

# **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)

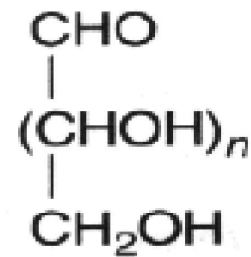
1. Компоненты питания (глюкоза)
2. Резервные полисахариды (крахмал у растений, гликоген у животных)
3. Опорные вещества (целлюлоза, хитин)
4. Компоненты различных тканей (хрящи, сухожилия, слизи, суставные жидкости)
5. Распознавание клеток (сигнальные функции, группы крови)

---

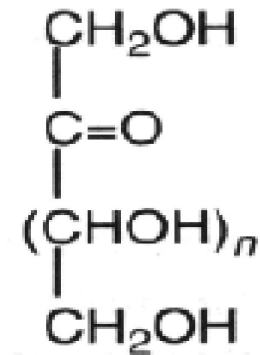
**Моносахариды (монозы) – дисахариды (биозы) – ...  
– полисахариды**



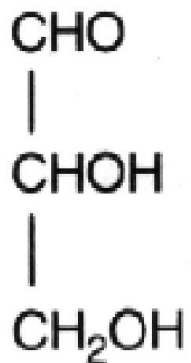
Emil Fischer (1852–1919) was born



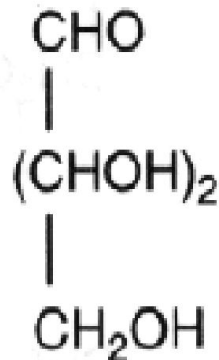
**Альдоза**



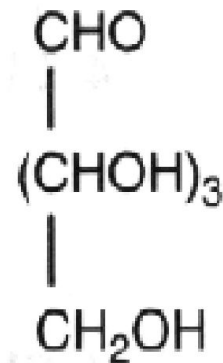
**Кетоза**



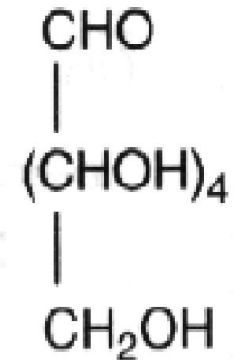
**Триоза**



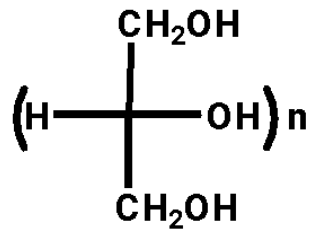
**Тетроза**



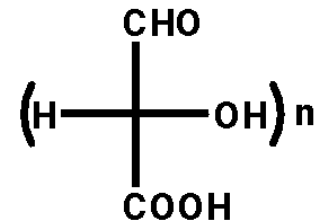
**Пентоза**



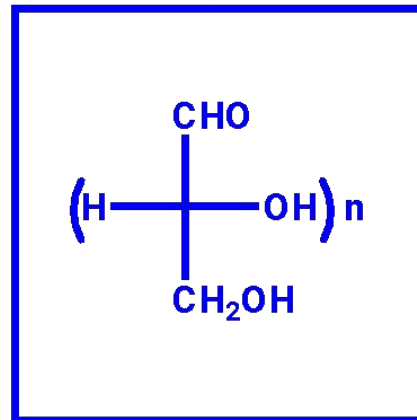
**Гексоза**



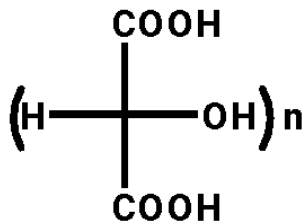
Альд**ИТ**



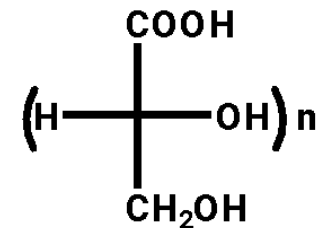
Альд**уро**новая  
кислота



Альд**оза**

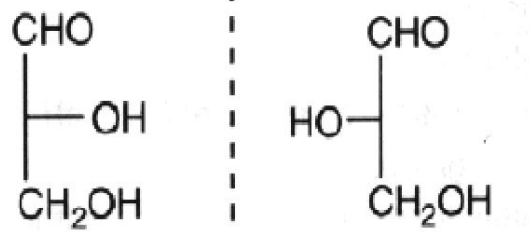
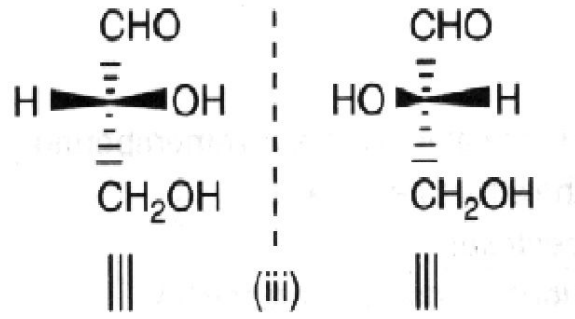
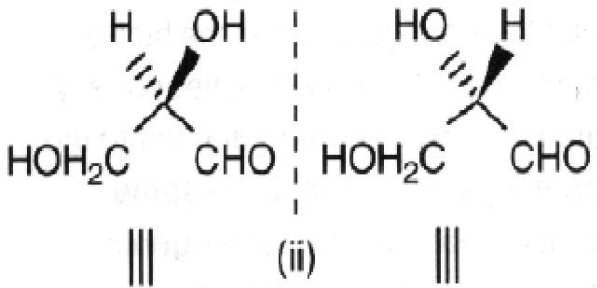
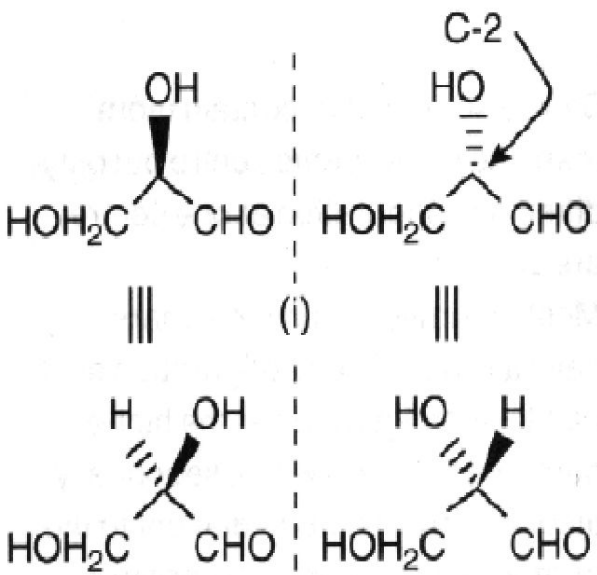


Альд**аро**вая  
кислота



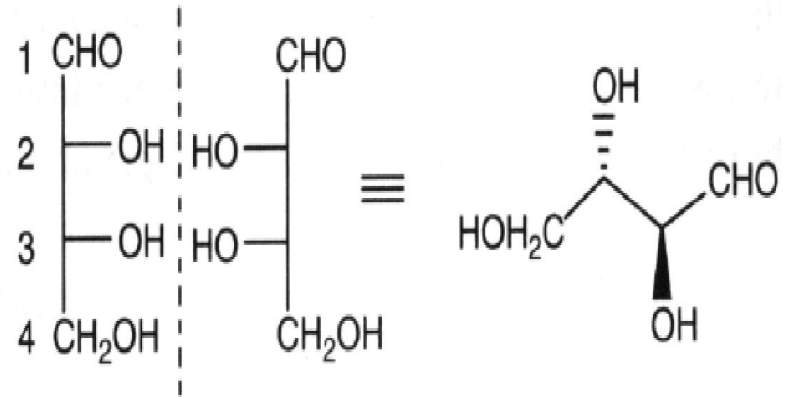
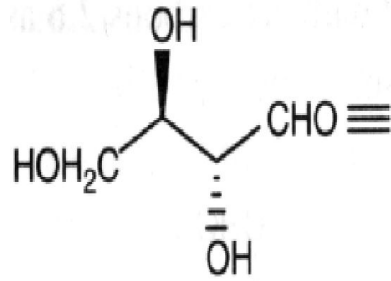
Альд**о**новая  
кислота

# Триозы и тетразы



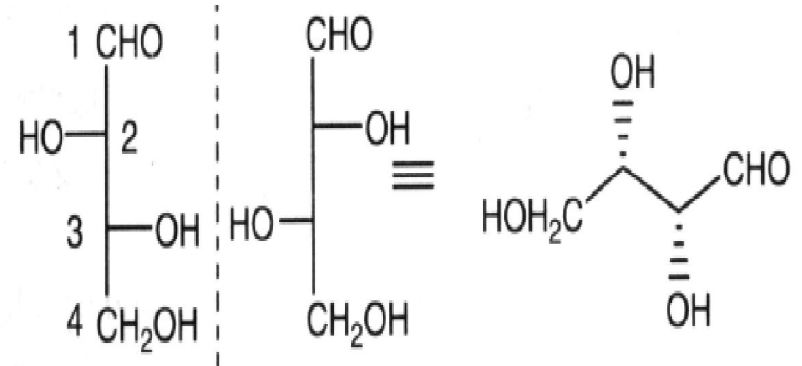
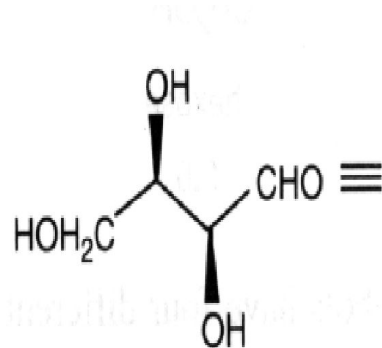
D- or R-

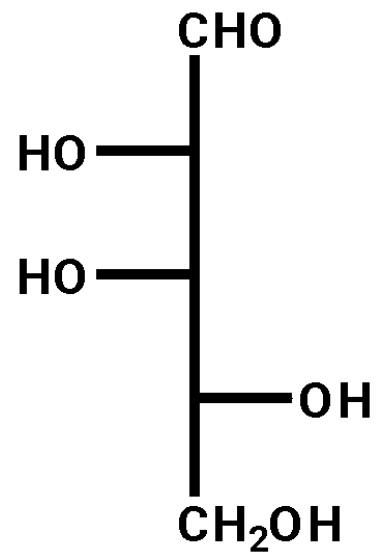
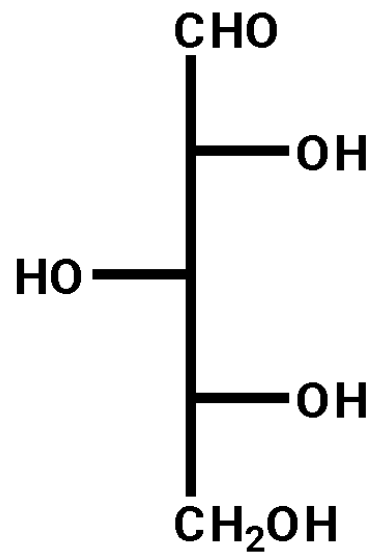
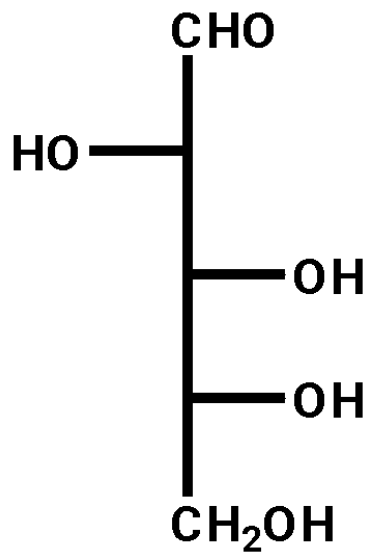
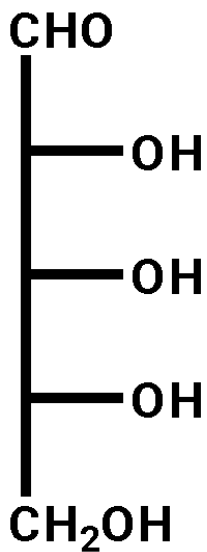
L- or S-



**D-эритроза** |

**D-треоза** |





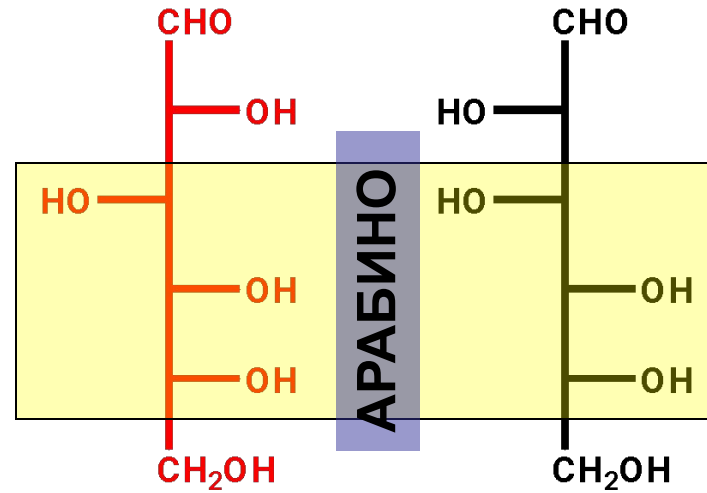
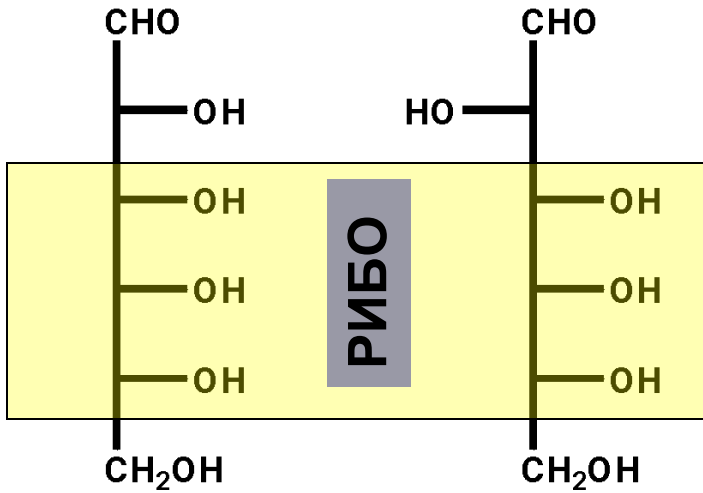
Рибоза

Арабиноза

Ксилоза

Ликсоза

# D-Альдогексозы

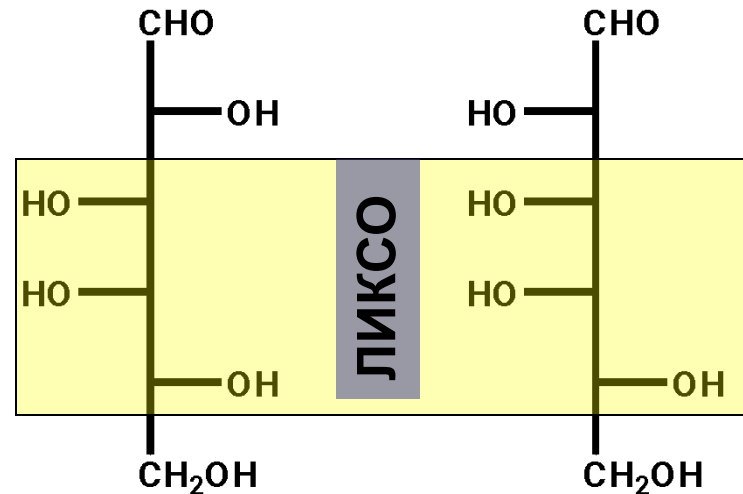
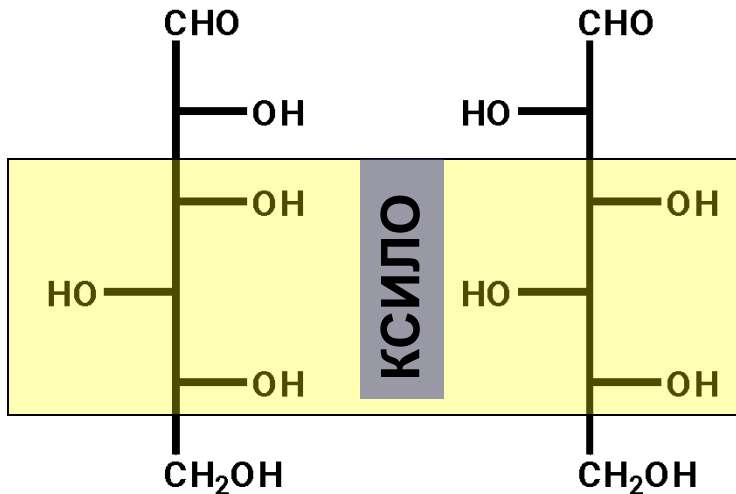


Аллоза

Альтроза

Глюкоза

Манноза



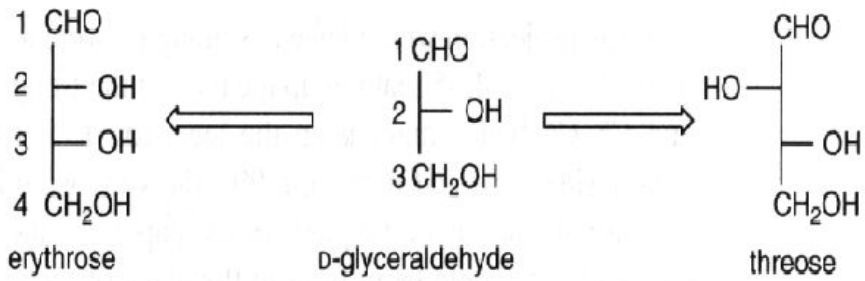
Гулоза

Идоза

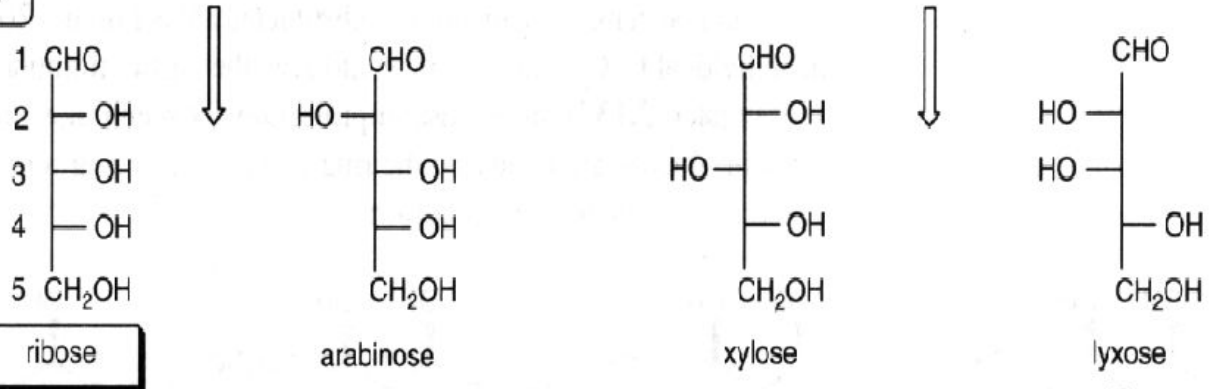
Галактоза

Талоза

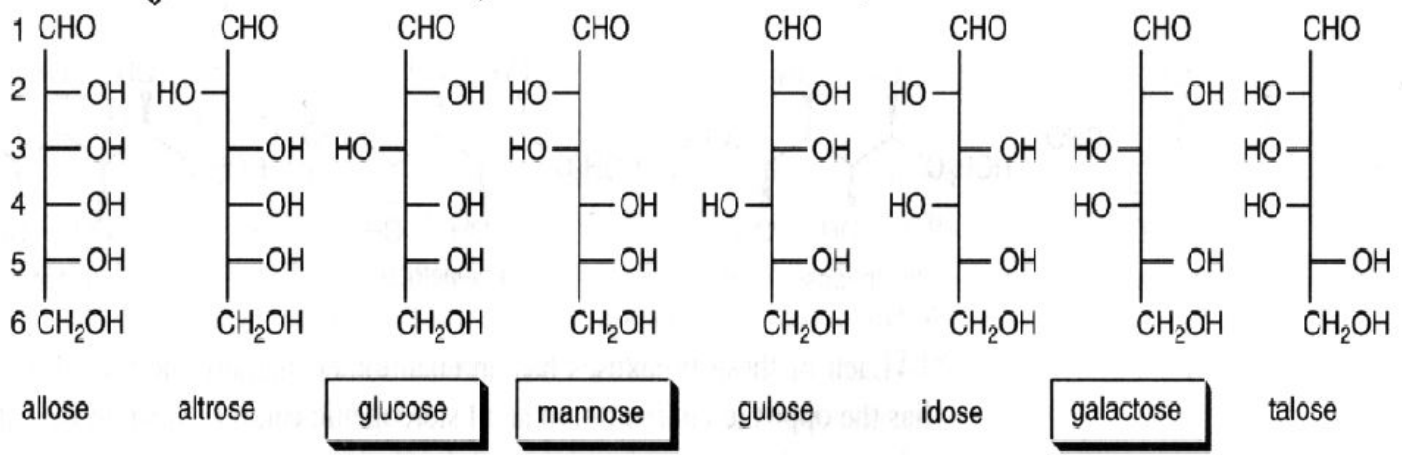
# «Сtereoхимическое родство» альдоз D-ряда



**PENTOSES**



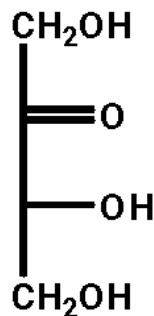
**HEXOSES**



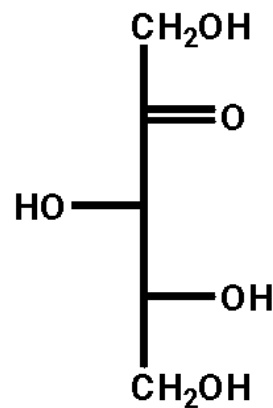
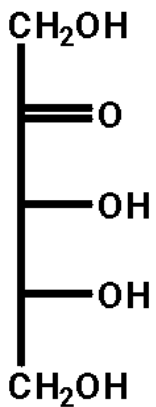
*N.B. all structures are in the D-series*



«Стереохимическое родство» кетоз D-ряда

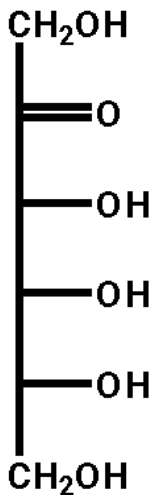


Эритрулоза

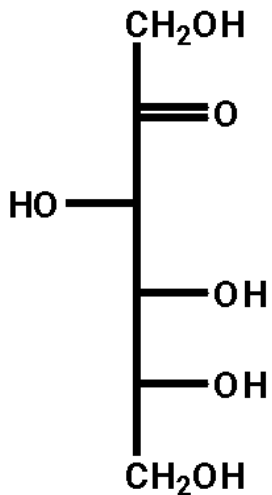


Ксилулоза  
(треопентулоза)

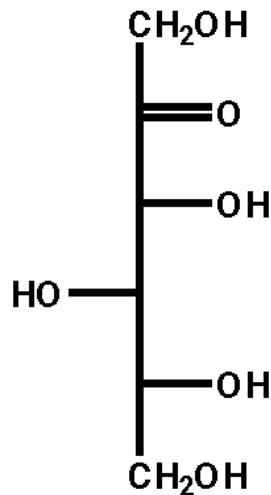
Рибулоза  
(эритропентулоза)



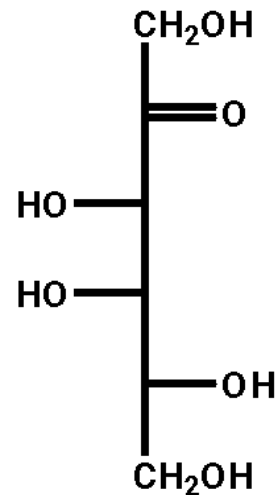
Псикоза



Фруктоза

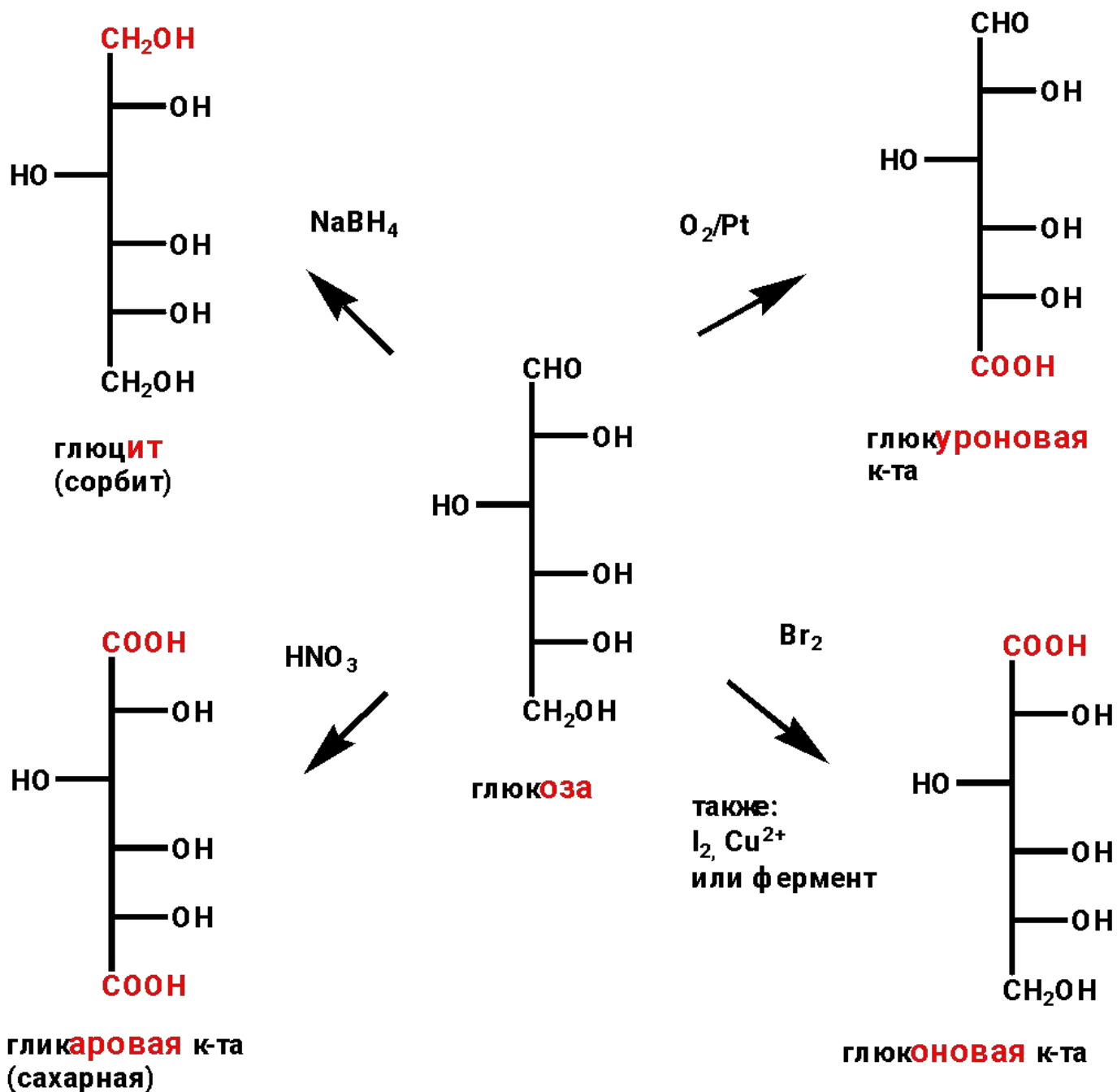


Сорбоза

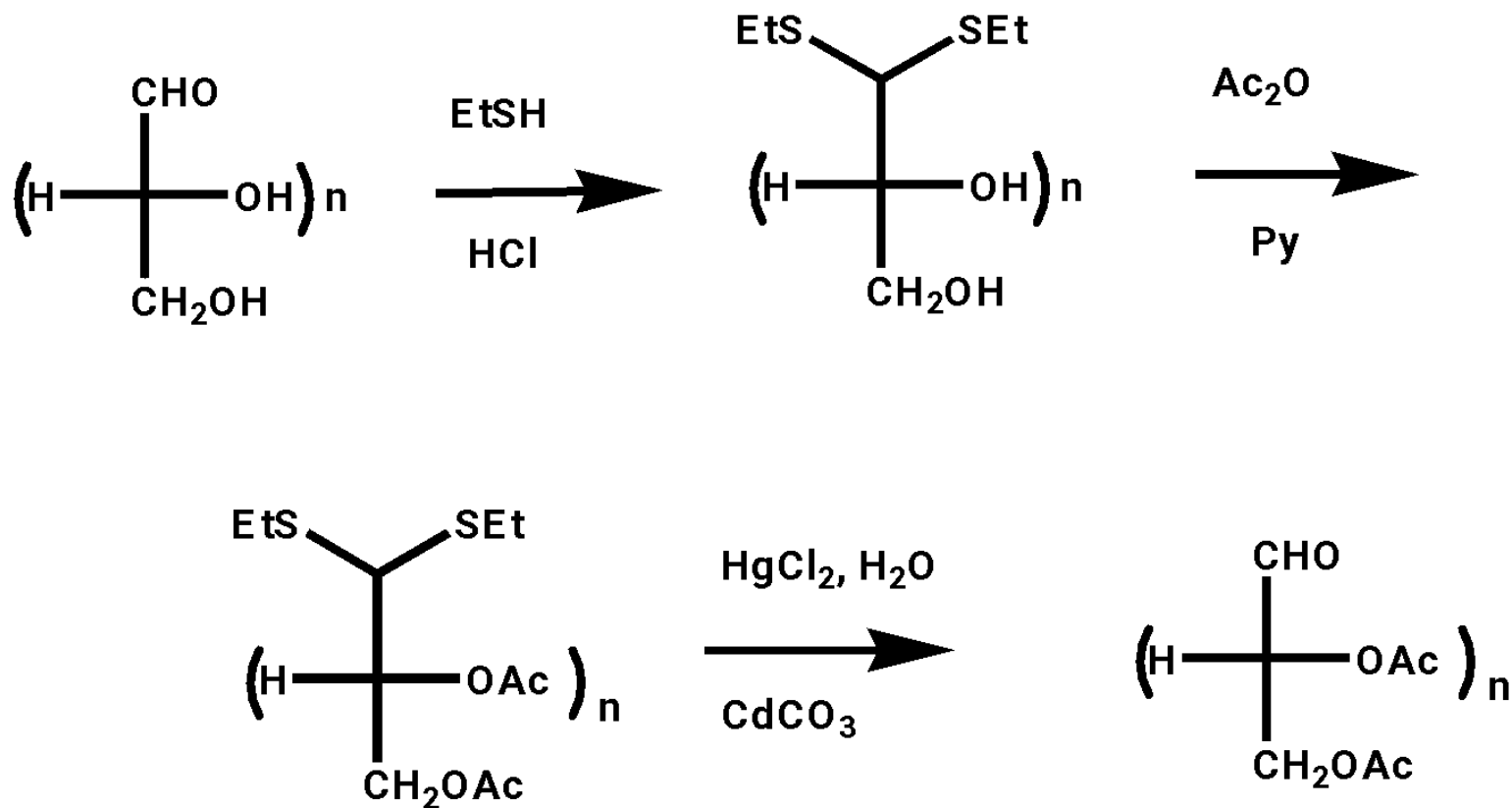


Тагатоза

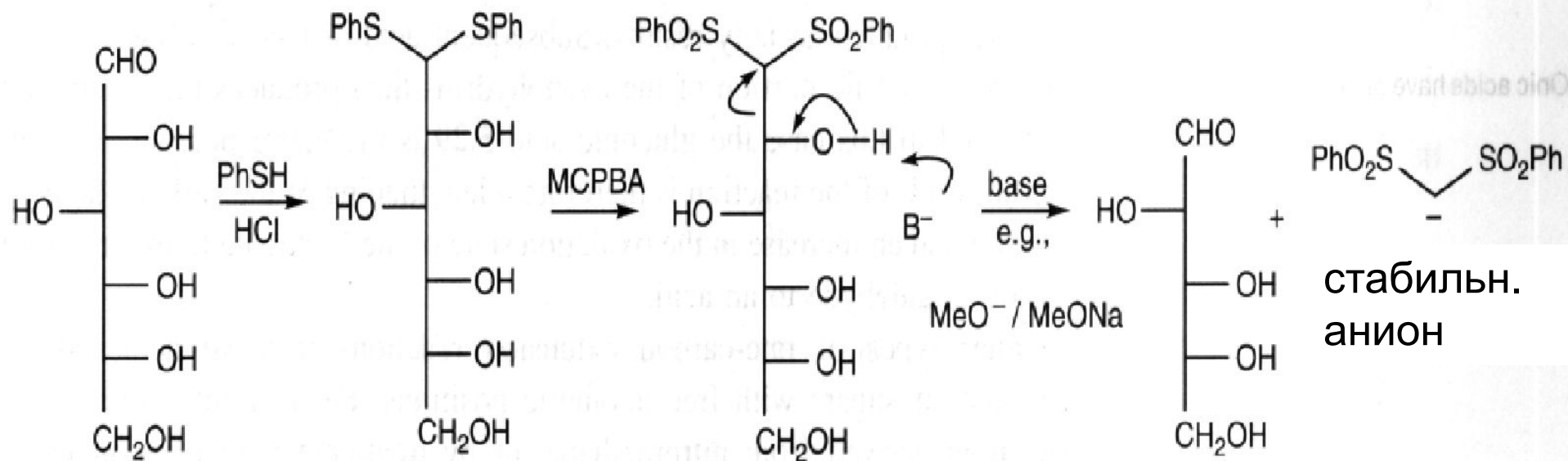
# Типичные реакции ациклических форм



# Типичные реакции ациклических форм



# Типичные реакции ациклических форм

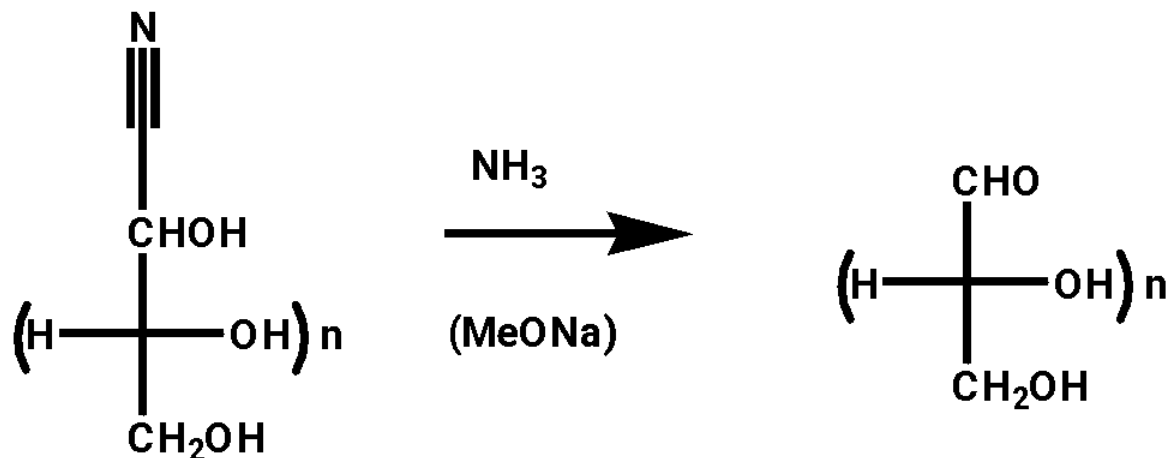
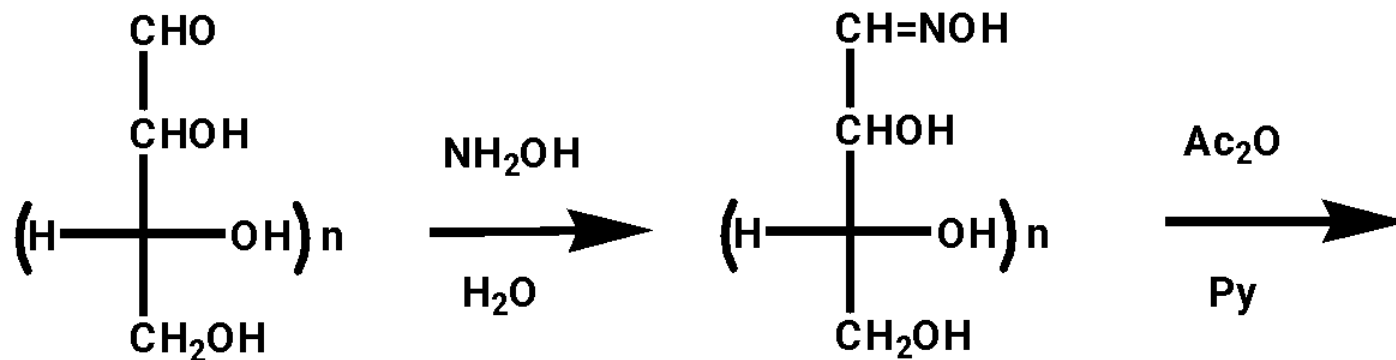


D-глюкоза

D-арабиноза

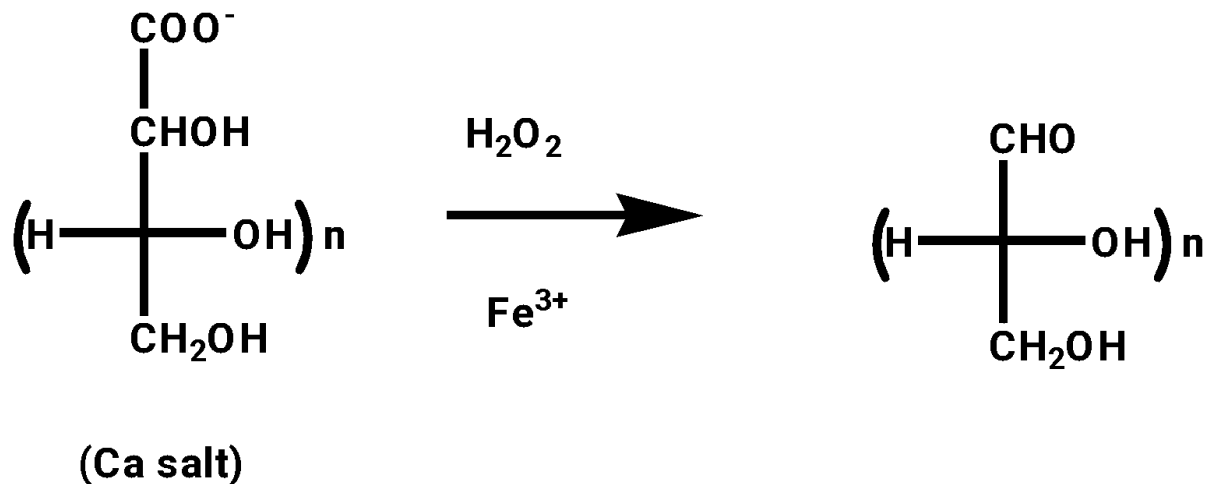
Укорачивание цепи на один C со стороны альдегида

# Типичные реакции ациклических форм



Деградация по **Волю**

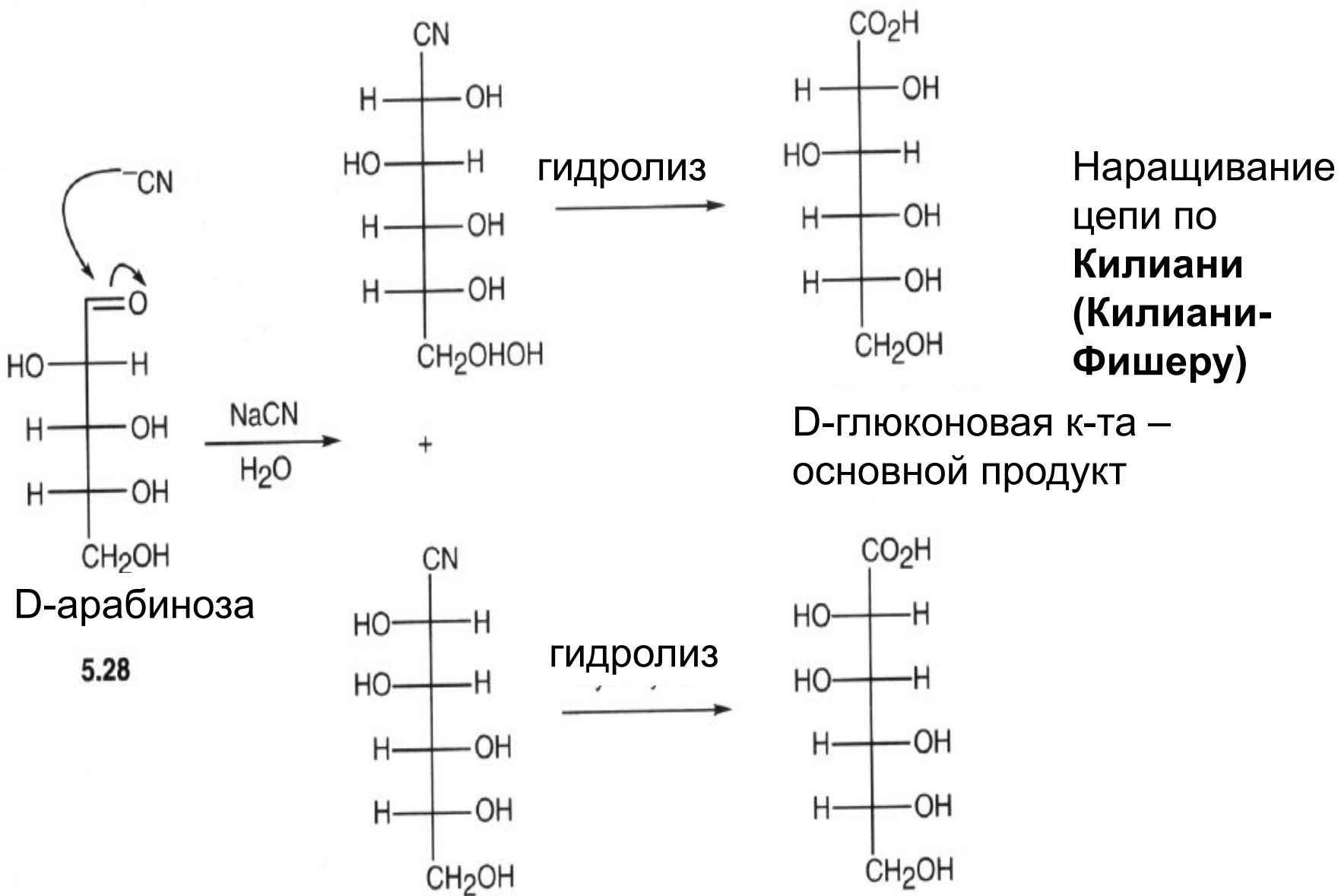
Укорачивание цепи на один С со стороны альдегида



Деградация по **Руфу**

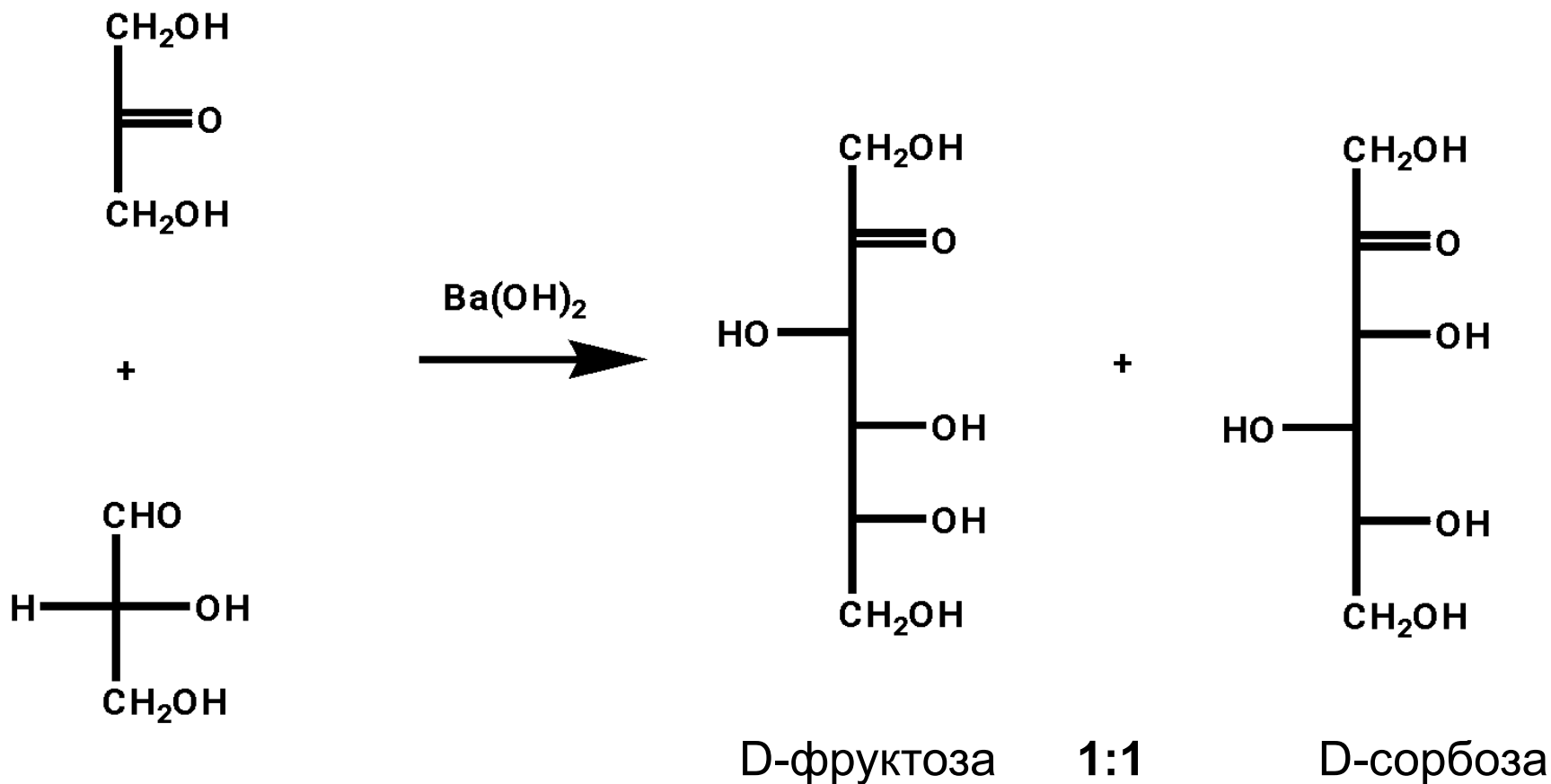
Укорачивание цепи на один С со стороны альдегида

# Типичные реакции ациклических форм



Удлинение цепи на один C со стороны альдегида

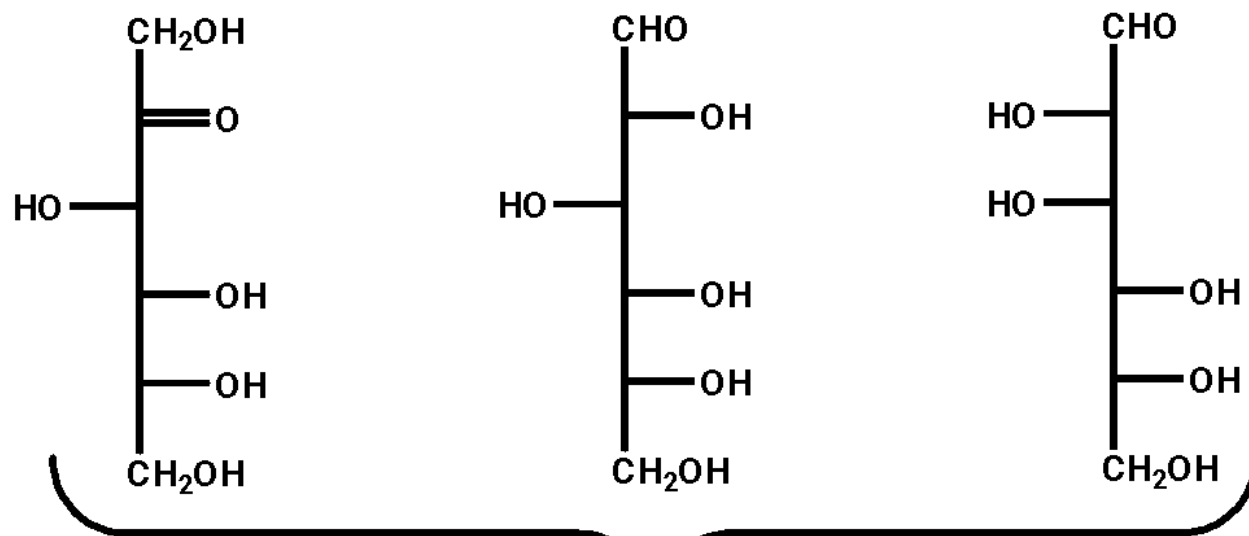
D-манноновая к-та – побочный продукт



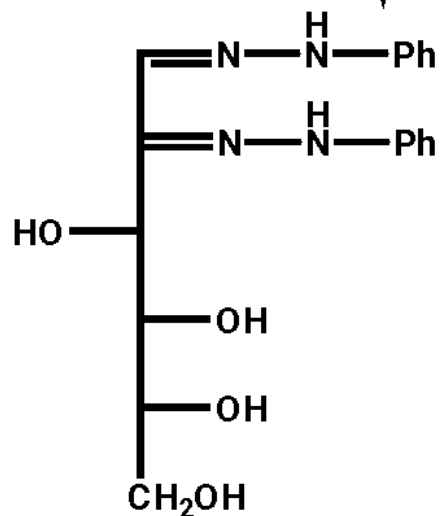
**Альдольная** реакция (обратный процесс возможен в сильноосновных условиях!!!)



# Типичные реакции ациклических форм

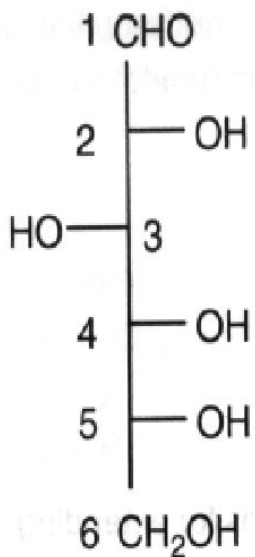


excess  
PhNHNH<sub>2</sub>

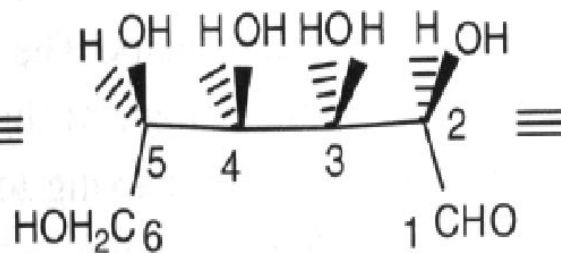
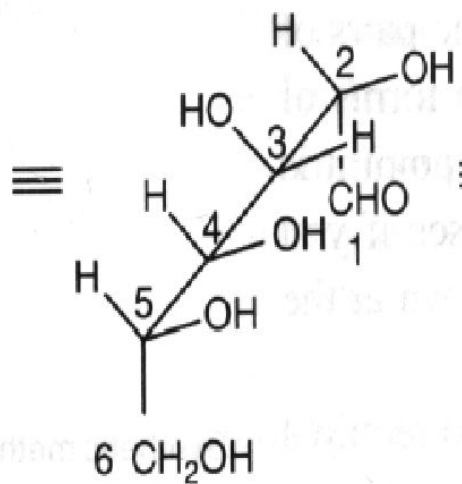


Озаны (Фишер, 1884)

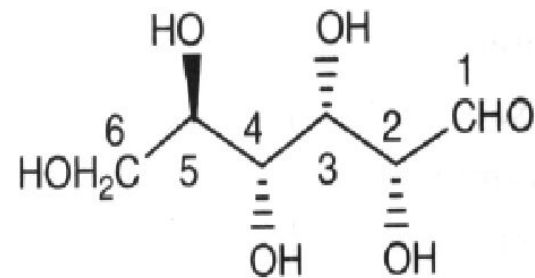
# Различные проекции представления ациклических форм



2.11



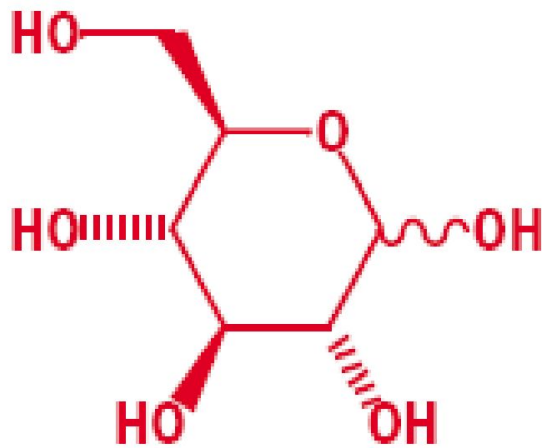
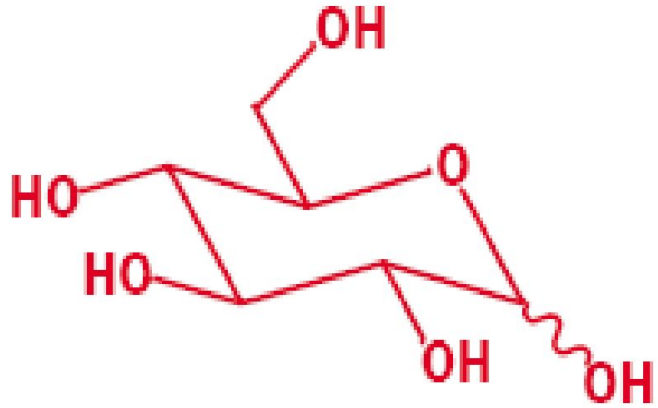
2.12



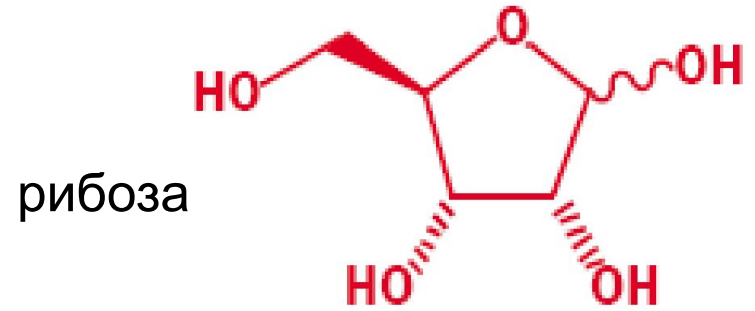
2.13

“pig-trough”

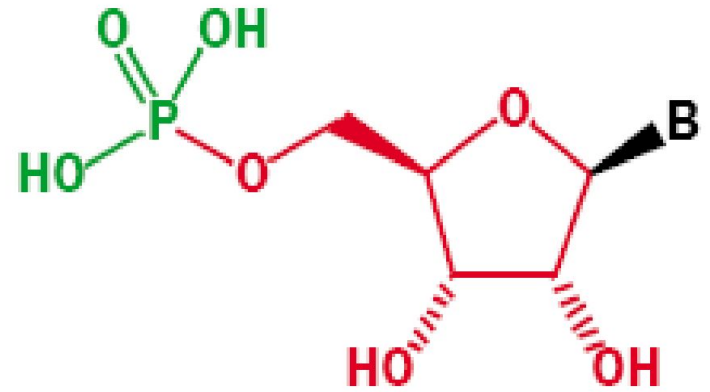
# Различные проекции представления циклических форм



глюкоза

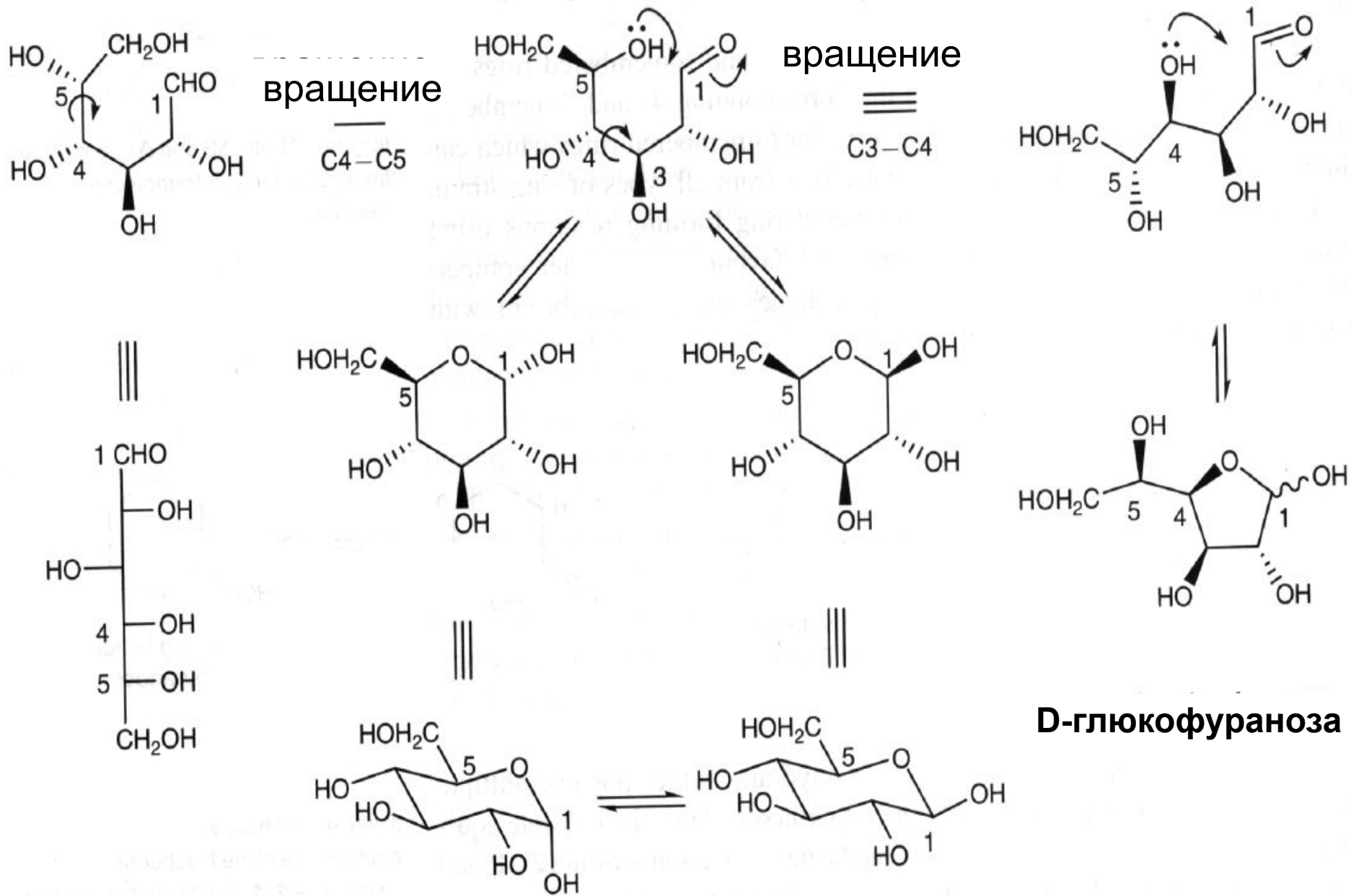


рибоза

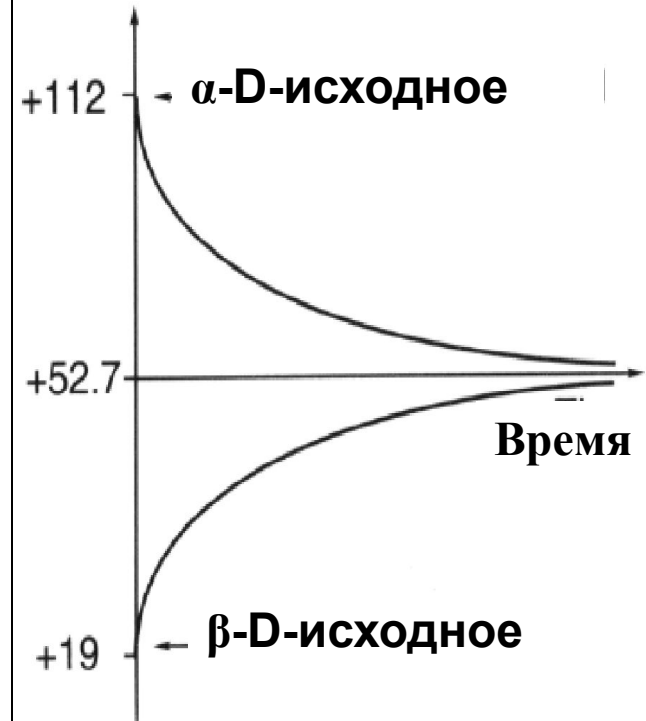
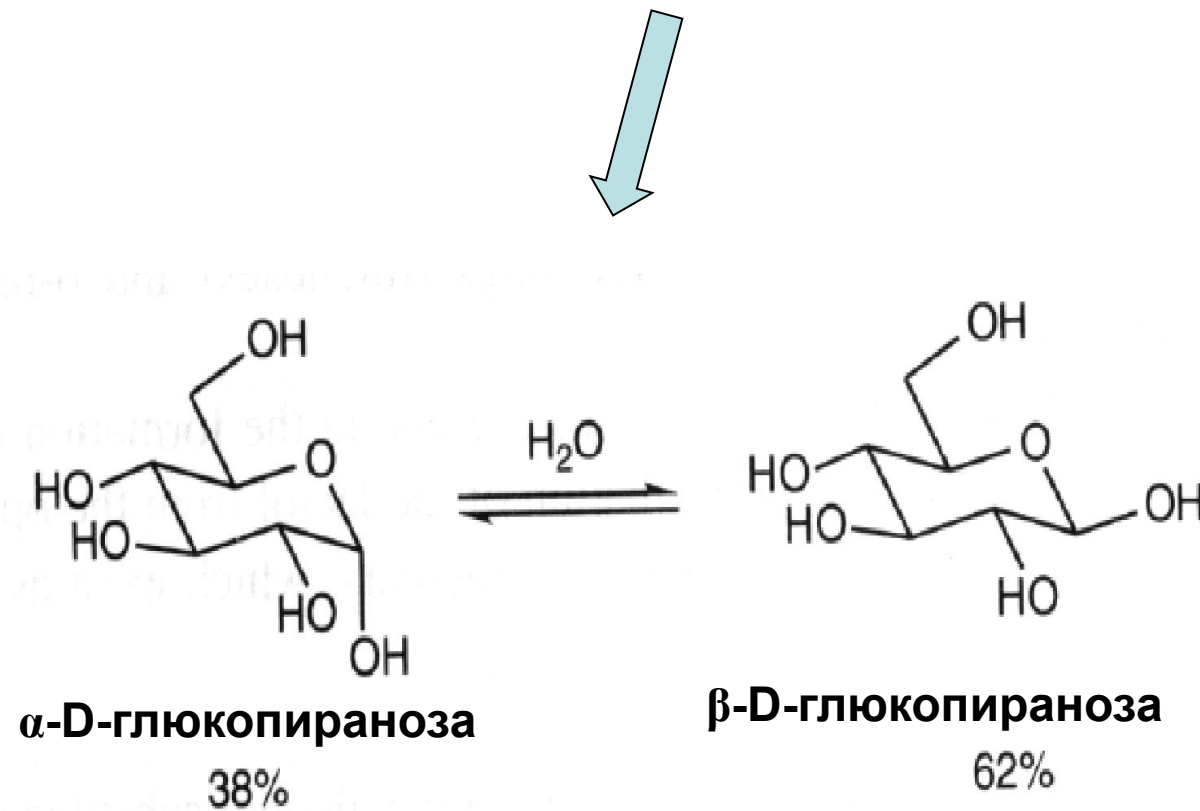
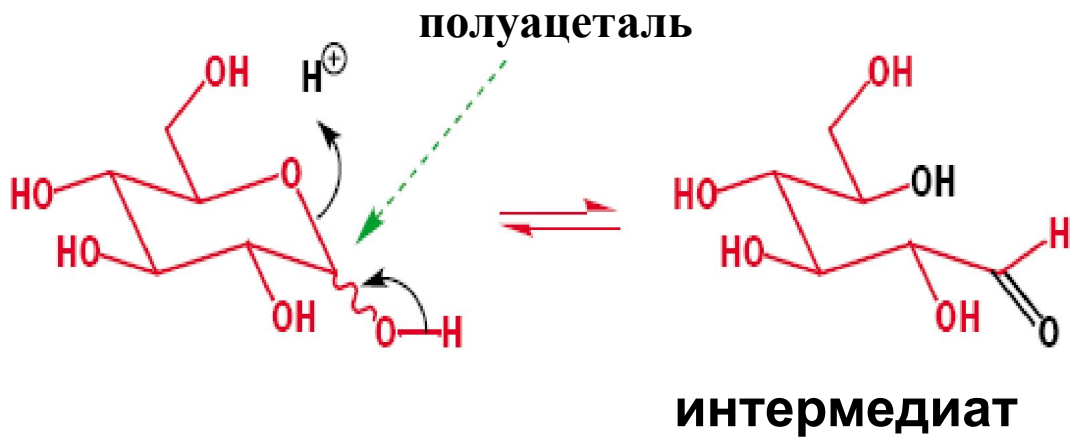


рибонуклеотид

# Равновесия в водном растворе глюкозы



# Мутаротация глюкозы



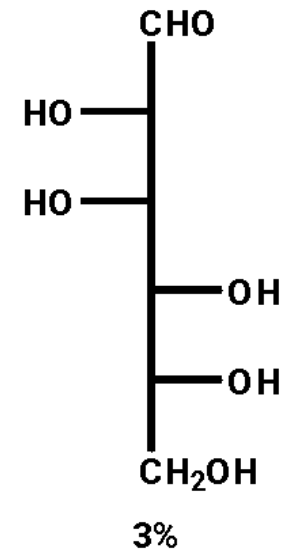
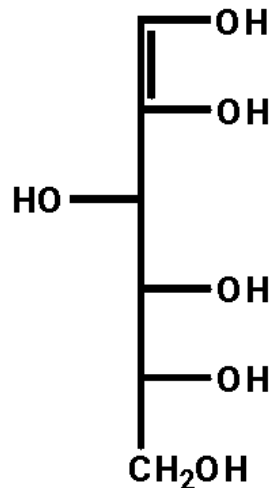
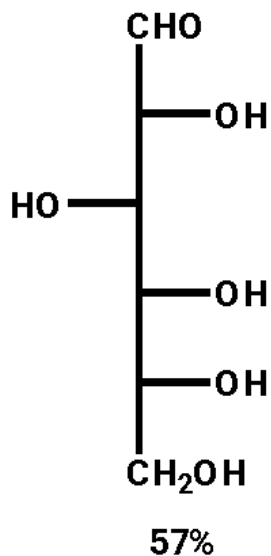
# Равновесия в водных растворах альдоз

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

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

<sup>a</sup> Суммарное содержание  $\alpha$ - и  $\beta$ -фуранозных форм. <sup>б</sup> При 60 °С.

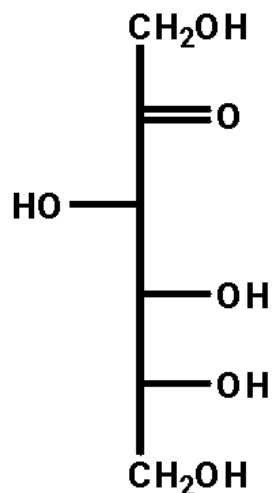
# Равновесия в водных растворах альдоз



0.035 % NaOH

35 град

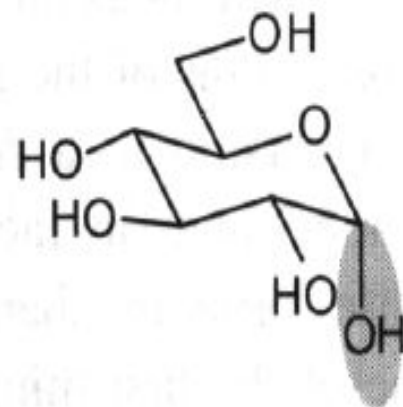
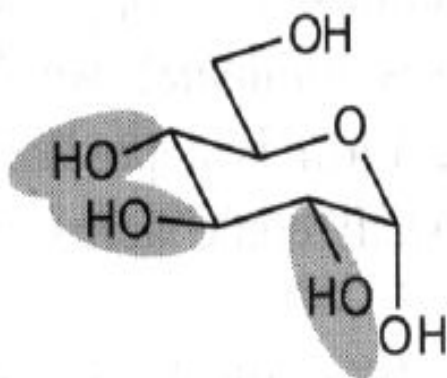
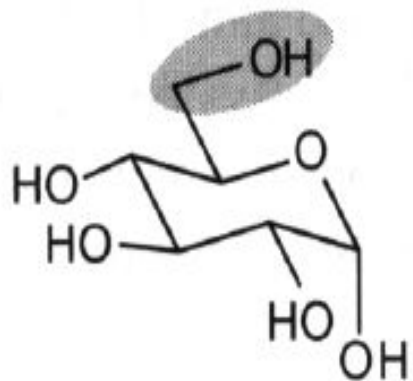
100 час



28%

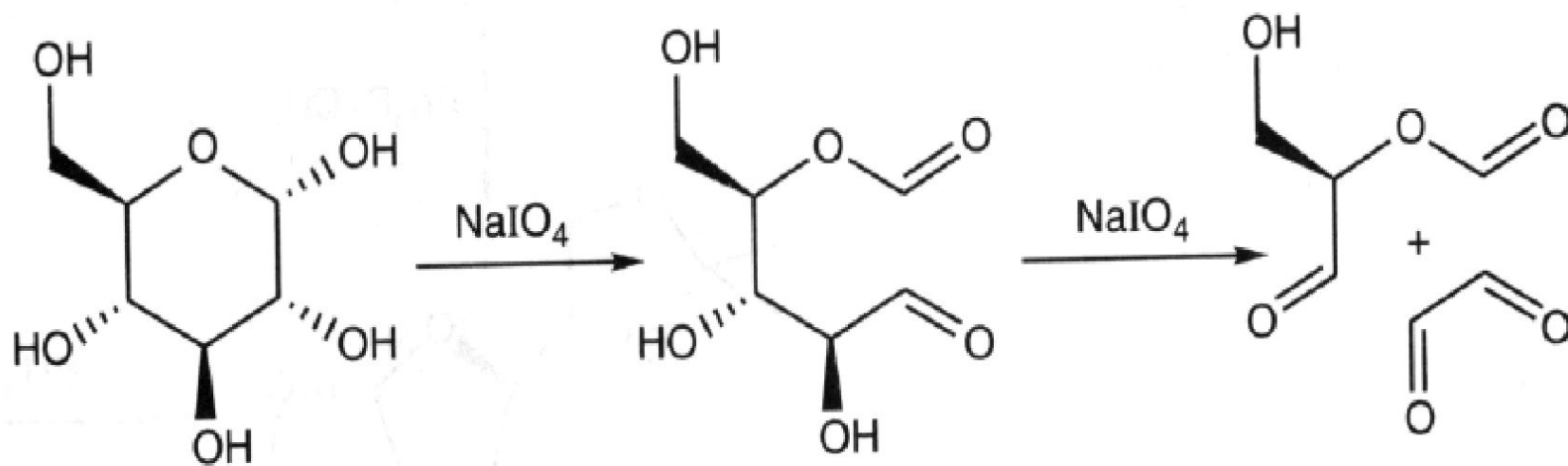
Реакция Лобри де Брюина – Альберда ван Экенштайна (1895)

# Селективные реакции гидроксиллов

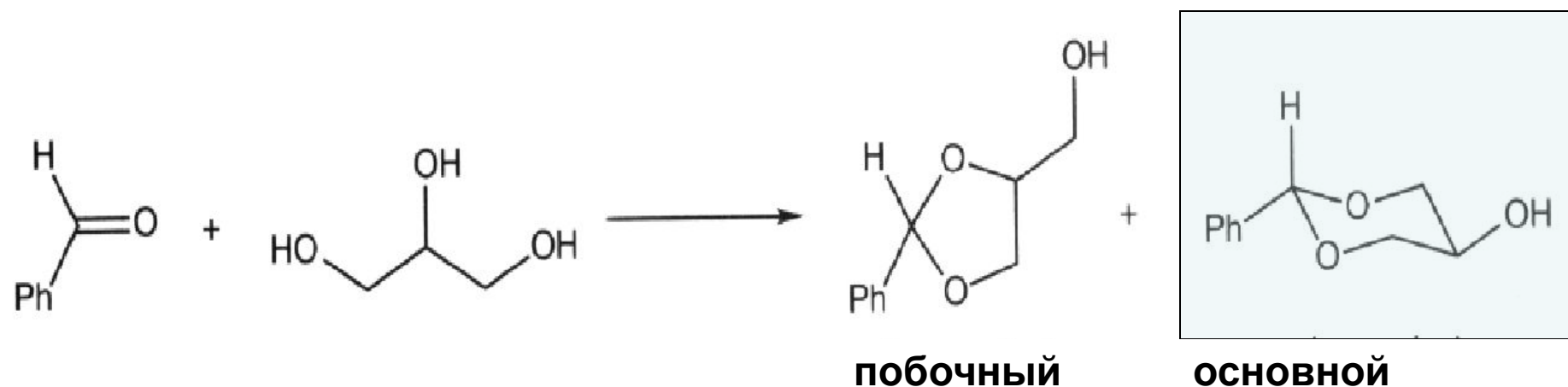
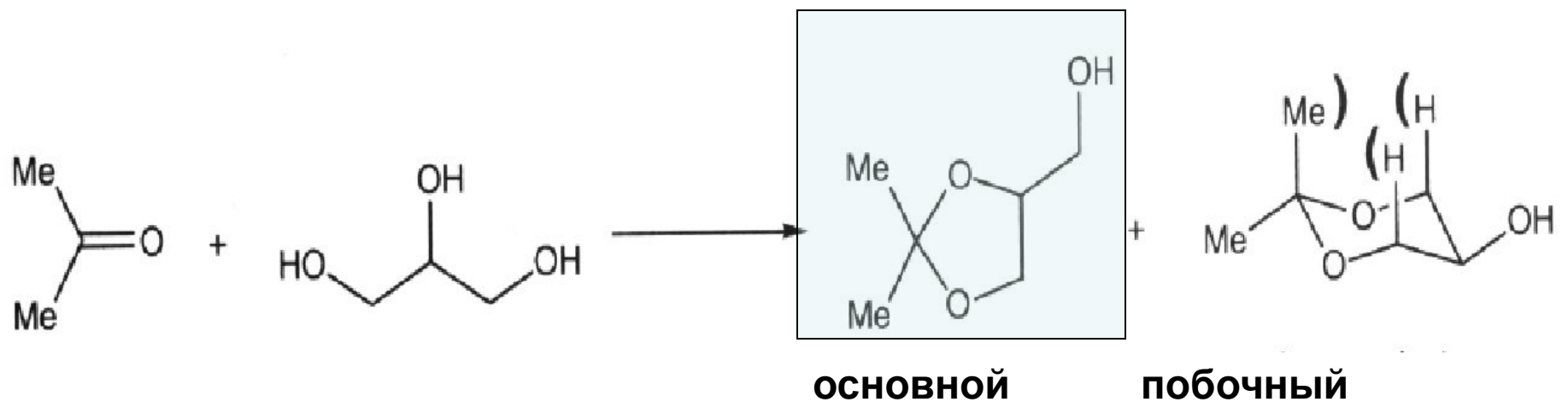




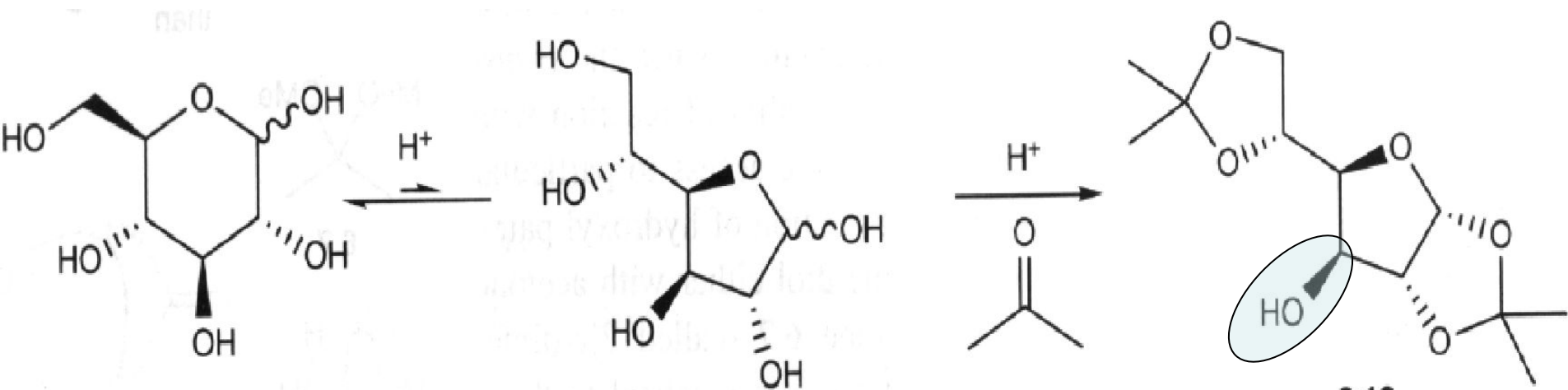
# Селективные реакции гидроксильных групп



# Селективные реакции гидроксильных групп



# Селективные реакции гидроксильных групп



**глюкопираноза**

**глюкофураноза**

**диацетон глюкоза**

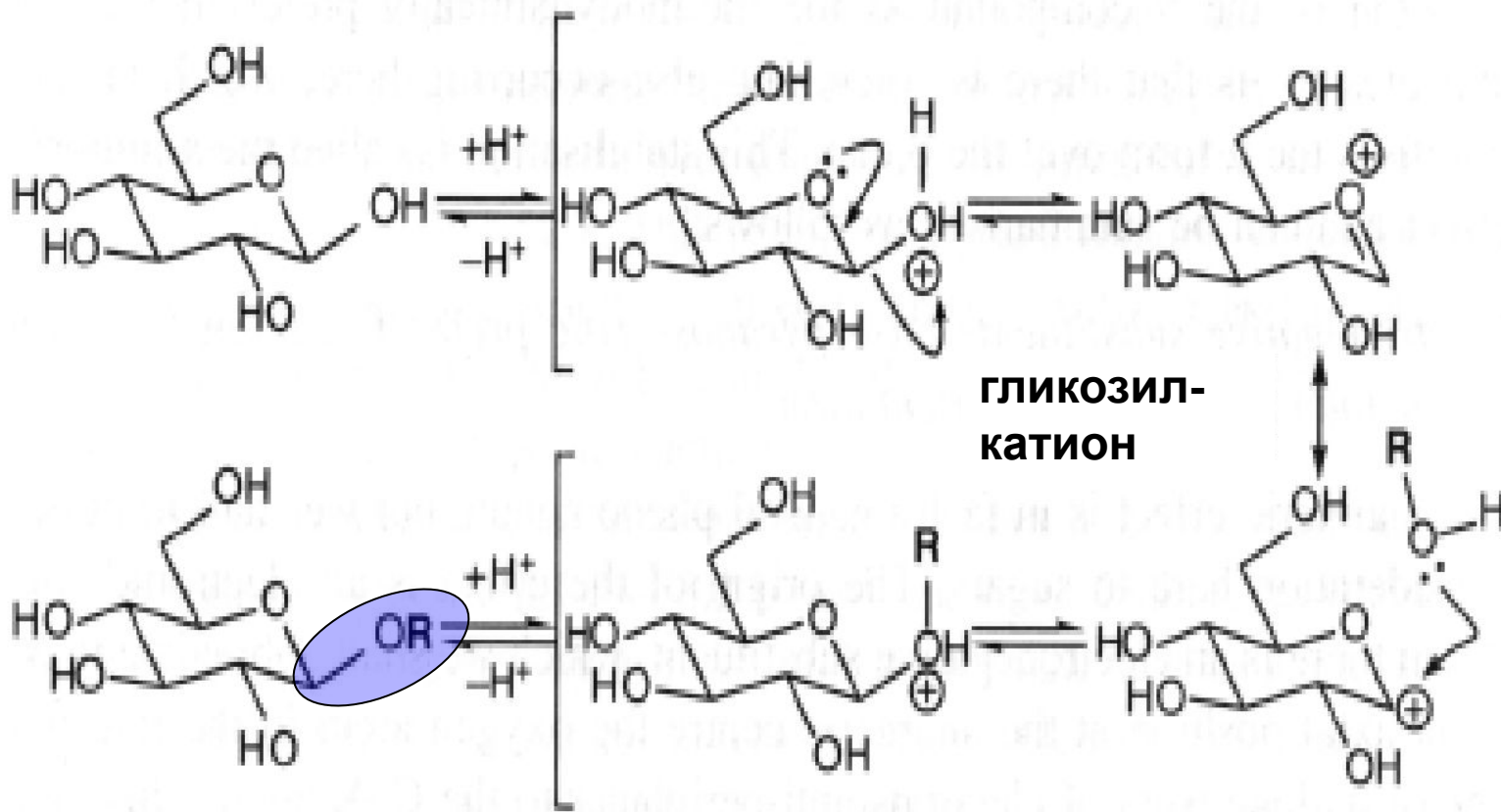
**Гликозиды** – продукты замещения полуацетального гидроксила в моносахаридах на алкокси-, арилокси-, алкилтио-, арилтио-, ацилокси-, аминогруппы.

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

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

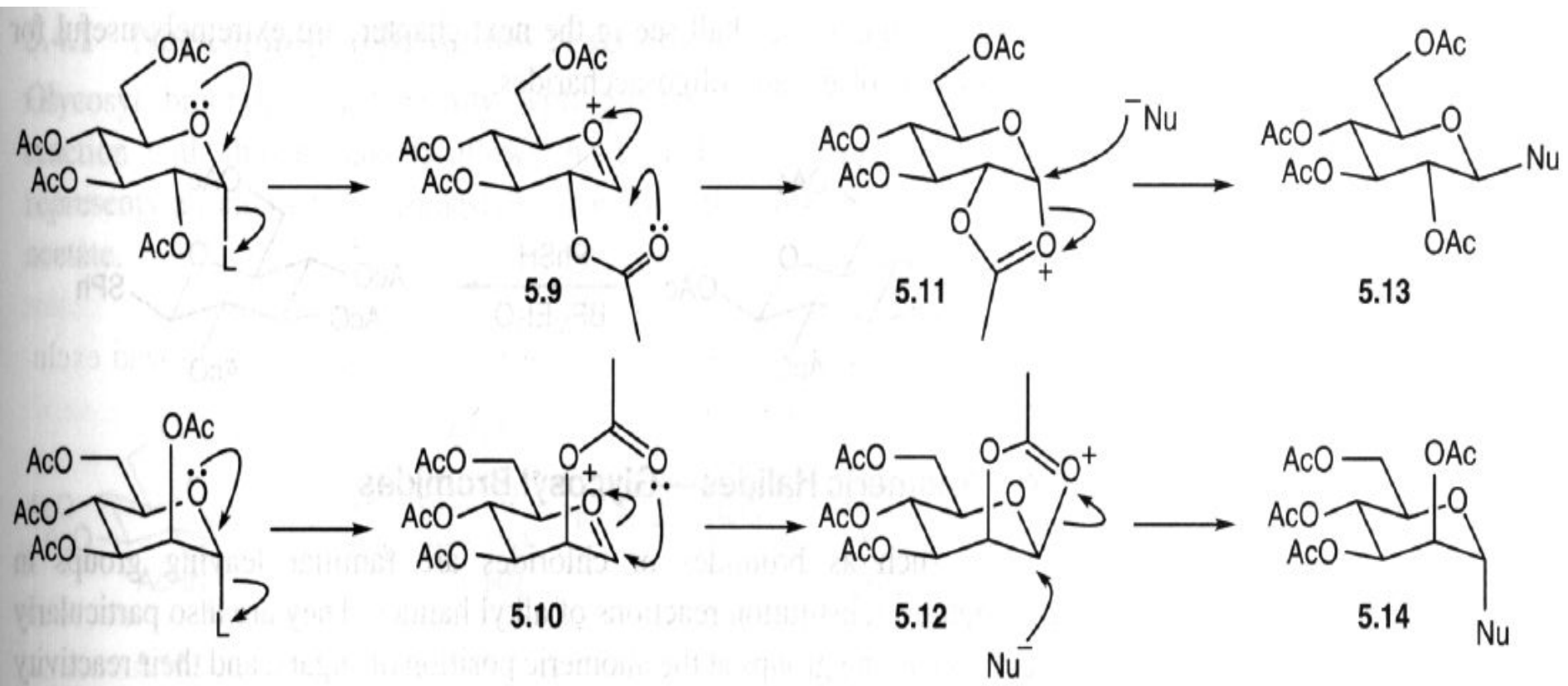
Входящий заместитель – **агликон**.

# Образование (реакция Фишера) и гидролиз гликозидов

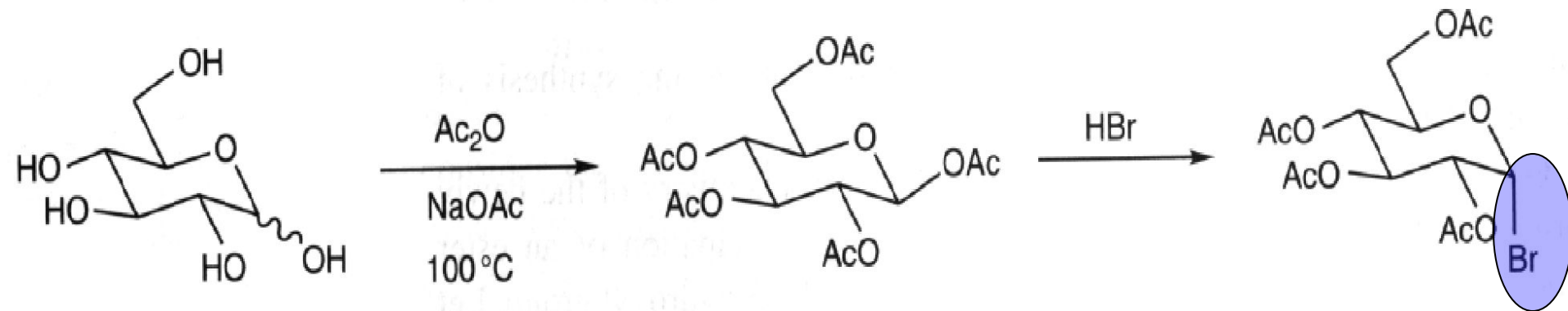


Если  $\text{R}=\text{Me}$ , то название « $\alpha$ -метил-D-глюкопиранозид»

# Образование и реакции гликозидов



# Образование и реакции гликозилбромидов



# Образование и реакции гликозилбромидов

