Углеводы (сахара)

Часть 1

Мажуга Александр Георгиевич

Химический факультет МГУ

Кафедра органической химии

<u>Углеводы</u> – полигидроксикарбонильные соединения

(Хим-я Энц-я, т.5)

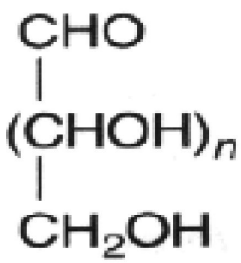
Биологические функции (примеры)

1. Компоненты питания (глюкоза)
2. Резервные полисахариды (крахмал у растений, гликоген у животных)
3. Опорные вещества (целлюлоза, хитин)
4. Компоненты различных тканей (хрящи, сухожилия, слизи, суставные жидкости)
5. Распознавание клеток (сигнальные функции, группы крови)

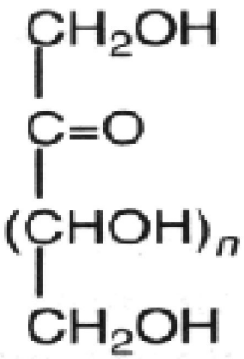
Моносахариды (монозы) – дисахариды (биозы) – … – полисахариды

Классификация

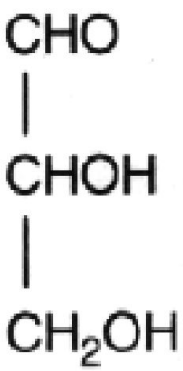
Emil Fischer (1852–1919) *was born*



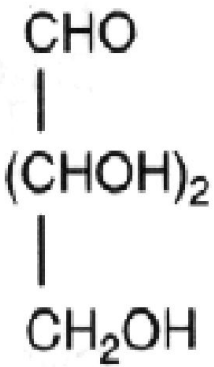
Альдоза



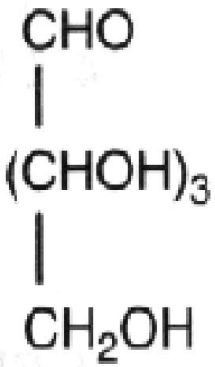
Кетоза



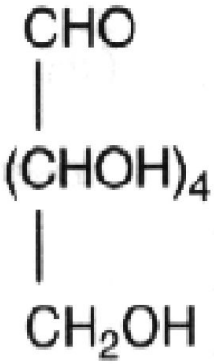
Триоза



Тетроза

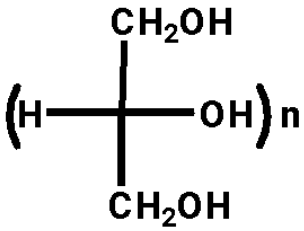


Пентоза

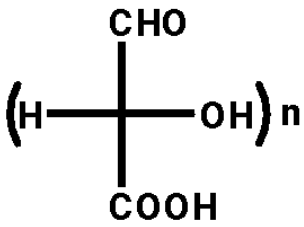


Гексоза

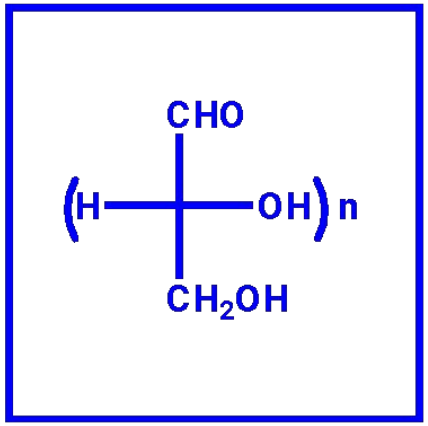
Определения и классификация



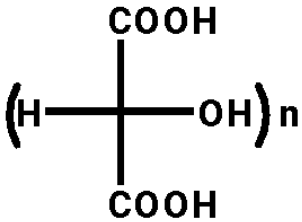
Альд**ит**



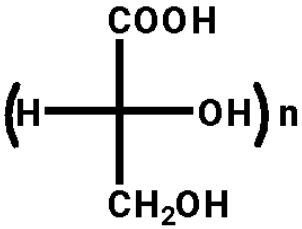
Альд**уроновая** кислота



Альд**оза**

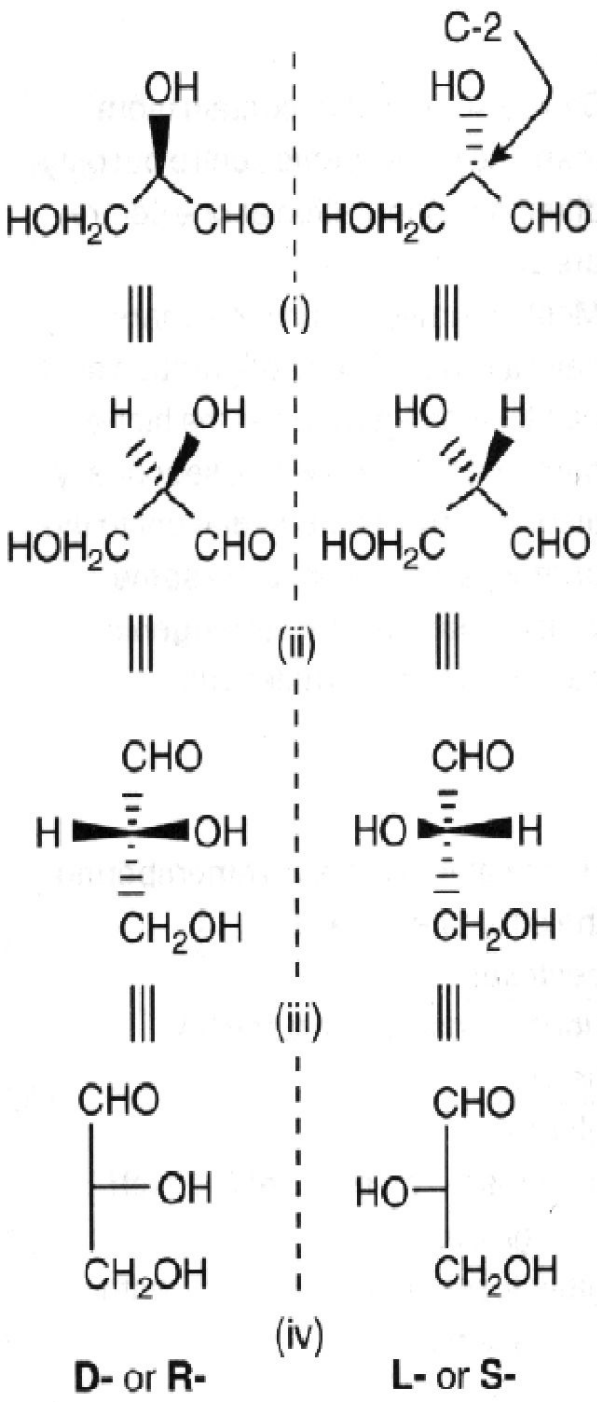


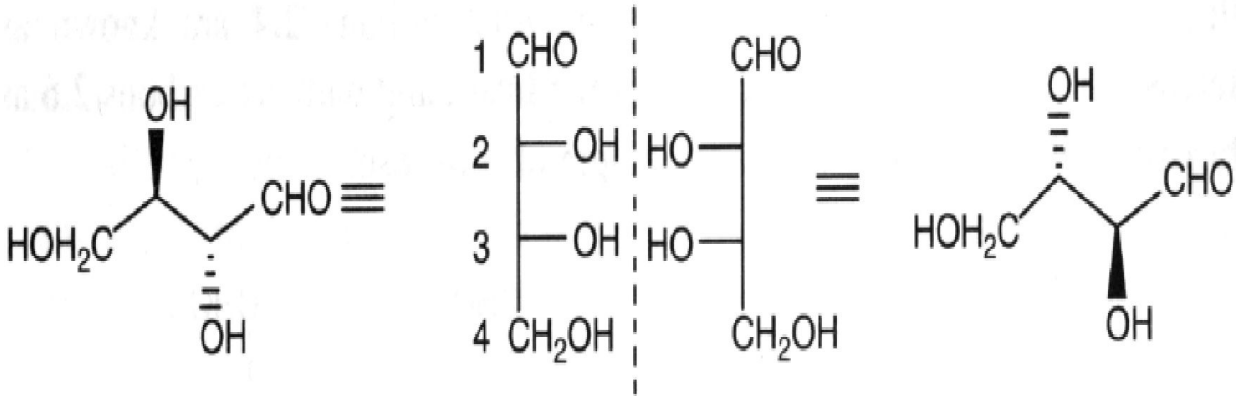
Альд**аровая** кислота



Альд**оновая** кислота

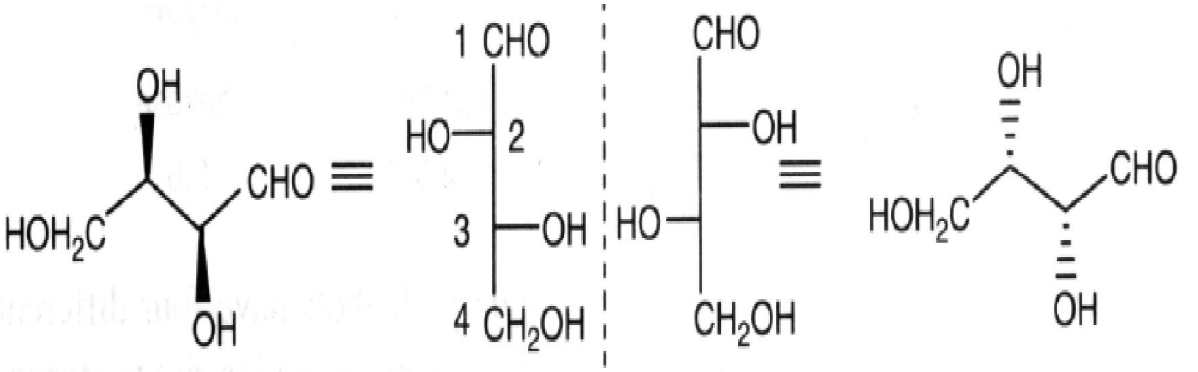
Триозы и тетрозы



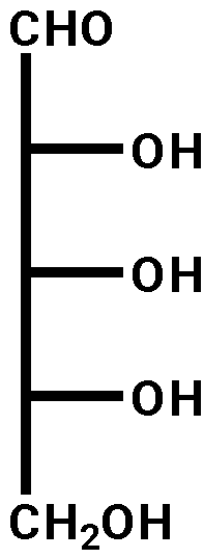


***D*-эритроза**

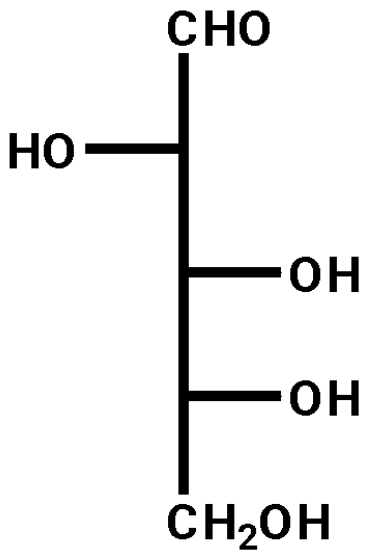
***D*-треоза**



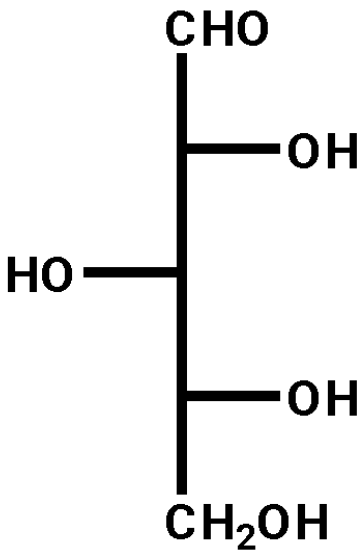
D-Альдопентозы



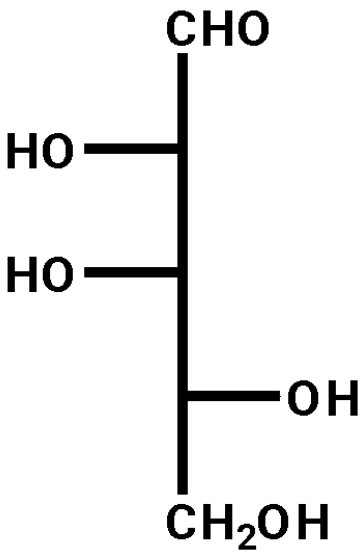
Рибоза



Арабиноза

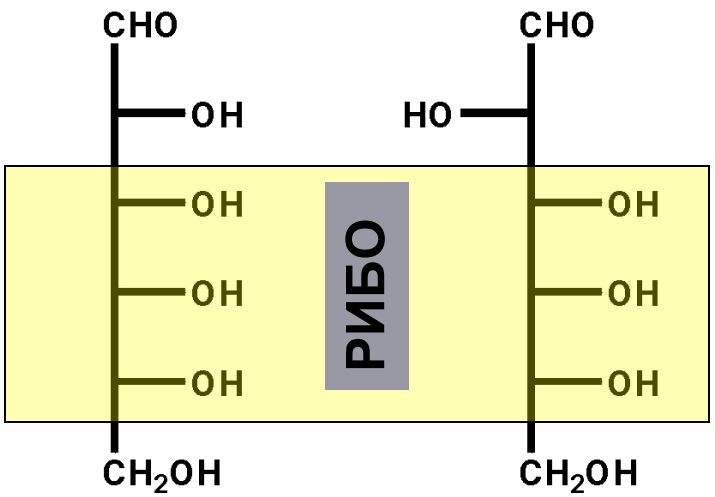


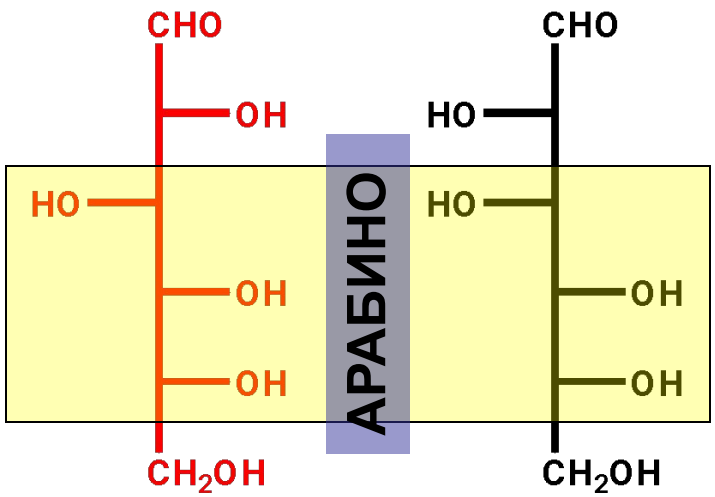
Ксилоза



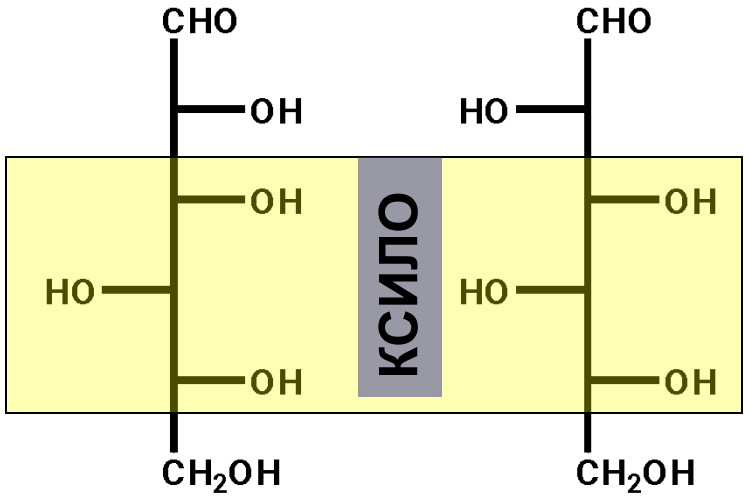
Ликсоза

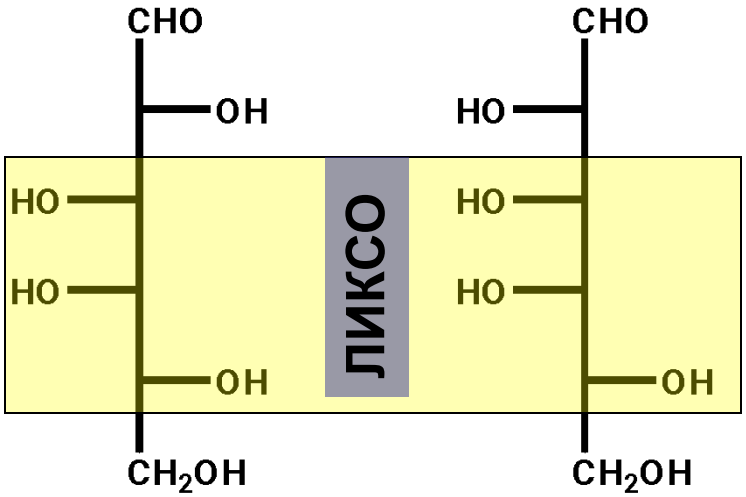
D-Альдогексозы





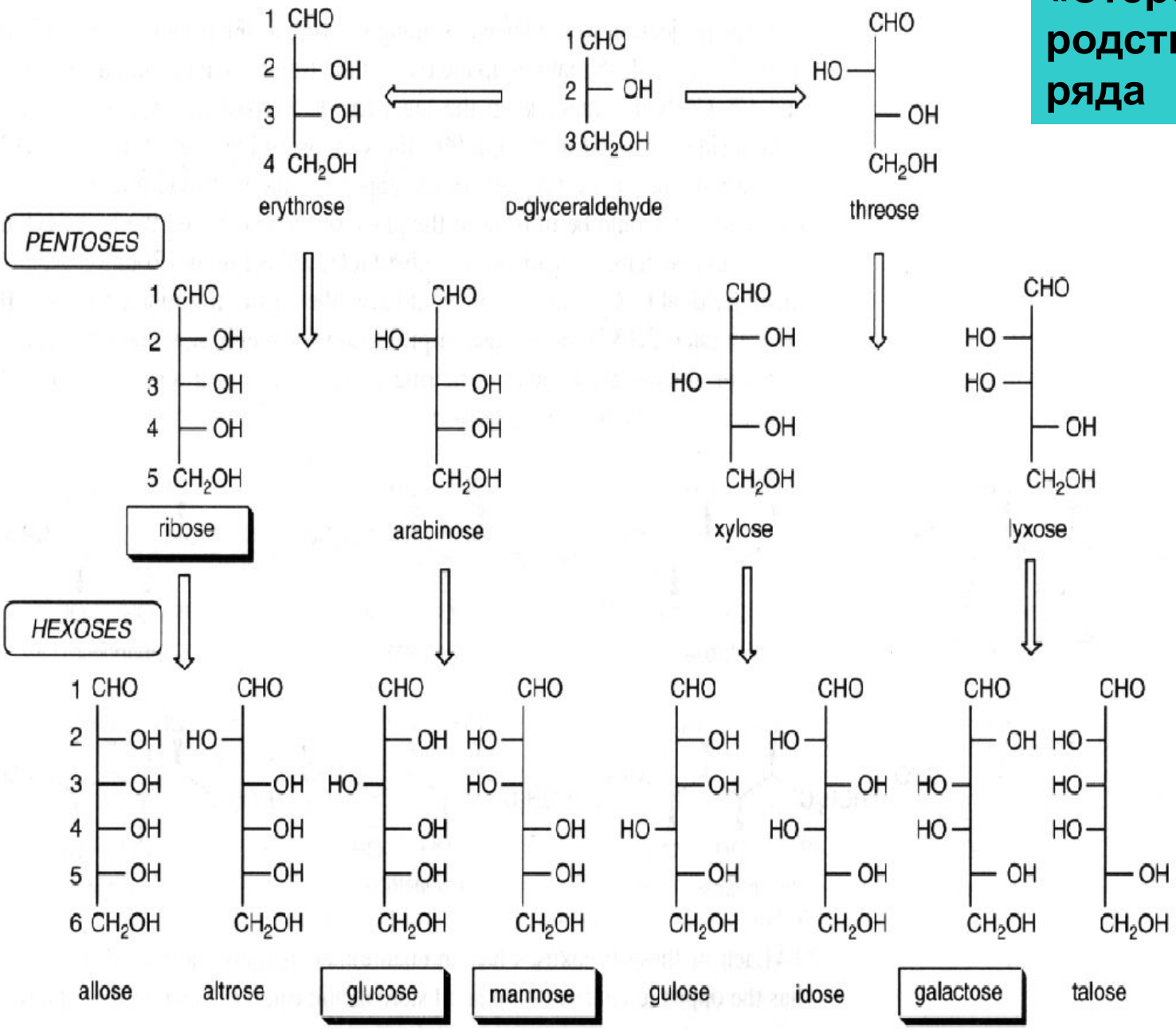
Аллоза **Альтроза** **Глюкоза** **Манноза**





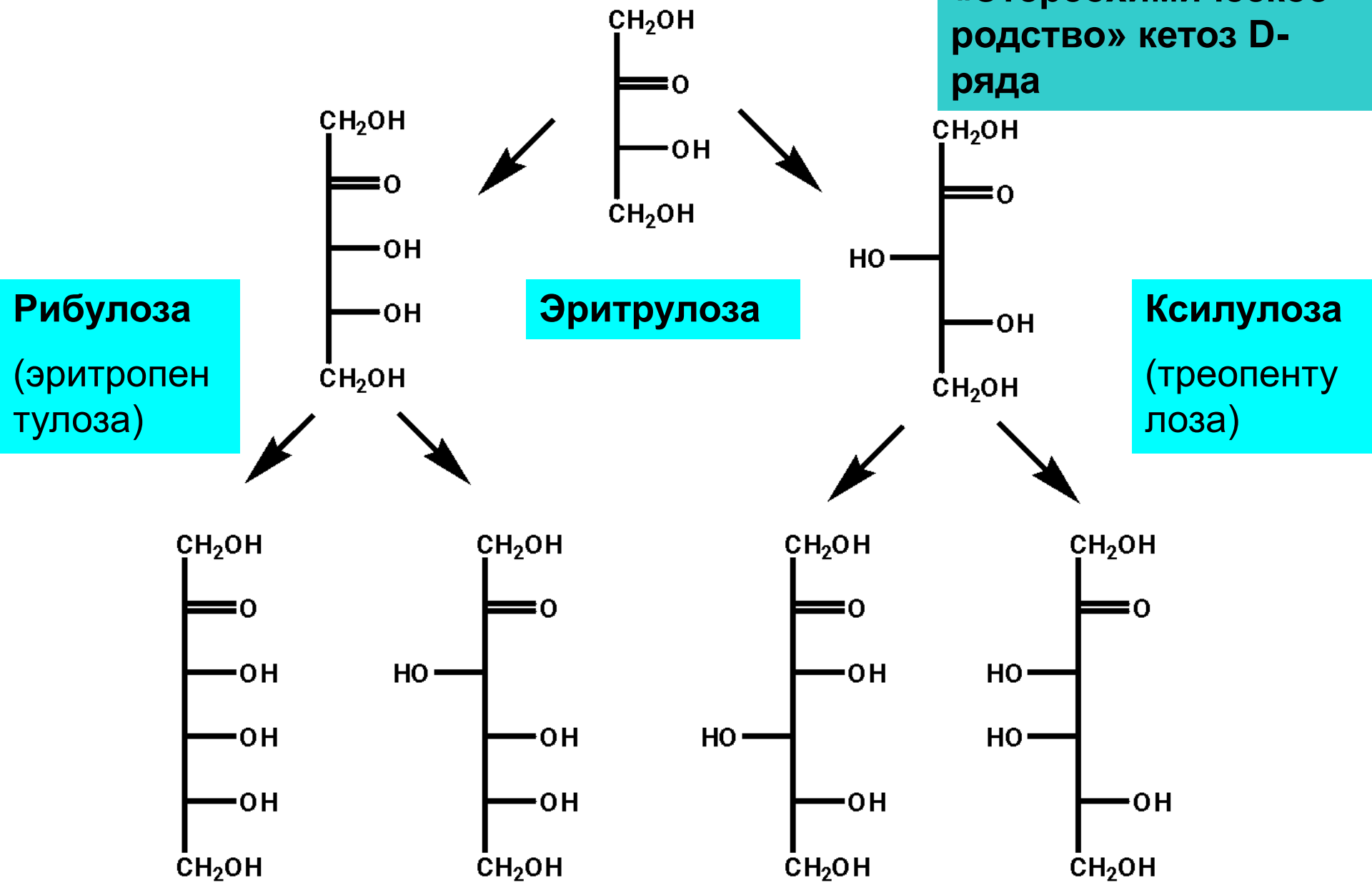
Гулоза **Идоза** **Галактоза** **Талоза**

«Стереохимическое родство» альдоз D-ряда

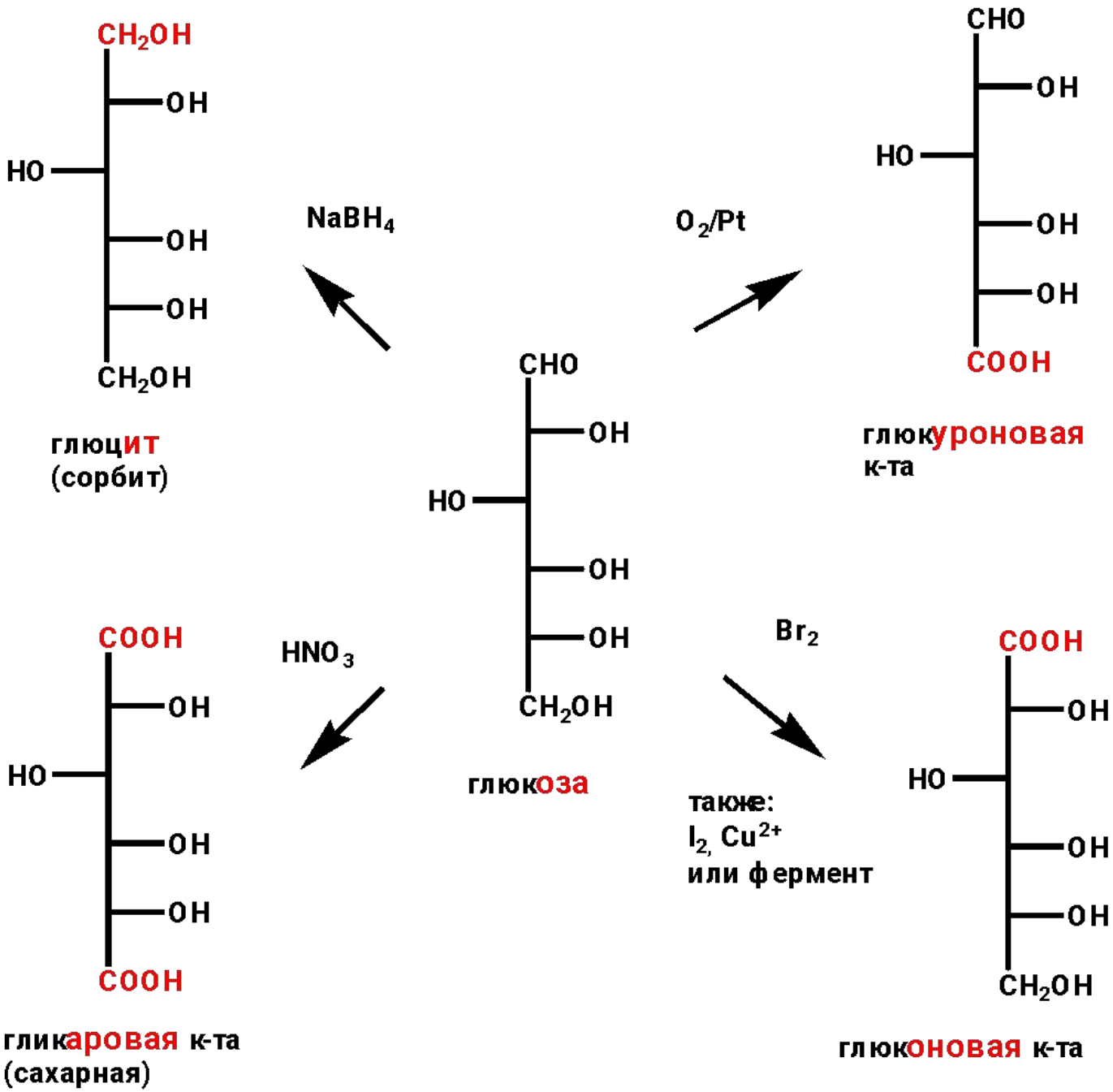


N.B. all structures are in the D-series

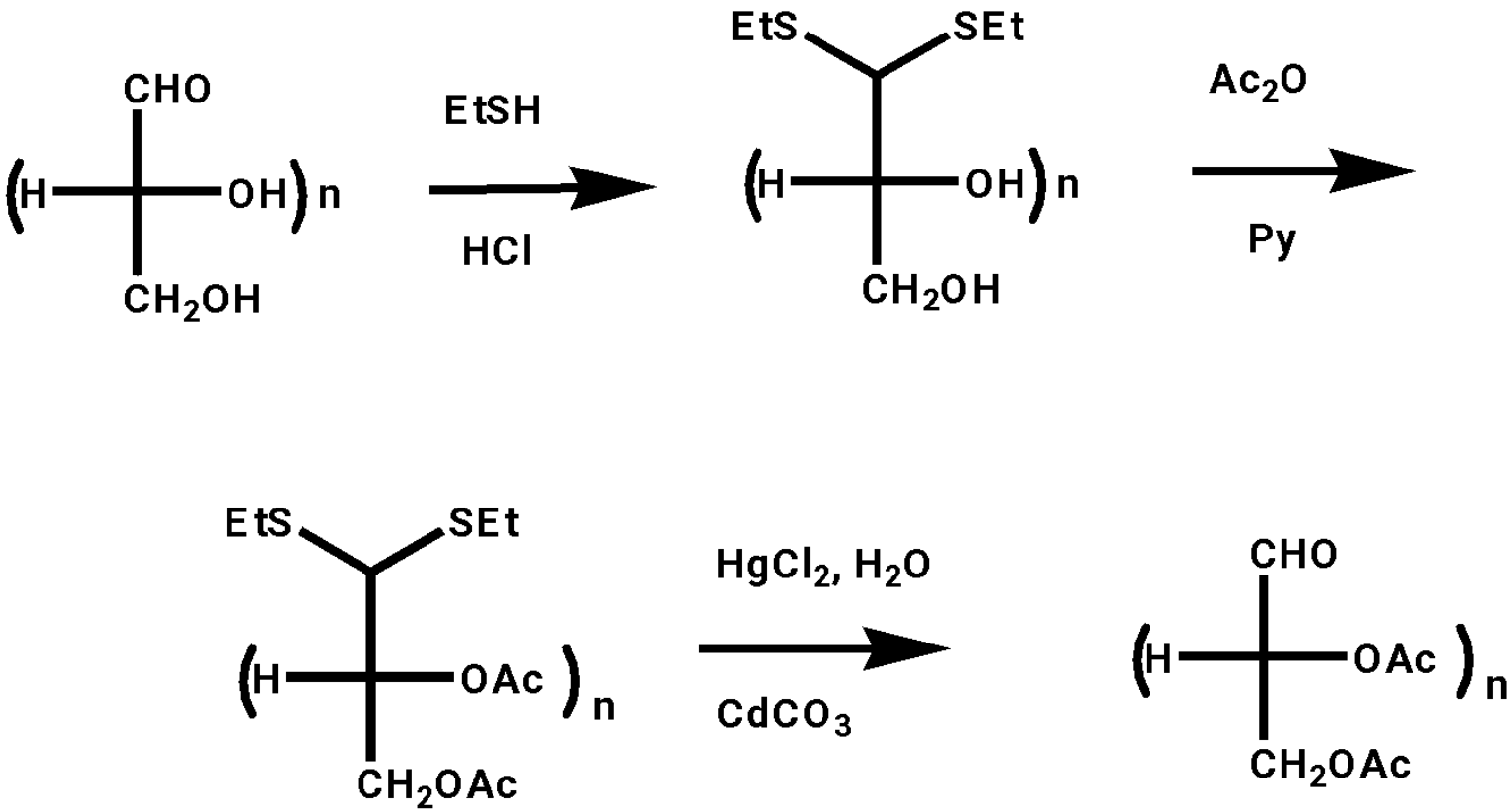
«Стереохимическое родство» кетоз D-ряда



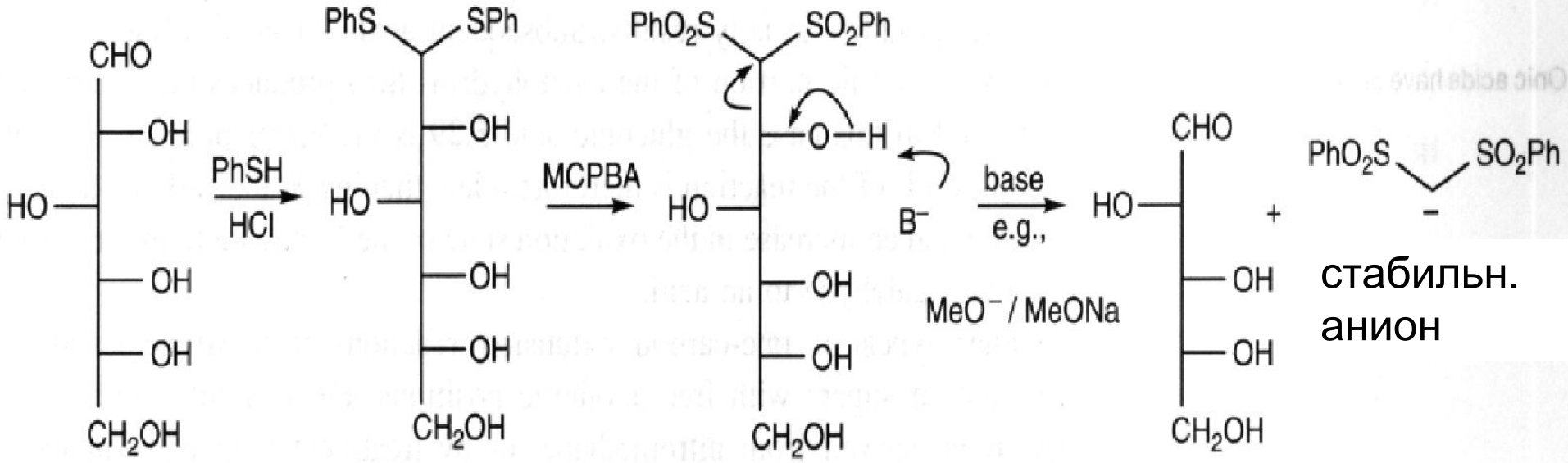
Типичные реакции ациклических форм



Типичные реакции ациклических форм



Типичные реакции ациклических форм



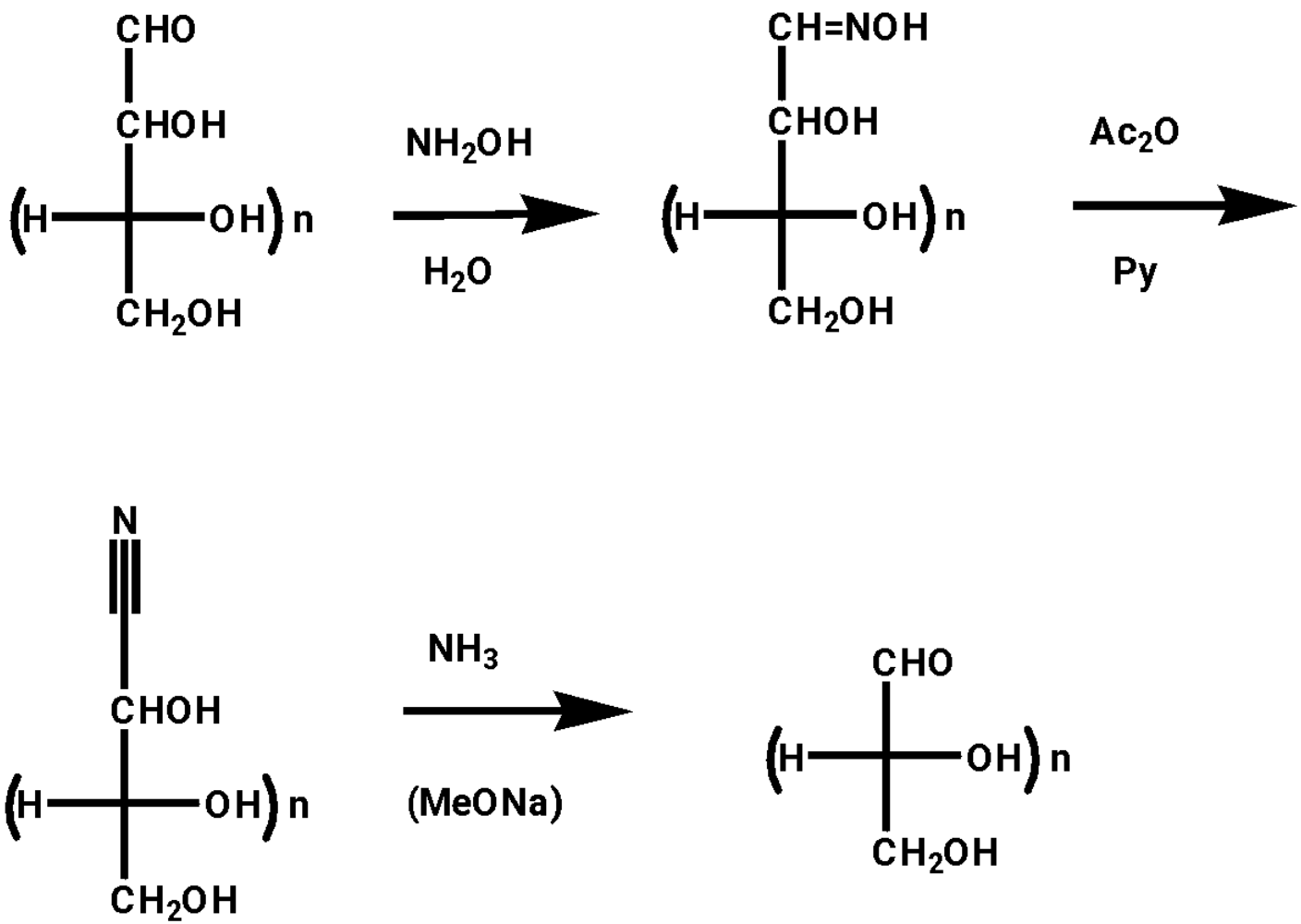
стабильн. анион

D-глюкоза

D-арабиноза

Укорачивание цепи на один С со стороны альдегида

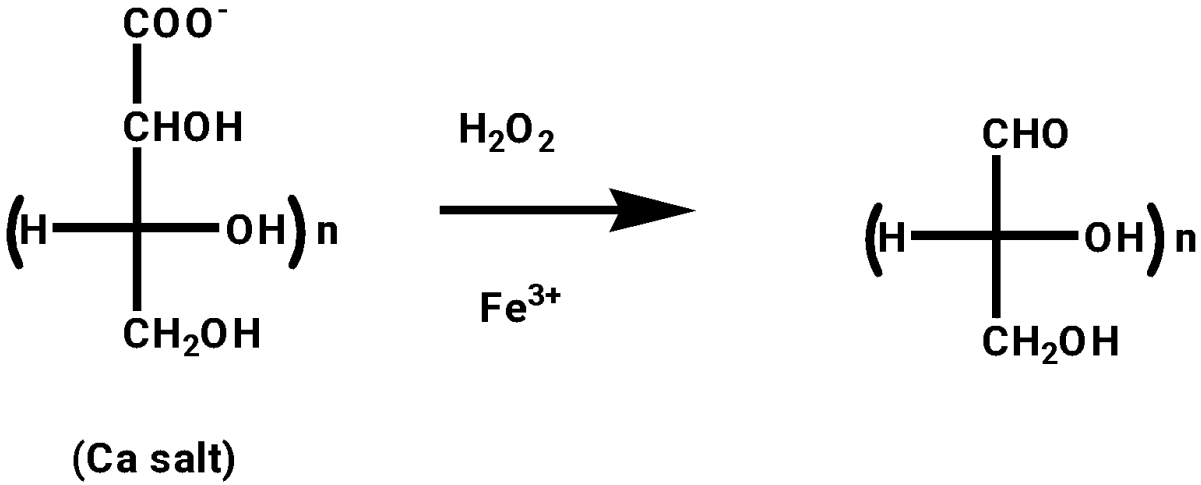
Типичные реакции ациклических форм



Деградация по **Волю**

Укорачивание цепи на один С со стороны альдегида

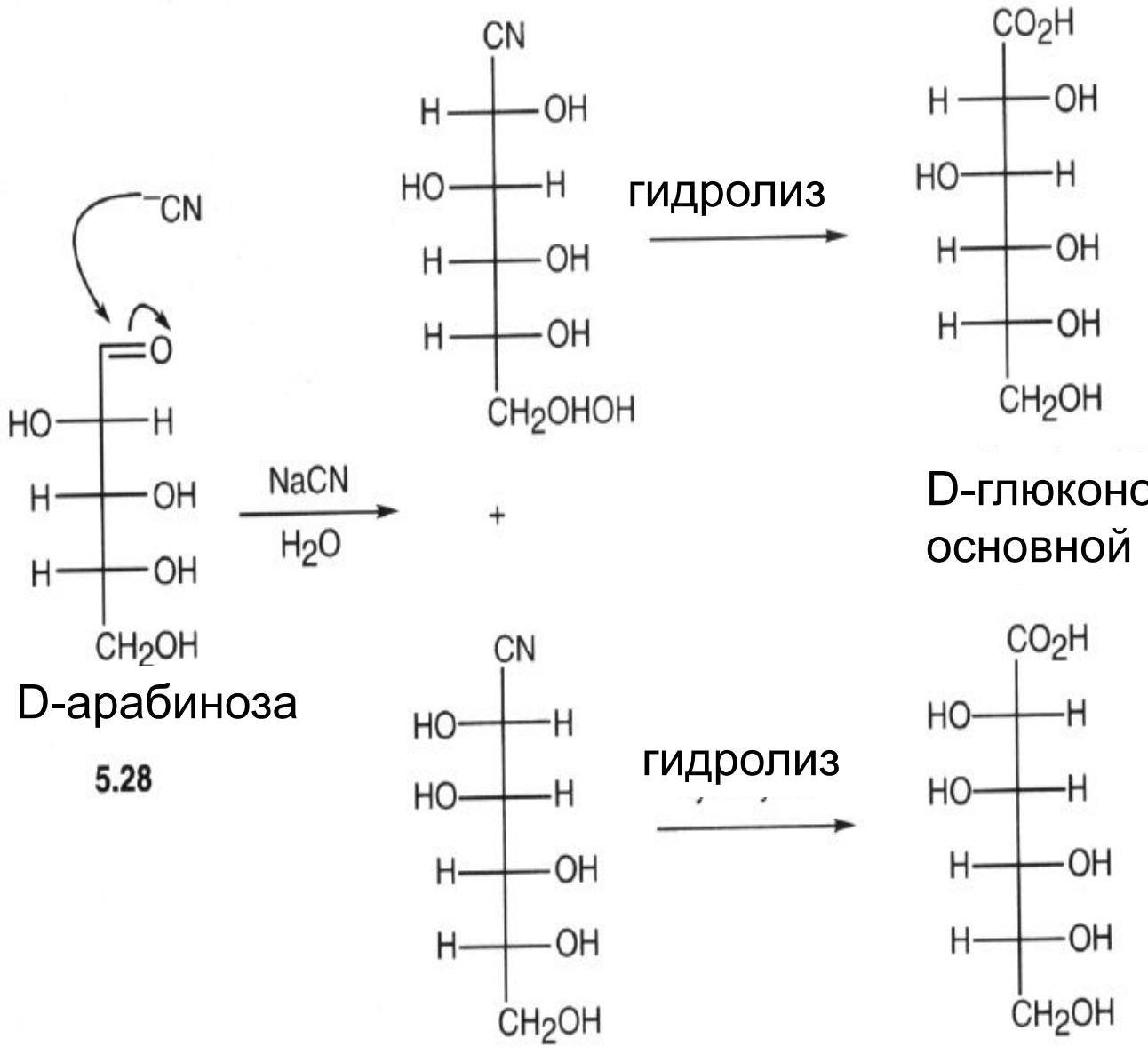
Типичные реакции ациклических форм



Деградация по **Руфу**

Укорачивание цепи на один С со стороны альдегида

Типичные реакции ациклических форм



D-арабиноза

5.28

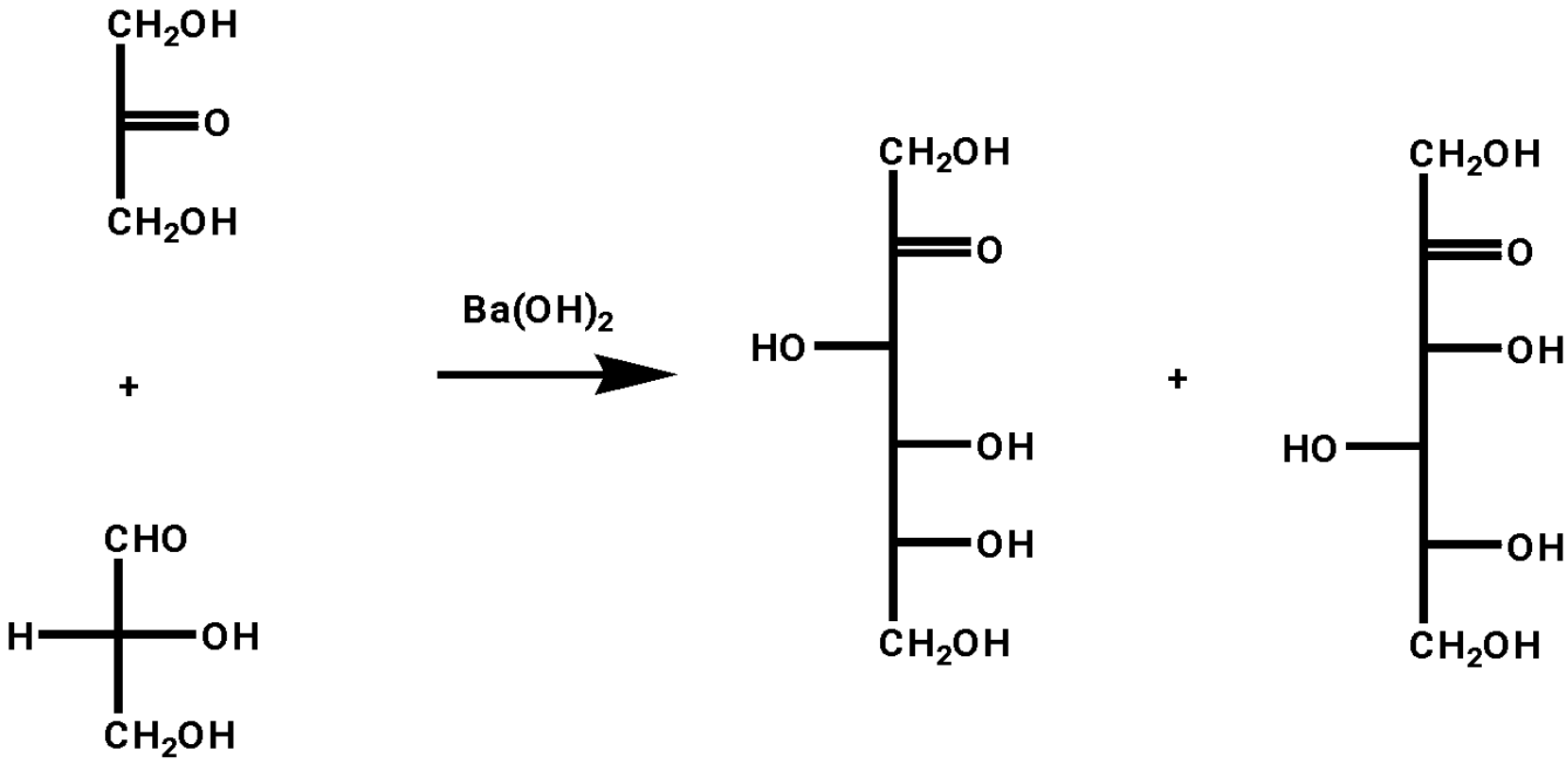
Наращивание цепи по **Килиани (Килиани-Фишеру)**

D-глюконовая к-та – основной продукт

D-манноновая к-та – побочный продукт

Удлинение цепи на один С со стороны альдегида

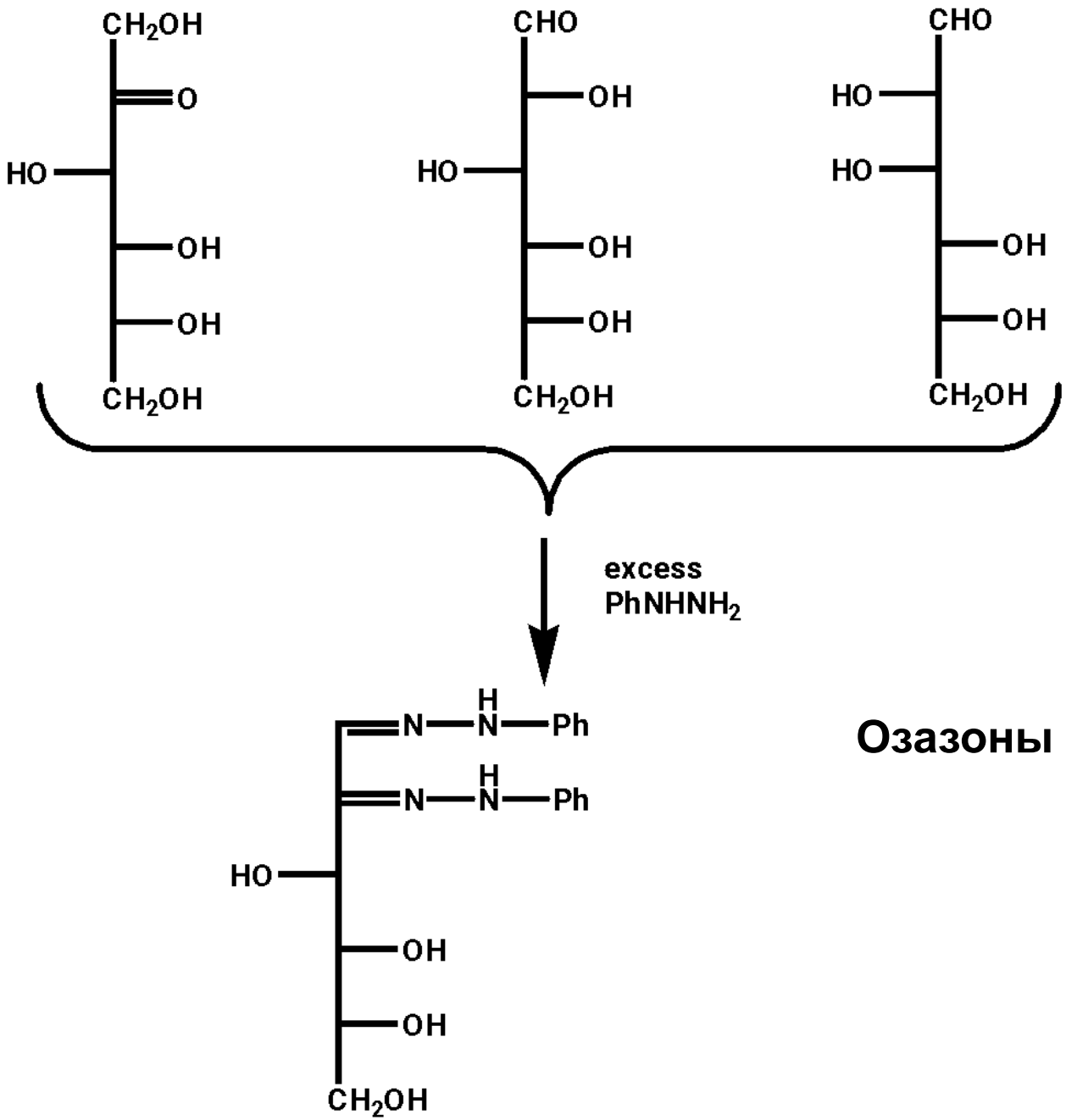
Типичные реакции ациклических форм



D-фруктоза **1:1** D-сорбоза

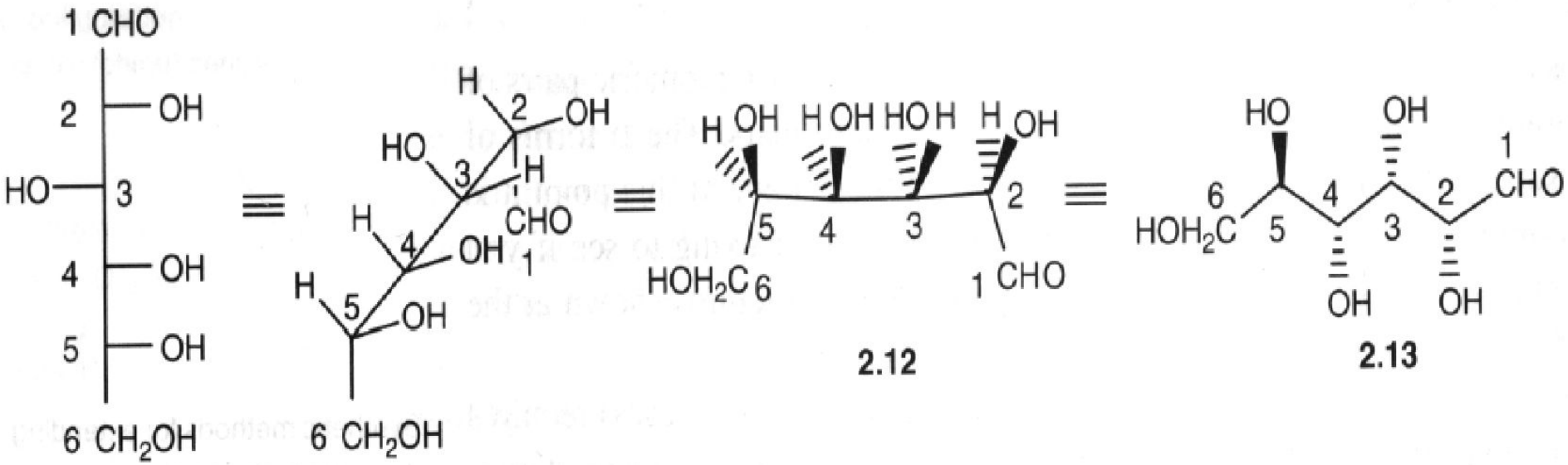
Альдольная реакция (обратный процесс возможен в сильноосновных условиях!!!)

Типичные реакции ациклических форм



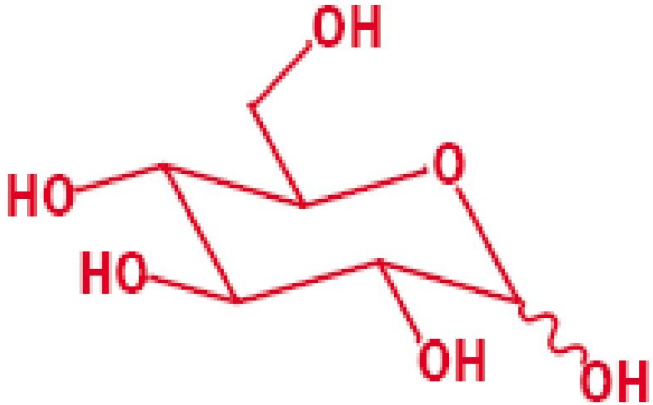
Озазоны (Фишер, 1884)

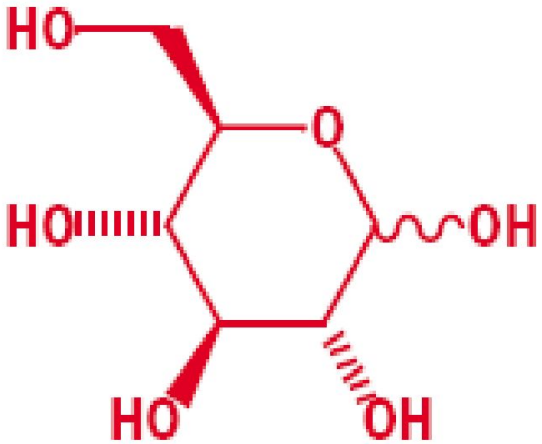
Различные проекции представления ациклических форм



“pig-trough”

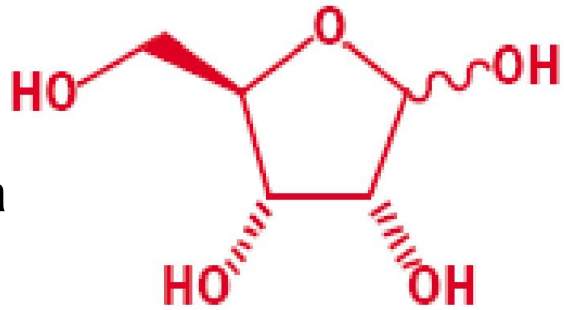
Различные проекции представления циклических форм

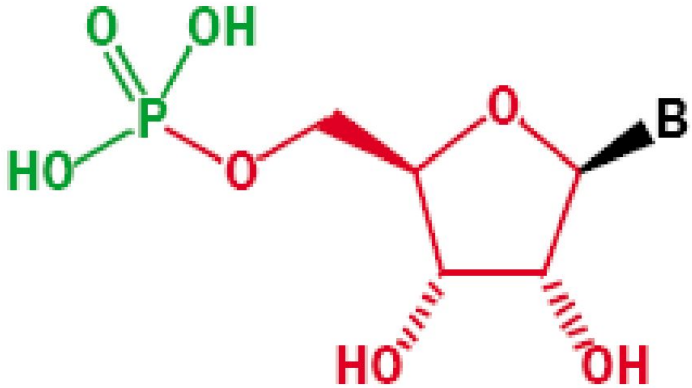




глюкоза

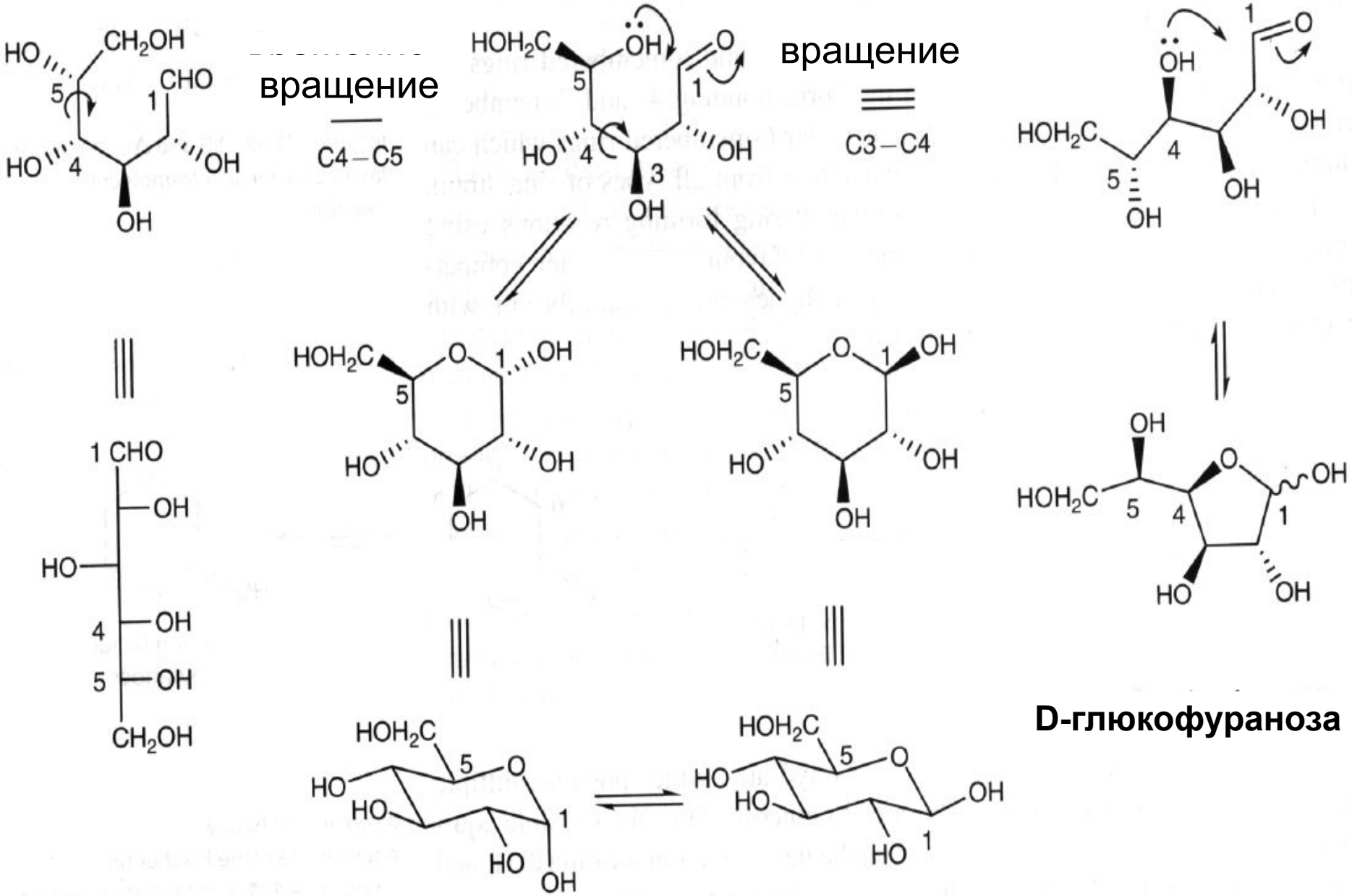
рибоза



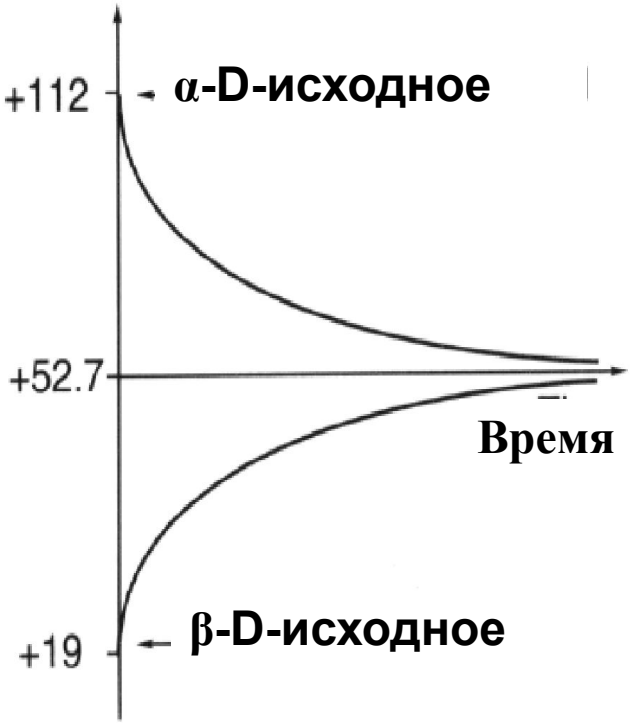


рибонуклеотид

Равновесия в водном растворе глюкозы



Мутаротация глюкозы



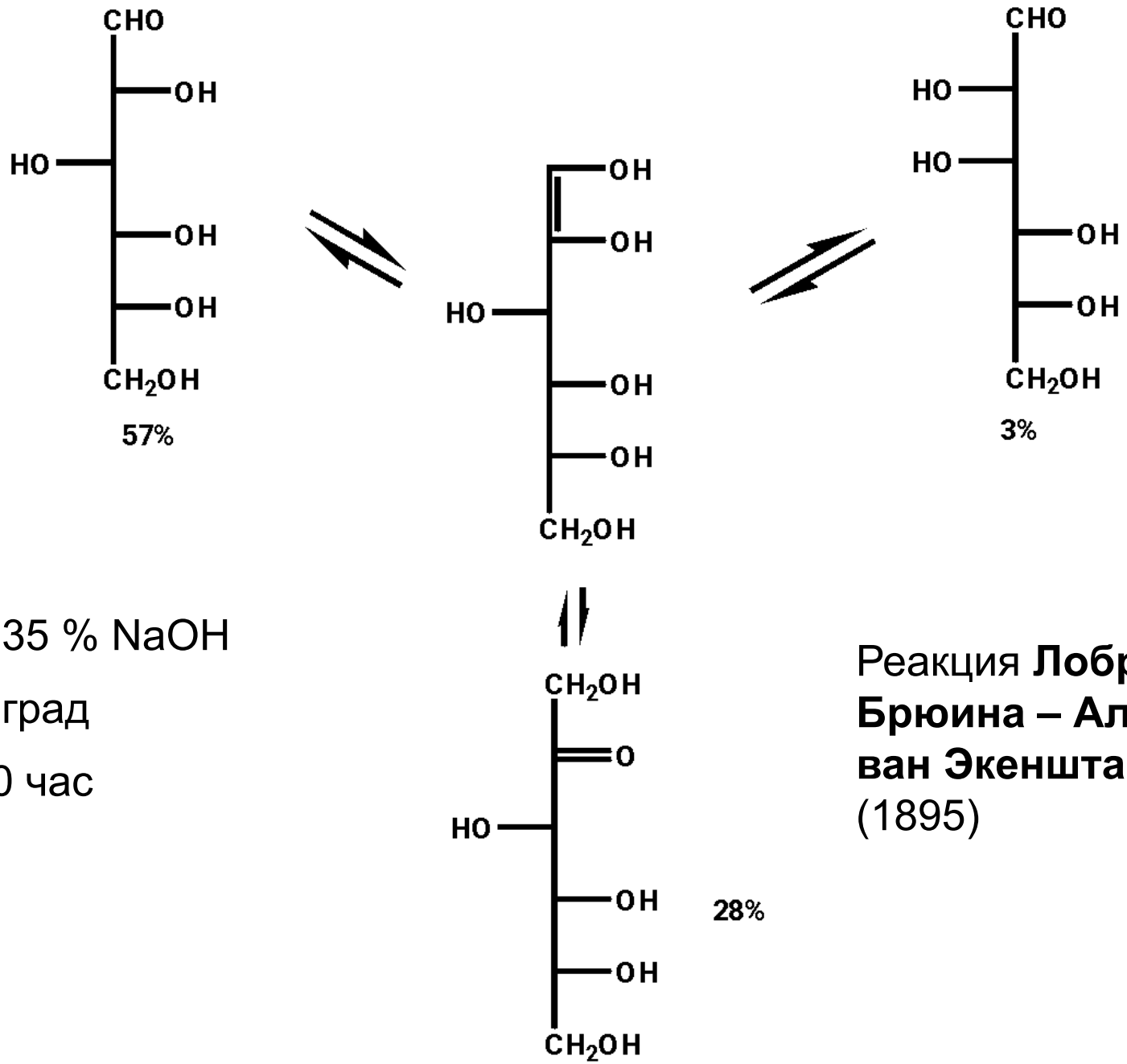
Равновесия в водных растворах альдоз

Таблица 26.1.1. Равновесный состав водных растворов альдоз при 40 °С, определенный методом ГЖХ [16]

Альдоза	Содержание в смеси, %			
	α-пиранозная форма	β-пиранозная форма	α-фуранозная форма	β-фуранозная форма
Рибоза	20	56	6	18
Арабиноза	63	34	3 [а]	
Ксилоза	33	67	< 1 [а]	
Ликсоза	71	29	< 1 [а]	
Аллоза	18	70	5	7
Альтроза	27	40	20	13
Глюкоза	36	64	< 1 [а]	
Манноза	67	33	< 1 [а]	
Гулоза	< 22	> 78	< 1 [а]	
Идоза [б]	31	37	16	16
Галактоза	27	73	< 1 [а]	
Талоза	40	29	20	11

[а] Суммарное содержание α- и β-фуранозных форм. [б] При 60 °С.

Равновесия в водных растворах альдоз



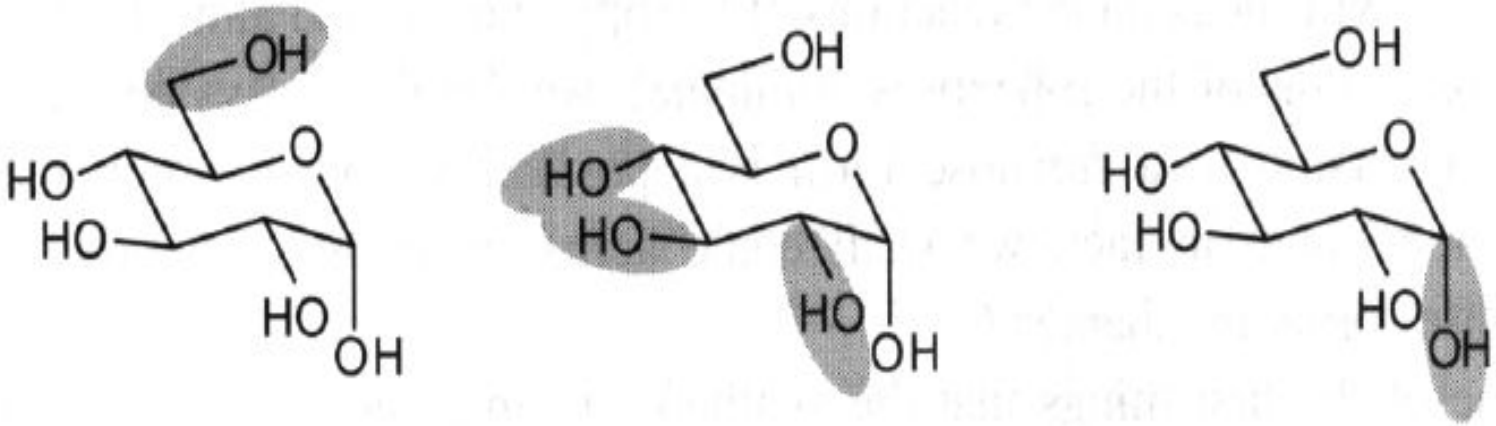
0.035 % NaOH

35 град

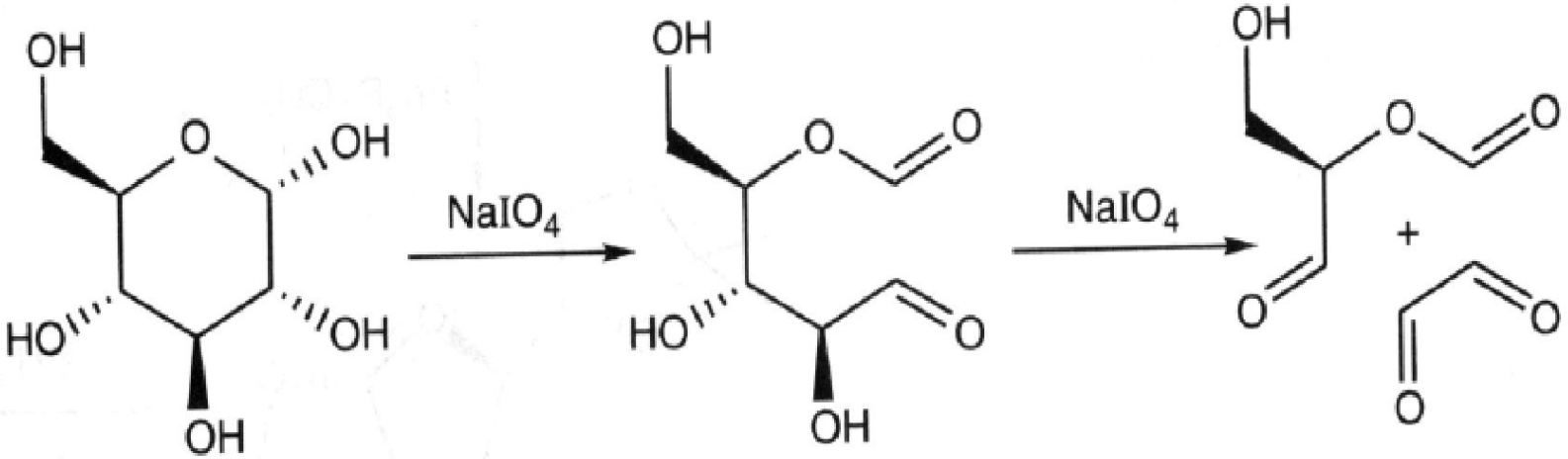
100 час

Реакция **Лобри де Брюина – Альберда ван Экенштайна** (1895)

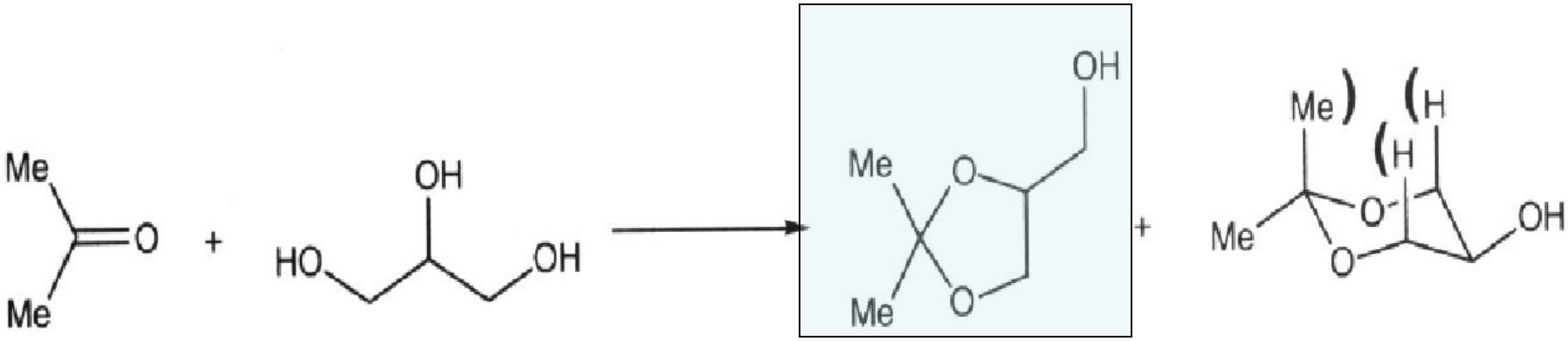
Селективные реакции гидроксилов



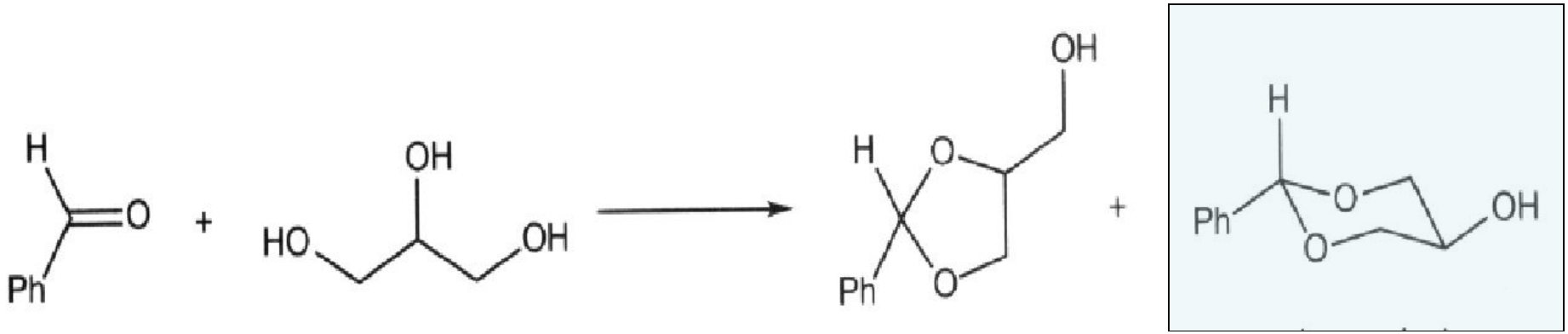
Селективные реакции гидроксилов



Селективные реакции гидроксилов

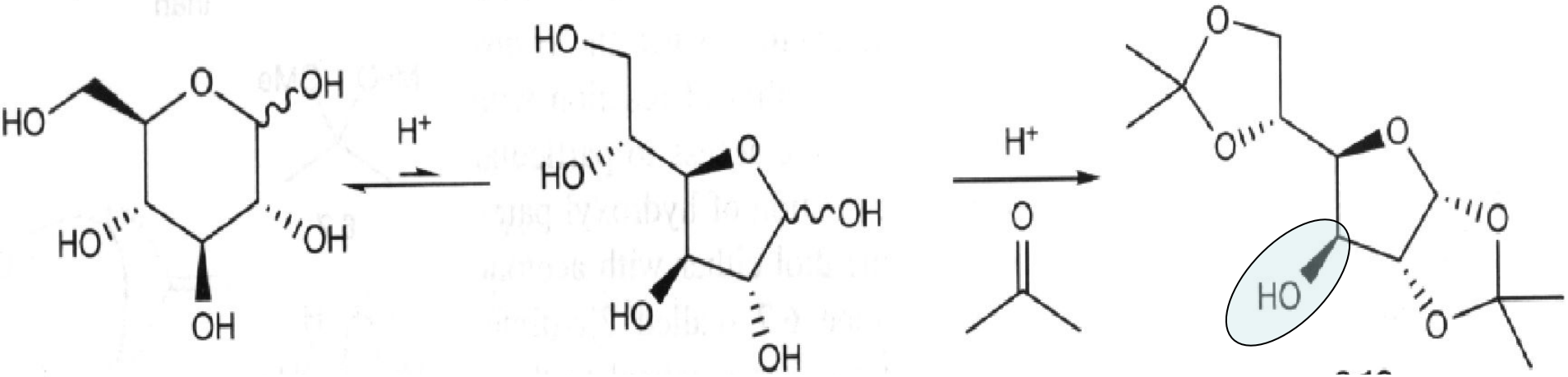


основной **побочный**



побочный **основной**

Селективные реакции гидроксилов



глюкопираноза **глюкофураноза** **диацетон глюкоза**

Образование и реакции гликозидов

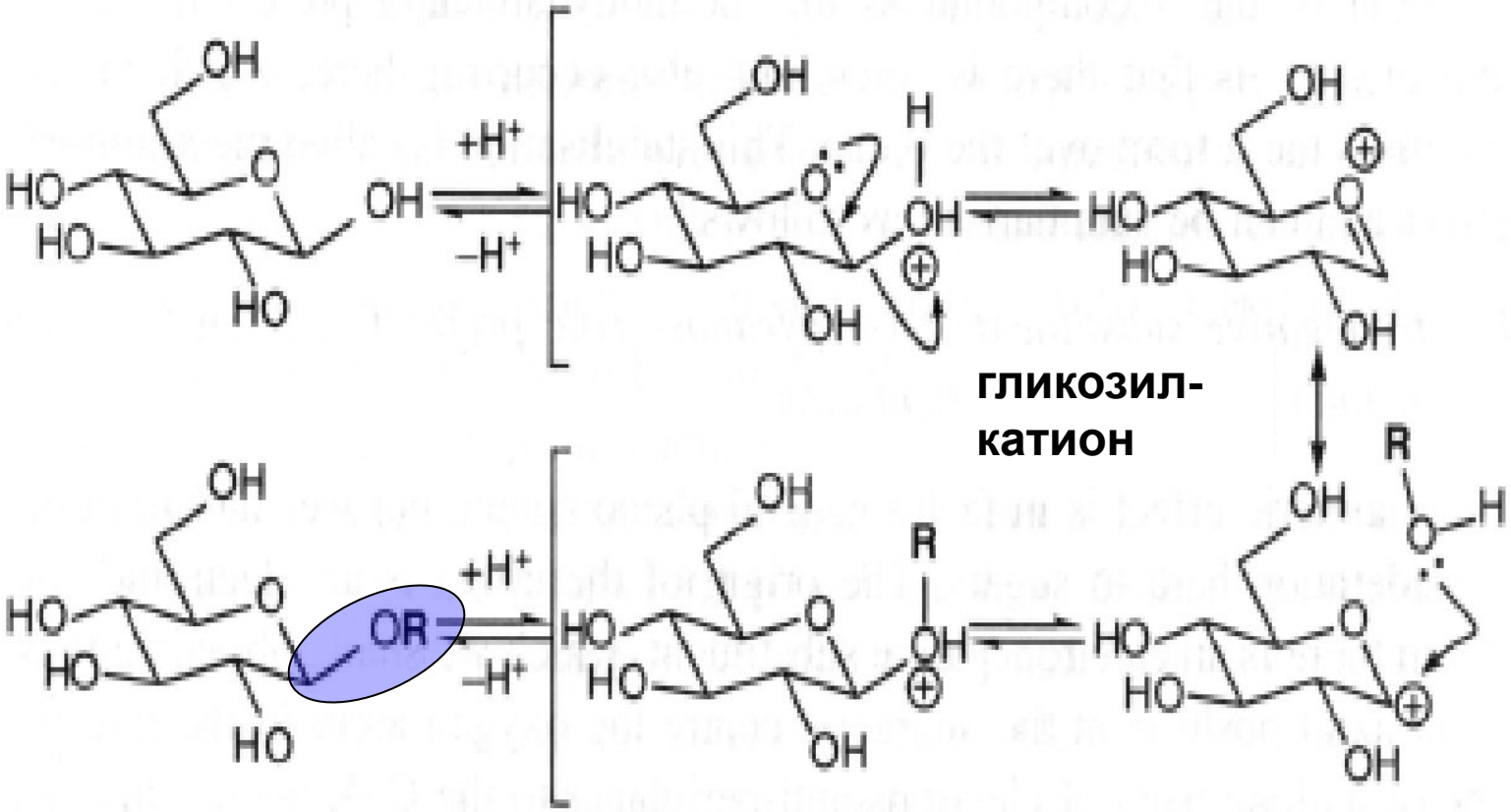
Гликозиды – продукты замещения полуацетального гидроксила в моносахаридах на алкокси-, арилокси-, алкилтио-, арилтио-, ацилокси-, аминогруппы.

Полуацетальный гидроксил, который легко замещается, - **гликозидный гидроксил**.

Атом углерода, при котором произошло замещение – **гликозидный центр** (аномерный).

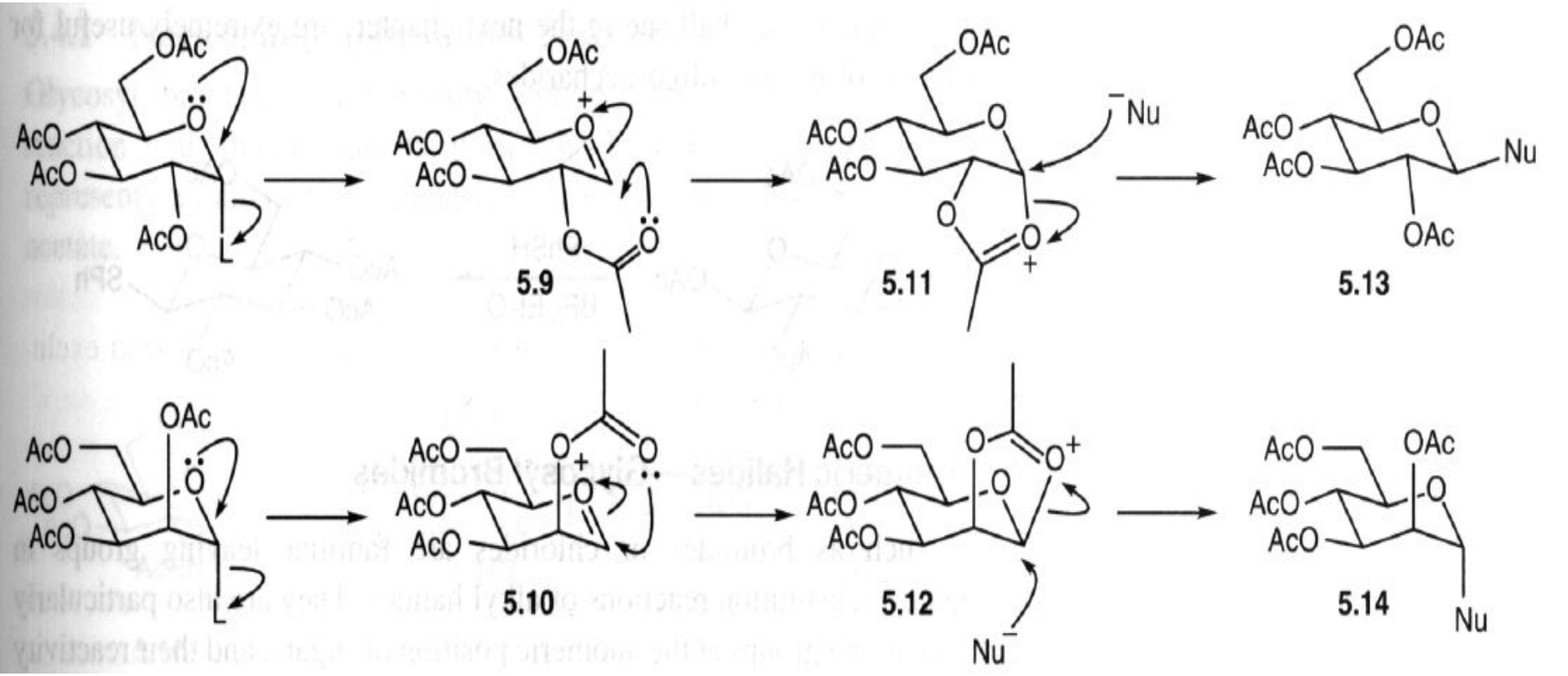
Входящий заместитель – **агликон**.

Образование (реакция Фишера) и гидролиз гликозидов

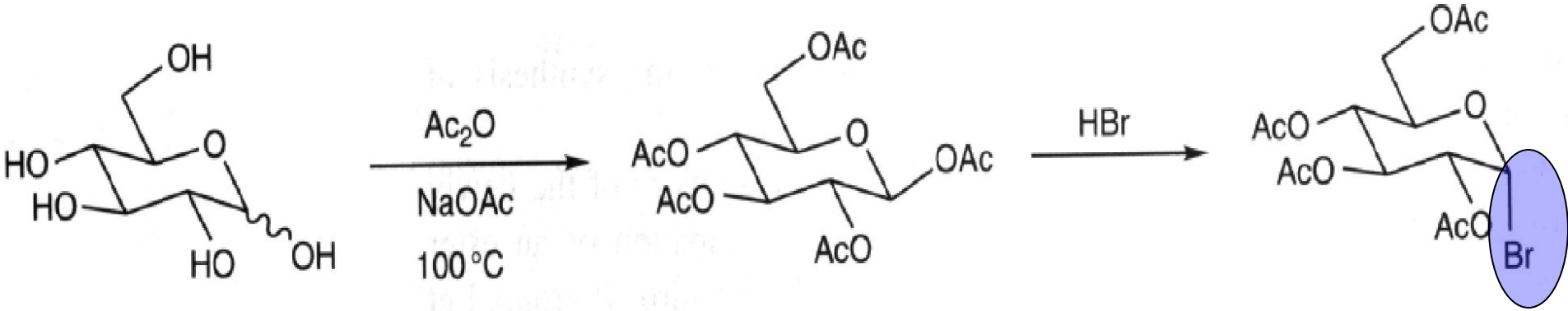
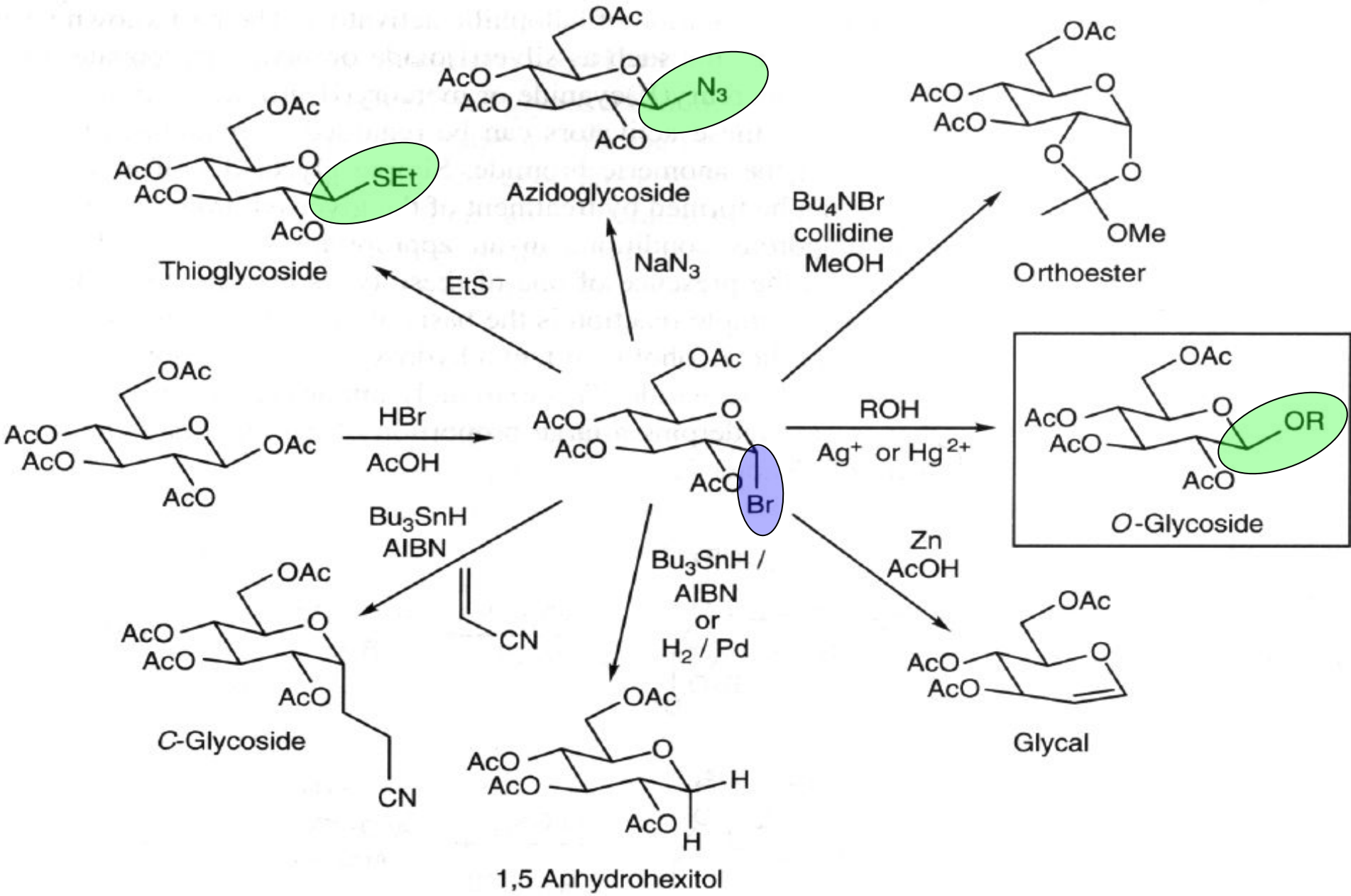


Если R=Me, то название «**α-метил-D-глюкопиранозид**»

Образование и реакции гликозидов



Образование и реакции гликозилбромидов



Образование и реакции гликозилбромидов