

Углеводы (сахара)

Часть 1

Мажуга Александр Георгиевич
Химический факультет МГУ
Кафедра органической химии

Углеводы – полигидроксикарбонильные соединения

(Хим-я Энци-я, т.5)

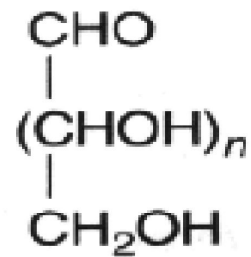
Биологические функции (примеры)

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)

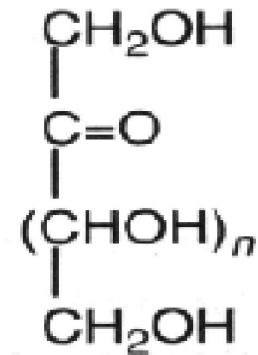
**Моносахариды (монозы) – дисахариды (биозы) – ...
– полисахариды**



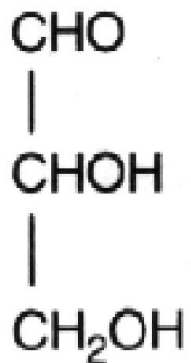
Emil Fischer (1852–1919) was born



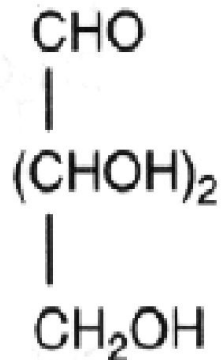
Альдоза



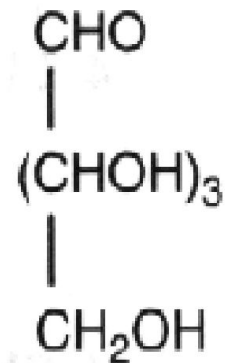
Кетоза



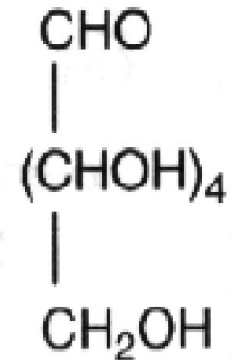
Триоза



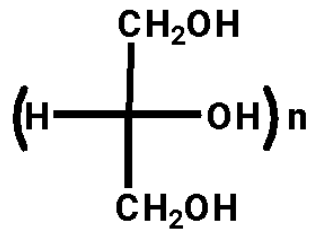
Тетроза



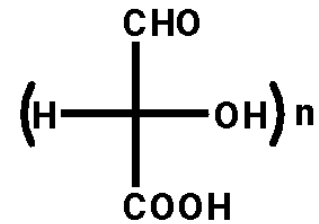
Пентоза



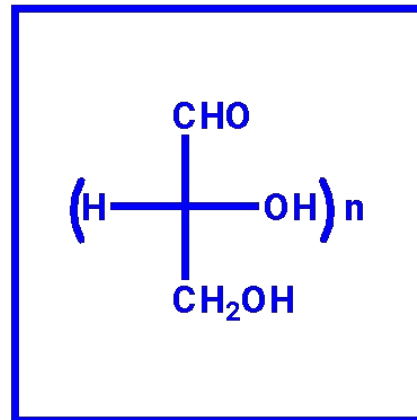
Гексоза



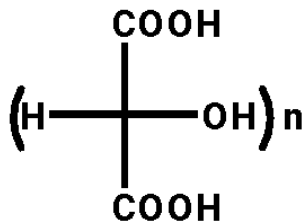
Альд**ИТ**



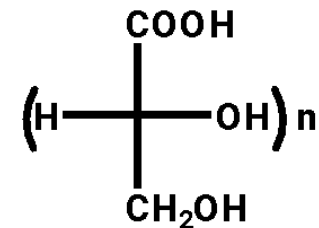
Альд**уро**новая
кислота



Альд**оза**

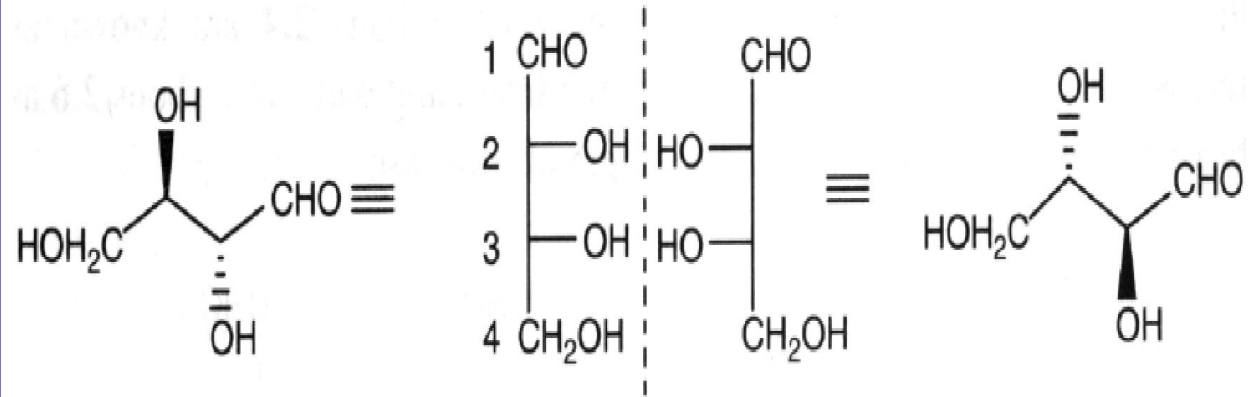
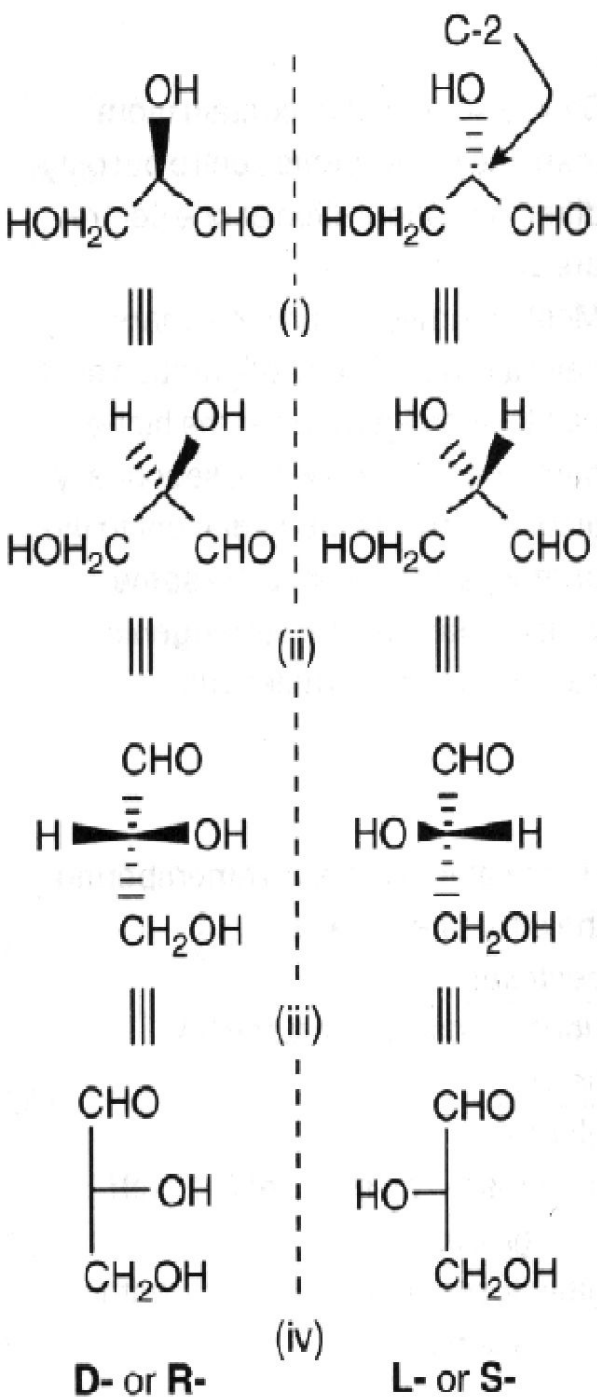


Альд**аро**вая
кислота



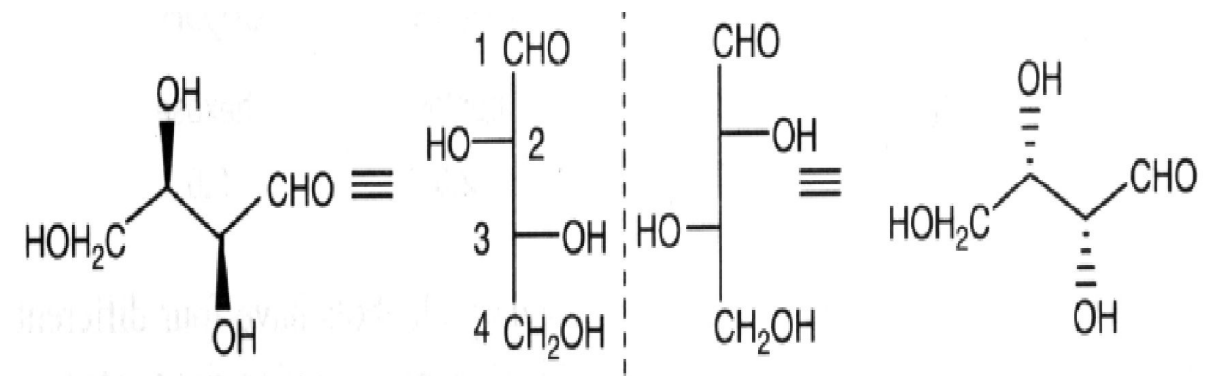
Альд**о**новая
кислота

Триозы и тетрозы

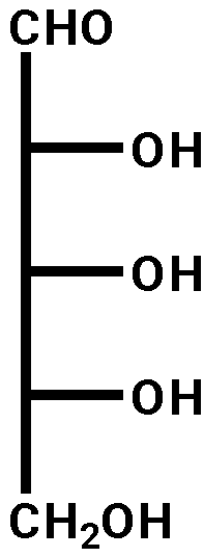


D-эритроза |

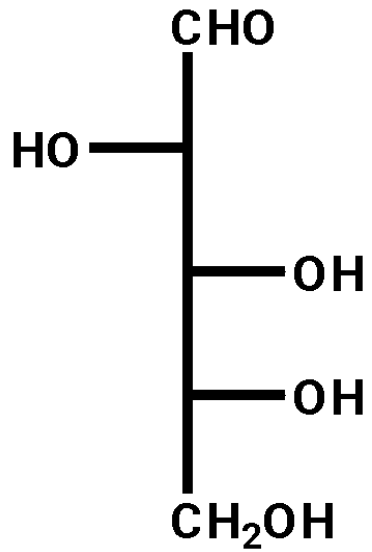
D-треоза |



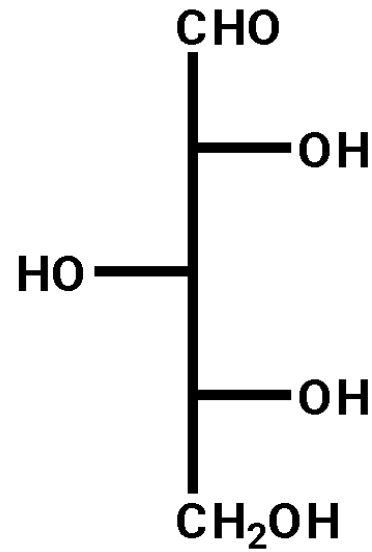
D-Альдопентозы



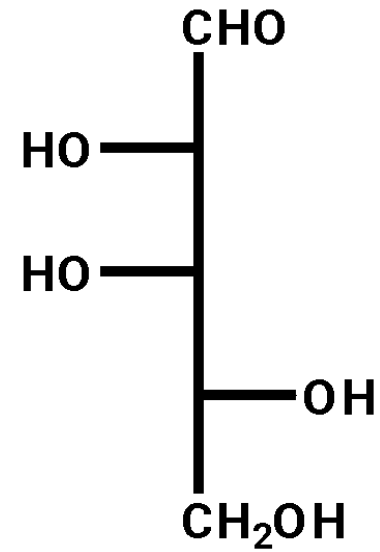
Рибоза



Арабиноза

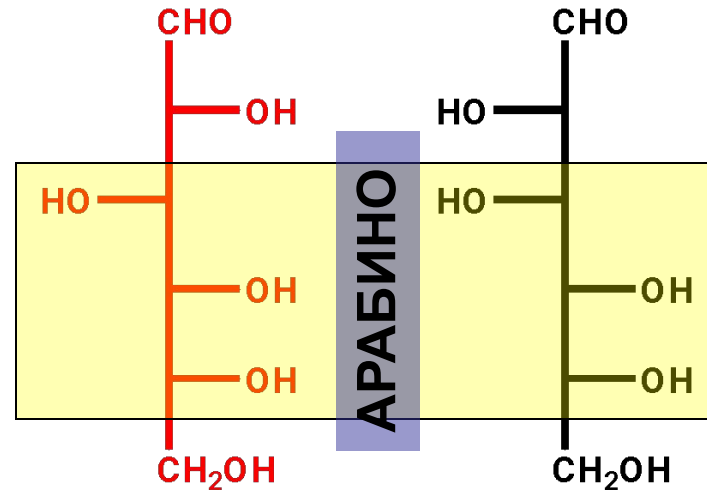
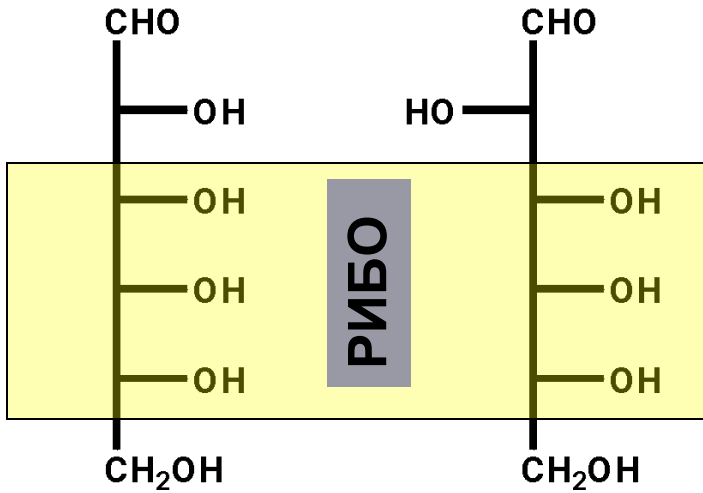


Ксилоза



Ликсоза

D-Альдогексозы

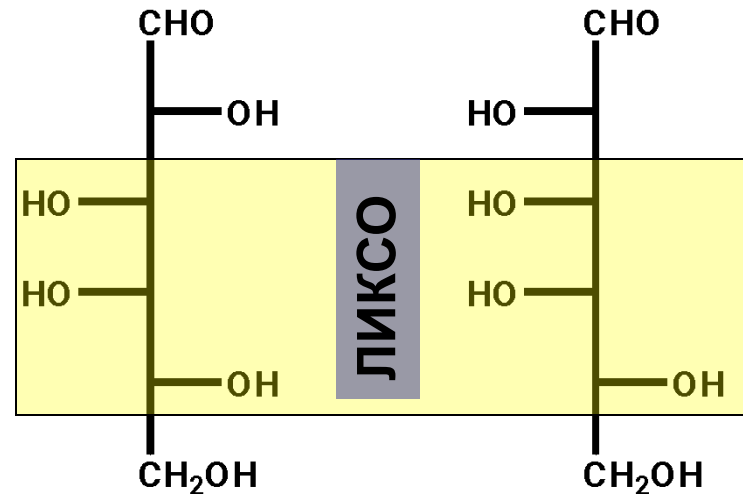
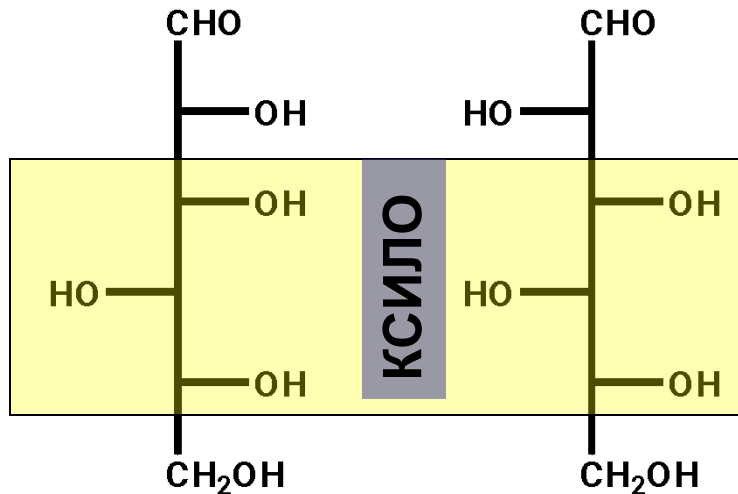


Аллоза

Альтроза

Глюкоза

Манноза



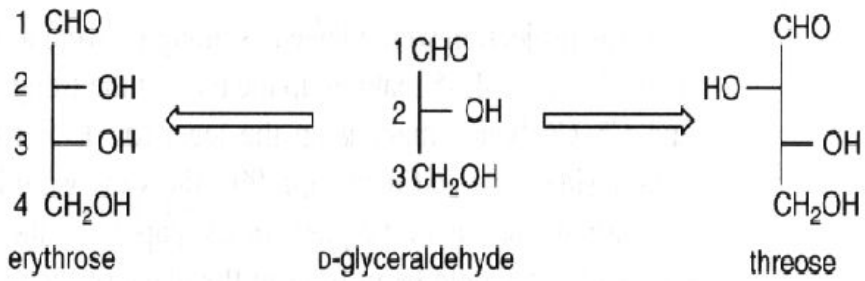
Гулоза

Идоза

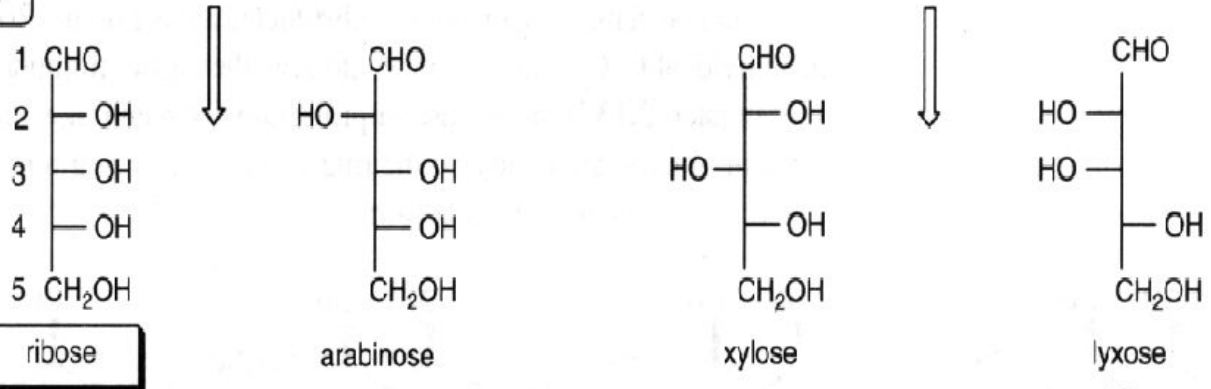
Галактоза

Талоза

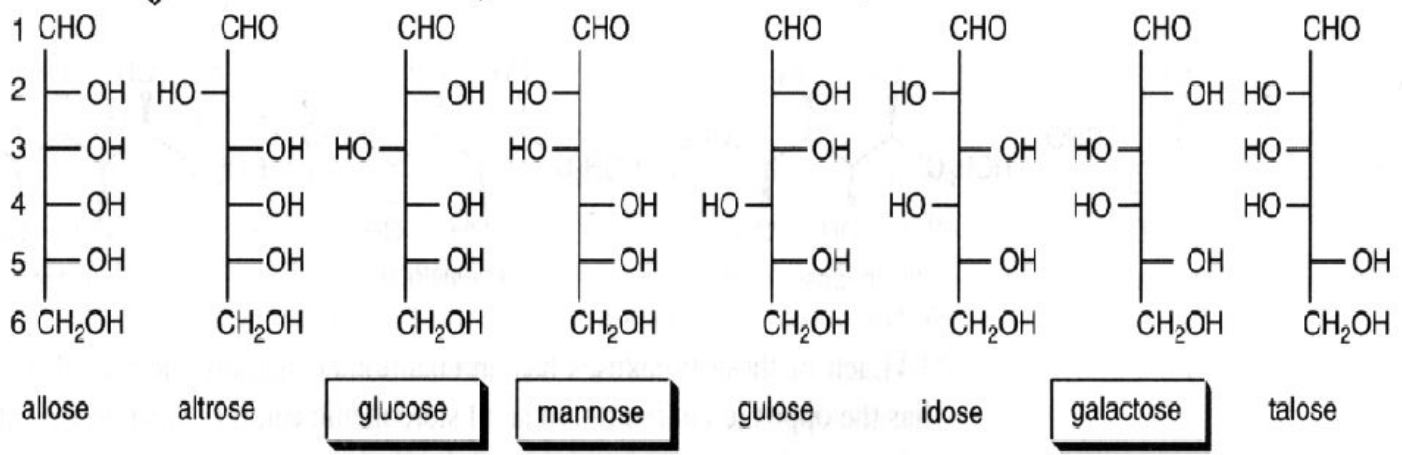
«Сtereoхимическое родство» альдоз D-ряда



PENTOSES

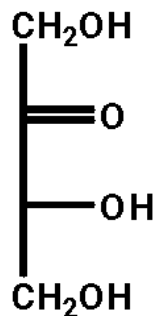


HEXOSES

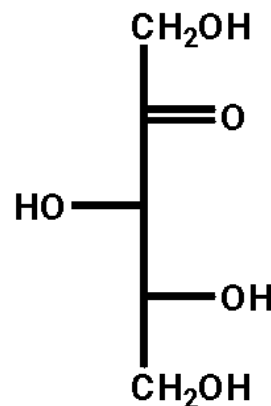
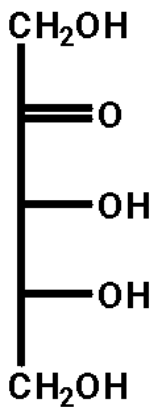


N.B. all structures are in the D-series

«Стереохимическое родство» кетоз D-ряда

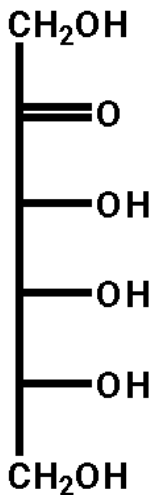


Эритрулоза

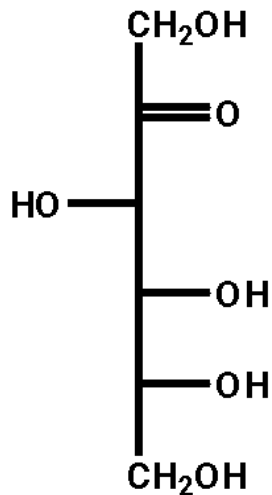


Ксилулоза
(треопентулоза)

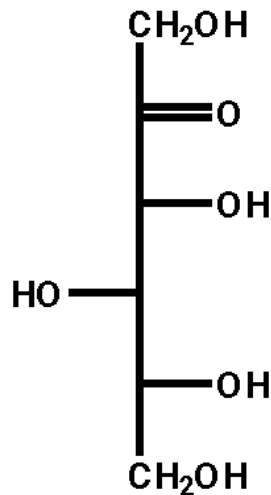
Рибулоза
(эритропентулоза)



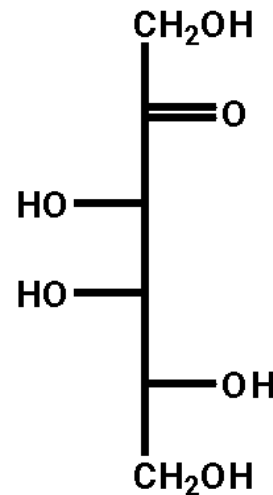
Псикоза



Фруктоза

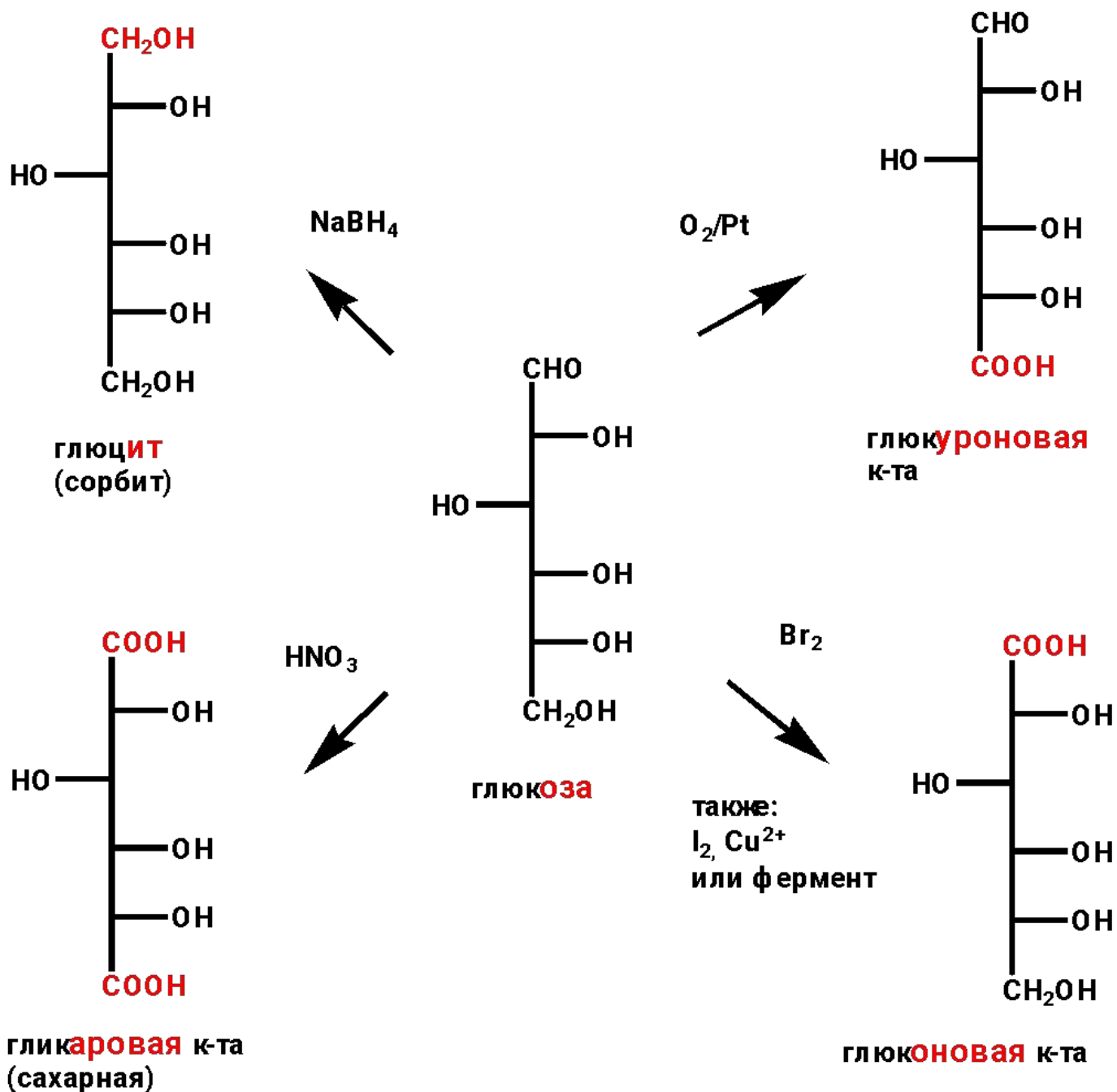


Сорбоза

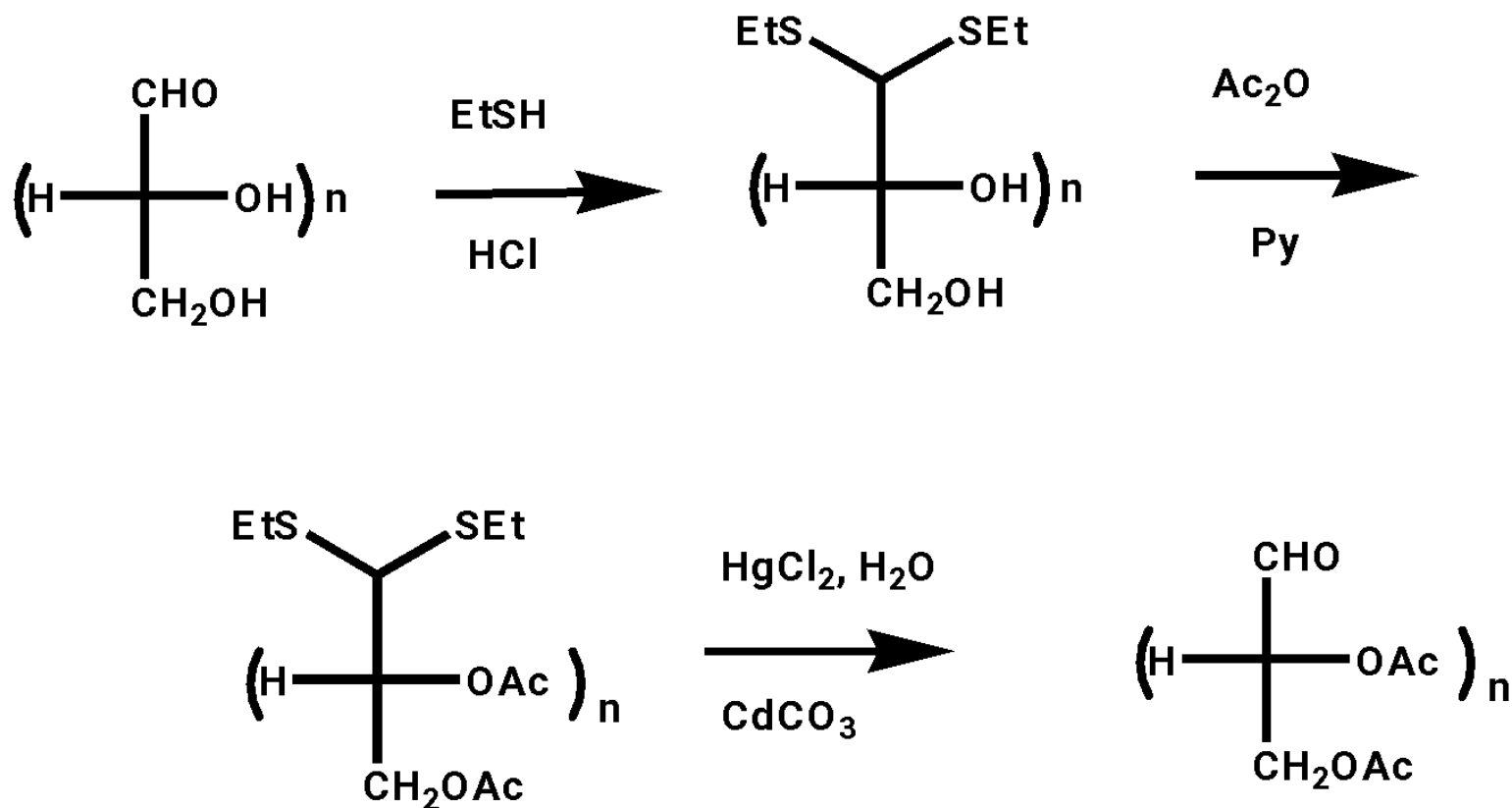


Тагатоза

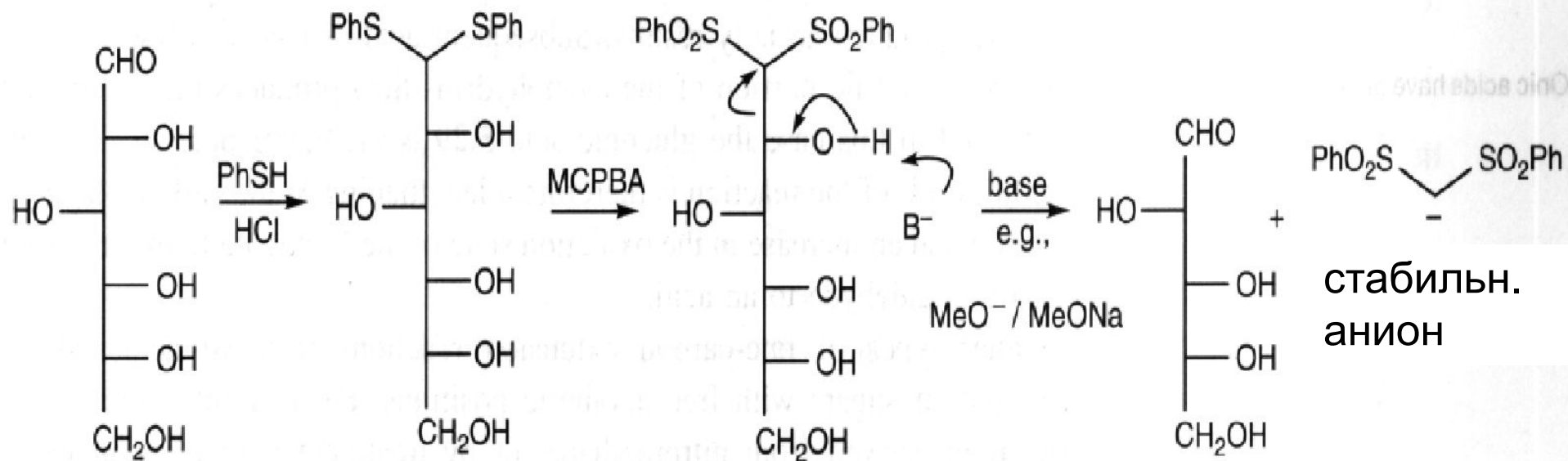
Типичные реакции ациклических форм



Типичные реакции ациклических форм



Типичные реакции ациклических форм

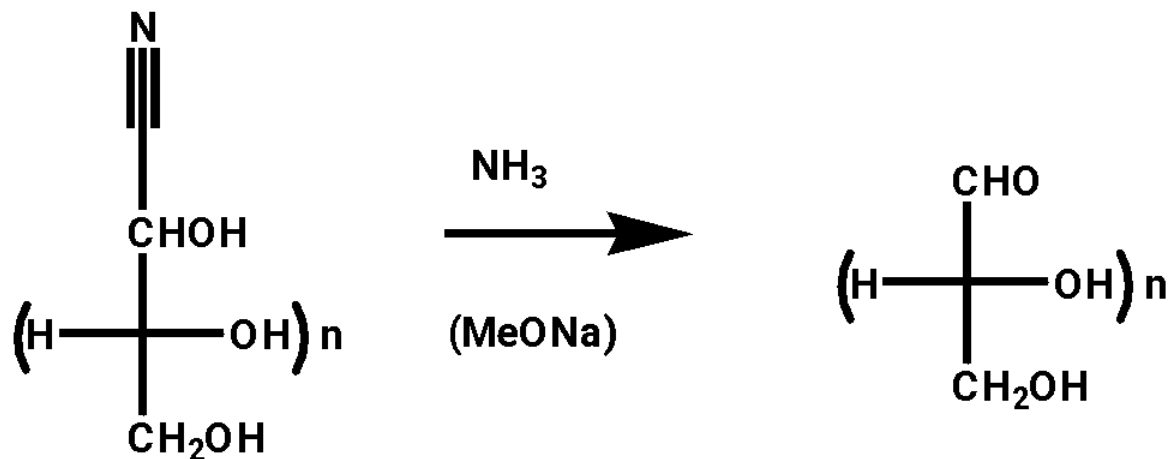
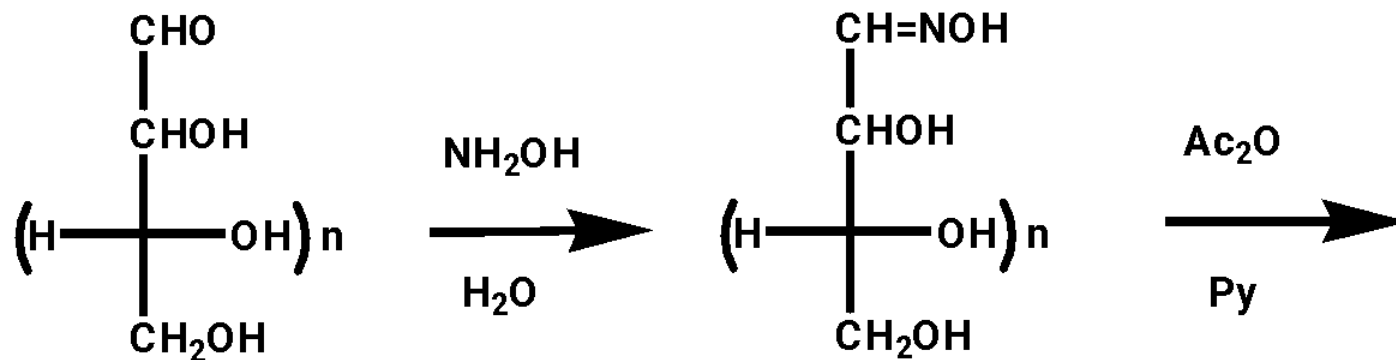


D-глюкоза

D-арабиноза

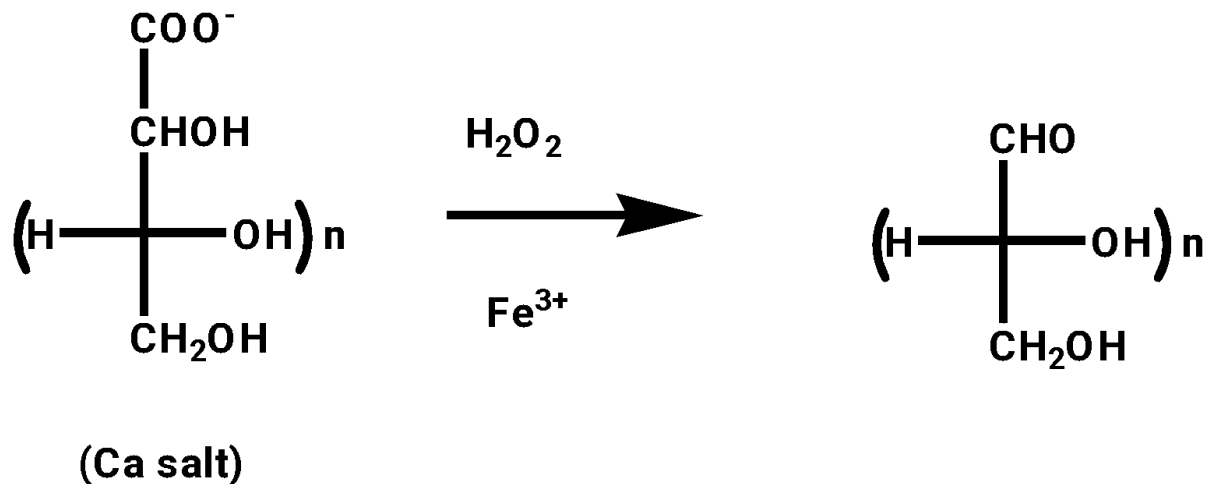
Укорачивание цепи на один C со стороны альдегида

Типичные реакции ациклических форм



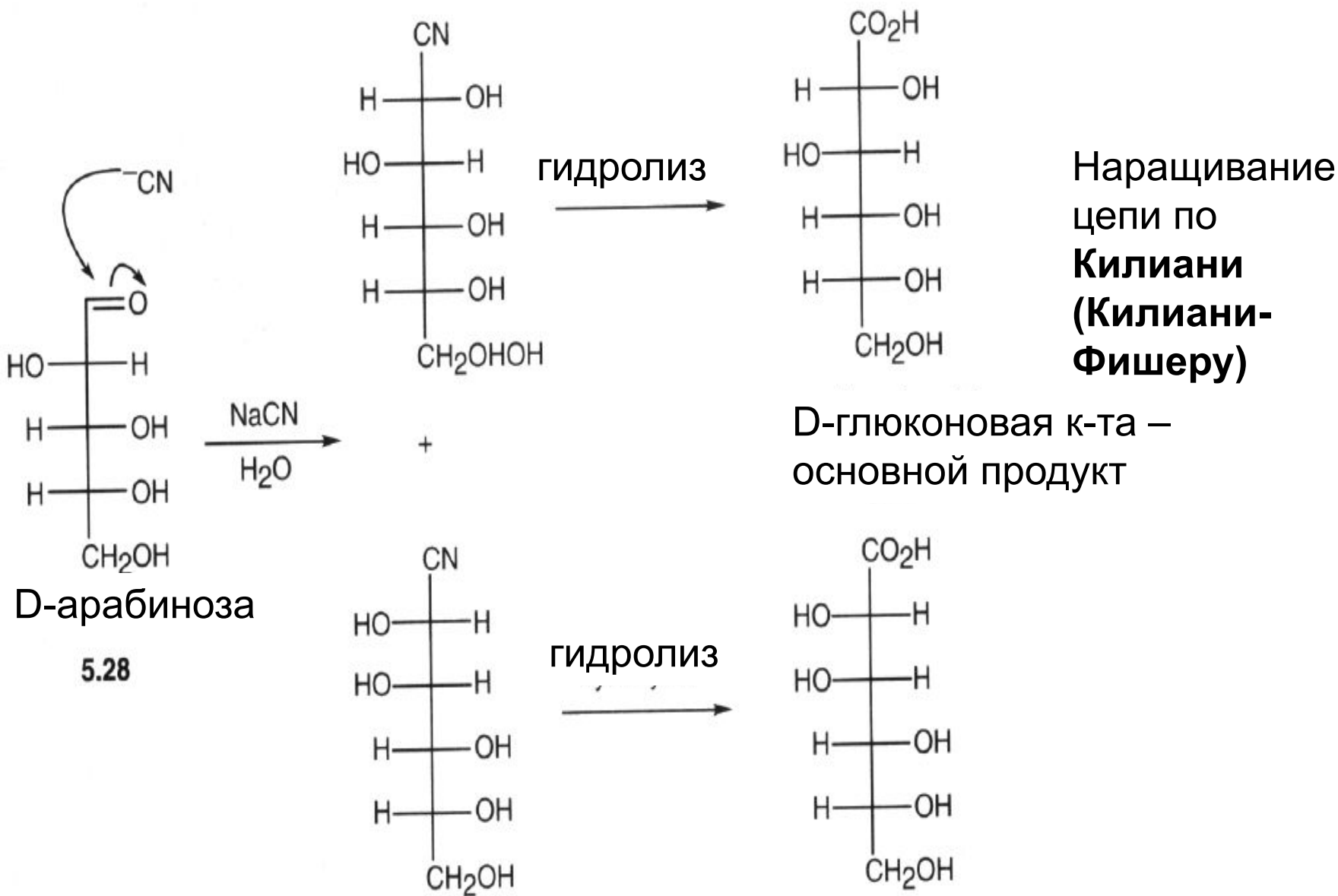
Дегградация по **Волю**

Укорачивание цепи на один С со стороны альдегида



Деградация по **Руфу**

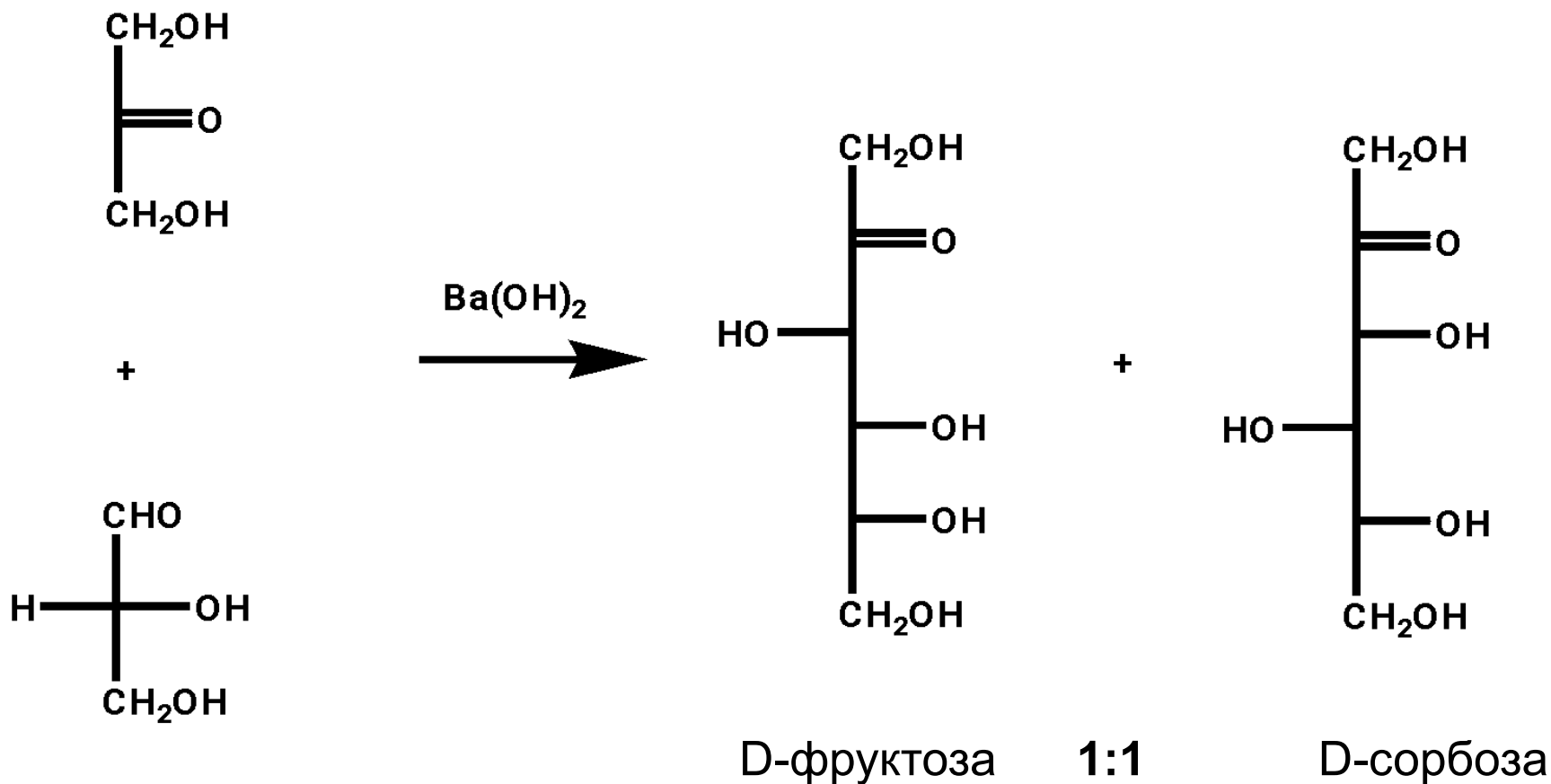
Укорачивание цепи на один С со стороны альдегида



Удлинение цепи на один C со стороны альдегида

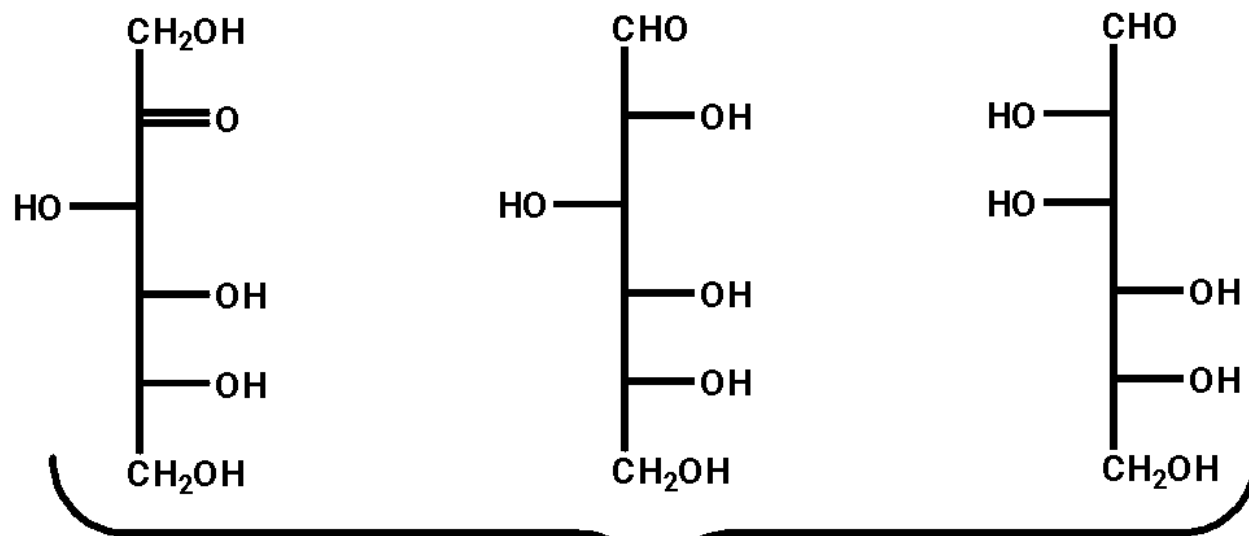
D-манноновая к-та – побочный продукт

Типичные реакции ациклических форм

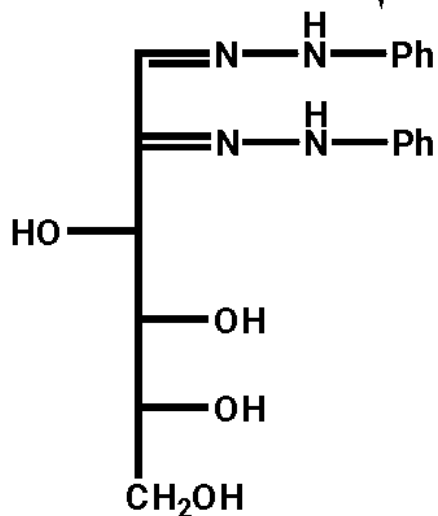


Альдольная реакция (обратный процесс возможен в сильноосновных условиях!!!)

Типичные реакции ациклических форм

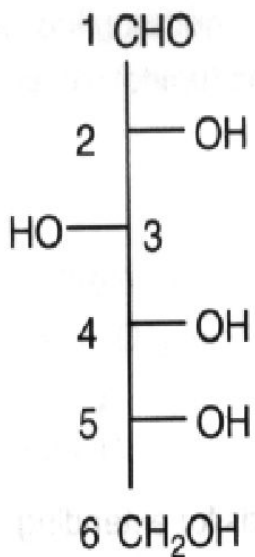


excess
PhNHNH₂

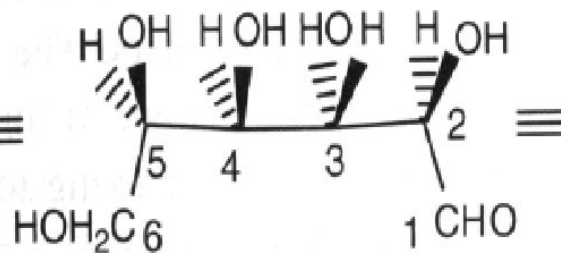
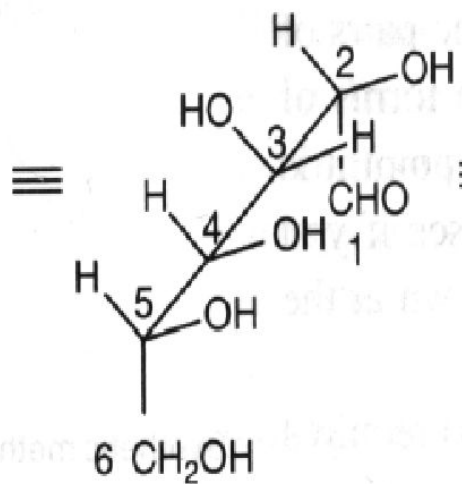


Озаны (Фишер, 1884)

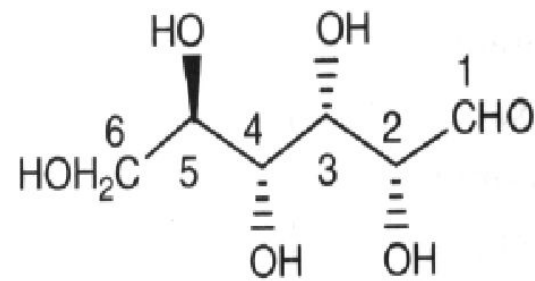
Различные проекции представления ациклических форм



2.11



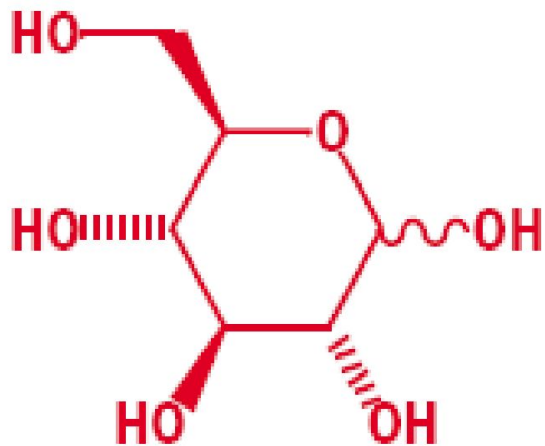
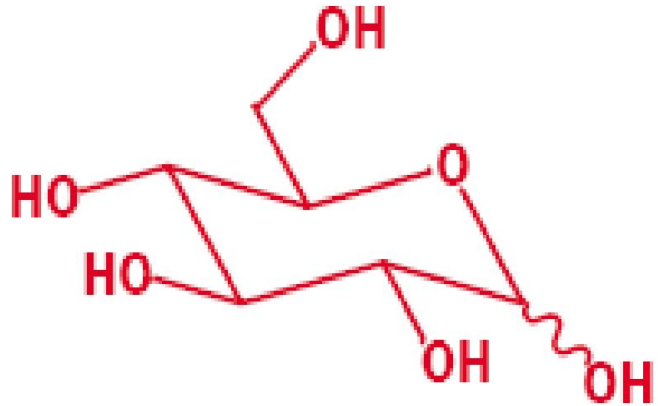
2.12



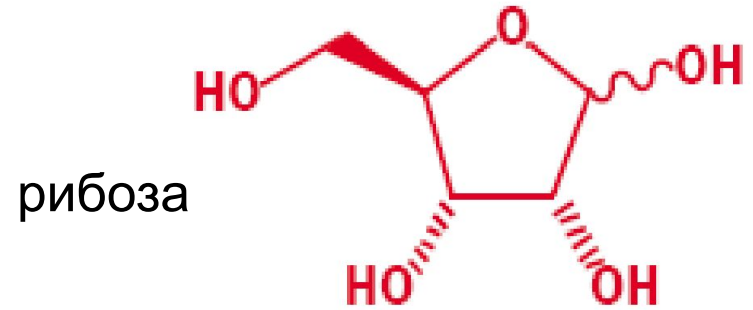
2.13

“pig-trough”

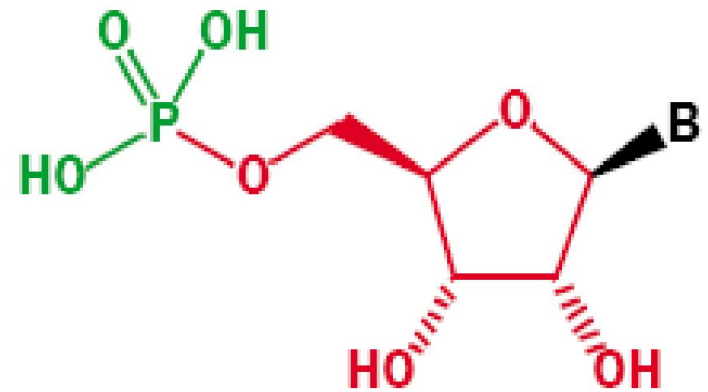
Различные проекции представления циклических форм



глюкоза

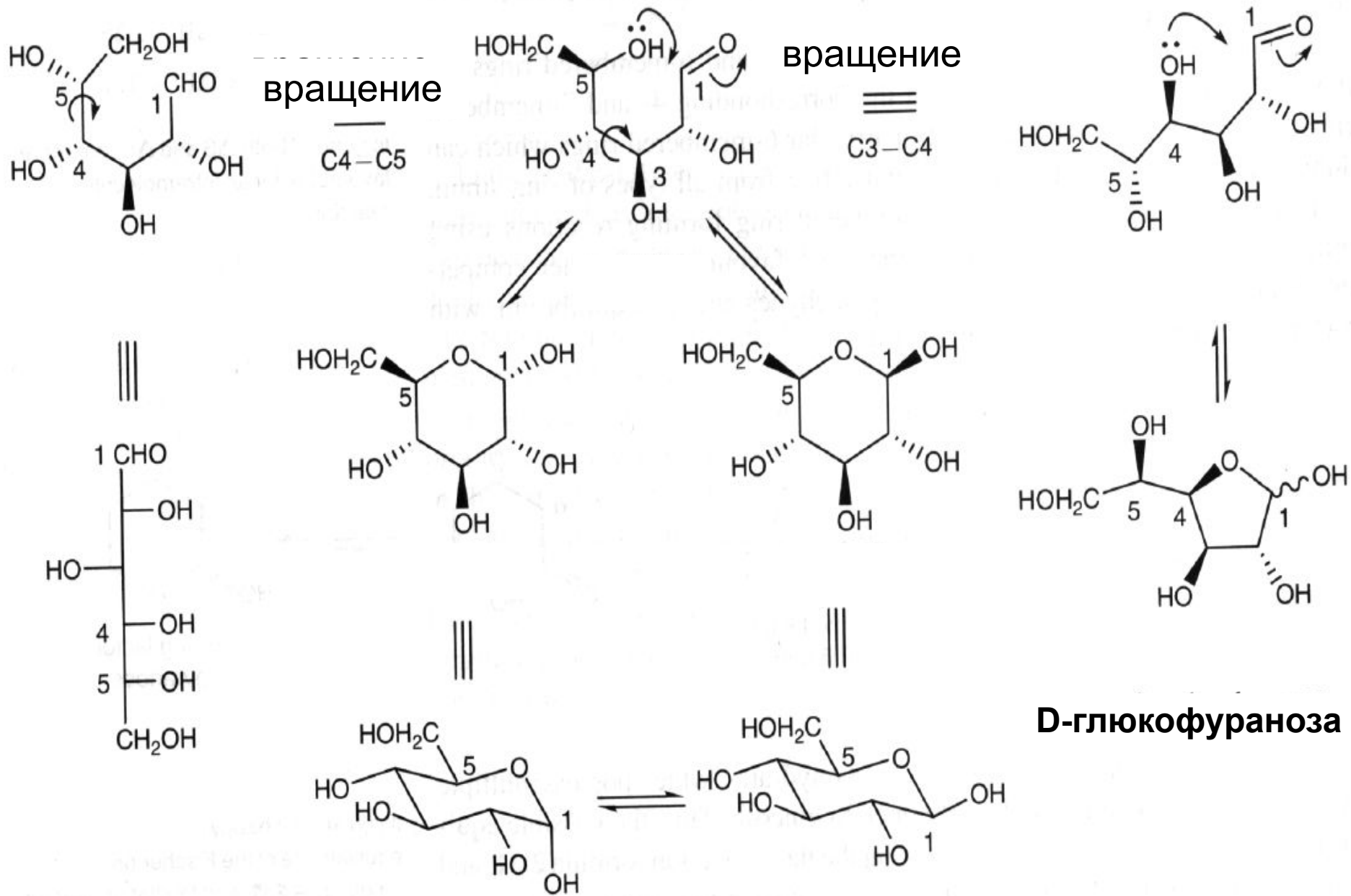


рибоза

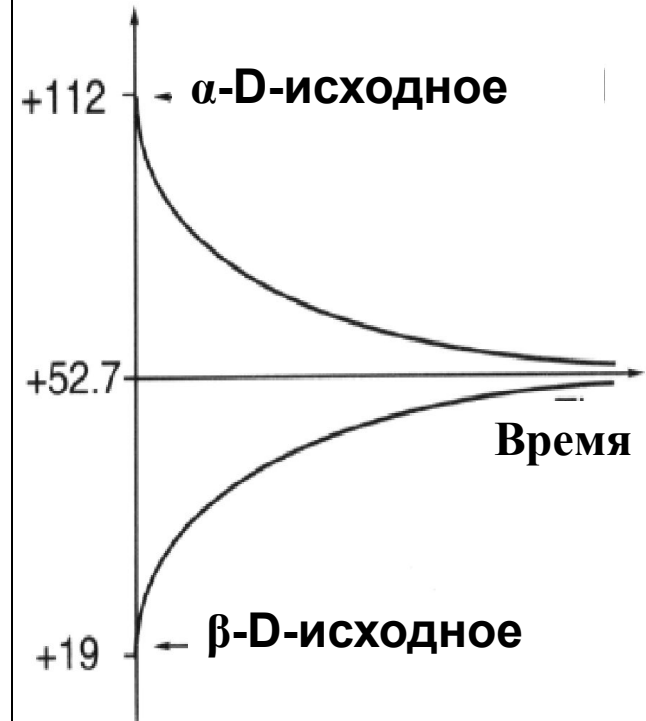
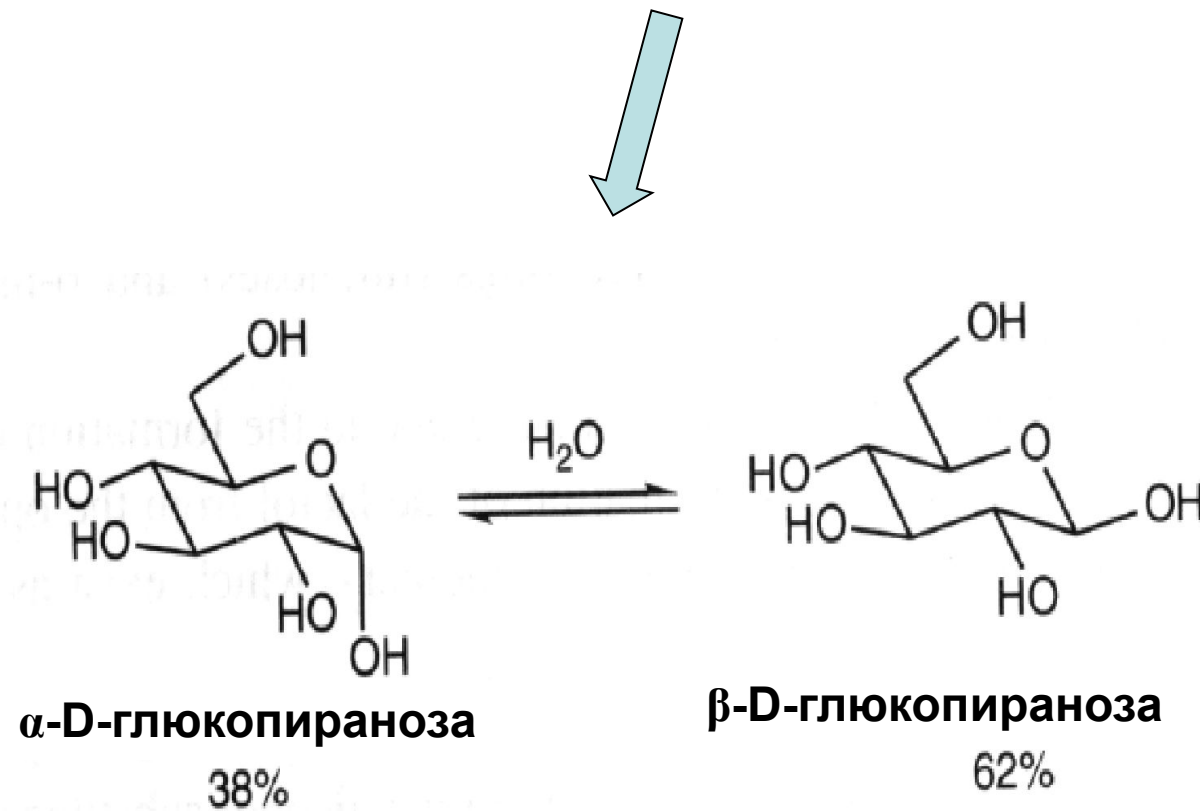
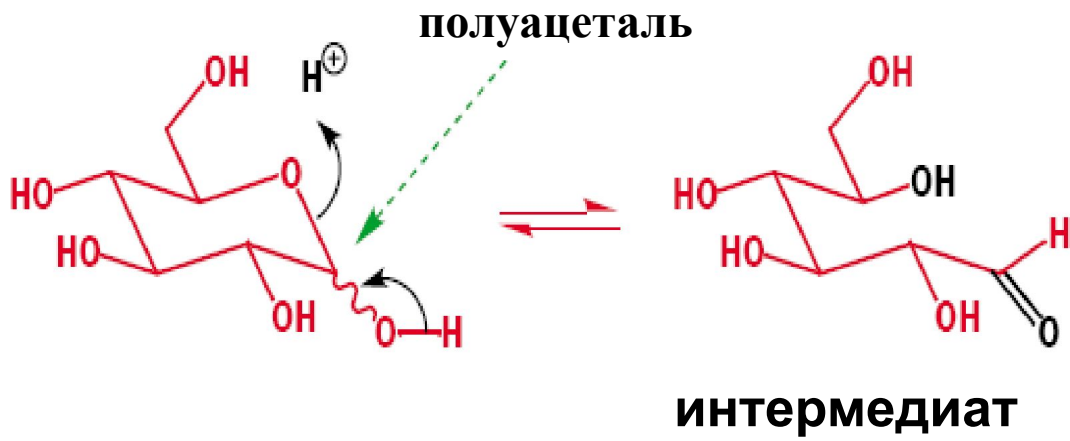


рибонуклеотид

Равновесия в водном растворе глюкозы



Мутаротация глюкозы



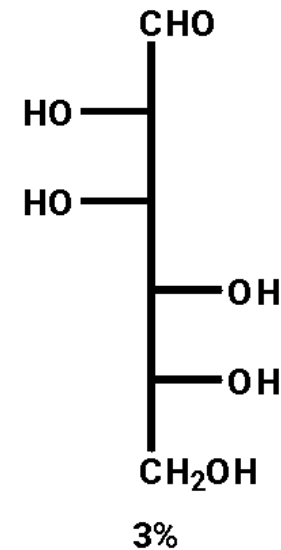
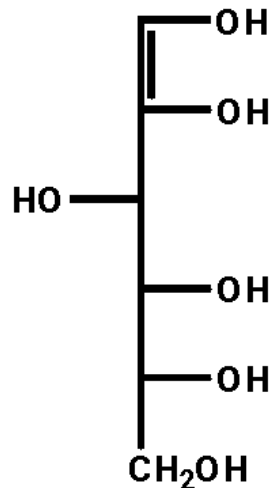
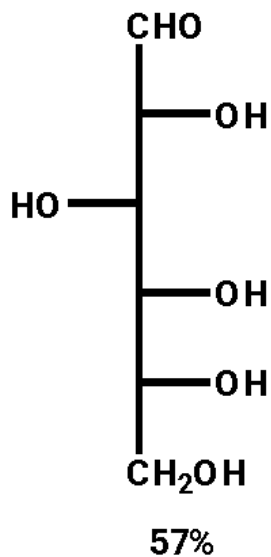
Равновесия в водных растворах альдоз

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 ^a
Ксилоза	33	67		< 1 ^a
Ликсоза	71	29		< 1 ^a
Аллоза	18	70	5	7
Альтроза	27	40	20	13
Глюкоза	36	64		< 1 ^a
Манноза	67	33		< 1 ^a
Гулоза	< 22	> 78		< 1 ^a
Идоза ^б	31	37	16	16
Галактоза	27	73		< 1 ^a
Талоза	40	29	20	11

^a Суммарное содержание α - и β -фуранозных форм. ^б При 60 °С.

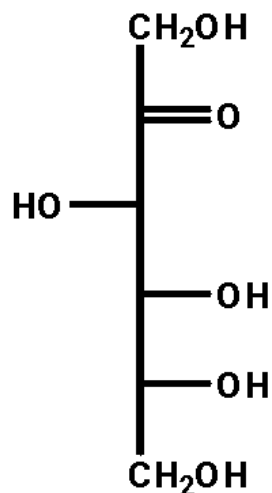
Равновесия в водных растворах альдоз



0.035 % NaOH

35 град

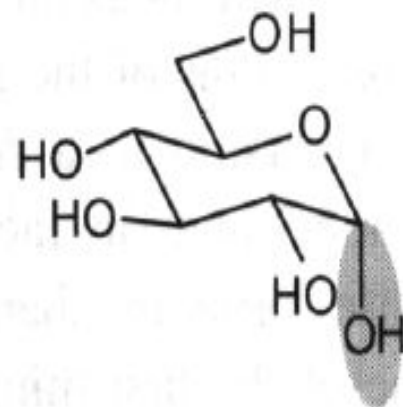
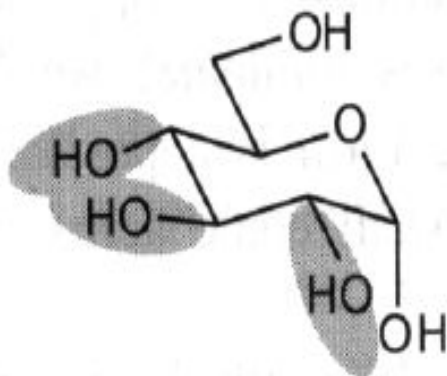
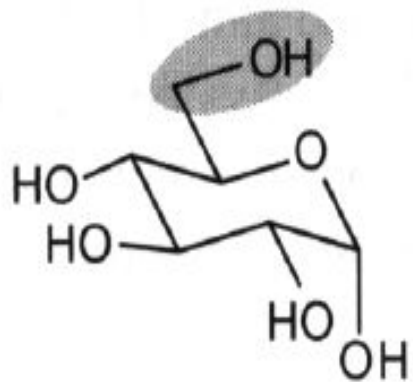
100 час



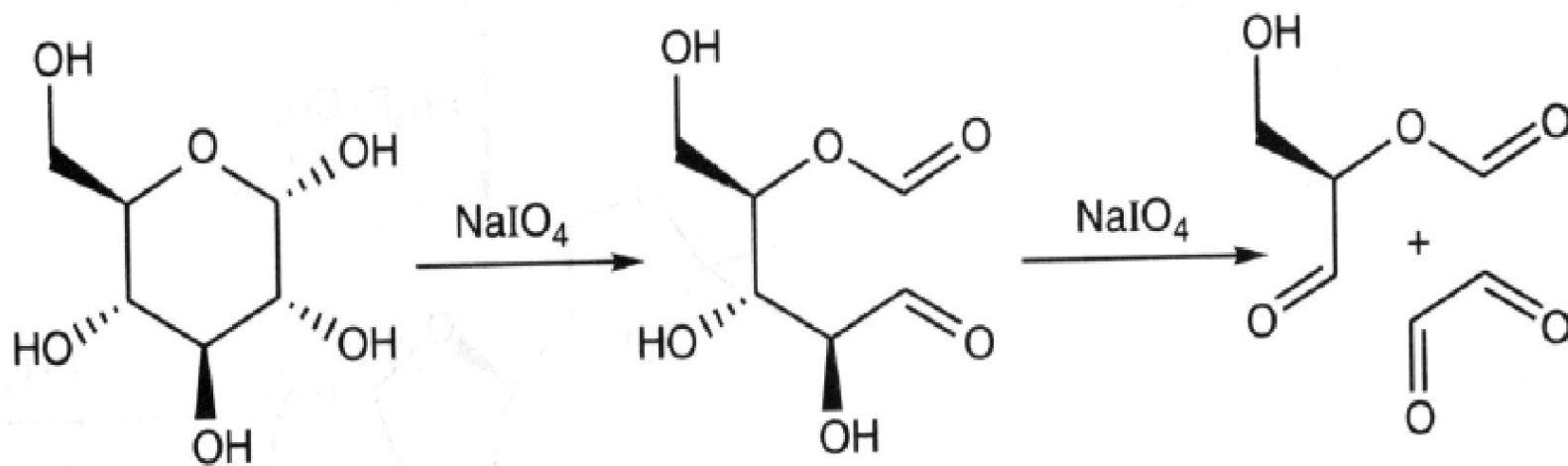
28%

Реакция Лобри де
Брюина – Альберда
ван Экенштайна
(1895)

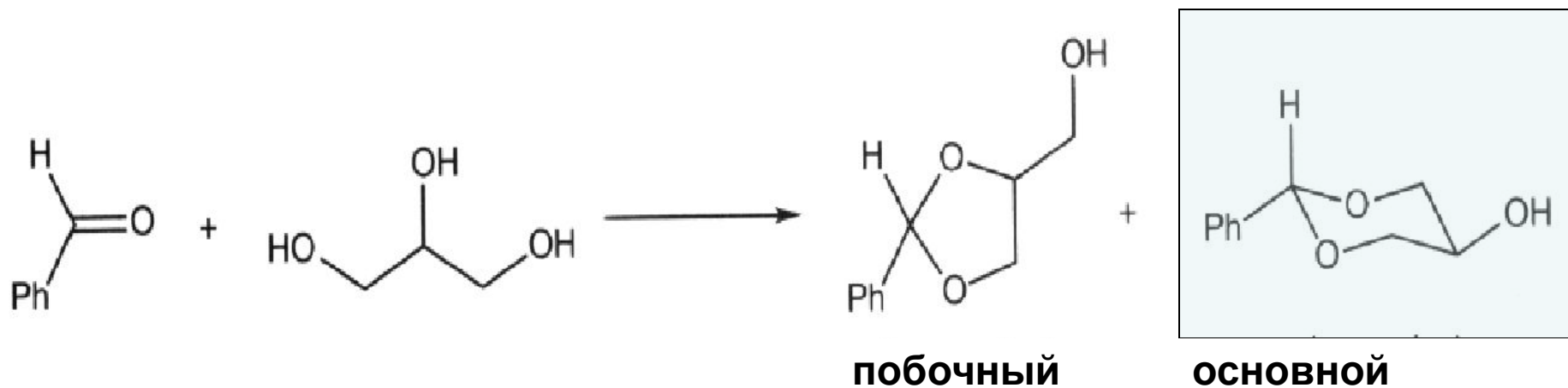
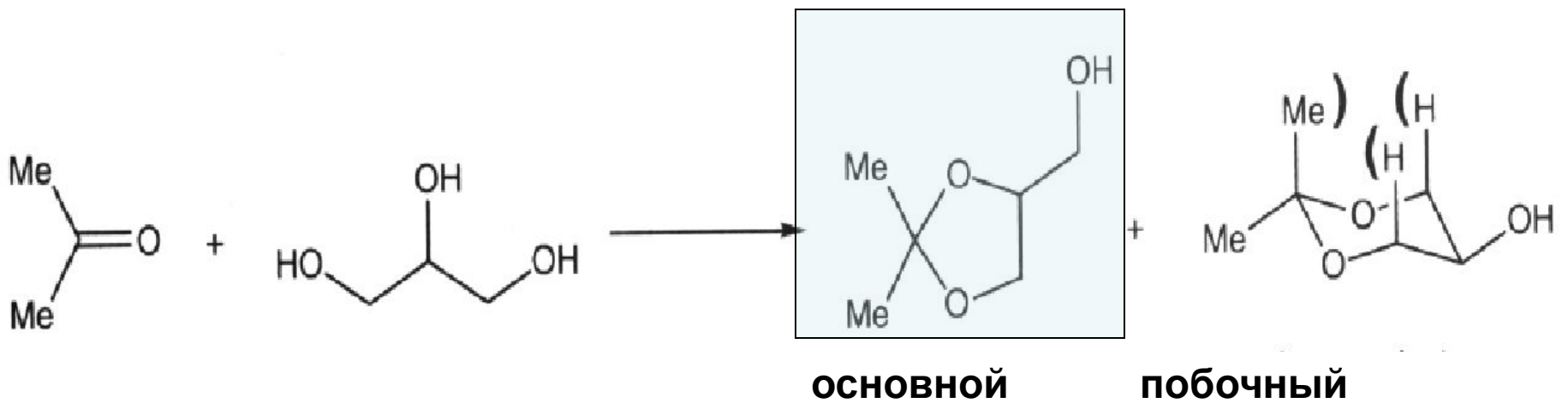
Селективные реакции гидроксиллов



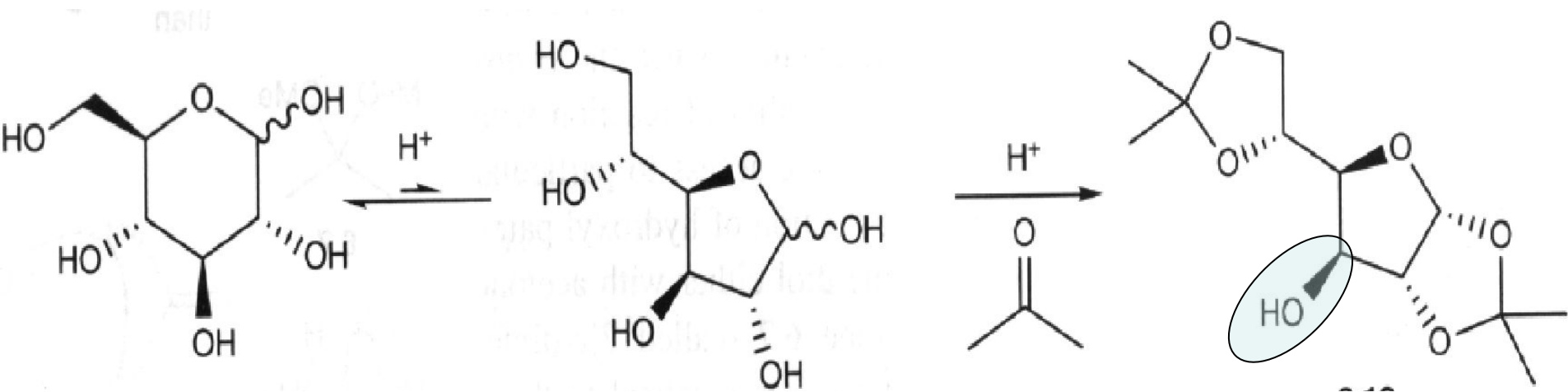
Селективные реакции гидроксиллов



Селективные реакции гидроксильных групп



Селективные реакции гидроксильных групп



глюкопираноза

глюкофураноза

диацетон глюкоза

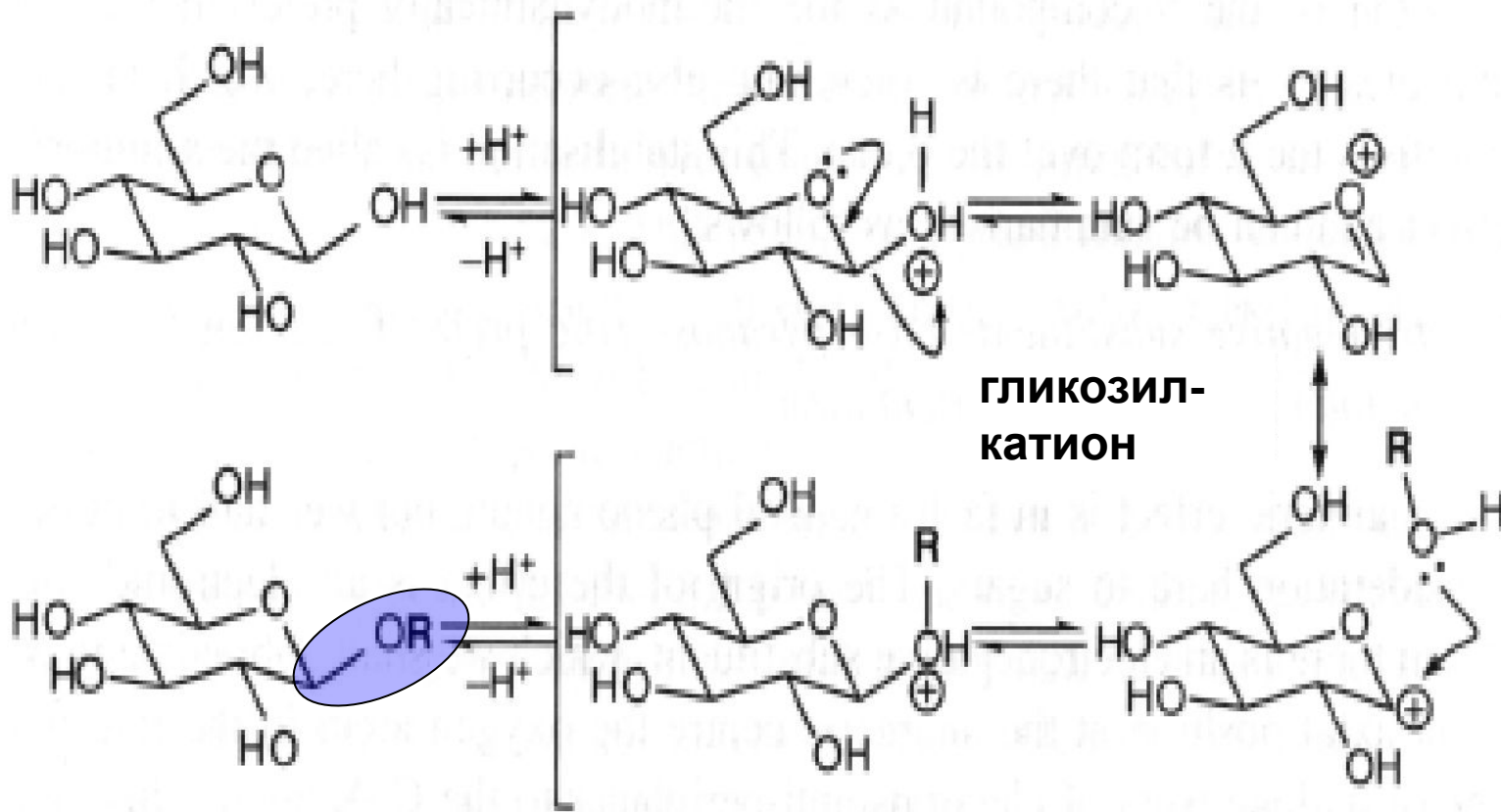
Гликозиды – продукты замещения полуацетального гидроксила в моносахаридах на алкокси-, арилокси-, алкилтио-, арилтио-, ацилокси-, аминогруппы.

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

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

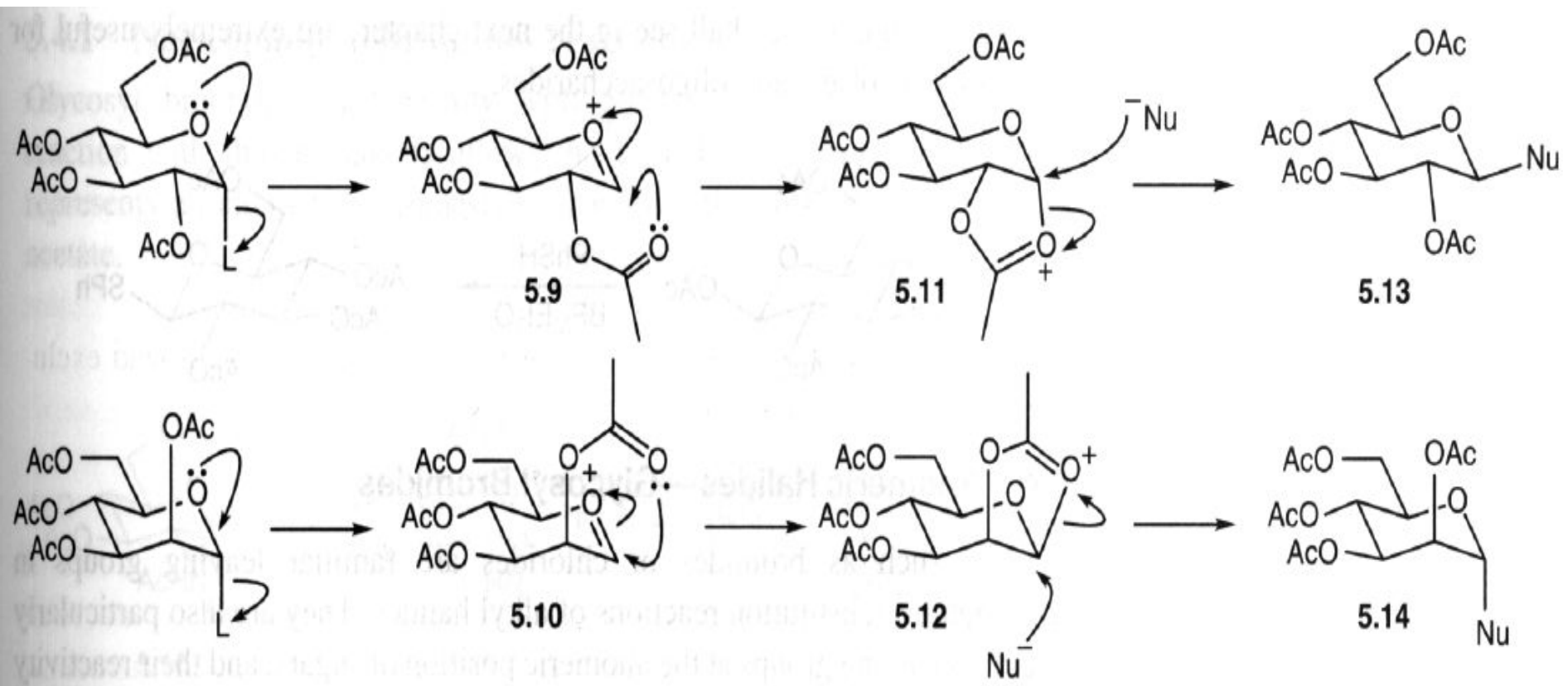
Входящий заместитель – **агликон**.

Образование (реакция Фишера) и гидролиз гликозидов

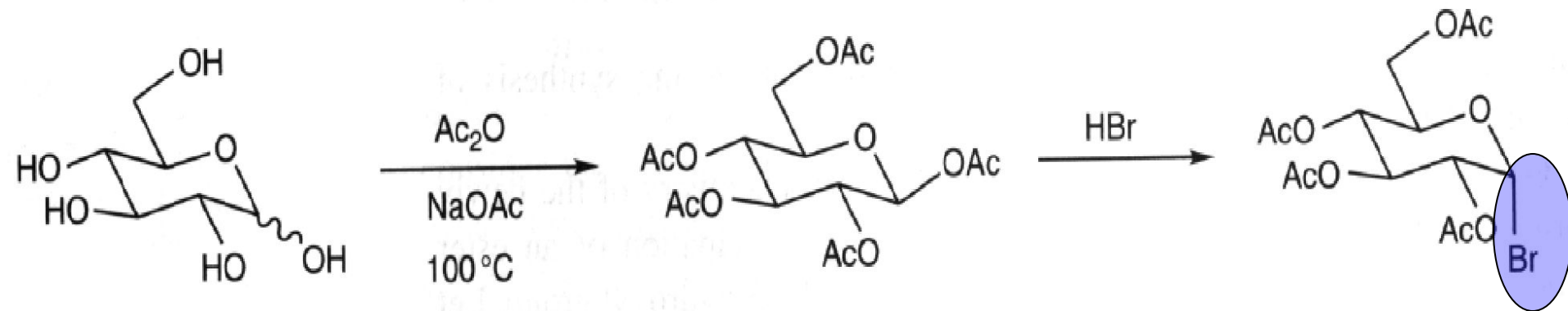


Если $\text{R}=\text{Me}$, то название « α -метил-D-глюкопиранозид»

Образование и реакции гликозидов



Образование и реакции гликозилбромидов



Образование и реакции гликозилбромидов

