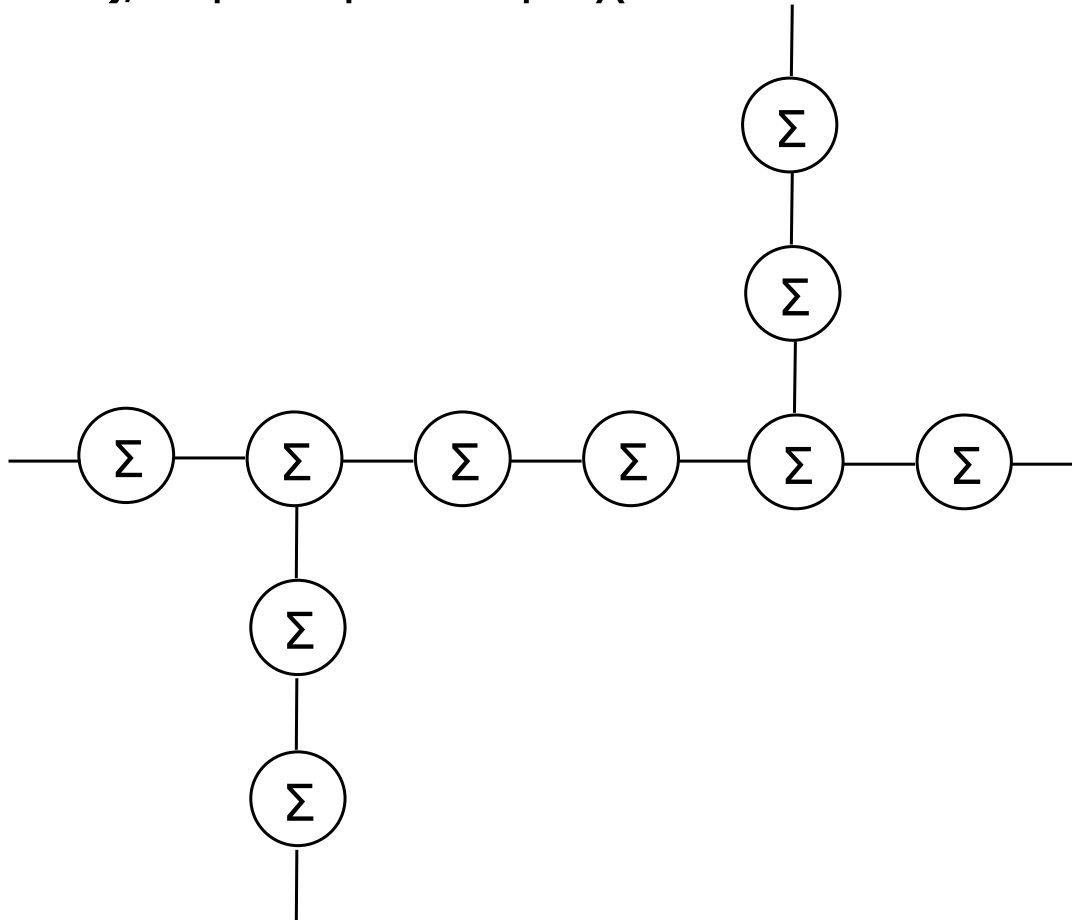
Πολυσακχαρίτες

- Ως **πολυσακχαρίτες** ορίζονται οι υδατάνθρακες των οποίων το μόριο περιέχει από δέκα έως πολλές χιλιάδες μόρια μονοσακχαριτών, οι οποίοι είναι συνδεδεμένοι με **γλυκοζιτικούς δεσμούς**.
- Οι πολυσακχαρίτες διακρίνονται σε:
1. Ομοπολυσακχαρίτες (ή ομογλυκάνες), οι οποίοι αποτελούνται από αποκλειστικά ένα τύπο μονοσακχαρίτη, και
 2. Ετεροπολυσακχαρίτες (ή γλυκάνες), οι οποίοι περιέχουν τουλάχιστον δυο διαφορετικούς μονοσακχαρίτες.

Κάθε τύπος πολυσακχαρίτη είναι δυνατόν να είναι **γραμμικός** (οι μονοσακχαρίτες που το συνιστούν είναι συνδεδεμένοι γραμμικά)



ή **διακλαδισμένος**, δηλαδή να περιέχει και διακλαδώσεις.



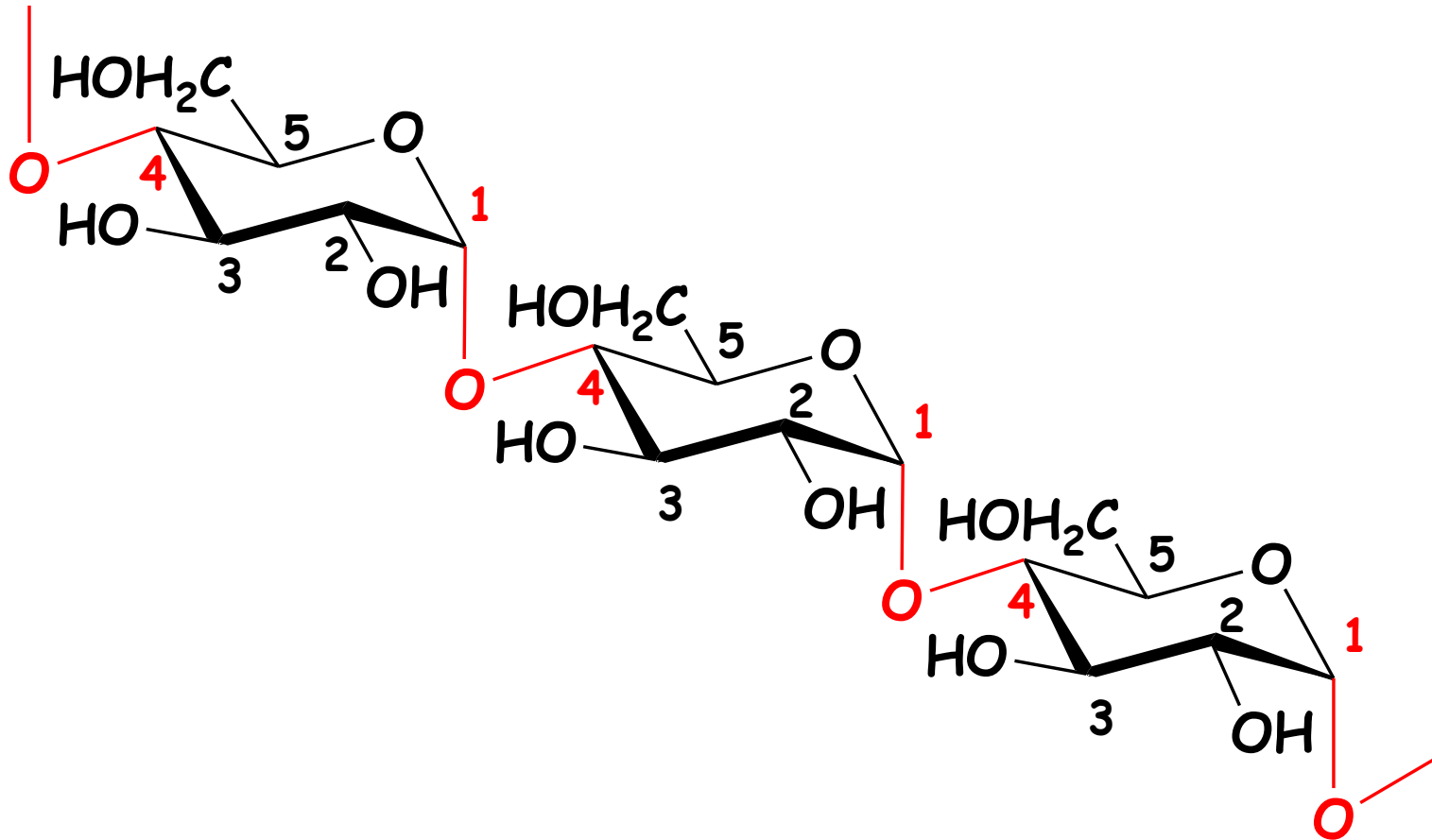
Οι πολυσακχαρίτες βρίσκονται σε όλα σχεδόν τα βιολογικά συστήματα (φυτικά και ζωικά), συνιστώντας είτε τον συνεκτικό ιστό των οργανισμών τους ή την αποθήκη ενέργειάς τους.

Ποσοτικά, οι επικρατέστεροι στη φύση πολυσακχαρίτες είναι το **άμυλο**, το **γλυκογόνο** και η **κυτταρίνη**.

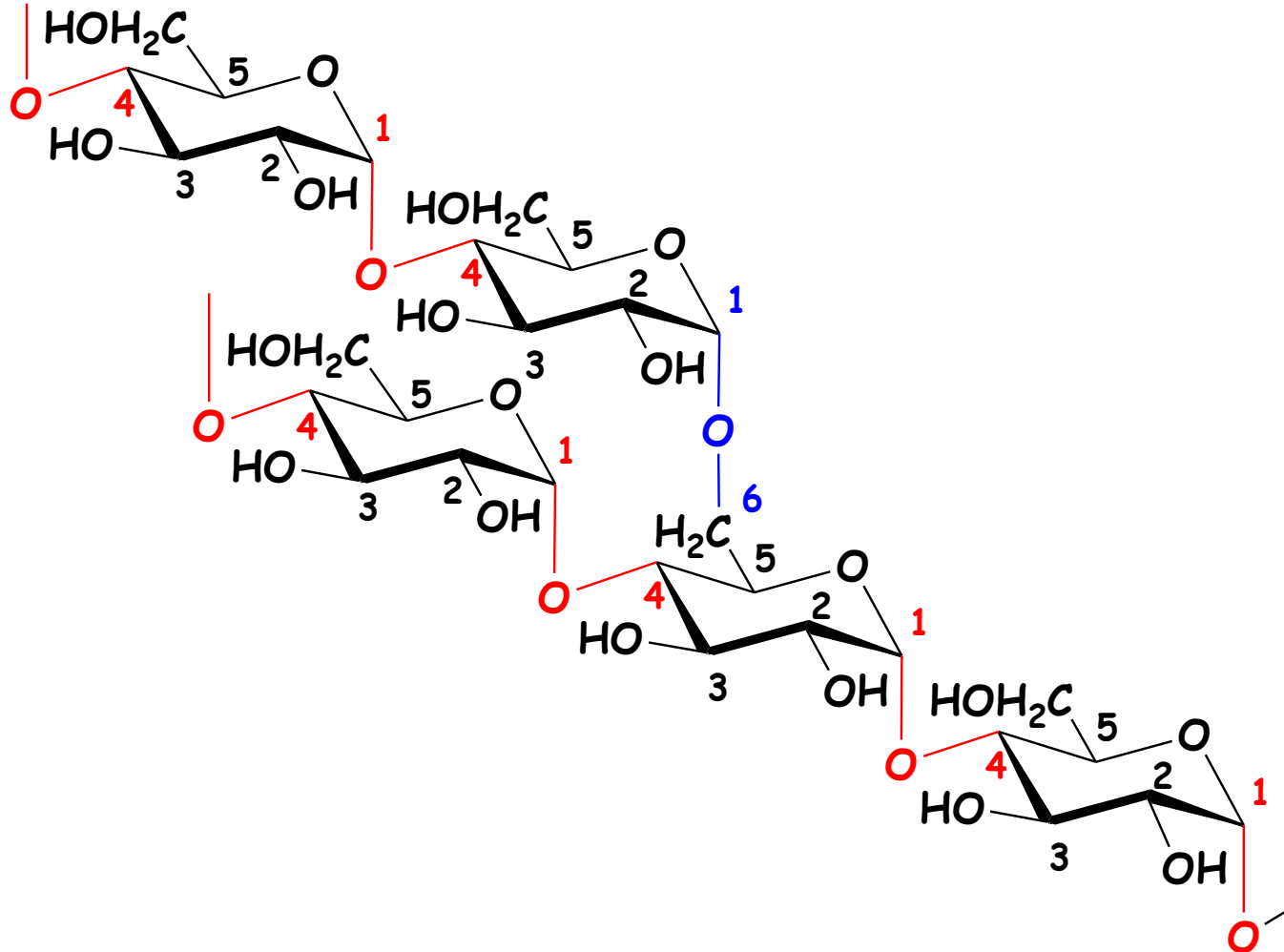
Το **άμυλο** βρίσκεται σε αφθονία στους φυτικούς ιστούς της πατάτας, του ρυζιού, του καλαμποκιού, στο αλεύρι κλπ.

Αποτελείται από ένα μίγμα δυο διαφορετικών πολυσακχαριτών, της **αμυλόζης** (20%) και της **αμυλοπηκτίνης** (80%).

Η **αμυλόζη** είναι ένας γραμμικός ομοπολυσακχαρίτης, δηλαδή αποτελείται από χιλιάδες μόρια του ίδιου μονοσακχαρίτη (*α*-D-γλυκόζη) που είναι συνδεδεμένα γραμμικά μέσω ***α*(1,4)-γλυκοζιτικών δεσμών**.



Αντίθετα, η **αμυλοπηκτίνη** είναι ένας διακλαδισμένος ομοπολυ-σακχαρίτης, ο οποίος αποτελείται από χιλιάδες μόρια του ίδιου μονοσακχαρίτη (*α*-D-γλυκόζη) που είναι συνδεδεμένα γραμμικά μέσω ***α*(1,4)-γλυκοζιτικών δεσμών**. Τα γραμμικά μέρη διακλαδίζονται συνδεδόμενα με άλλους κλάδους μέσω ***α*(1,6)-γλυκοζιτικών δεσμών**

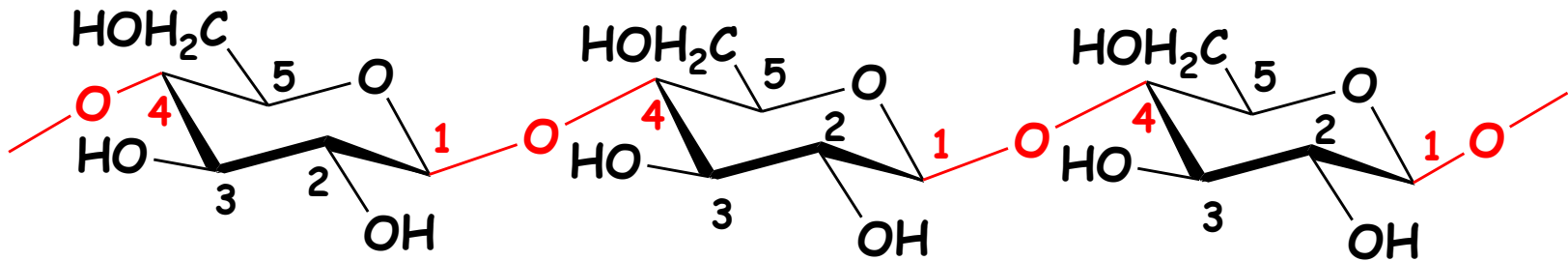


Η **αμυλοπηκτίνη** αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα μακρομόρια της φύσης, αφού απαρτίζεται από περίπου 10^6 μόρια α -D-γλυκόζης.

Το **γλυκογόνο** είναι επίσης ένας ομοπολυσακχαρίτης που έχει παρόμοια δομή με αυτή της αμυλοπηκτίνης. Διαφέρει όμως στο γεγονός ότι έχει περισσότερες διακλαδώσεις (μια ανά 10 μόρια α -D-γλυκόζης, σε σύγκριση με την αμυλοπηκτίνη που έχει μια διακλάδωση ανά 25 μόρια α -D-γλυκόζης).

Κύριος ρόλος του **γλυκογόνου** στους ζωικούς οργανισμούς είναι η χρησιμοποίησή του ως προσωρινής αποθήκης α -D-γλυκόζης, η οποία και είναι διαθέσιμη για την περίπτωση που ο οργανισμός θα χρειαστεί ενέργεια.

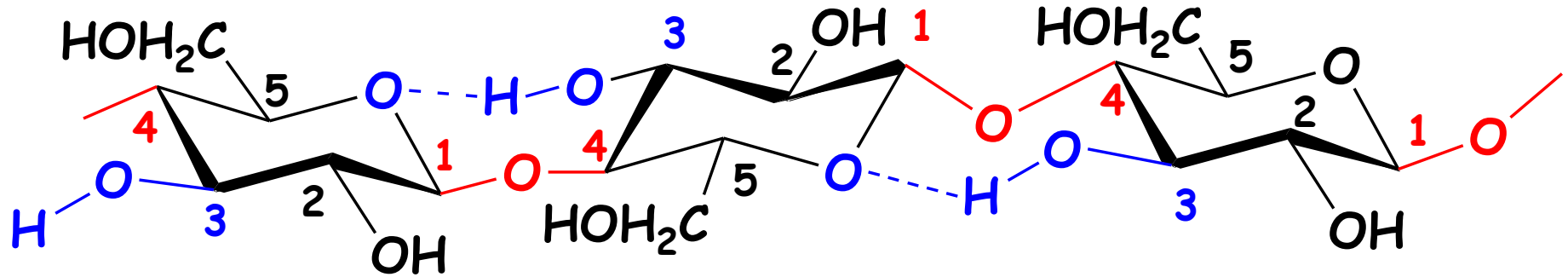
Η **κυτταρίνη** είναι ένας γραμμικός ομοπολυσακχαρίτης που αποτελεί το κυριότερο δομικό συστατικό των φυτών. Αποτελείται από χιλιάδες μόρια του ίδιου μονοσακχαρίτη (β -D-γλυκόζη) που είναι συνδεδεμένα γραμμικά μέσω **$\beta(1,4)$ -γλυκοζιτικών δεσμών**.



Οι γλυκοζιτικοί δεσμοί των πολυσακχαριτών υδρολύονται με τη δράση των αντίστοιχων ενζύμων (γλυκοζιδάσες), παρέχοντας την πολύτιμη D-γλυκόζη στους οργανισμούς.

Είναι όμως χαρακτηριστικό ότι -σε αντίθεση με τα υπόλοιπα ζώα- ο ανθρώπινος οργανισμός περιέχει μόνο **α -γλυκοζιδάση**, με αποτέλεσμα να είναι σε θέση να διασπά (πέπτει) μόνο το άμυλο και το γλυκογόνο. Αντίθετα τα ζώα περιέχουν και **β -γλυκοζιδάση**, με αποτέλεσμα να μπορούν να πέπτουν και την κυτταρίνη.

Μια ακόμα ουσιαστική διαφορά μεταξύ αμύλου και κυτταρίνης έγκειται στο γεγονός ότι οι **$\beta(1,4)$ -γλυκοζιτικοί δεσμοί** της κυτταρίνης έχουν τη δυνατότητα σχηματισμού **ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου**.

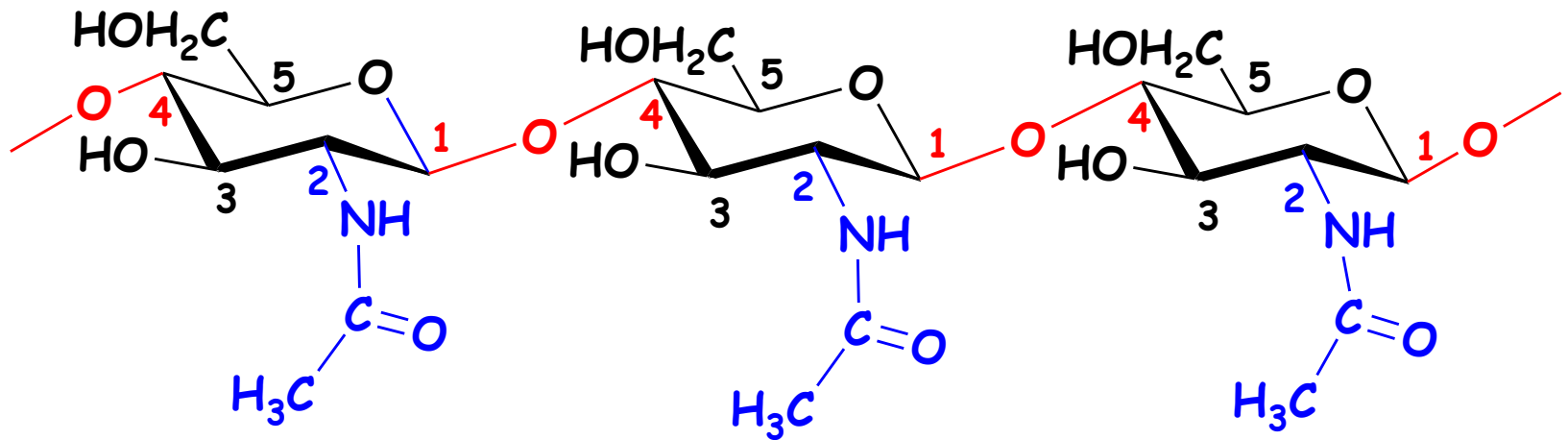


Ενδομοριακοί δεσμοί Η της κυτταρίνης

Αντίθετα στο άμυλο η διάταξη των **$\alpha(1,4)$ -γλυκοζιτικών δεσμών** δεν παρέχει τέτοια δυνατότητα, με αποτέλεσμα στο μόριο αυτό να σχηματίζονται πολλοί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των υδροξυλομάδων και του ύδατος.

Έτσι, το άμυλο –σε αντίθεση με την κυτταρίνη- είναι υδατοδιαλυτό.

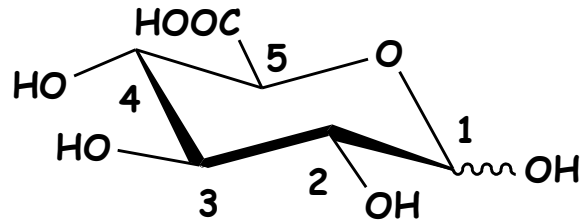
Η **χυτίνη** είναι ένας ακόμα γραμμικός ομοπολυσακχαρίτης που συναντάται συχνά και αποτελεί το δομικό συστατικών των οστρακοειδών και το εξωτερικό περίβλημα των εντόμων. Από δομική άποψη, το μόριο έχει μεγάλη ομοιότητα με την κυτταρίνη με τη διαφορά ότι συνίσταται από τον μονοσακχαρίτη β -D-γλυκοζαμίνη (β -D-γλυκόζη στην οποία το υδροξύλιο του **C-2** έχει αντικατασταθεί με την **N-ακετυλαμινο ομάδα**).



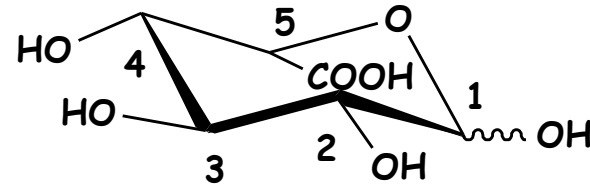
Ετεροπολυσακχαρίτες

- ⇒ Ως **ετεροπολυσακχαρίτες** ορίζονται οι πολυσακχαρίτες των οποίων το μόριο αποτελείται από τουλάχιστον δυο διαφορετικών ειδών μονοσακχαρίτες.
- ⇒ Η σημαντικότερη ίσως κατηγορία ετεροπολυσακχαριτών με ιδιαίτερο βιολογικό ρόλο είναι οι **γλυκοζαμινογλυκάνες**, οι οποίες είναι μόρια που απαρτίζονται από επαναλαμβανόμενες (μια ή περισσότερες) μονάδες δισακχαριτών.
- ⇒ Ο τύπος μιας **γλυκοζαμινογλυκάνης** καθορίζεται από τις αντίστοιχες δομές των δισακχαριτών, οι οποίοι αποτελούν το δομικό της λίθο.

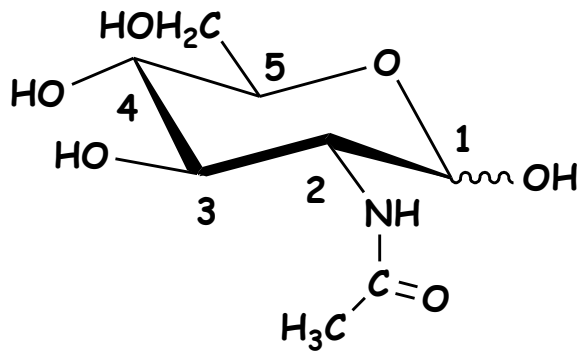
Οι δομές των μονοσακχαριτών που συνδυαζόμενοι παρέχουν τους δισακχαρίτες που αποτελούν τους δομικούς λίθους των **γλυκοζαμινογλυκανών** παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα:



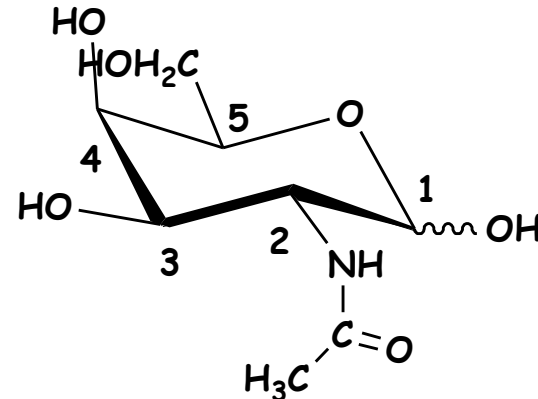
D-γλυκουρονικό οξύ



L-ιδουρονικό οξύ



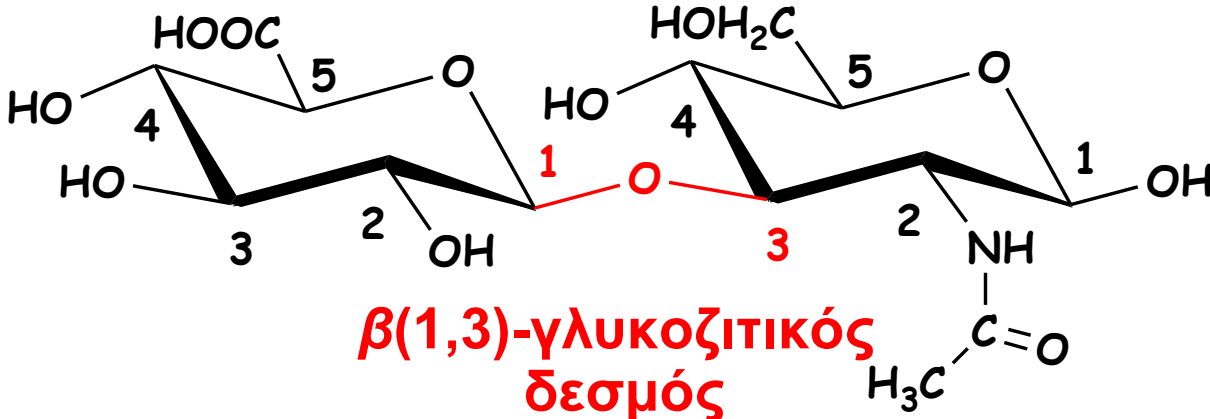
N-ακετυλο-D-γλυκοζαμίνη



N-ακετυλο-D-γαλακτοζαμίνη

Μια από τις χαρακτηριστικότερες γλυκοζαμινογλυκάνες είναι το **υαλουρονικό οξύ**.

Η δομή της δισακχαριτικής μονάδας του μορίου αυτού παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα:

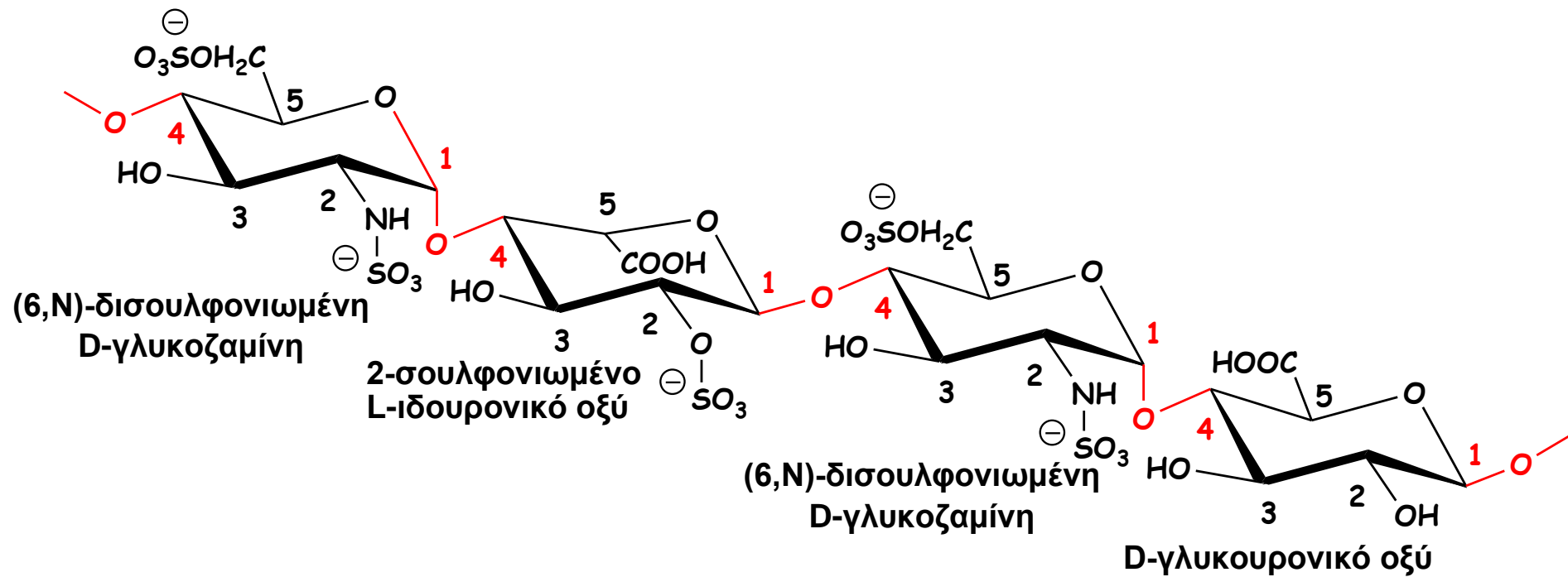


D-γλυκουρονικό οξύ N-ακετυλο-D-γλυκοζαμίνη

Το **υαλουρονικό οξύ** βρίσκεται στον εξωκυττάριο χώρο πολλών ζωικών ιστών, ενώ αποτελεί αναπόσπαστο συστατικό των αρθρώσεων. Το μόριο αυτό, σε συνδυασμό με άλλα μεγαλομόρια, συντηρεί την ικανότητα λίπανσης και διατήρησης ύδατος στους ιστούς.

Η **ηπαρίνη** είναι ένας ακόμα πολυσακχαρίτης με σημαντικό βιολογικό ρόλο, αφού έχει σημαντικές αντιπηκτικές ιδιότητες (χρησιμοποιείται ως φάρμακο). Το μόριο αυτό εντοπίζεται στα κύτταρα των τοιχωμάτων των αρτηριών και έχει σημαντικότερο ρόλο στην δημιουργία ή όχι αθηρωματικής πλάκας.

Από δομική άποψη η **ηπαρίνη** -όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα- αποτελείται από επαναλαμβανόμενες μονάδες τριών μονοσακχαριτών:



Ένα ακόμα μόριο του τύπου αυτού -που όμως διαθέτει μικρότερη αντιπηκτική δράση- είναι η **θειϊκή ηπαράνη** η οποία διαφέρει της ηπαράνης καθώς περιέχει μικρότερο ποσοστό L-ιδουρονικού οξέος και N-σουλφονιωμένης-D-γλυκοζαμίνης.

Άλλοι πολυσακχαρίτες που απαντώνται σε βιολογικά συστήματα είναι η **θειϊκή χονδροϊτίνη** και η **θειϊκή δερματάνη**, των οποίων τα δομικά χαρακτηριστικά παρουσιάζονται στις σελίδες 64 & 65 του διδακτικού σας βιβλίου.

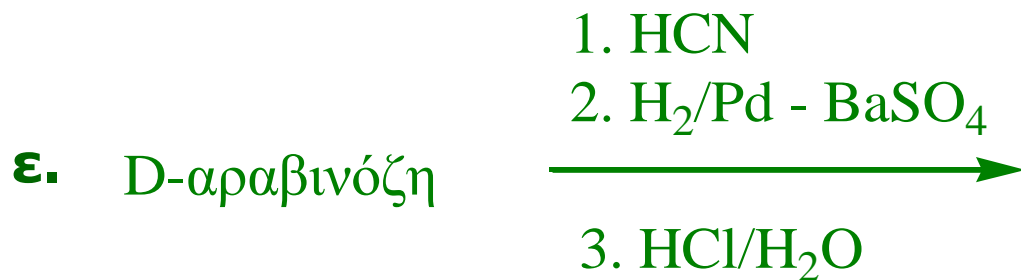
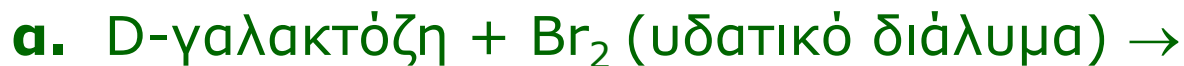
ΥΠΟΔΕΙΓΜΑΤΙΚΗ ΕΠΙΛΥΣΗ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

**ΜΟΝΟΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ -
ΣΥΝΘΕΤΟΙ ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ
ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΑ**

Άσκηση 1-1

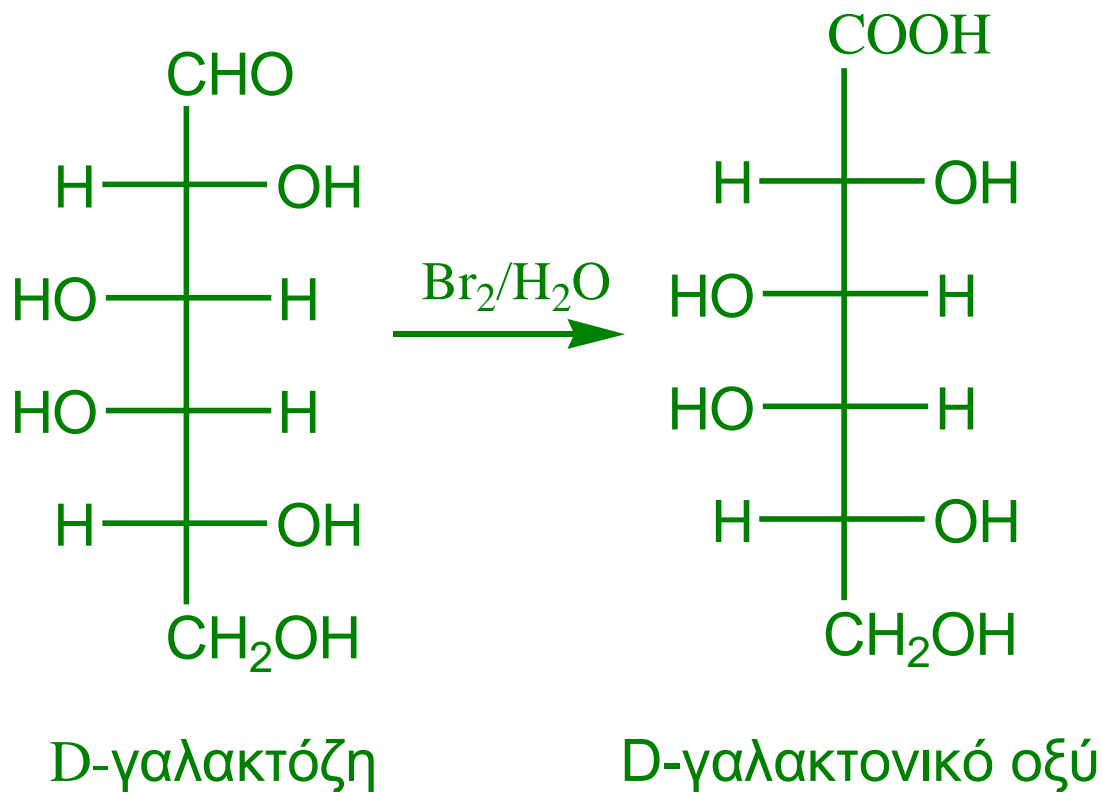
Συμπληρώσετε τις παρακάτω αντιδράσεις δίνοντας τις δομές και τα ονόματα των προϊόντων.

Για τα προϊόντα των αντιδράσεων **α**, **β**, **γ** και **ε** να δώσετε τις προβολές κατά Fischer και για τα προϊόντα της **δ** τη διαμόρφωση ανακλίντρου. Σχεδιάστε απαραίτητα και τις αντίστοιχες δομές των αρχικών ενώσεων (σακχάρων).



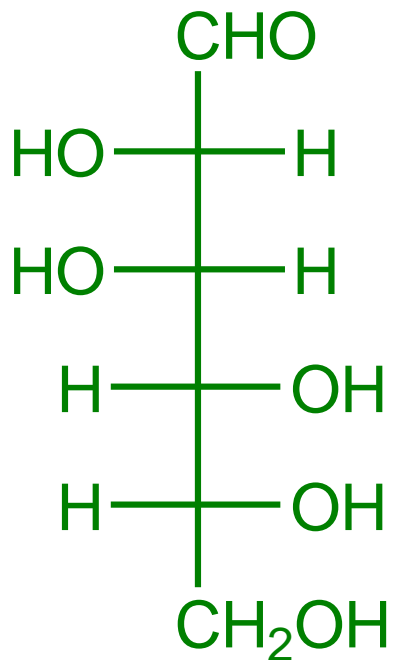
Απάντηση 1-1 α

α. D-γαλακτόζη + Br₂ (υδατικό διάλυμα) →

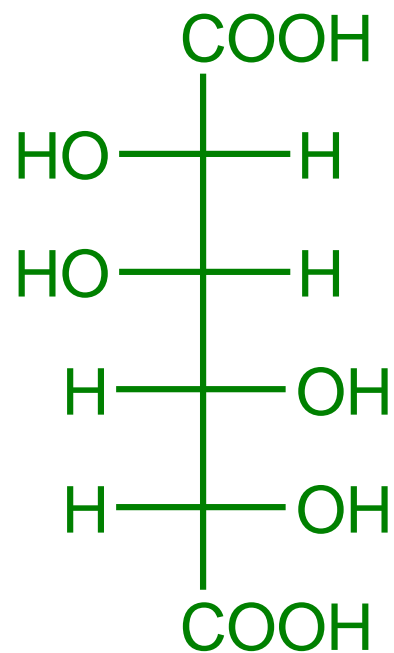


Απάντηση 1-1 γ

γ. D-μανόζη + $\text{HNO}_3 \rightarrow$

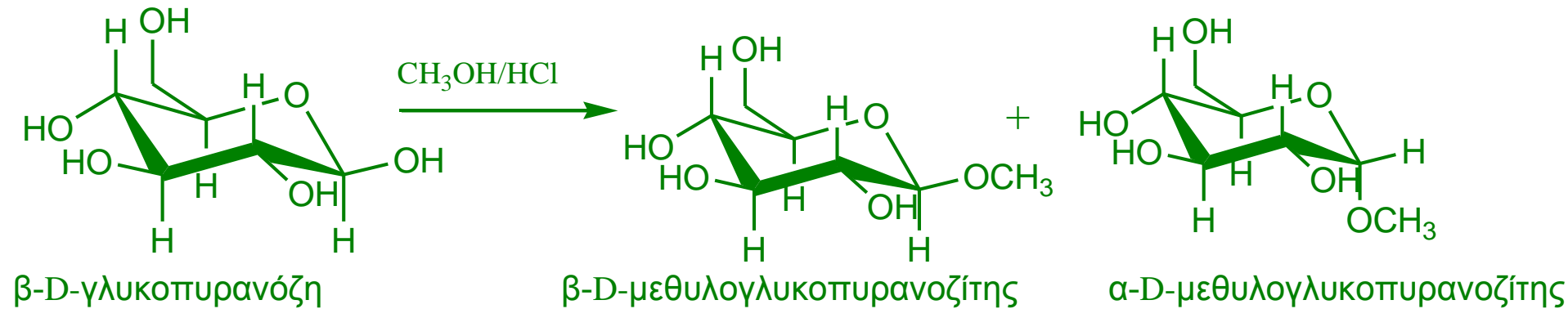


D-μανόζη



D-μαναρικό οξύ

Απάντηση 1-1 δ



Απάντηση 1-1 ε

ε.

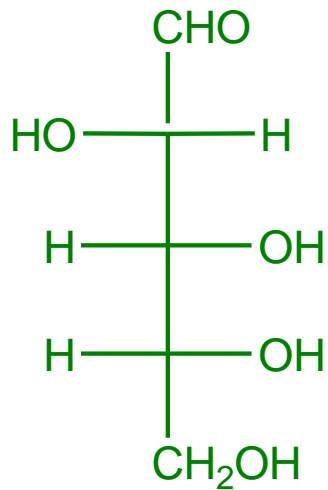
D-αραβινόζη



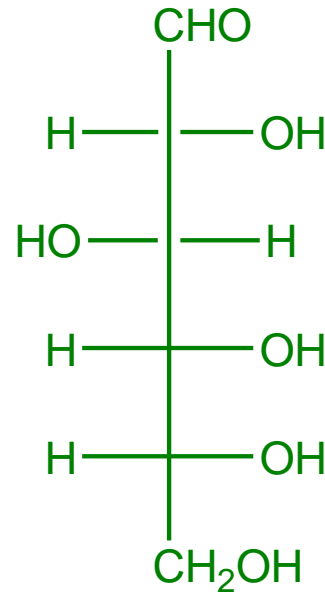
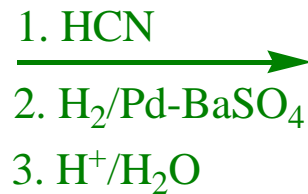
1. HCN

2. H₂/Pd - BaSO₄

3. HCl/H₂O

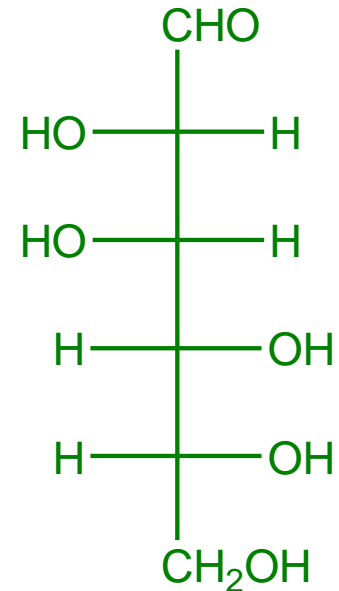


D-αραβινόζη



D-γλυκόζη

+



D-μανόζη

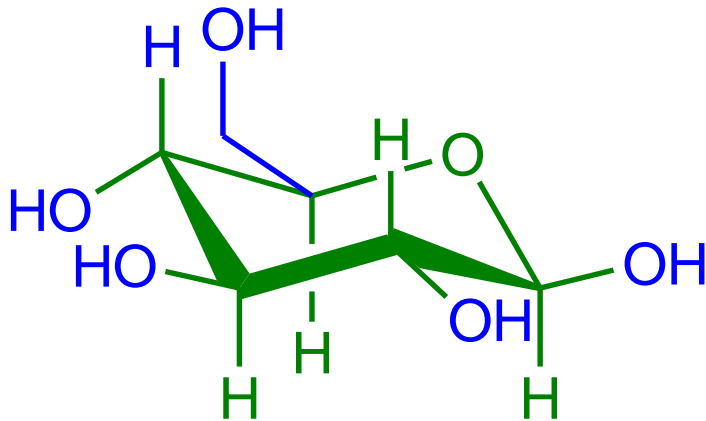
Άσκηση 1-2

Εξηγείστε για ποιο λόγο ένα υδατικό διάλυμα D-γλυκόζης περιέχει περισσότερη β-D-γλυκοπυρανόζη από την α-D-γλυκοπυρανόζη (σχεδιάστε απαραίτητως τις κατάλληλες δομές).

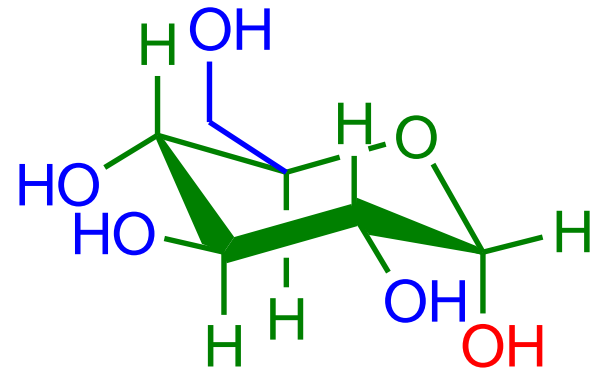
Απάντηση 1-2

Η σταθερότητα της διαμόρφωσης του κάθε ανωμερούς καθορίζει και το ποσοστό του στην ισορροπία. Η β -D-γλυκοπυρανόζη φέρει όλες τις ομάδες (-OH και -CH₂OH) σε **ισημερινή** θέση, ενώ η α -D-γλυκοπυρανόζη φέρει μόνο τέσσερις ομάδες (τρεις -OH και μια -CH₂OH) σε **ισημερινή** θέση, ενώ η -OH του **C-1** κατέχει **αξονική** θέση.

Συνεπώς, η β -D-γλυκοπυρανόζη είναι περισσότερο σταθερή από την α -D-γλυκοπυρανόζη και το επικρατέστερο ανωμερές σε υδατικό διάλυμα D-γλυκόζης.



β -D-γλυκοπυρανόζη



α -D-γλυκοπυρανόζη

Άσκηση 1-4

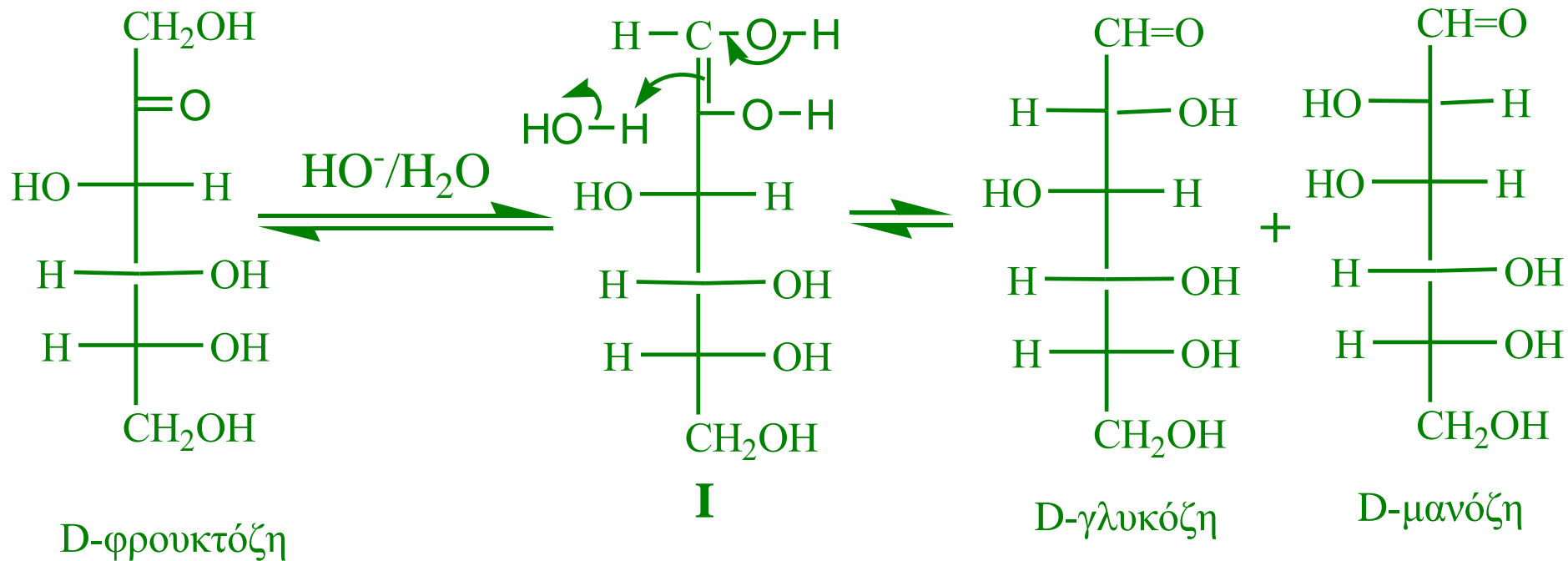
Ανάλυση αλκαλικού διαλύματος D-φρουκτόζης έδειξε την παρουσία τριών μονοσακχαριτών. Δώστε τα ονόματα και τις προβολές κατά Fischer των εν λόγω μονοσακχαριτών.

Είναι δυνατόν υπό αλκαλικές συνθήκες να οξειδωθεί η D-φρουκτόζη;

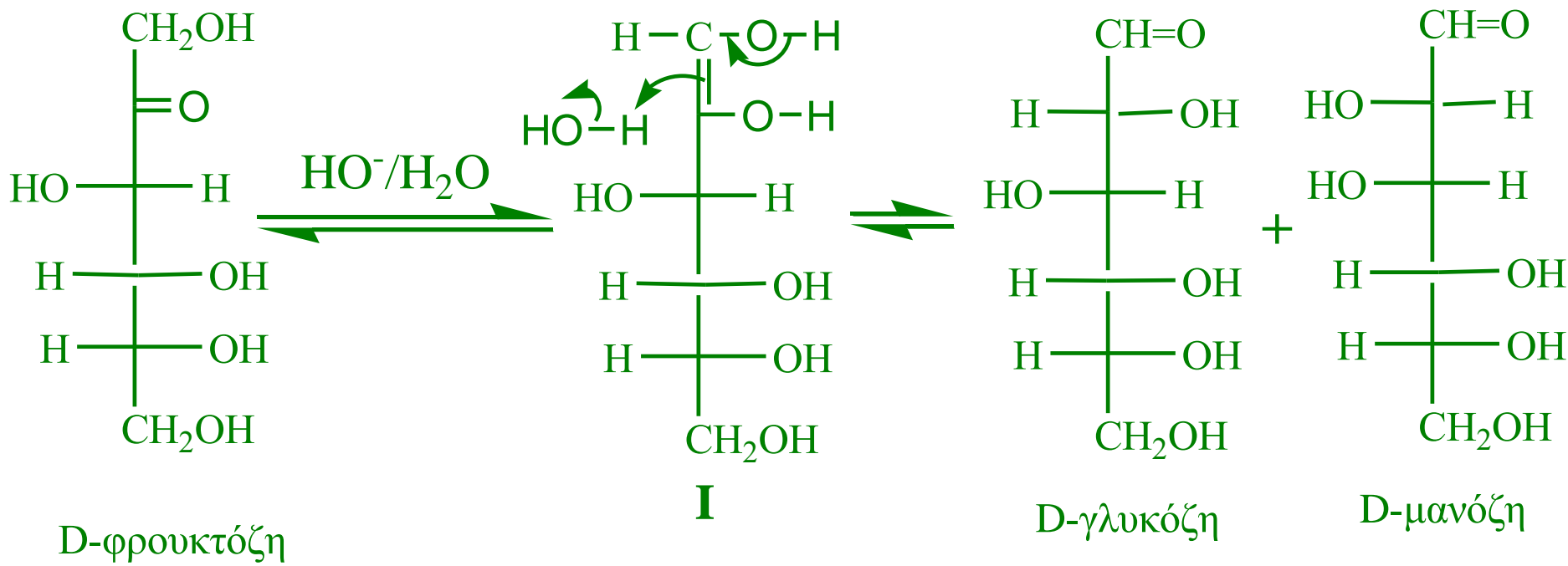
Απάντηση 1-4

Η D-φρουκτόζη είναι μια κετοεξόζη, η οποία σε αλκαλικό περιβάλλον ευρίσκεται σε ισορροπία με την αντίστοιχη ενολική της μορφή **I**.

Μέσω της μορφής αυτής μπορούν εύκολα να προκύψουν οι δύο ισομερείς προς την D-φρουκτόζη αλδοεξόζες, η D-γλυκόζη και η D-μανόζη.



Παρά το γεγονός ότι η D-φρουκτόζη ως κετόζη δεν είναι δυνατόν να οξειδωθεί από ήπια οξειδωτικά μέσα, εντούτοις σε αλκαλικές συνθήκες είδαμε ότι είναι δυνατό να μετατραπεί στις αντίστοιχες επιμερείς αλδόζες (D-γλυκόζη και D-μανόζη). Οι τελευταίες είναι αλδοεξόζες, άρα φέρουν μια αλδεϋδομάδα και είναι πλέον ικανές να υποστούν οξείδωση υπό την επίδραση ενός ήπιου οξειδωτικού.



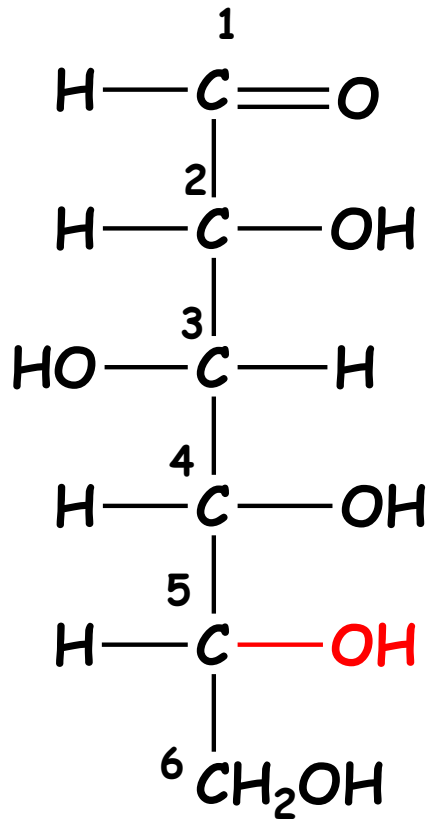
Άσκηση 1-5

α. Δώστε τον τύπο της D-γλυκόζης με προβολική γραφή κατά Fischer. Στη συνέχεια δώστε τον αντίστοιχο τύπο της D-γαλακτόζης (ισομερές σάκχαρο στον C-4), την προβολή του μορίου αυτού κατά Haworth και το τύπο του ως ανακλίντρου.

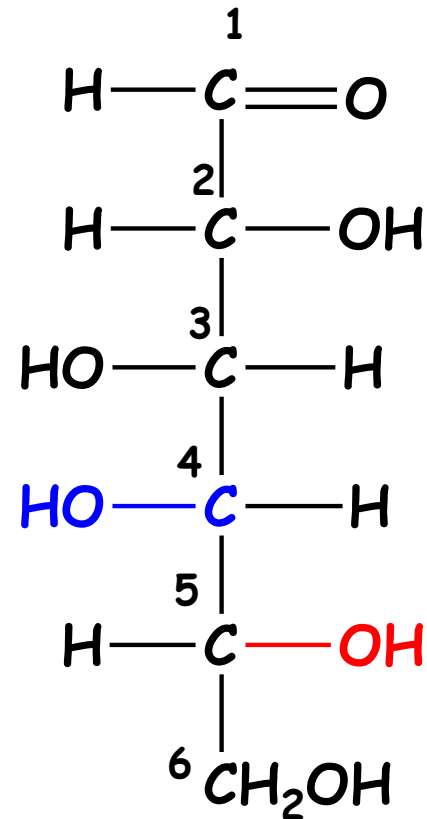
β. Δώστε τον τύπο του α -D-μεθυλογαλακτοπυρανοζίτη και διευκρινίστε εάν αυτός είναι δυνατόν να οξειδωθεί σε υδατικό διάλυμα βρομίου.

Απάντηση 1-5α

Ο τύπος της D-γλυκόζης με προβολική μορφή κατά Fischer είναι:

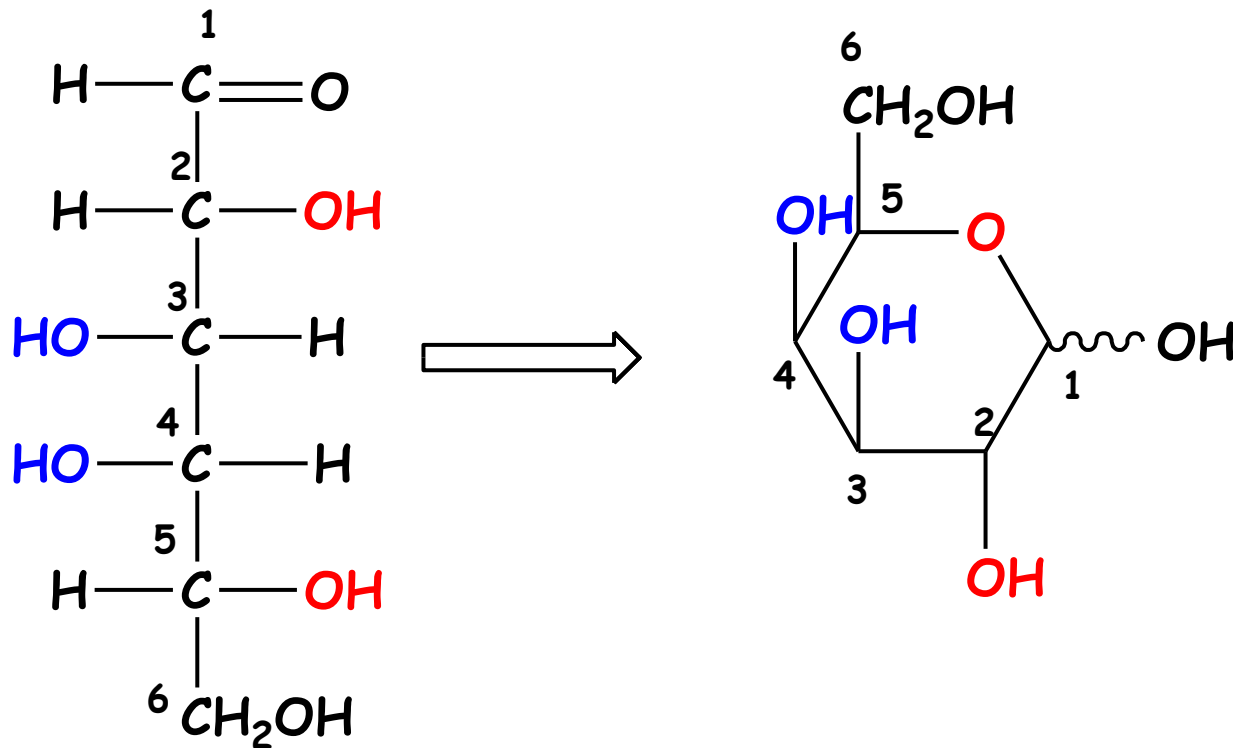


Αντίστοιχα, η D-γαλακτόζη (το C-4 επιμερές της) θα έχει τον παρακάτω τύπο:

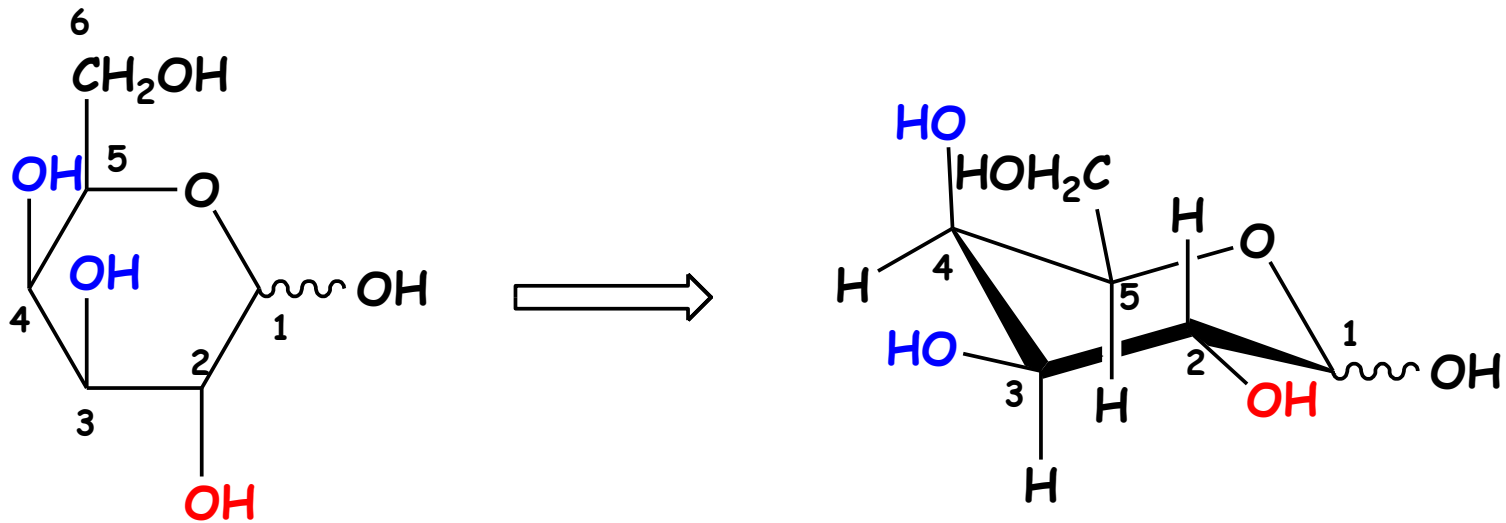


Η γραφή αυτή κατά Fischer του μορίου της **D**-γαλακτόζης μπορεί να μετατραπεί σε προβολή κατά Haworth, βάζοντας τα υδροξύλια που είναι στην **δεξιά πλευρά** του μορίου στην **κάτω πλευρά του επιπέδου** που ορίζει ο πυρανικός δακτύλιος, ενώ τα υδροξύλια που είναι στην **αριστερή πλευρά** τοποθετούνται **πάνω από το επίπεδο**.

Τέλος, στον C-1 δημιουργείται ένας νέος ασύμμετρος C του οποίου η στεreoχημεία δεν είναι καθορισμένη (είναι μίγμα δυο ανωμερών):



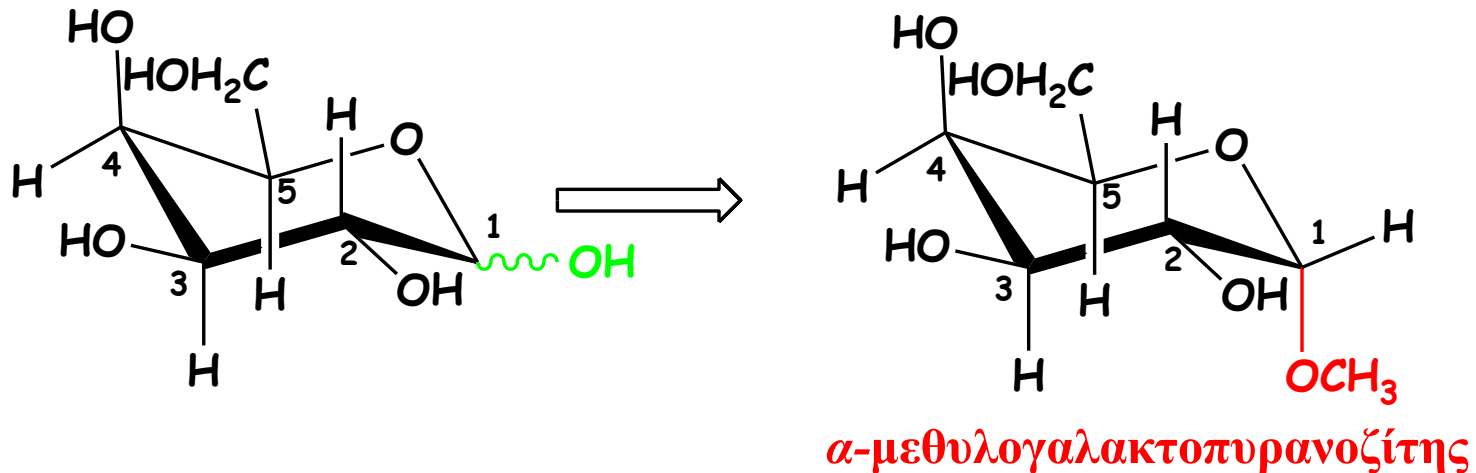
Η προβολή κατά Haworth του μορίου της D-γαλακτόζης μπορεί να μετατραπεί σε ανάκλιντρο, μετακινώντας τους άνθρακες 4 και 1 (προς τα επάνω και κάτω αντίστοιχα) για να σχηματιστεί το ανάκλιντρο και βάζοντας τα υδροξύλια που είναι στην **κάτω πλευρά του επιπέδου** που ορίζει ο πυρανικός δακτύλιος στη δομή Haworth, στους υποκαταστάτες (αξονικούς ή ισημερινούς) που είναι προς την **κάτω πλευρά** του ανακλίντρου. Αντίστοιχα, τα υδροξύλια που είναι **πάνω από το επίπεδο** στη δομή Haworth, τοποθετούνται στους υποκαταστάτες που είναι προς την **πάνω πλευρά** του ανακλίντρου:



Απάντηση 1-5β

Ο **α -μεθυλογαλακτοπυρανοζίτης** αντιστοιχεί με το μεθυλιωμένο α -ανωμερές της προβολής ανακλίντρου της D-γαλακτόζης που παρουσιάστηκε προηγουμένως.

Έτσι έχει τη μορφή που παρουσιάζεται στο επόμενο σχήμα:



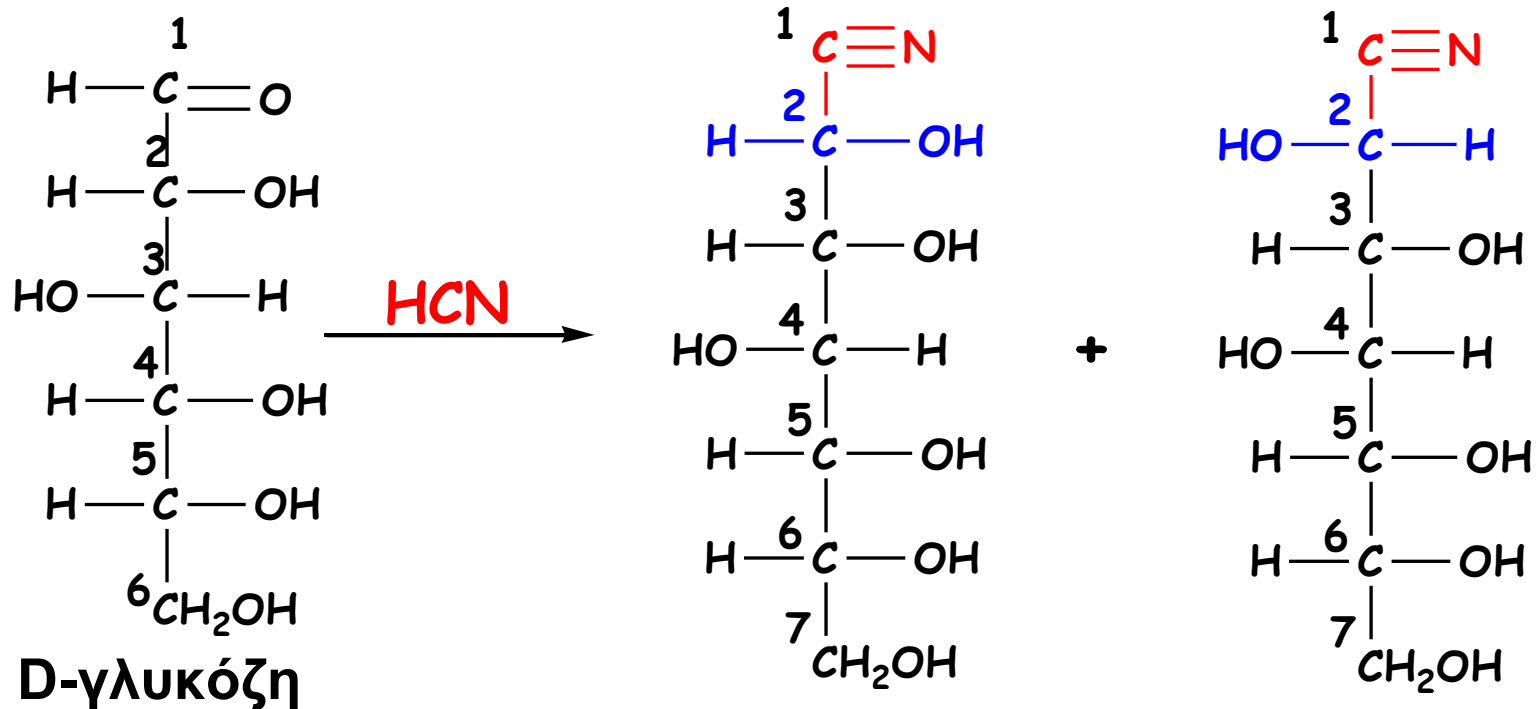
Άσκηση 1-6

Ποιο είναι το μειονέκτημα της διαδικασίας που ονομάζεται ανοικοδόμηση αλδοζών;
Εξηγείστε την απάντησή σας δίνοντας ως χαρακτηριστικό παράδειγμα τις αντιδράσεις που απαιτούνται και τα προϊόντα που παράγονται κατά την ανοικοδόμηση της D-γλυκόζης.

Απάντηση 1-6

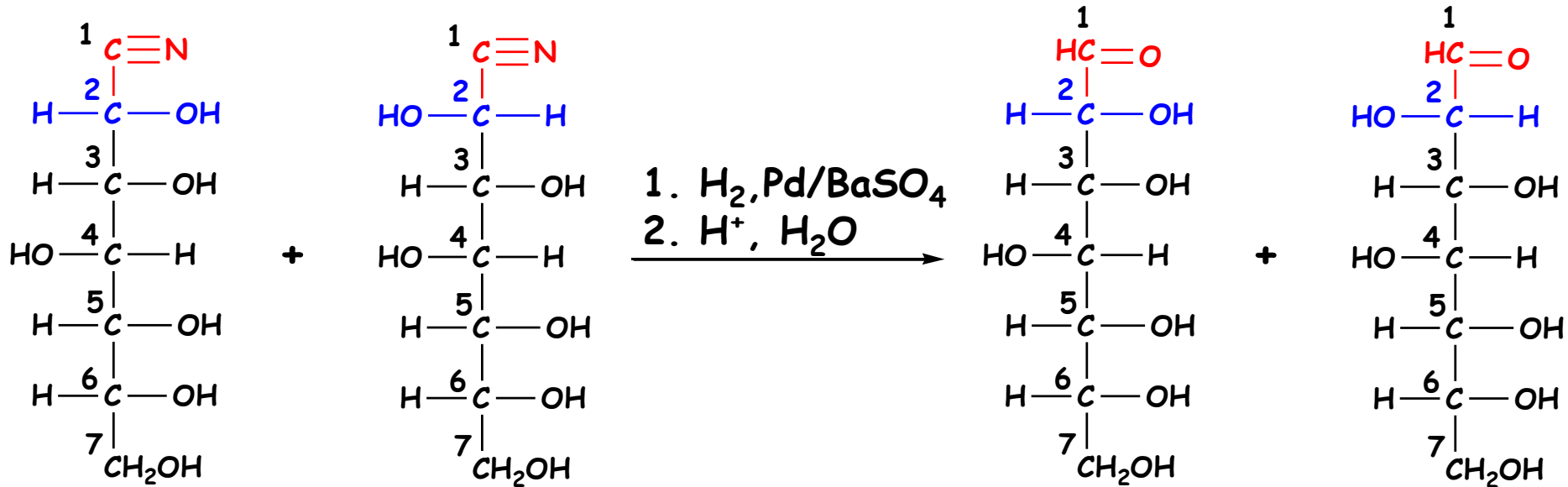
Το πρώτο βήμα της συνθετικής αλληλουχίας που ονομάζεται ανοικοδόμηση σακχάρου, αναφέρεται στην αντίδραση της αλδεϋδομάδας τους με υδροκυάνιο.

Η αντίδραση αυτή δίνει ως προϊόν την αντίστοιχη κυανυδρίνη. Με τον τρόπο όμως αυτό δημιουργείται ένας επιπλέον ασύμμετρος **C**, άρα δυο ισομερή στον **C-2** προϊόντα.



Στη συνέχεια, η ομάδα του νιτριλίου μετατρέπεται σε αλδεϋδομάδα, οδηγώντας στη σύνθεση της αντίστοιχης αλδοεπτόζης, πάντα όμως ως μίγμα δυο σακχάρων (**επιμερών στον C-2**).

Το τελευταίο αυτό γεγονός (παραλαβή του προϊόντος ανοικοδόμησης ως μίγμα δυο επιμερών) αποτελεί και το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου αυτής



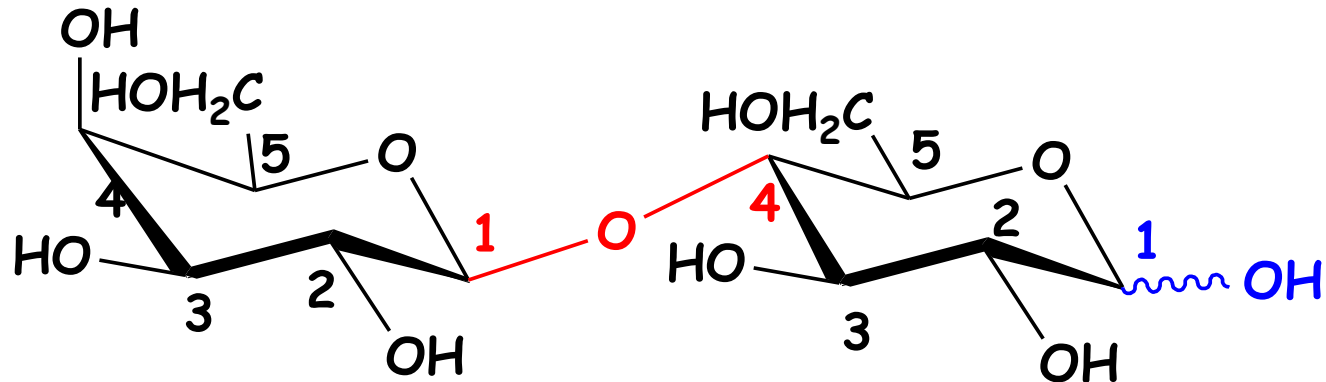
Άσκηση 2-7

Δώστε τους τύπους ενός διασκχαρίτη που έχει αναγωγικές ιδιότητες και ενός που δεν διαθέτει, εξηγώντας τους λόγους της διαφορετικής τους συμπεριφοράς.

Απάντηση 2-7

Η λακτόζη αποτελεί ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα ανάγοντα δισακχαρίτη. Το μόριό της περιέχει μια μονάδα D-γαλακτόζης και μια μονάδα D-γλυκόζης οι οποίες έχουν συνδεθεί με **ένα $\beta(1,4)$ -γλυκοζιτικό δεσμό**.

Έτσι η μονάδα της D-γλυκόζης έχει μορφή **ημιακετάλης**, δηλαδή μπορεί εύκολα να μετατραπεί στην άκυκλη μορφή, η οποία όμως διαθέτει μια αλδεΰδομάδα που μπορεί να οξειδωθεί εύκολα.



Η σακχαρόζη, ένας δισακχαρίτης που περιέχει μια μονάδα D-γλυκόζης και μια μονάδα D-φρουκτόζης οι οποίες έχουν συνδεθεί με **ένα (1 α ,2 β)-γλυκοζιτικό δεσμό**, αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα μη ανάγοντα δισακχαρίτη. Στο μόριο αυτό και οι δυο μονοσακχαρίτες έχουν το γλυκοζιτικό δεσμό στους ανωμερικούς τους άνθρακες, με αποτέλεσμα καμία από τις μονάδες που απαρτίζουν το μόριο να έχει τη μορφή της **ημιακετάλης**.

Έτσι, δεν μπορούν να μετατραπούν σε άκυκλες μορφές, η οποίες έχουν τη δυνατότητα να οξειδωθούν.

