

Углеводы (сахара)

Вацадзе Сергей Зурабович,
Химический факультет МГУ
Кафедра органической химии

szv@org.chem.msu.ru

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

Углеводы – полигидроксикарбонильные соединения

(Хим-я Энц-я, т.5)

Биологические функции (примеры)

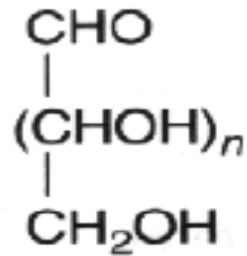
1. Компоненты питания (глюкоза)
2. Резервные полисахариды (крахмал у растений, гликоген у животных)
3. Опорные вещества (целлюлоза, хитин)
4. Компоненты различных тканей (хрящи, сухожилия, слизи, суставные жидкости)
5. Распознавание клеток (сигнальные функции, группы крови)

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

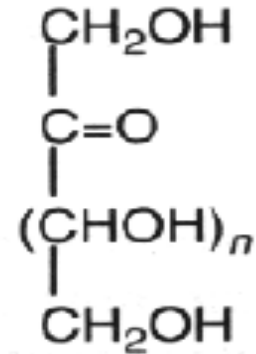


S Z Varsadze's lectures

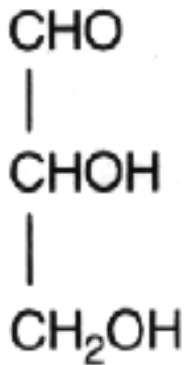
Emil Fischer (1852–1919) was born



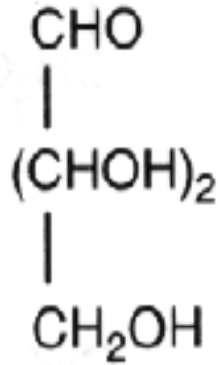
Альдоза



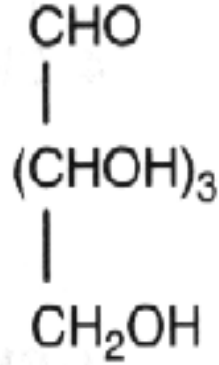
Кетоза



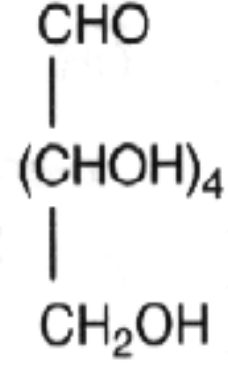
Триоза



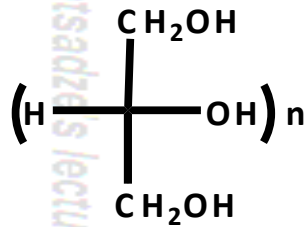
Тетроза



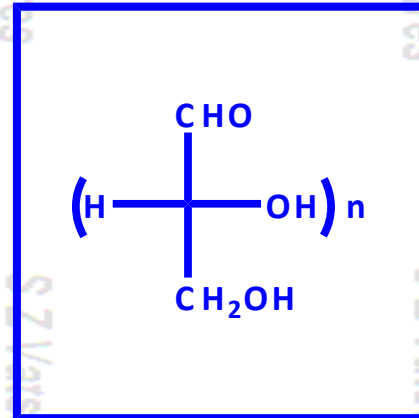
Пентоза



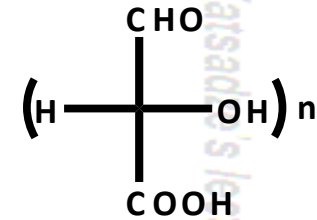
Гексоза



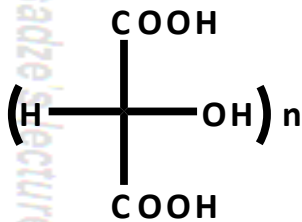
Альд**ИТ**



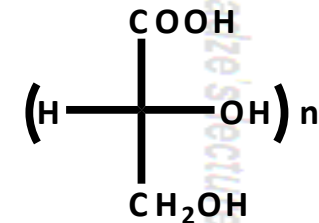
Альд**ОЗА**



Альд**УРОНОВАЯ**
кислота

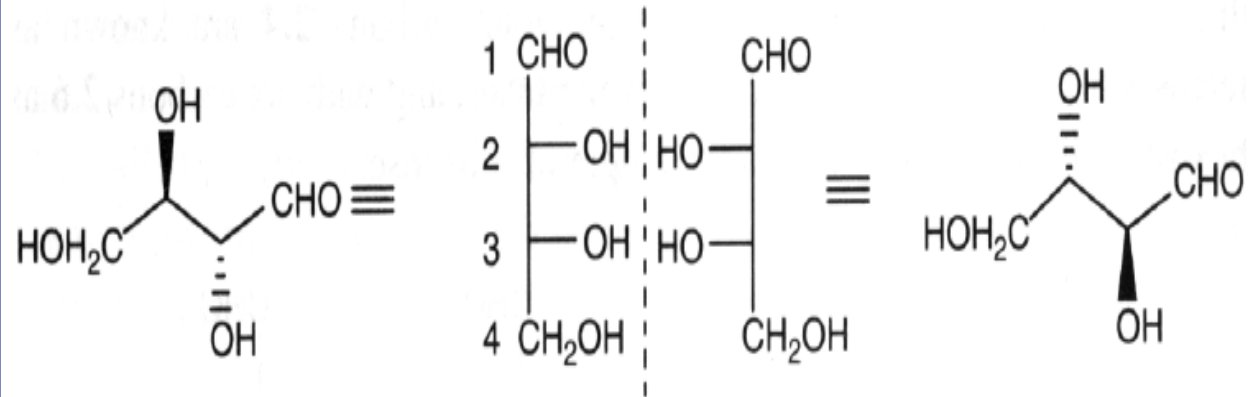
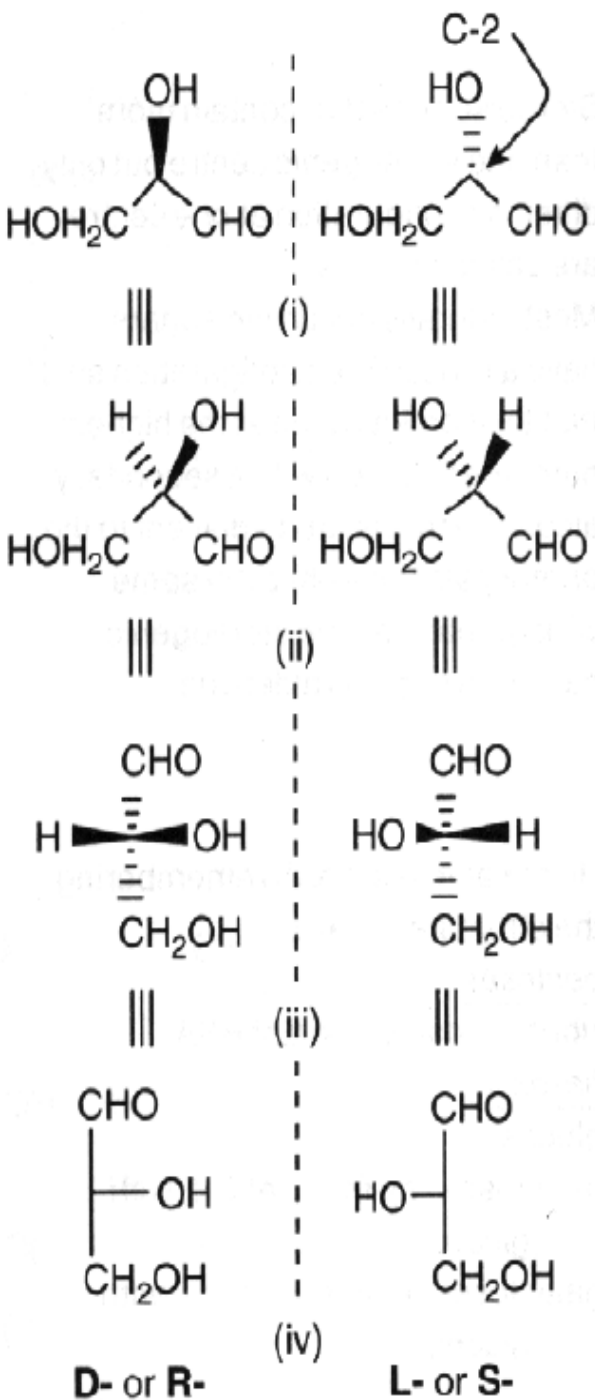


Альд**АРОВАЯ**
кислота



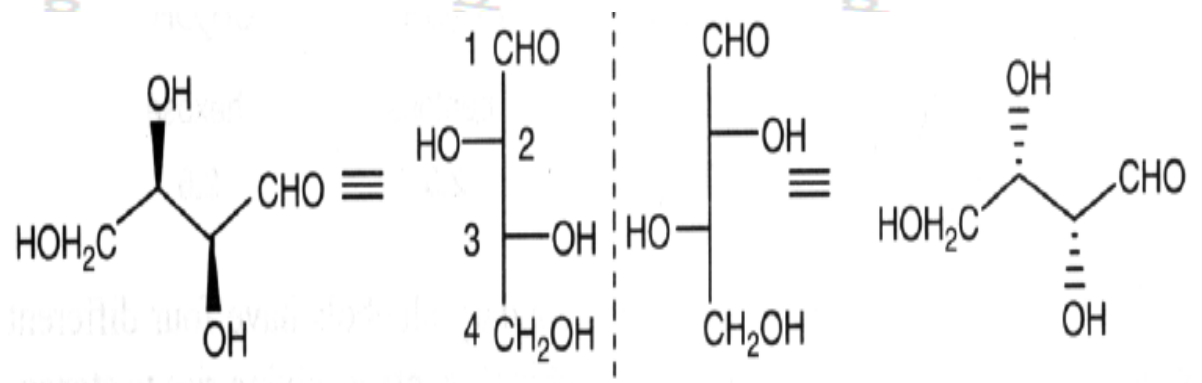
Альд**ОНОВАЯ**
кислота

Триозы и тетразы

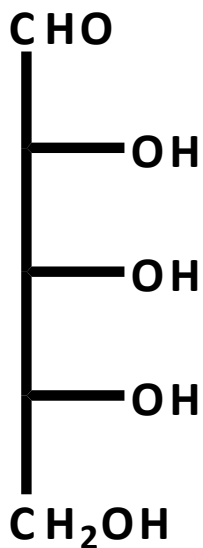


D-эритроза | L-эритроза

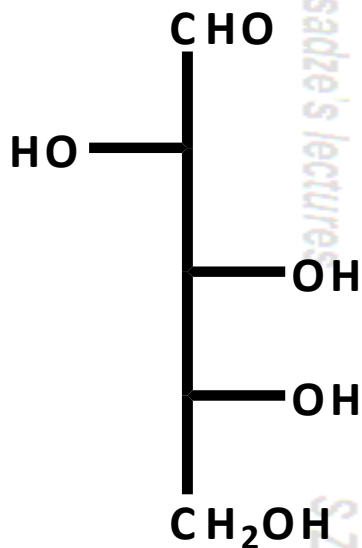
D-треоза | L-треоза



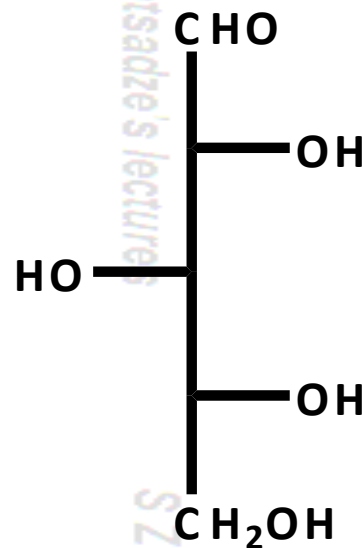
D-Альдопентозы



S Z Varsadze's lectures

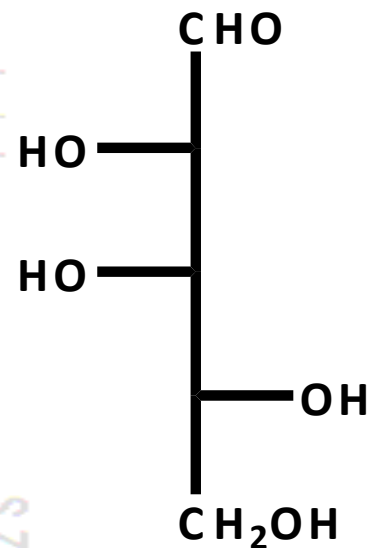


S Z Varsadze's lectures



S Z Varsadze's lectures

S Z Varsadze's lectures



S Z Varsadze's lectures

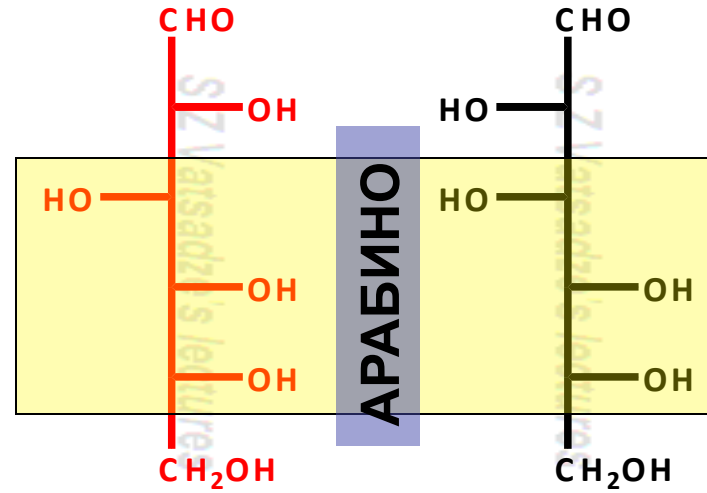
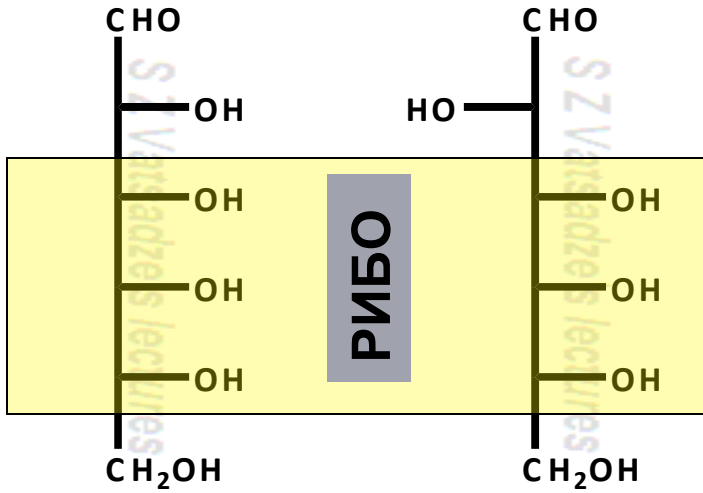
Рибоза

Арабиноза

Ксилоза

Ликсоза

D-Альдогексозы

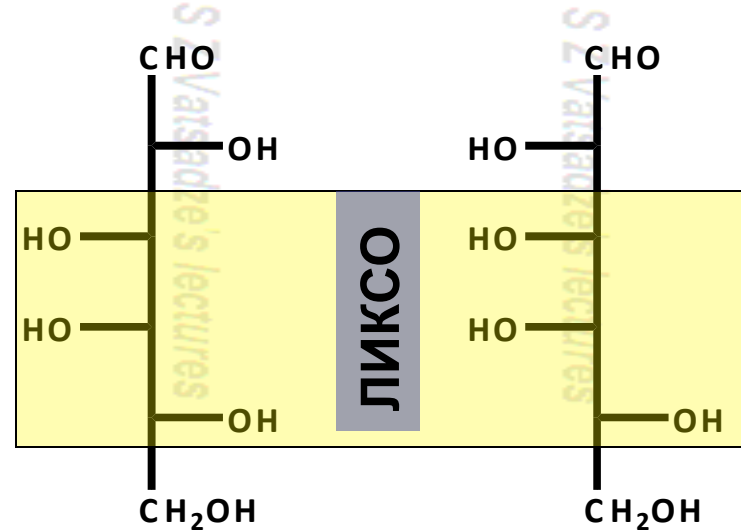
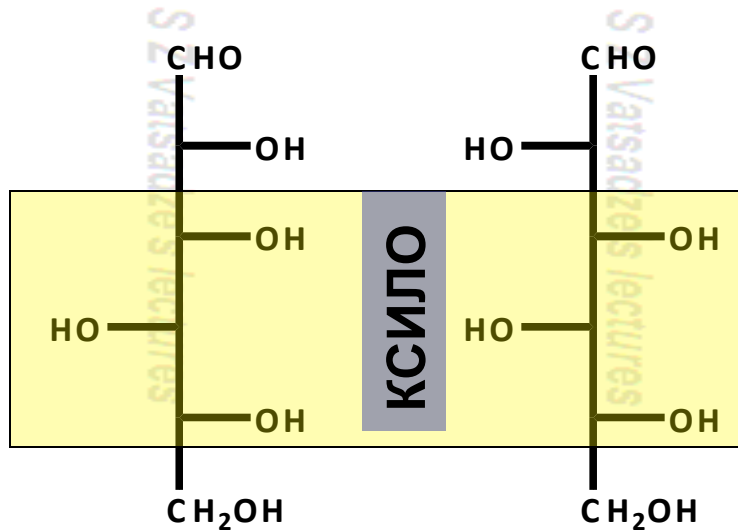


Аллоза

Альтроза

Глюкоза

Манноза



Гулоза

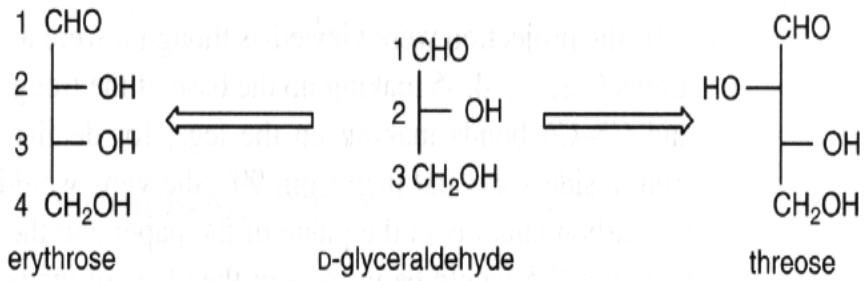
Идоза

Галактоза

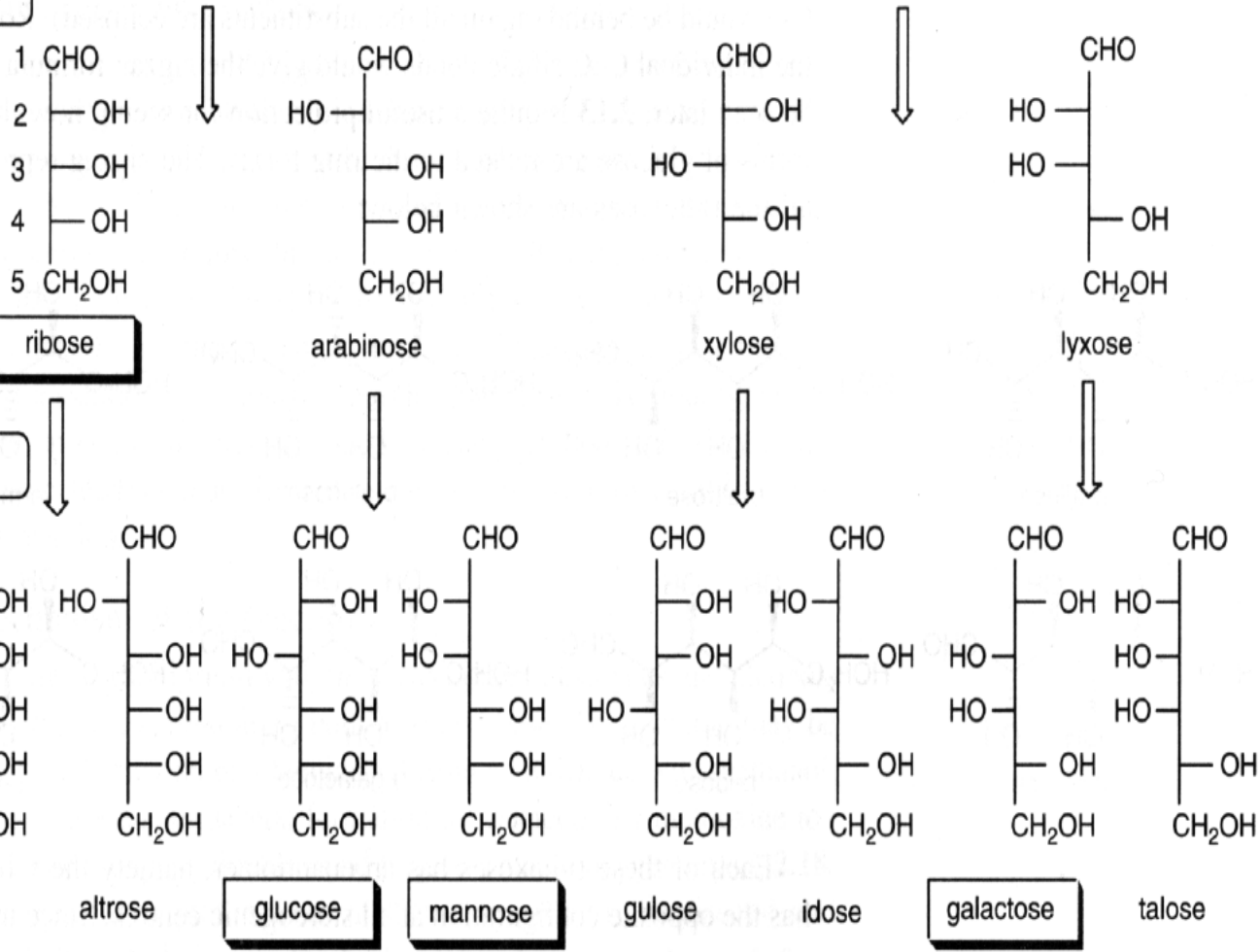
Талоза

«Стереохимическое родство» альдоз D-ряда

PENTOSES



HEXOSES



S Z Varsadze's lectures

S Z Varsadze's lectures

All Altruists Gladly Make Gums In Gallon Tanks

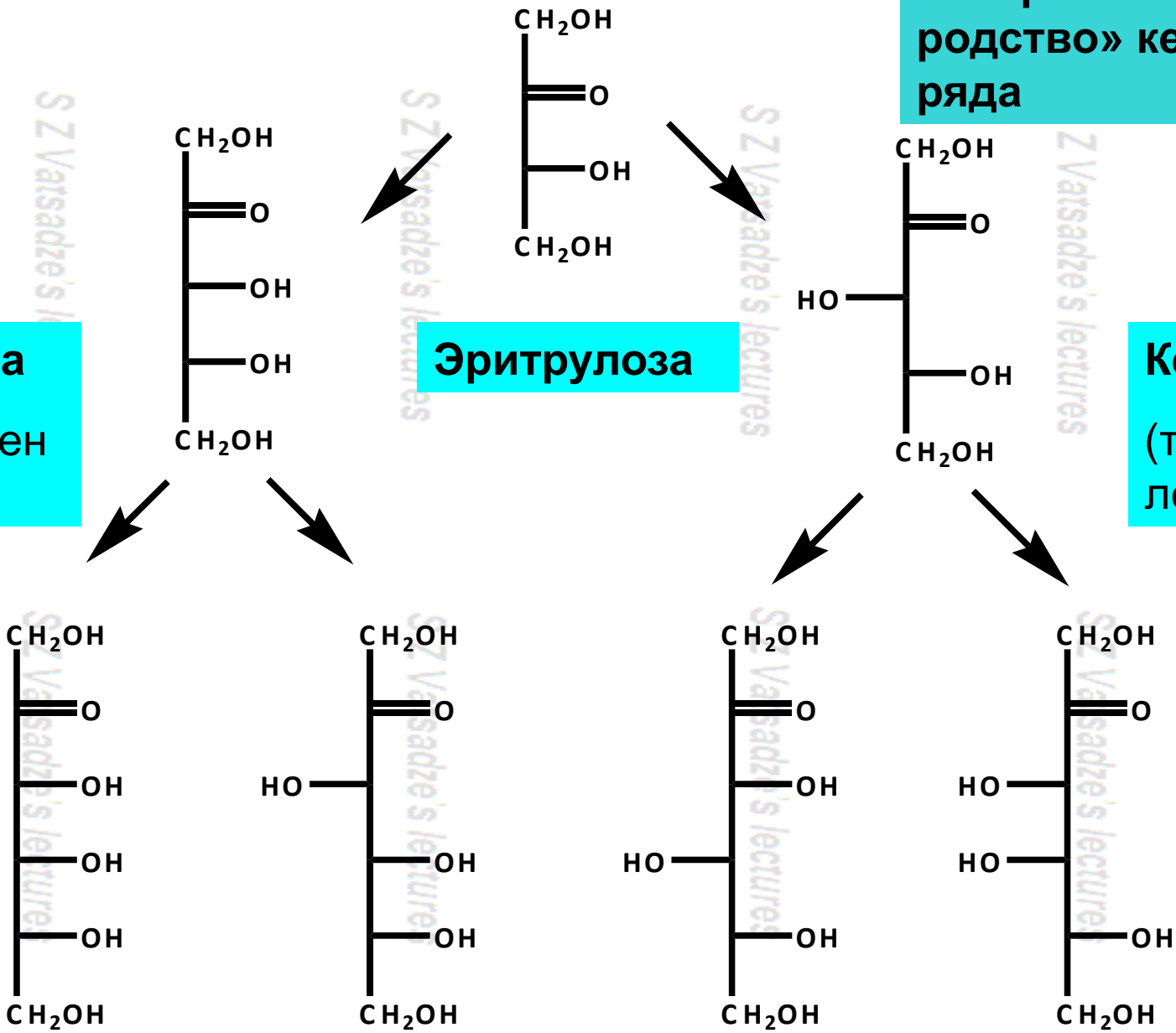
N.B. all structures are in the D-series

«Стереохимическое родство» кетоз D-ряда

Рибулоза
(эритропентулоза)

Эритрулоза

Ксилулоза
(треопентулоза)



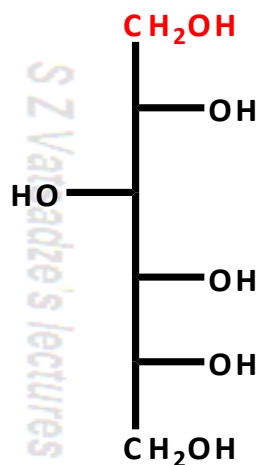
Псикоза

Фруктоза

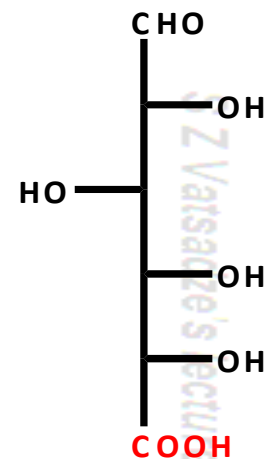
Сорбоза

Тагатоза

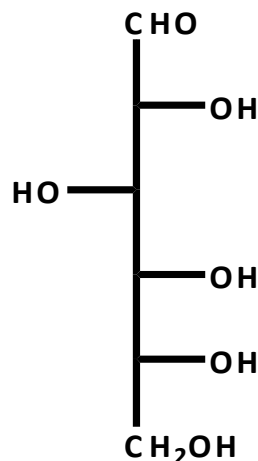
Типичные реакции ациклических форм



глюциТ
(сорбит)



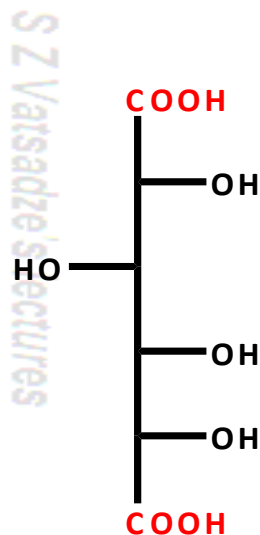
глюкуроновая
к-та



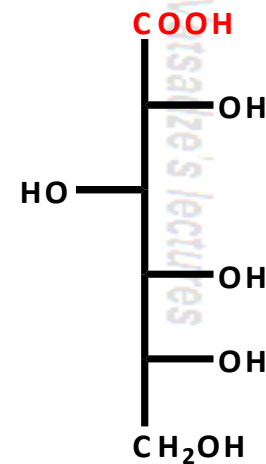
глюкоза



также:
I₂, Cu²⁺
или фермент

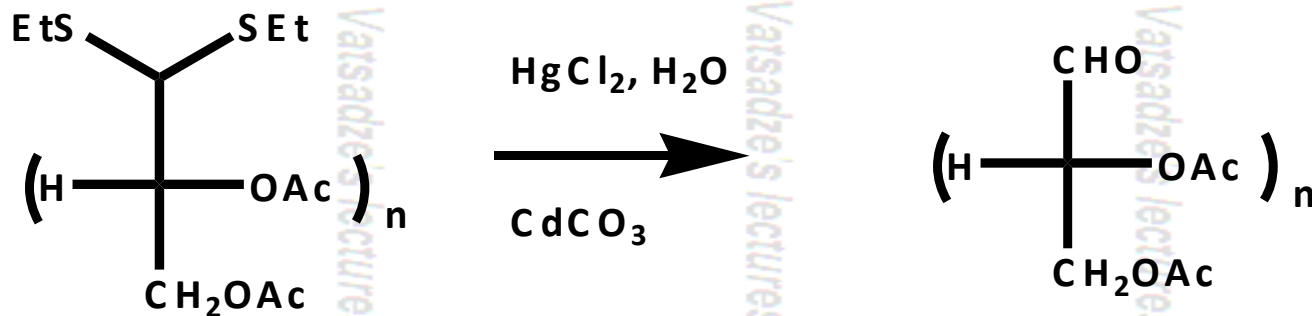
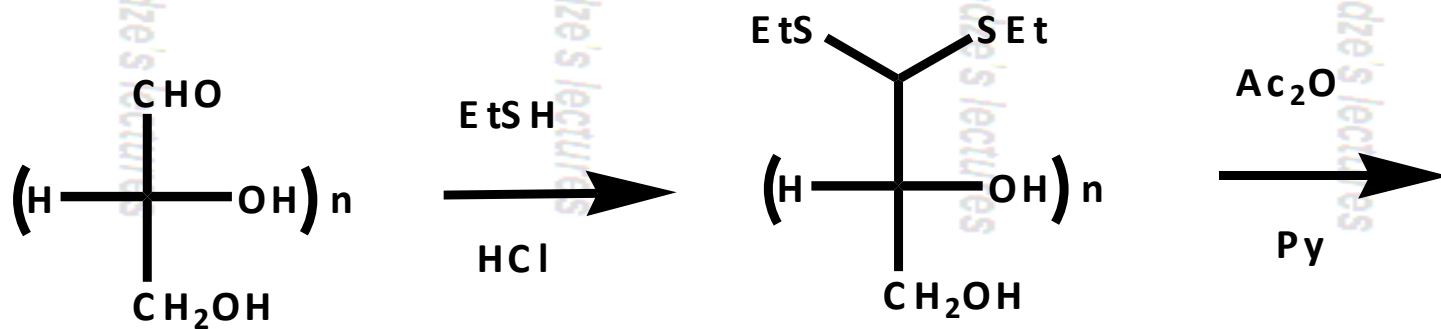


гликарровая к-та
(сахарная)

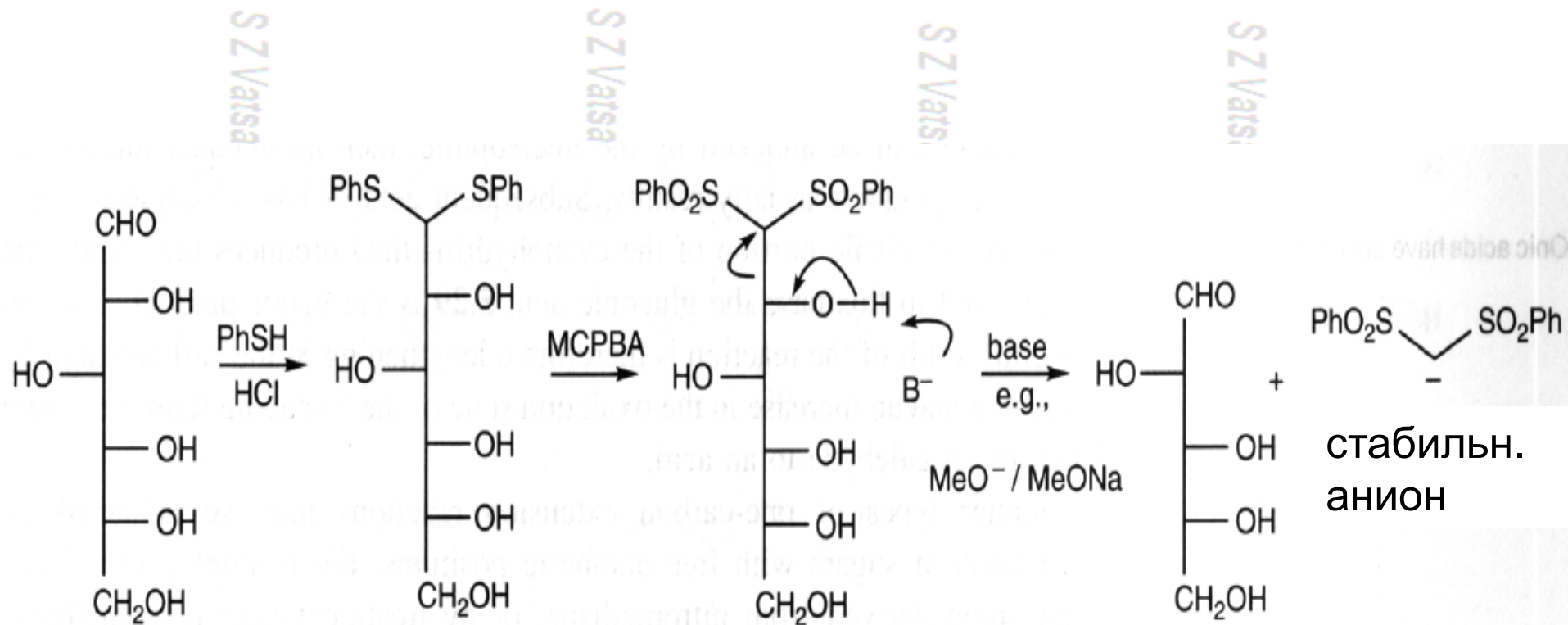


глюконовая к-та

Типичные реакции ациклических форм

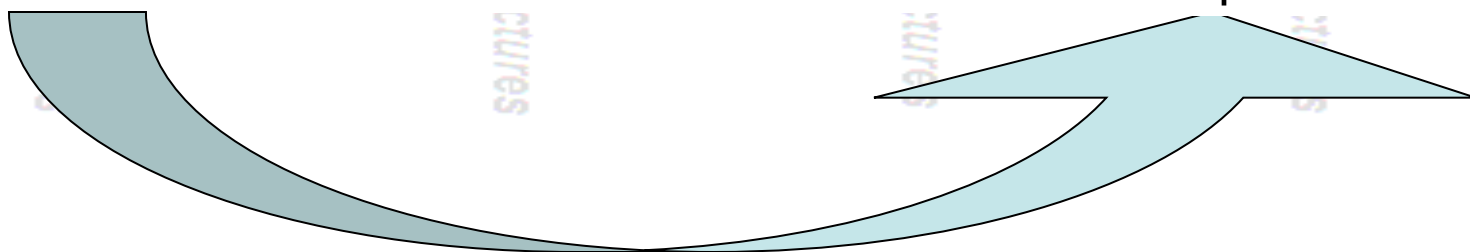


Типичные реакции ациклических форм



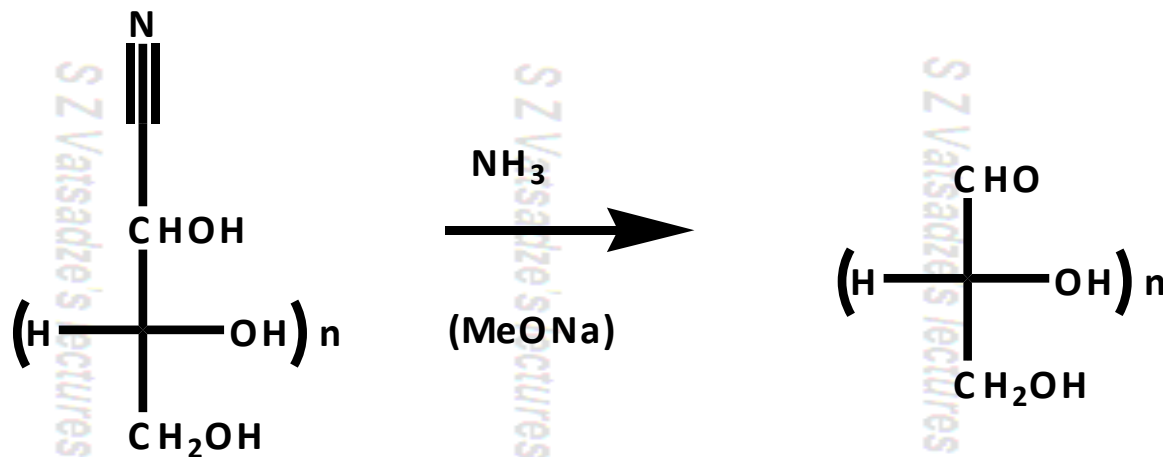
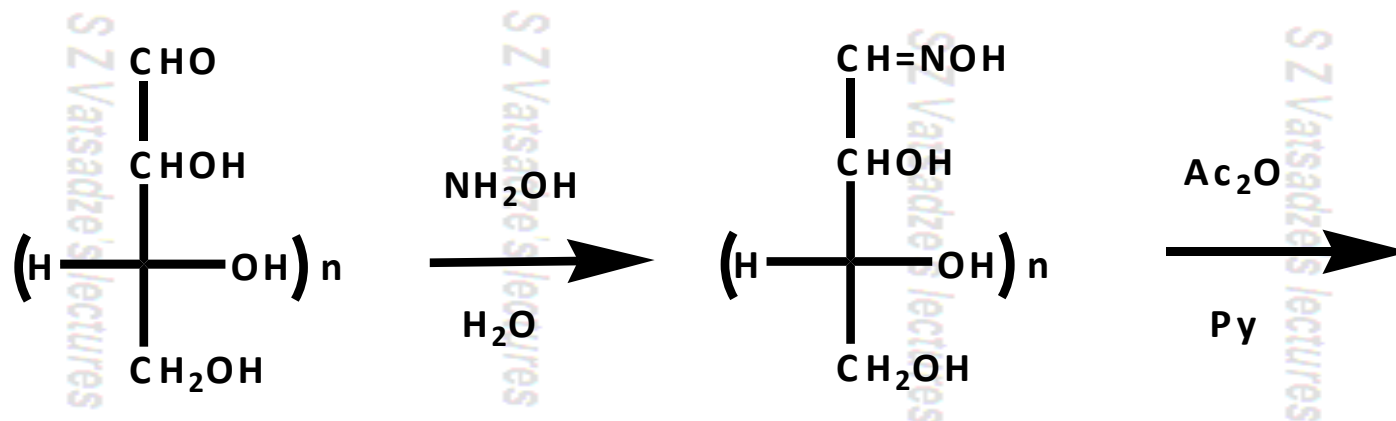
D-глюкоза

D-арабиноза



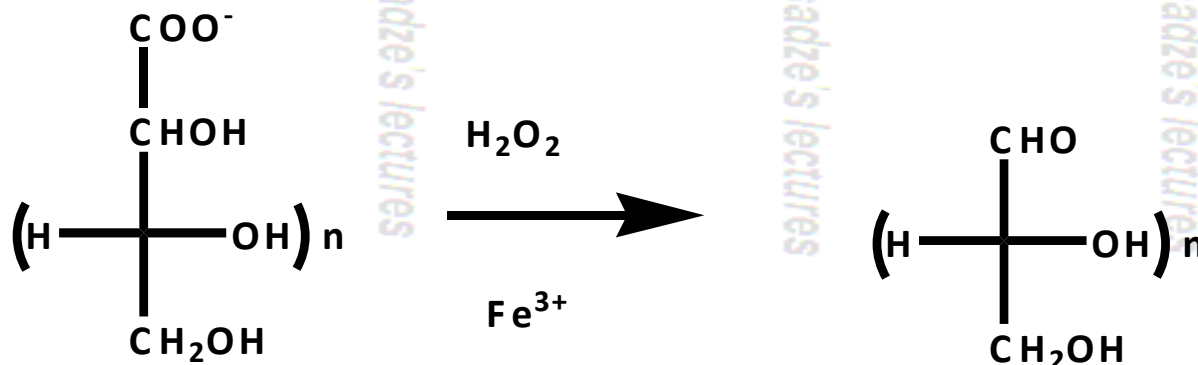
Укорачивание цепи на один C со стороны альдегида

Типичные реакции ациклических форм



Дегградация по **Волю**

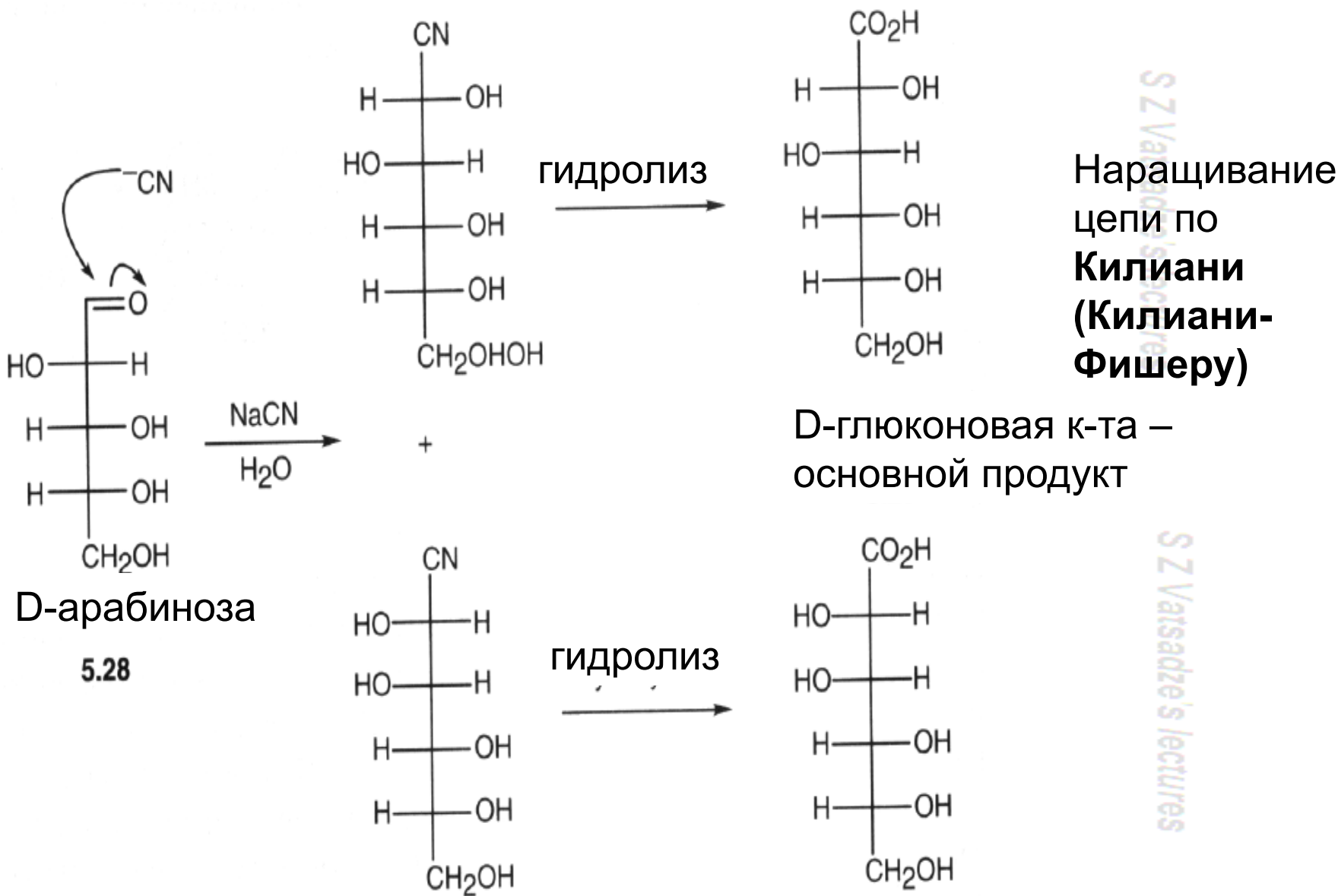
Укорачивание цепи на один С со стороны альдегида



(Ca salt)

Деградация по Риффу

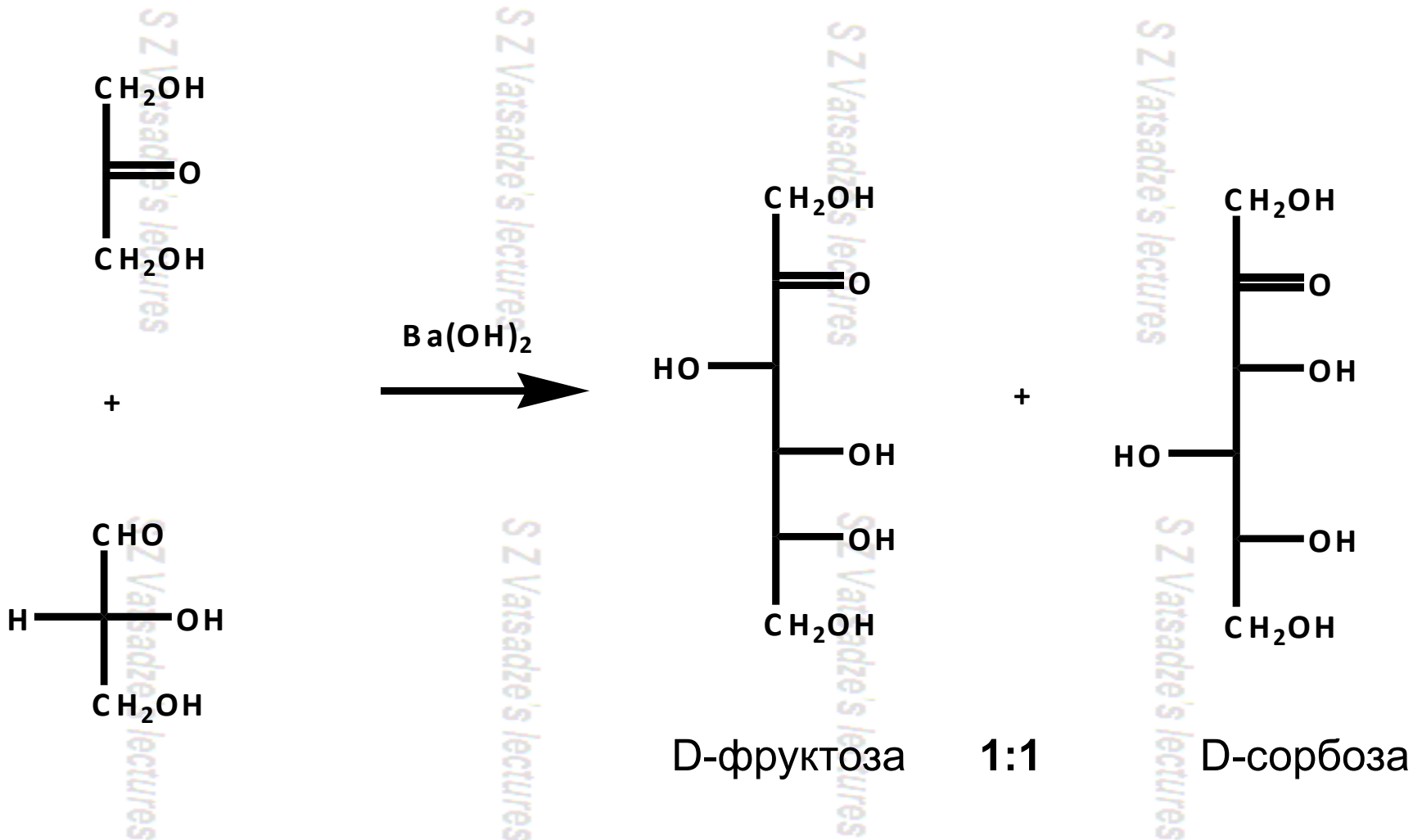
Типичные реакции ациклических форм



S Z Varsadze's lectures

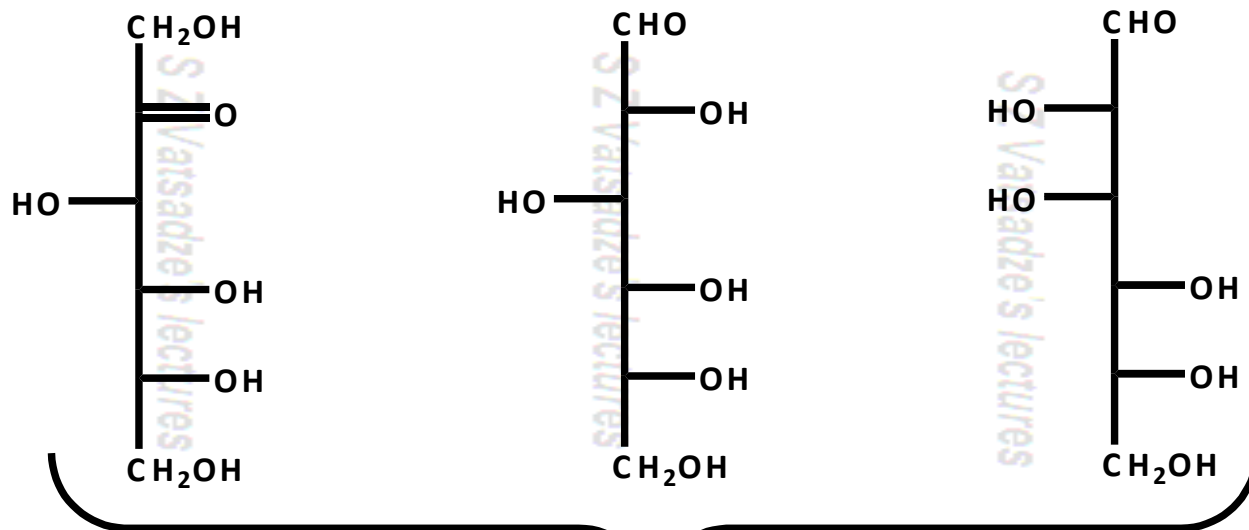
Удлинение цепи на один C со стороны альдегида

Типичные реакции ациклических форм

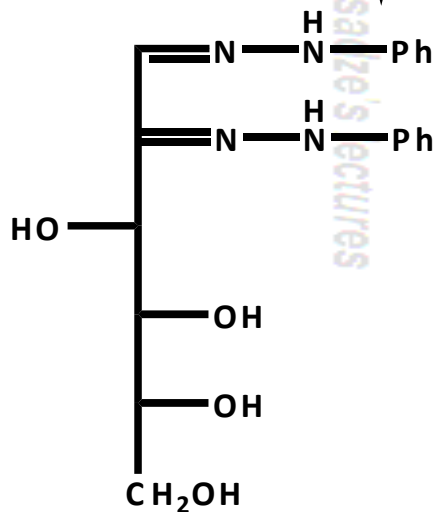


Альдольная реакция (обратный процесс возможен в сильноосновных условиях!!!)

Типичные реакции ациклических форм



excess
PhNHNH₂



Озазоны (Фишер, 1884)

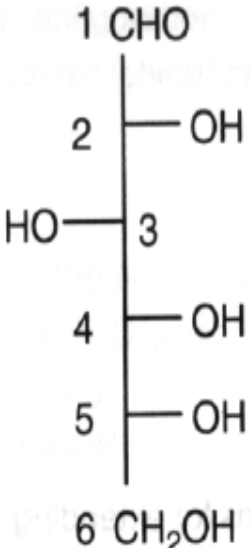
Различные проекции представления ациклических форм

S Z Varsac

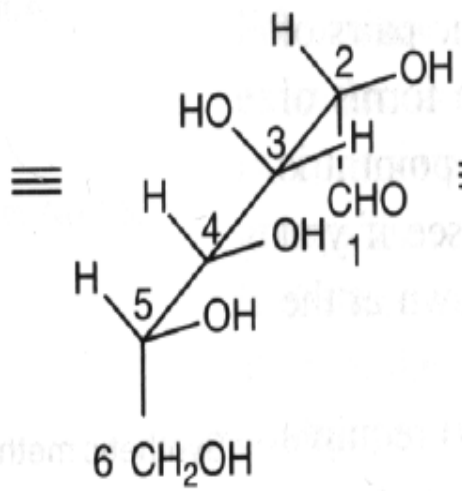
S Z Varsac

S Z Varsac

S Z Varsac



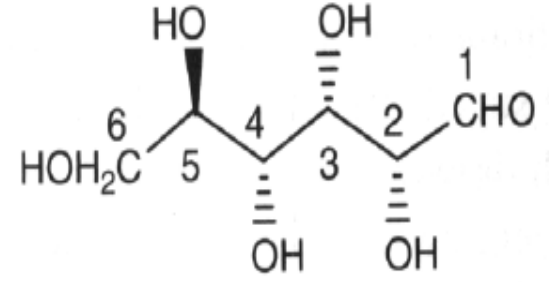
2.11



6 CH₂OH



2.12



2.13

“pig-trough”

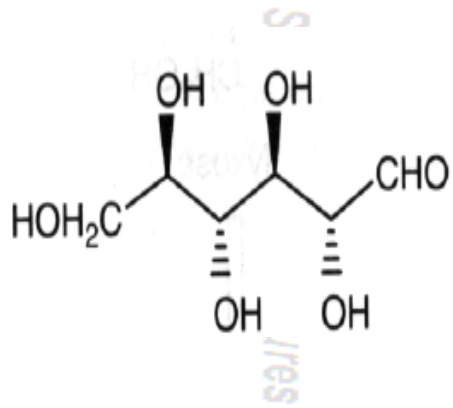
s lectures

s lectures

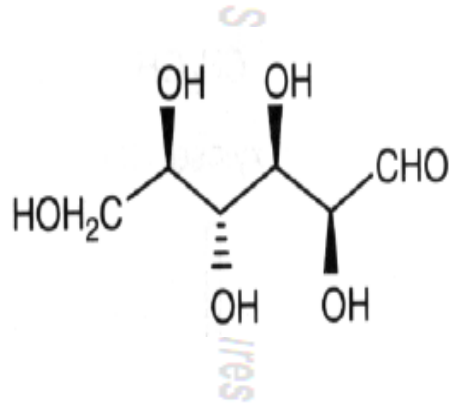
s lectures

s lectures

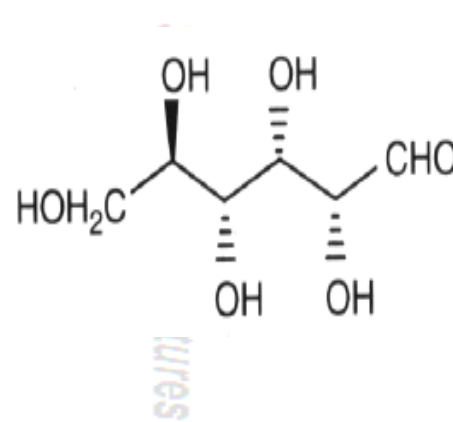
Различные проекции представления ациклических форм



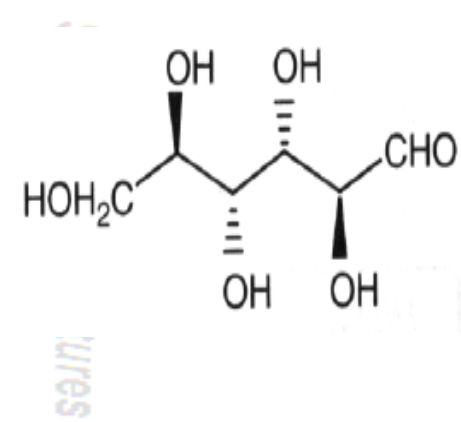
Аллоза



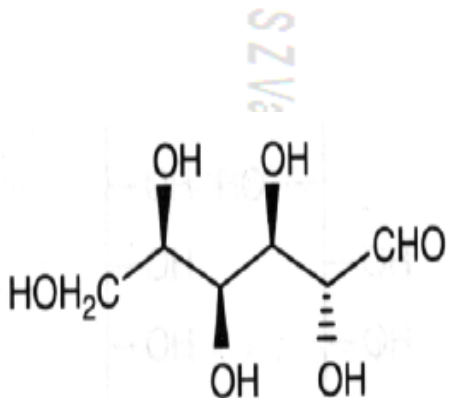
Альтроза



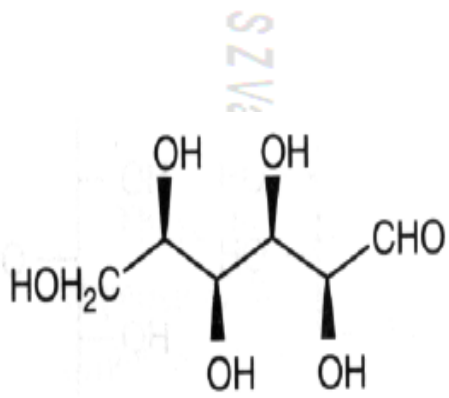
Глюкоза



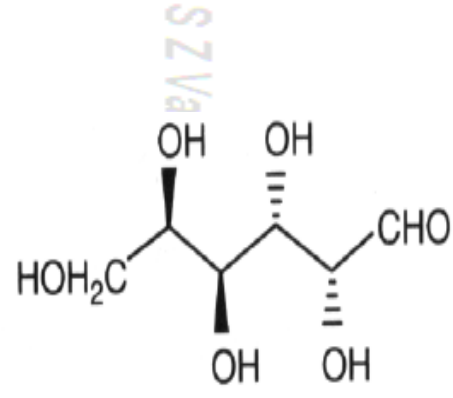
Манноза



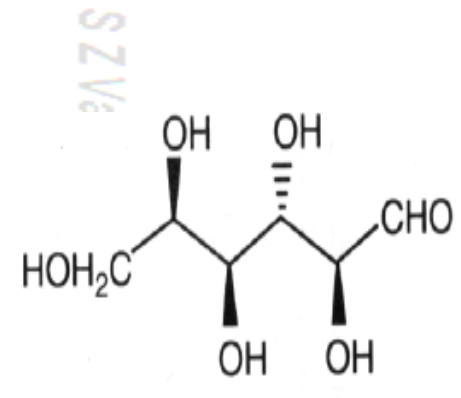
Гулоза



Идоза

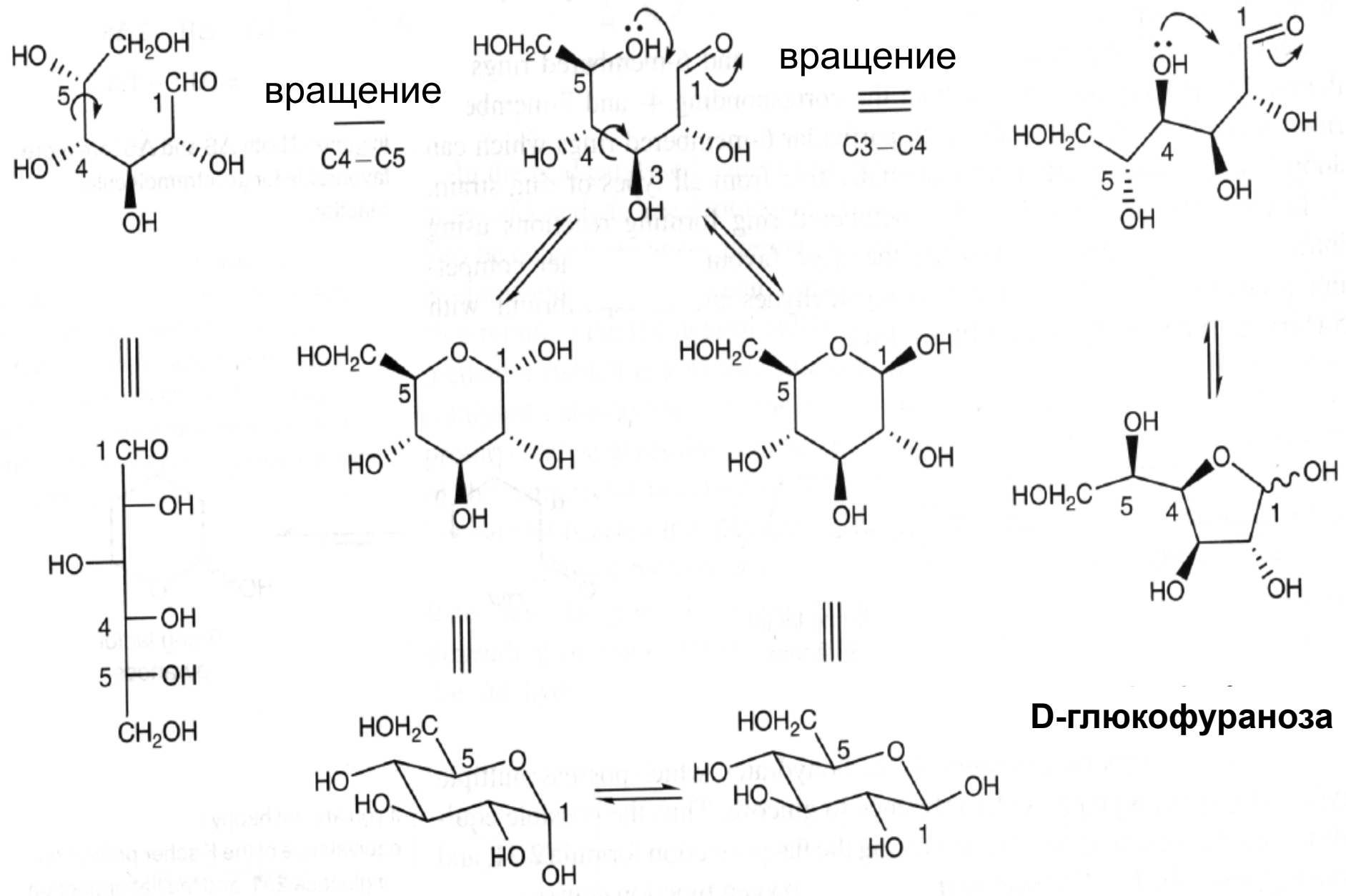


Галактоза

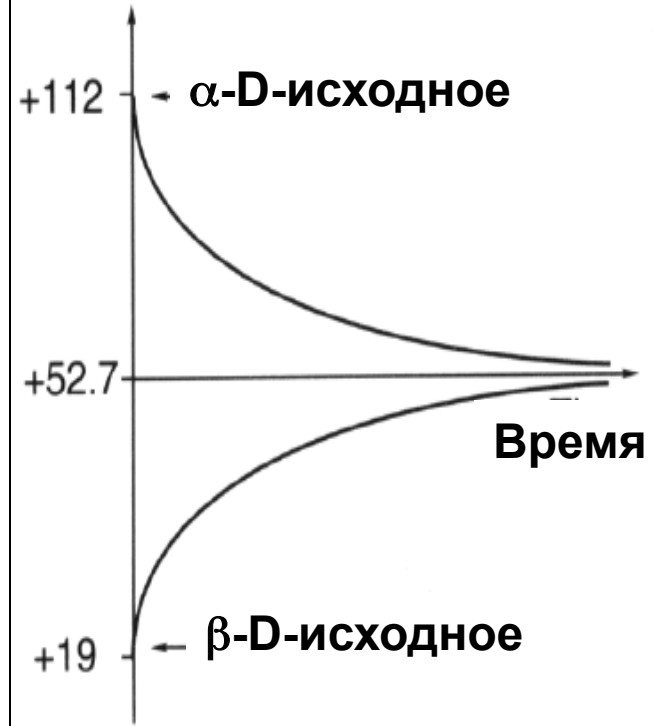
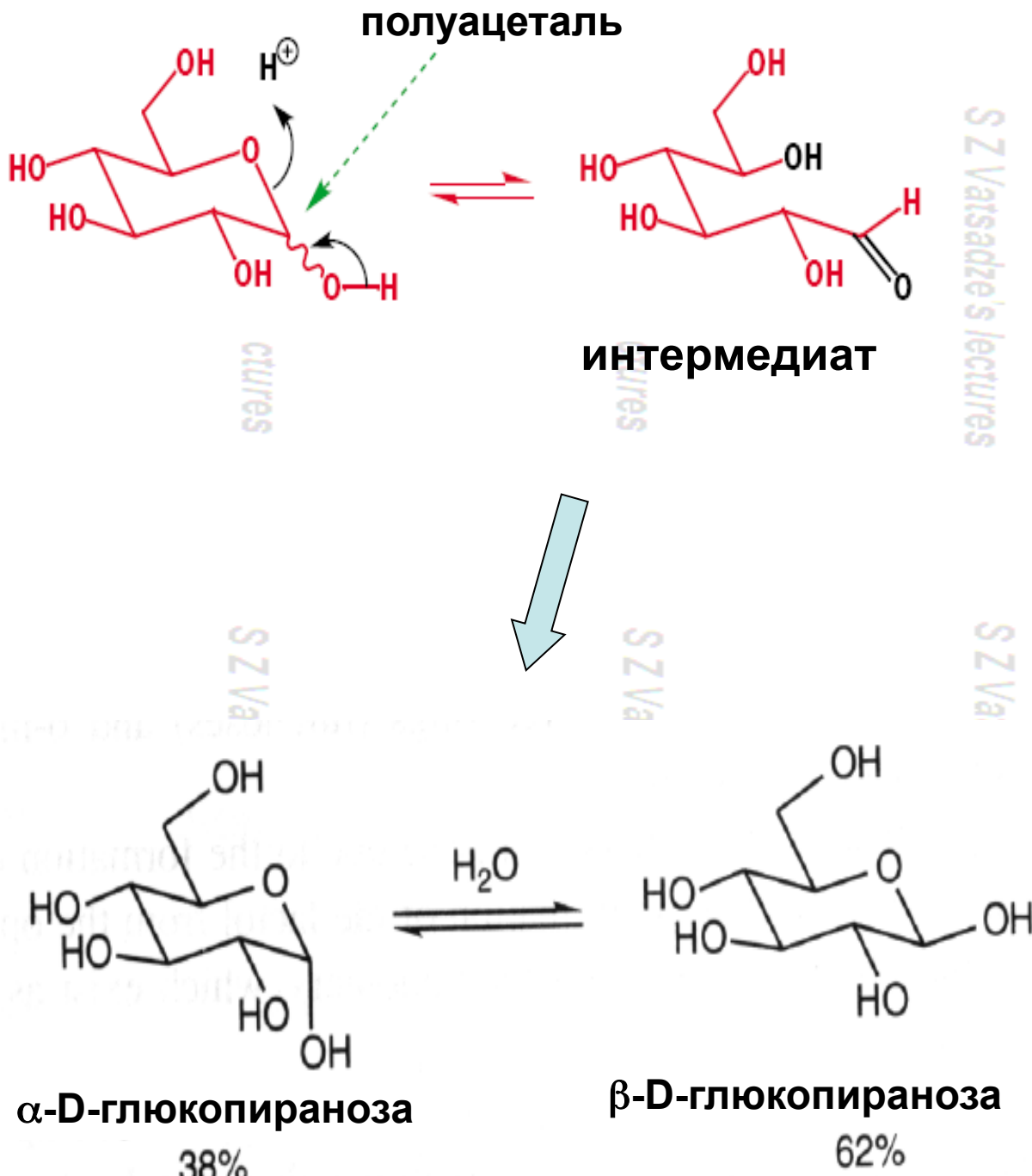


Талоза

Равновесия в водном растворе глюкозы



Мутаротация глюкозы



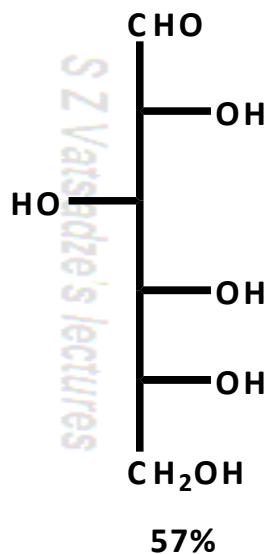
Равновесия в водных растворах альдоз

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

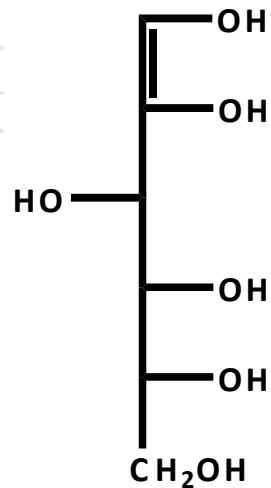
Альдоза	Содержание в смеси, %			
	α -пиранозная форма	β -пиранозная форма	α -фуранозная форма	β -фуранозная форма
Рибоза	20	56	6	18
Арабиноза	63	34		3 ^a
Ксилоза	33	67		< 1 ^a
Ликсоза	71	29		< 1 ^a
Аллоза	18	70	5	7
Альтроза	27	40	20	13
Глюкоза	36	64		< 1 ^a
Манноза	67	33		< 1 ^a
Гулоза	< 22	> 78		< 1 ^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.

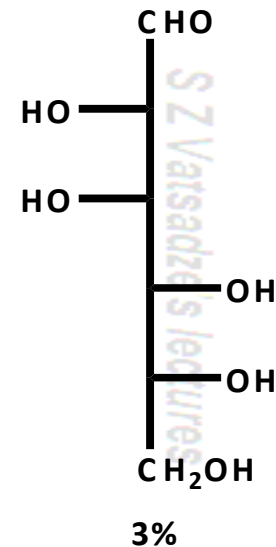
Равновесия в водных растворах альдоз



S Z Vatsadze's lectures



S Z Vatsadze's lectures



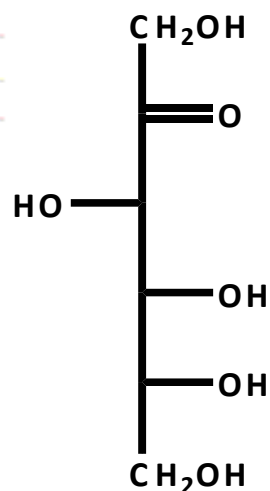
S Z Vatsadze's lectures

0.035 % NaOH

35 град

100 час

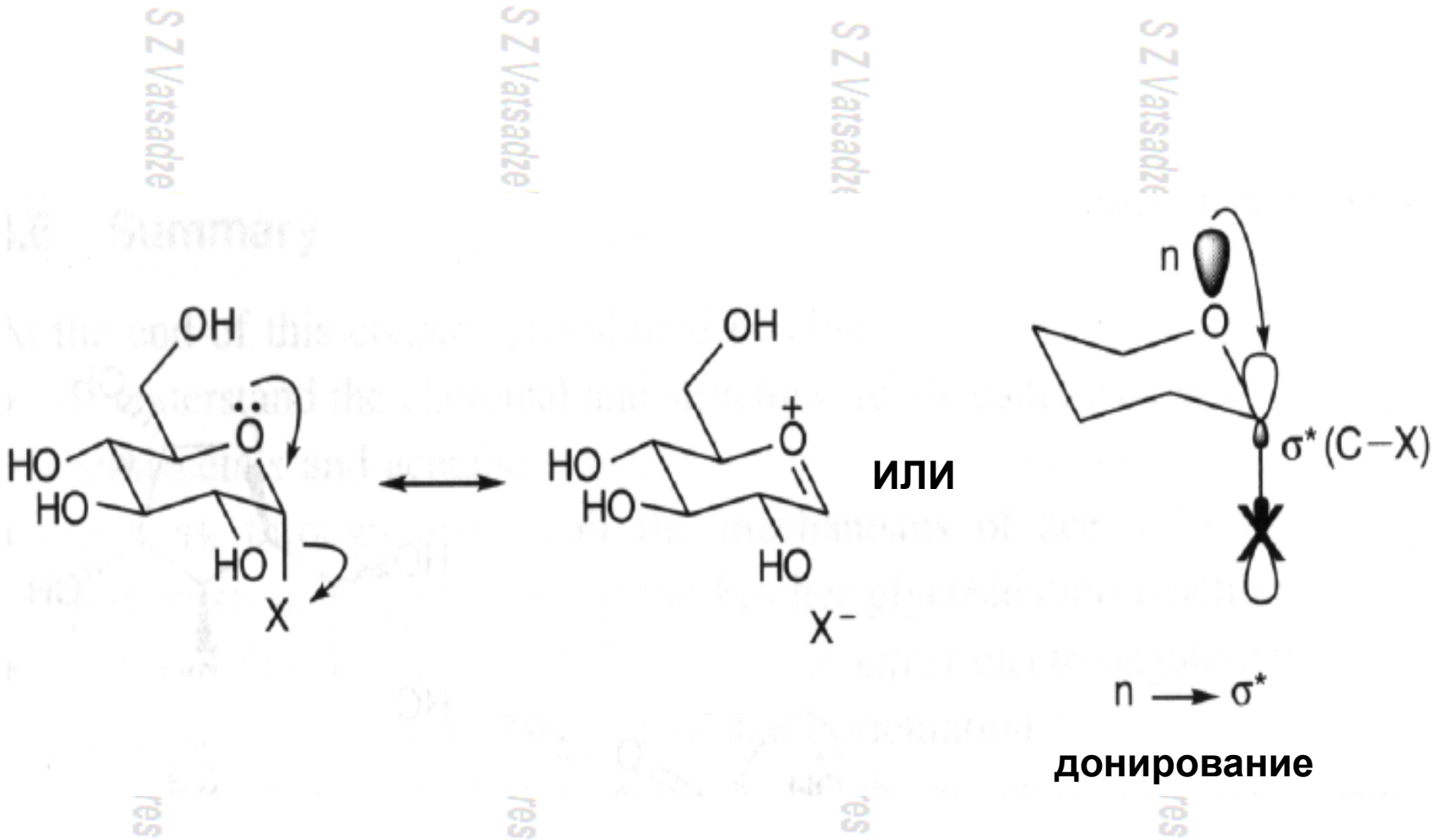
S Z Vatsadze's lectures



28%

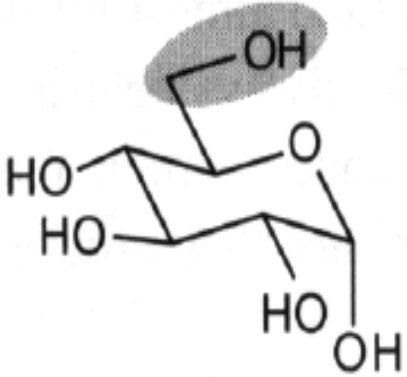
Реакция Лобри де Брюина – Альберда ван Экенштайна (1895)

Аномерный эффект – стабилизация аксиальных конформеров



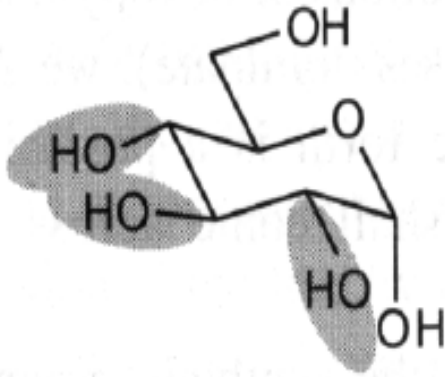
Селективные реакции гидроксильных групп

S Z Varsadze's /k



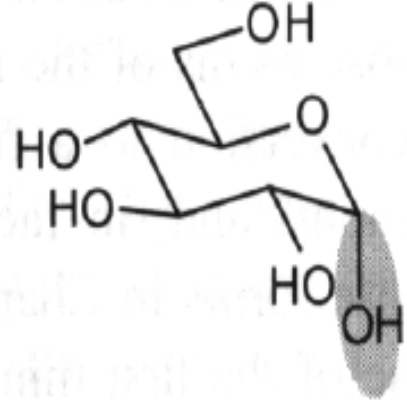
adze's lectures

S Z Varsadze's /k



adze's lectures

S Z Varsadze's



adze's lectures

S Z Varsadze's

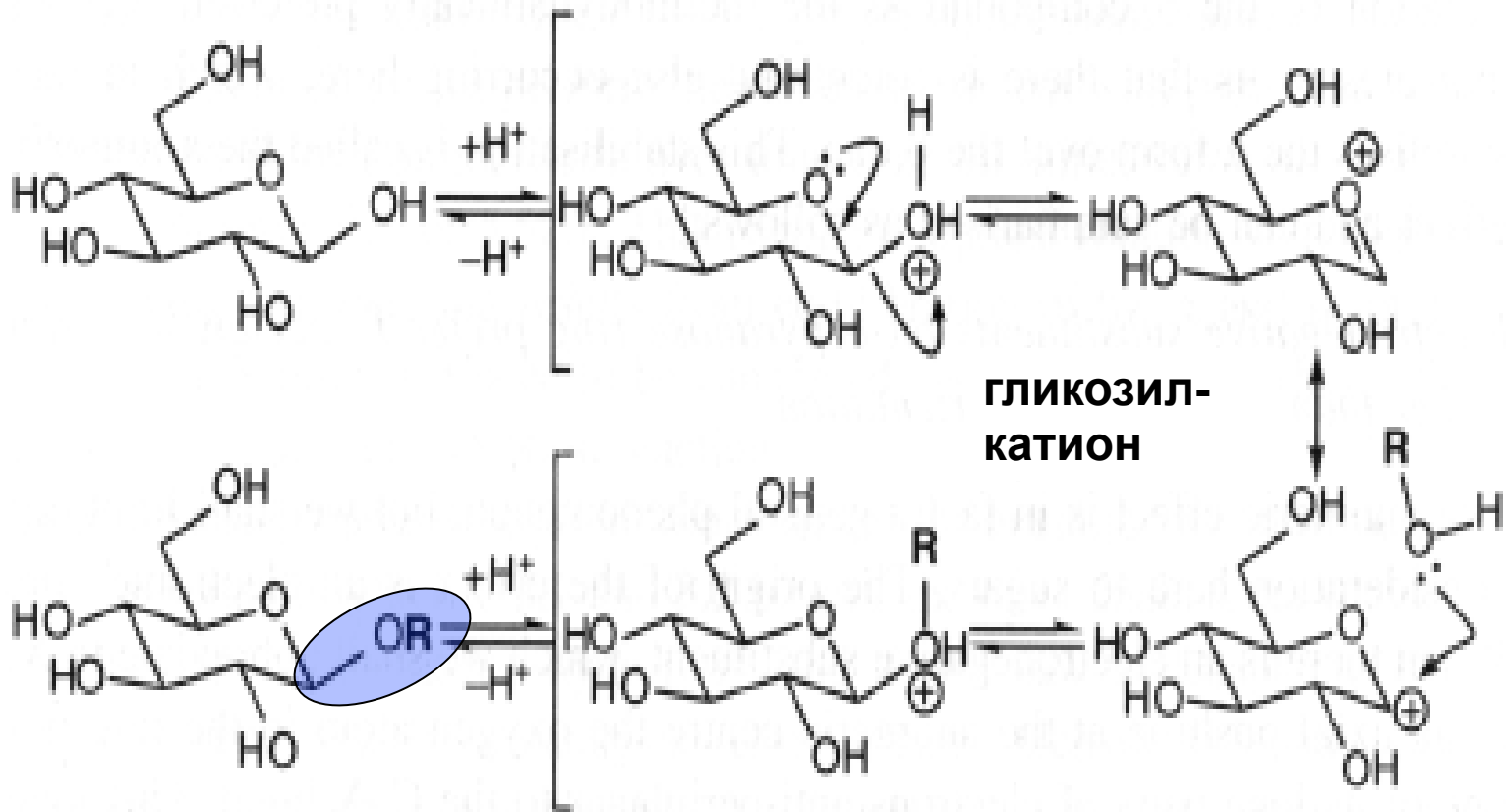
Гликозиды – продукты замещения полуацетального гидроксила в моносахаридах на алкокси-, арилокси-, алкилтио-, арилтио-, ацилокси-, аминогруппы.

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

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

Входящий заместитель – **агликон**.

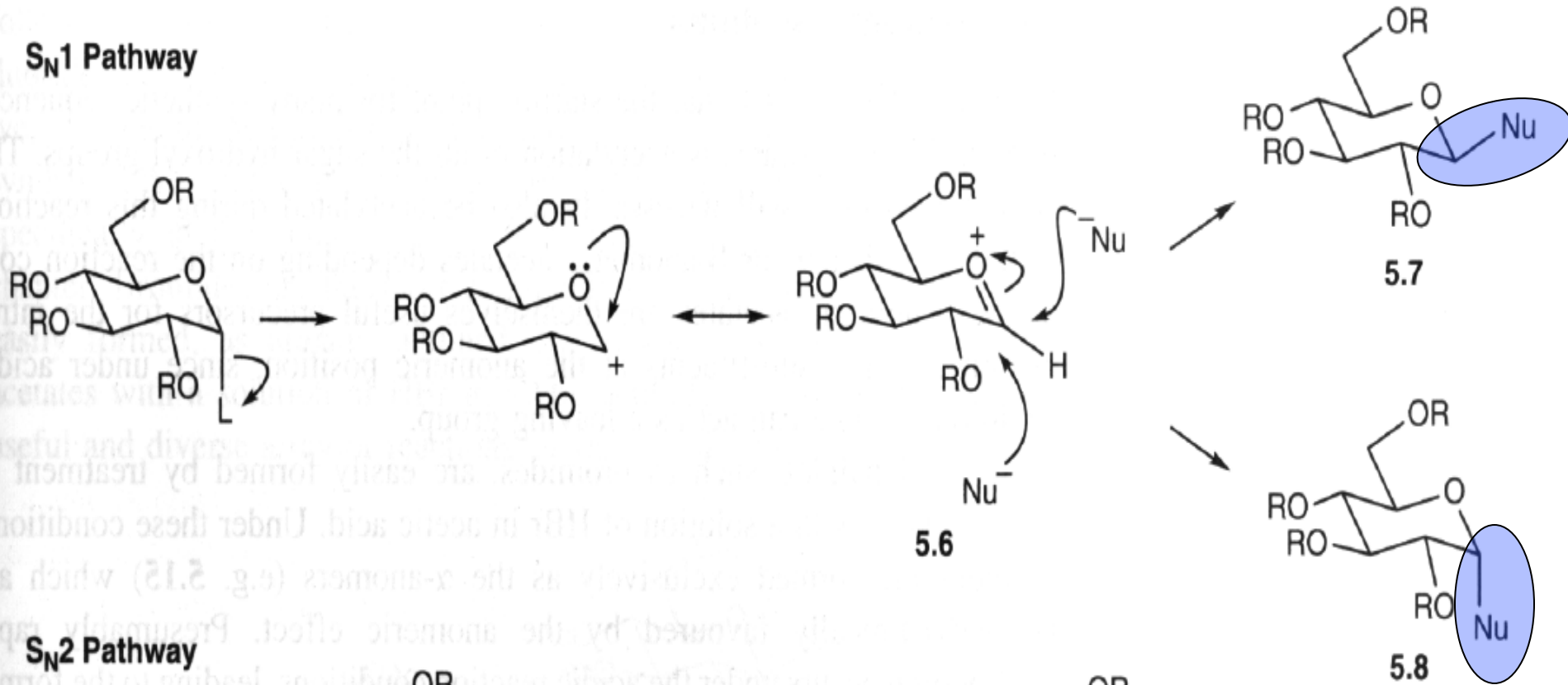
Образование (реакция Фишера) и гидролиз гликозидов



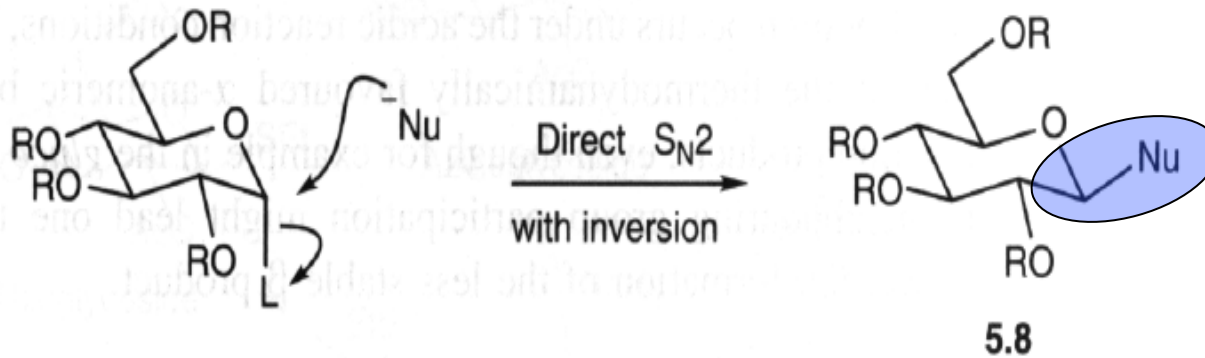
Если $R=Me$, то название « α -метил-D-глюкопиранозид»

Образование и реакции гликозидов

S_N1 Pathway



S_N2 Pathway



Образование и реакции гликозидов

