

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)

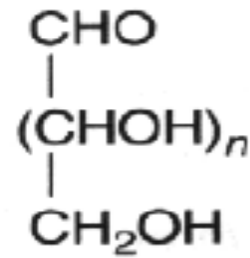
Биологические функции (примеры)

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)

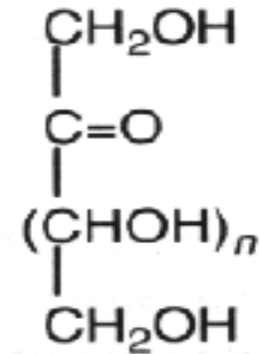
**Моносахариды (монозы) – дисахариды (биозы) – ...
– полисахариды**



S Z Vaisadze's lectures

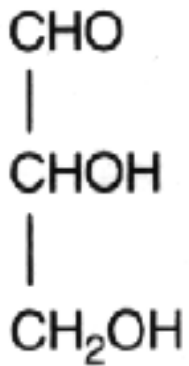


Альдоза

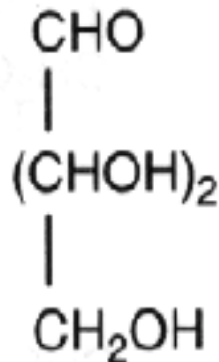


Кетоза

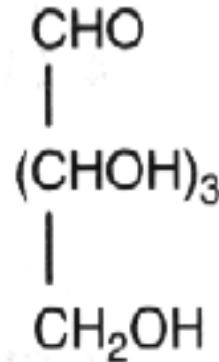
Emil Fischer (1852–1919) was born



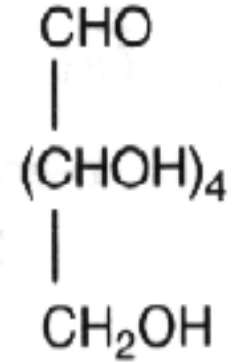
Триоза



Тетроза

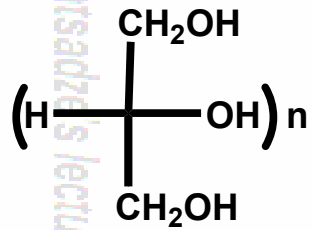


Пентоза

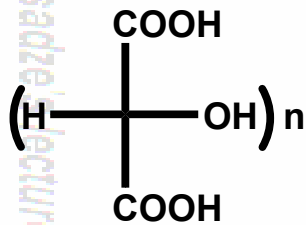


Гексоза

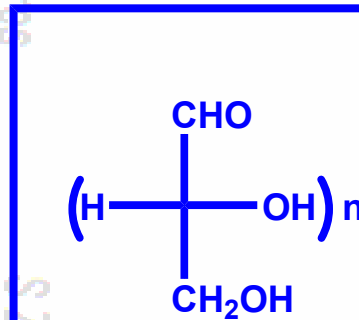
Определения и классификация



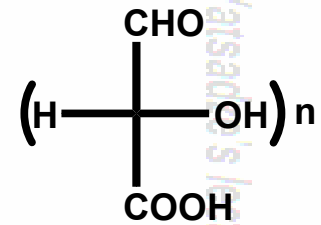
Альд**ит**



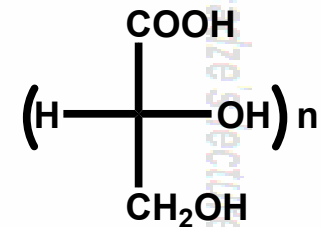
Альд**аровая**
кислота



Альд**оза**

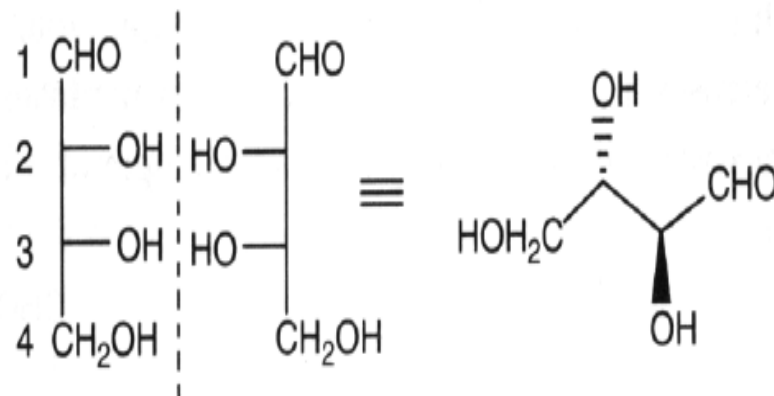
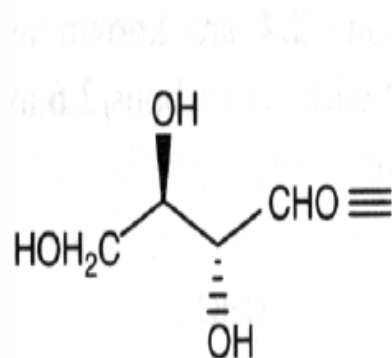
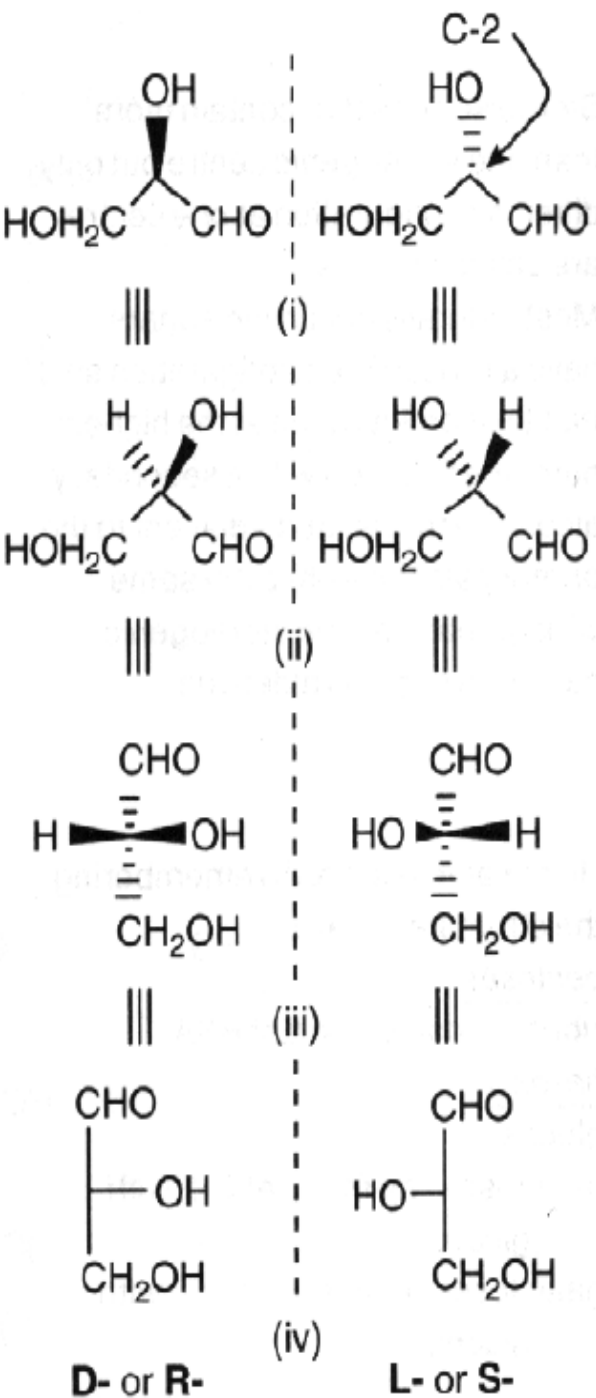


Альд**уроно**вая
кислота



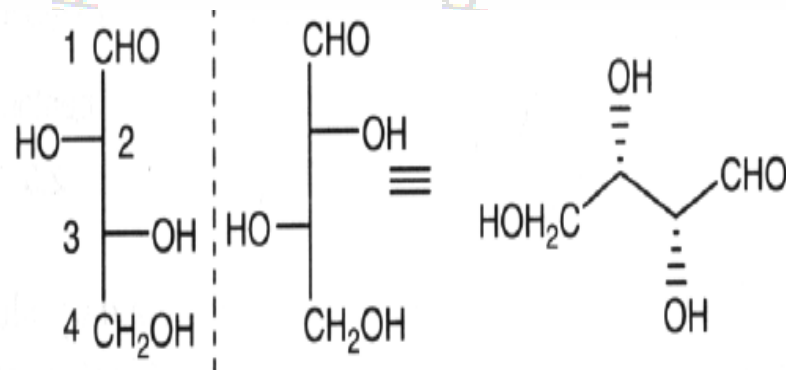
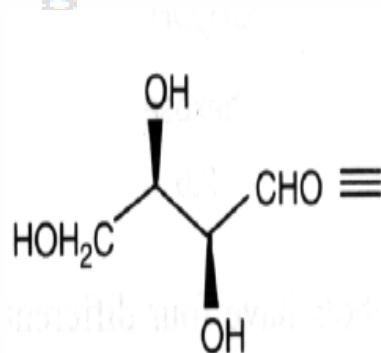
Альд**оновая**
кислота

Триозы и тетрозы

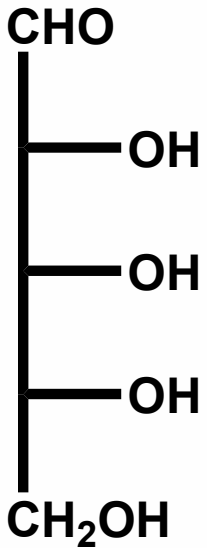


D-эритроза | L-эритроза

D-треоза | L-треоза



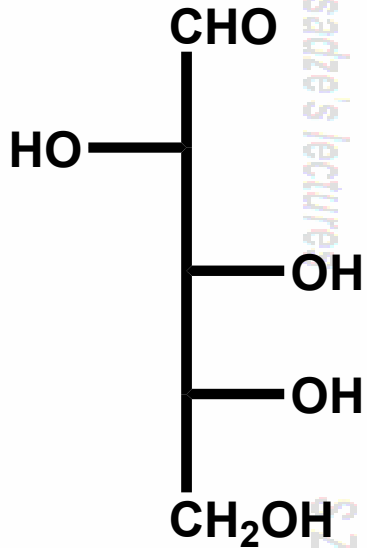
D-Альдопентозы



S Z Varsadze's lectures

S Z Varsadze's

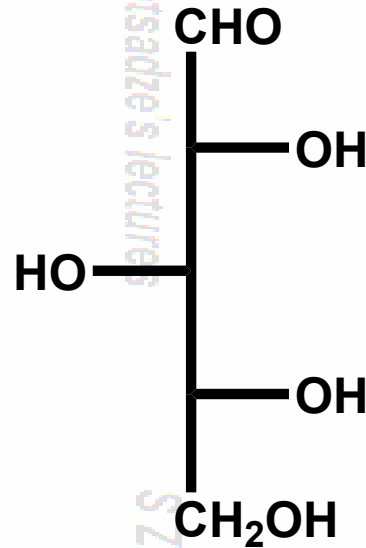
res



S Z Varsadze's lectures

S Z Varsadze's

res



S Z Varsadze's lectures

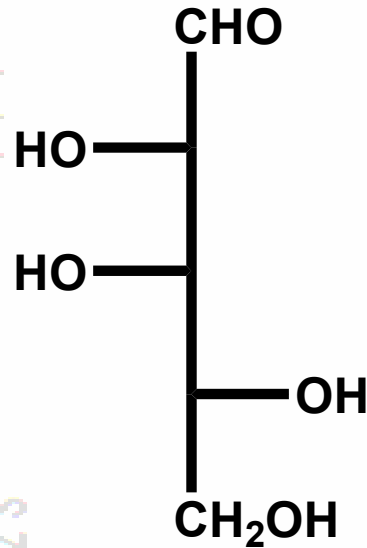
S Z Varsadze's

res

S Z Varsadze's lectures

S Z Varsadze's

res



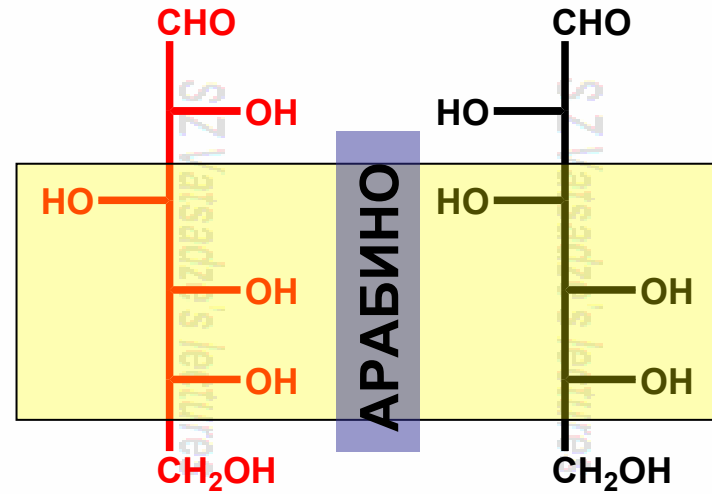
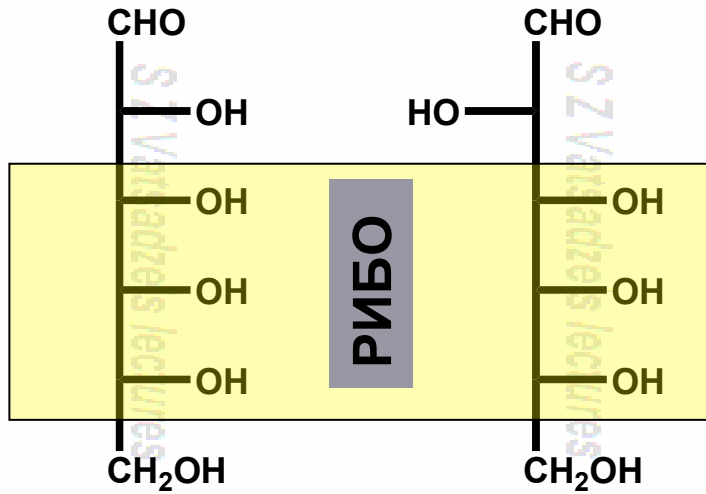
Рибоза

Арабиноза

Ксилоза

Ликсоза

D-Альдогексозы

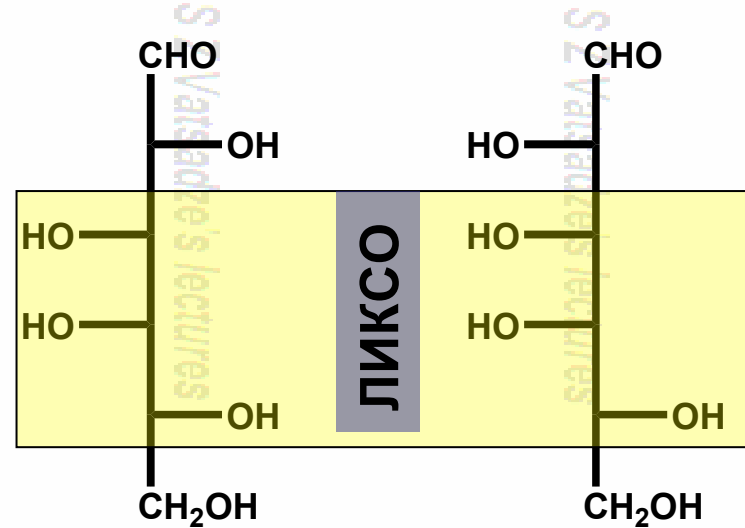
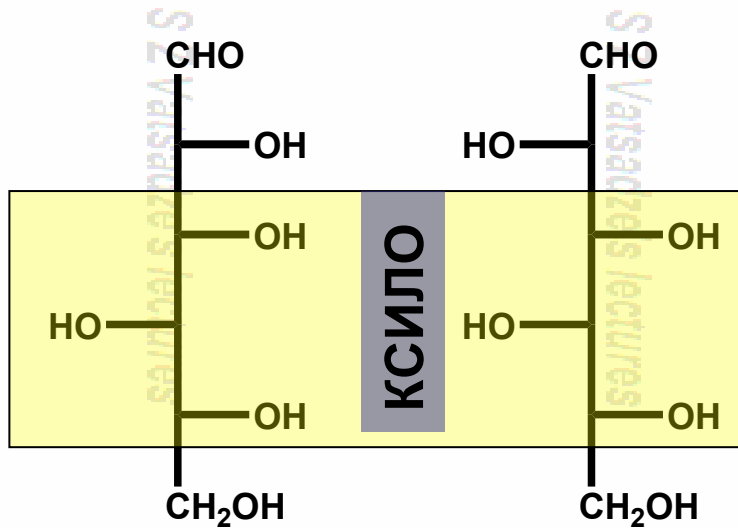


Аллоза

Альтроза

Глюкоза

Манноза



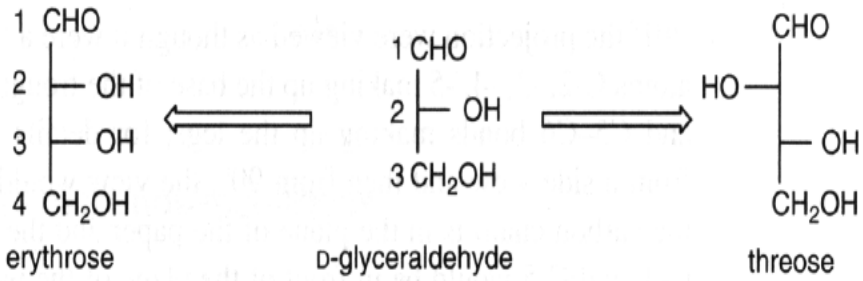
Гулоза

Идоза

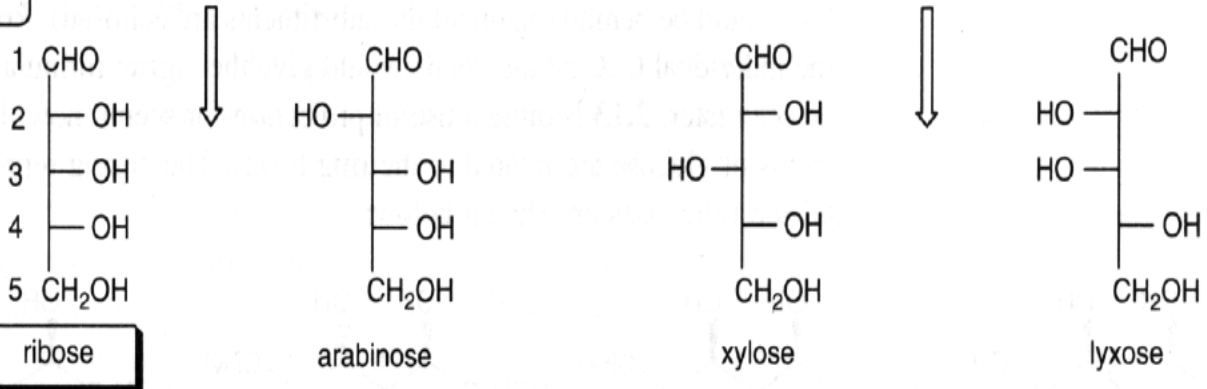
Галактоза

Талоза

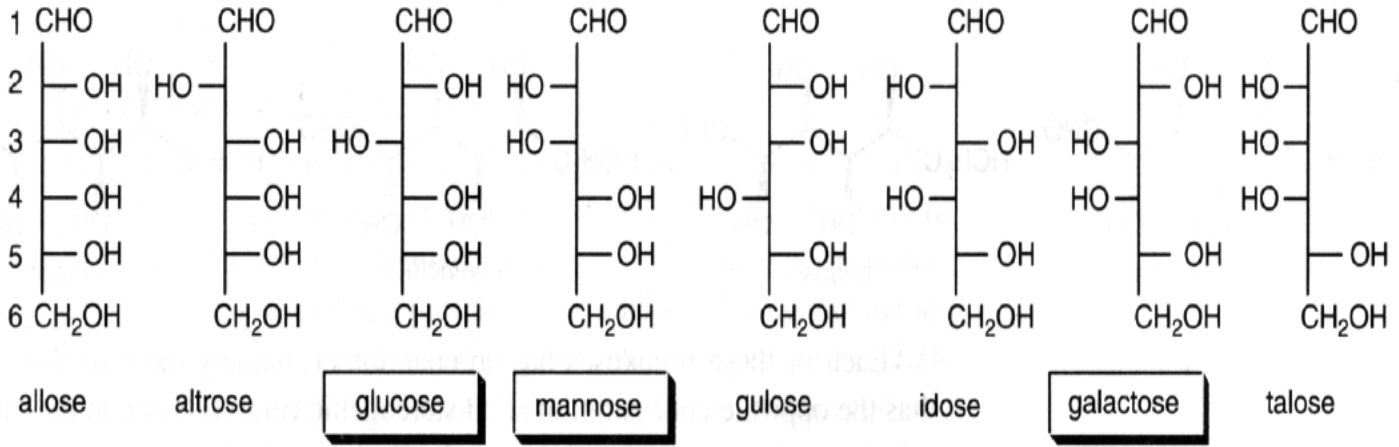
«Стереохимическое родство» альдоз D-ряда



PENTOSES



HEXOSES



S Z Vaisadze's lectures

S Z Vaisadze's lectures

All Altruists Gladly Make Gums In Gallon Tanks

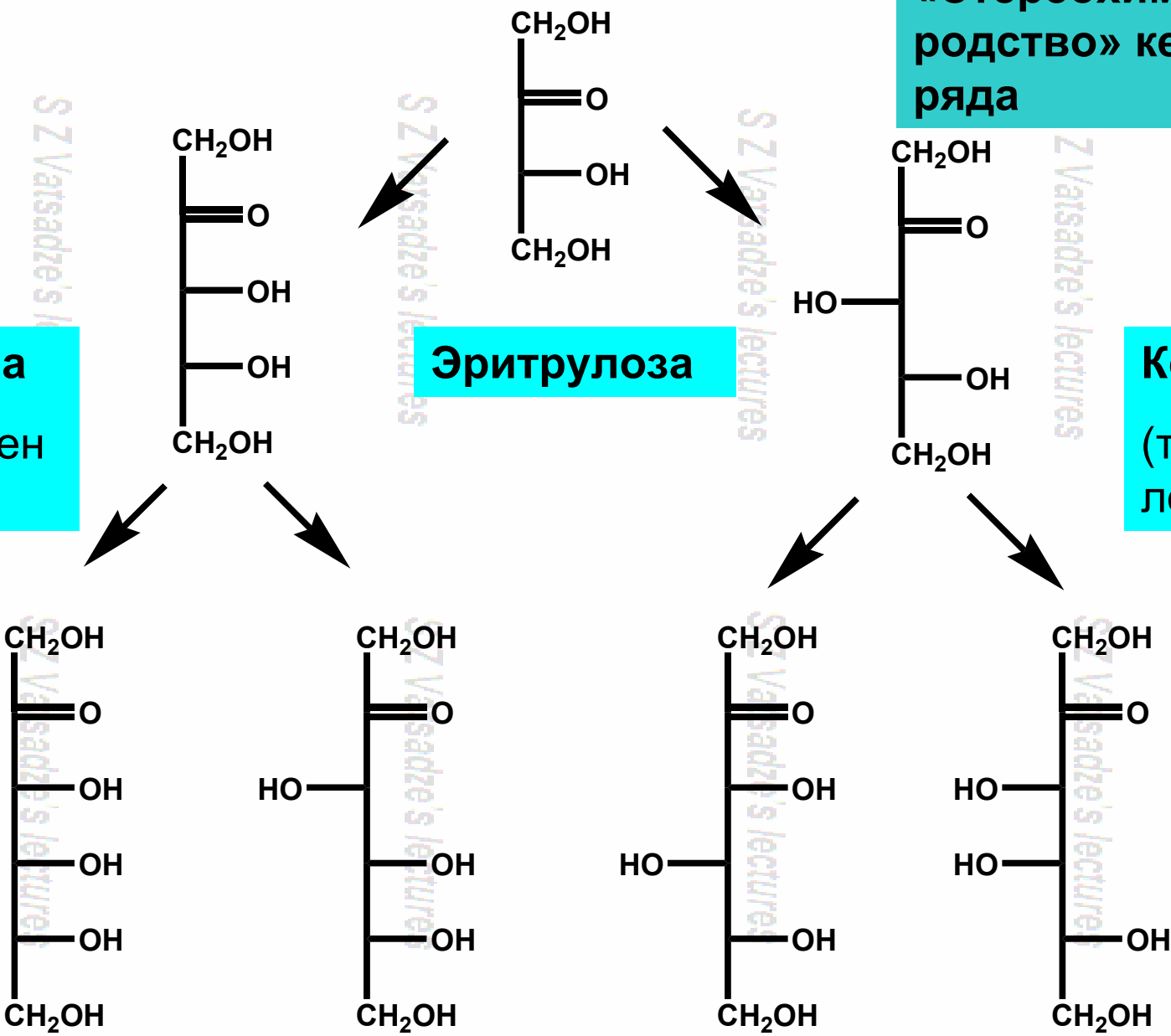
N.B. all structures are in the D-series

«Стереохимическое родство» кетоз D-ряда

Рибулоза
(эритропентулоза)

Эритрулоза

Ксилулоза
(треопентулоза)



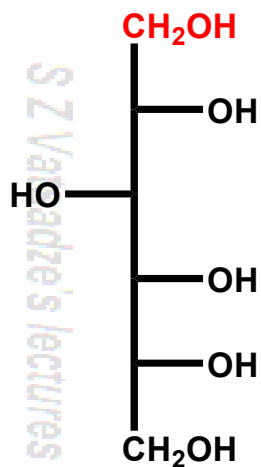
Психоза

Фруктоза

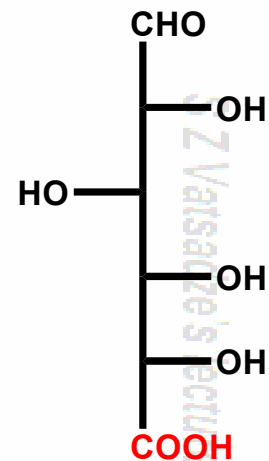
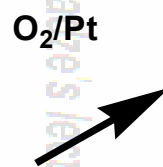
Сорбоза

Тагатоза

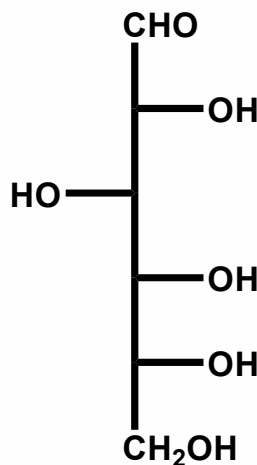
Типичные реакции ациклических форм



глюци**Т**
(сорбит)



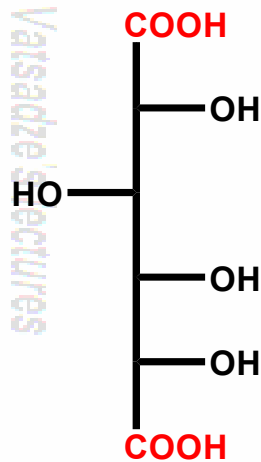
глюк**у**роновая
к-та



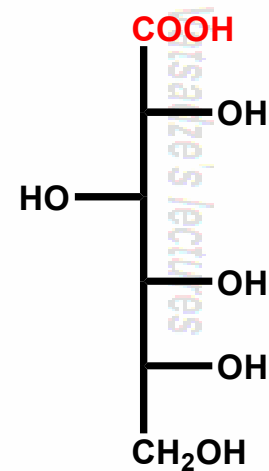
глюк**О**за



также:
I₂, Cu²⁺
или фермент

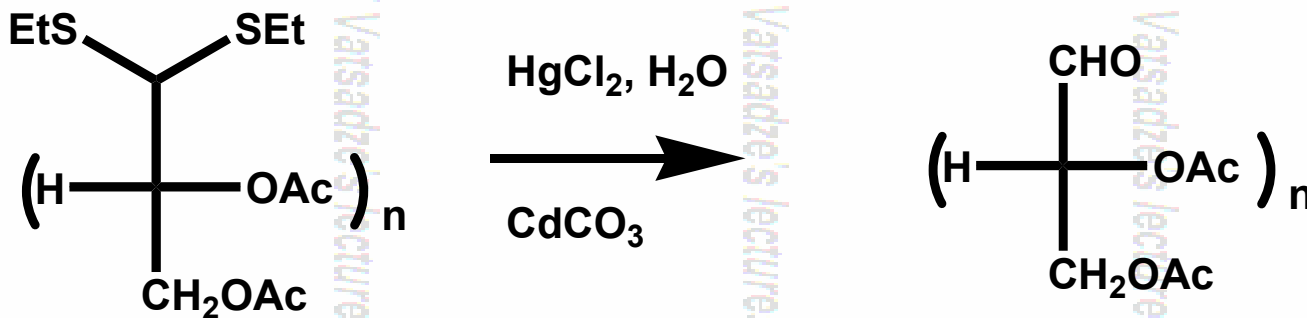
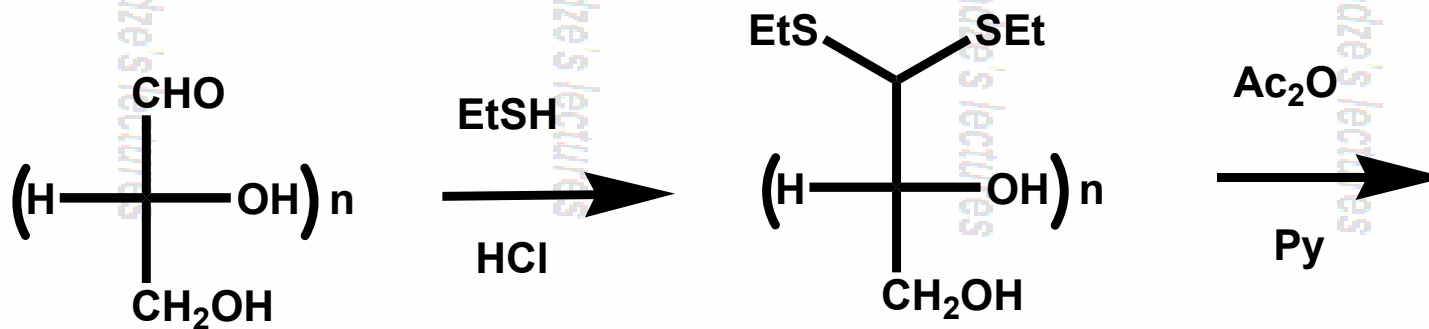


глик**а**ровая к-та
(сахарная)

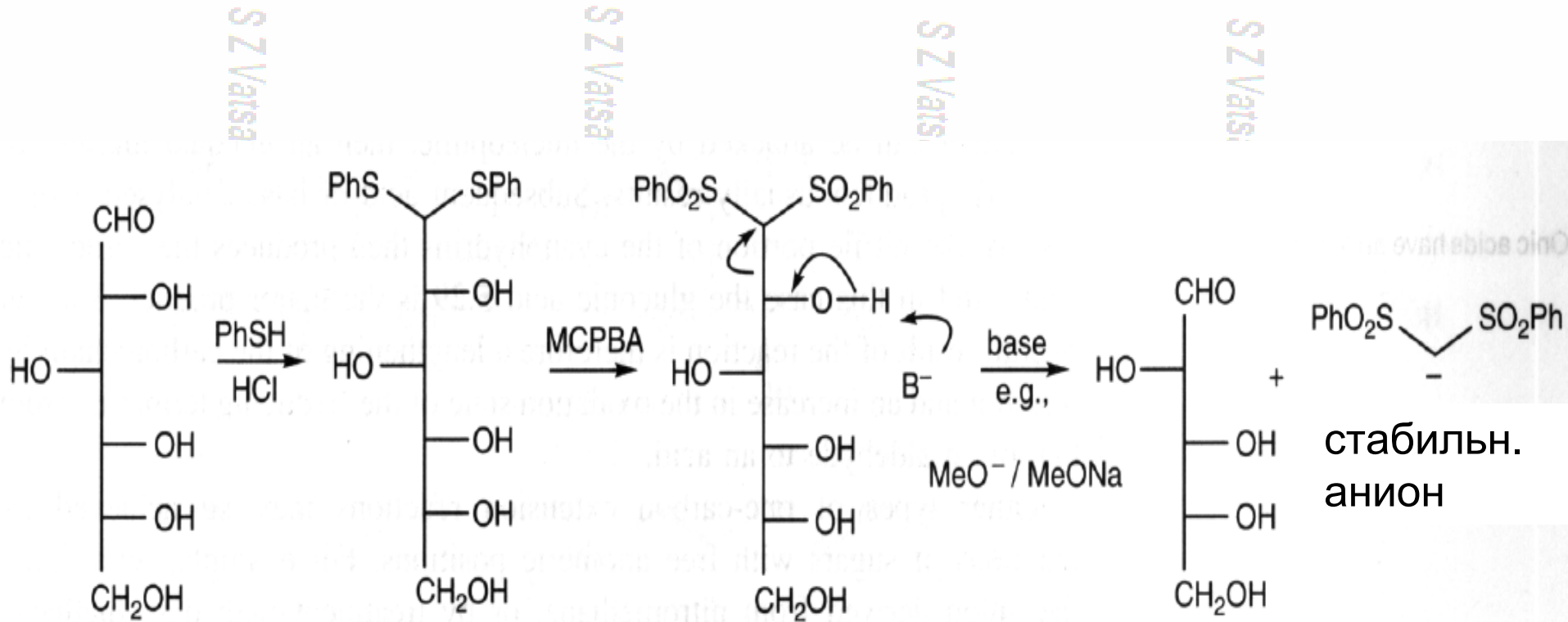


глюк**О**новая к-та

Типичные реакции ациклических форм



Типичные реакции ациклических форм

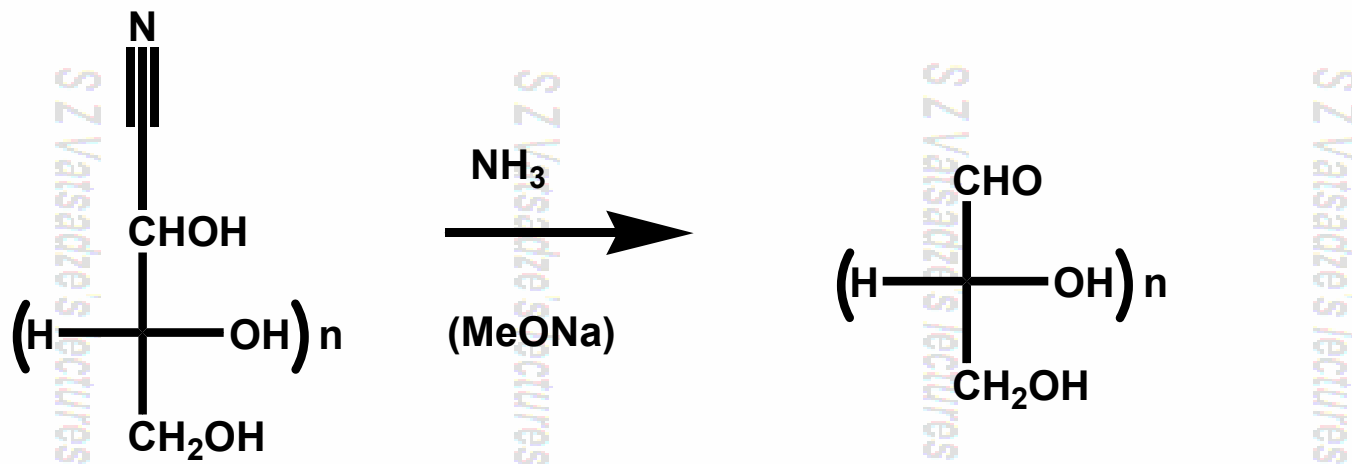
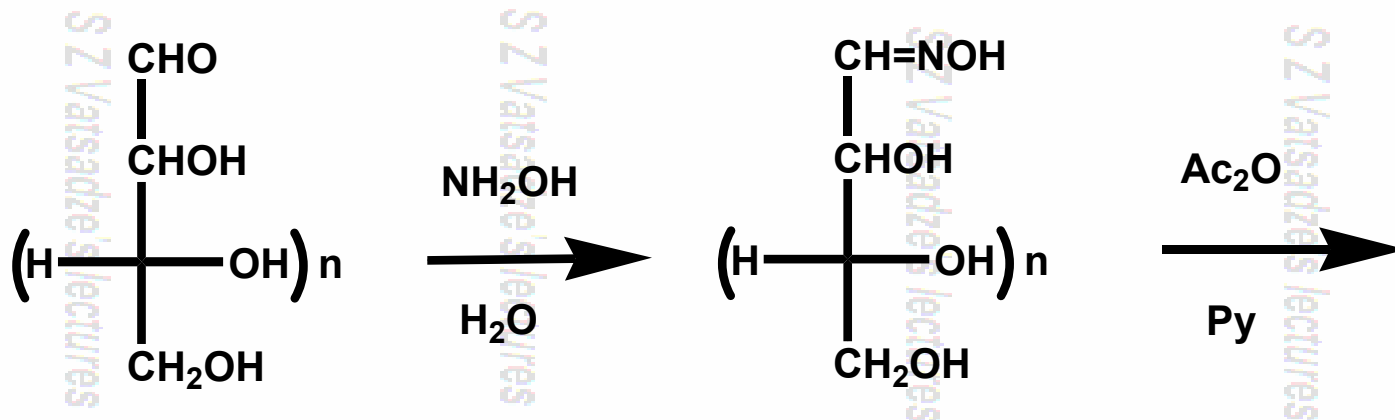


D-глюкоза

D-арабиноза

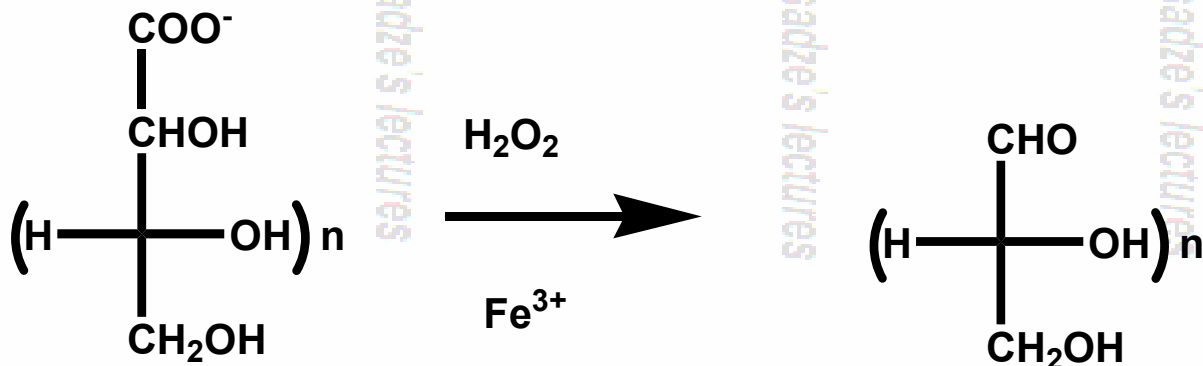
Укорачивание цепи на один С со стороны альдегида

Типичные реакции ациклических форм



Дегградация по **Волю**

Укорачивание цепи на один С со стороны альдегида

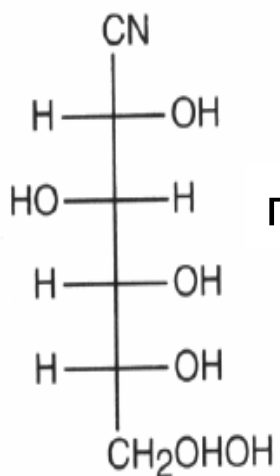
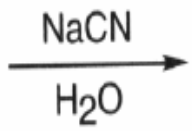
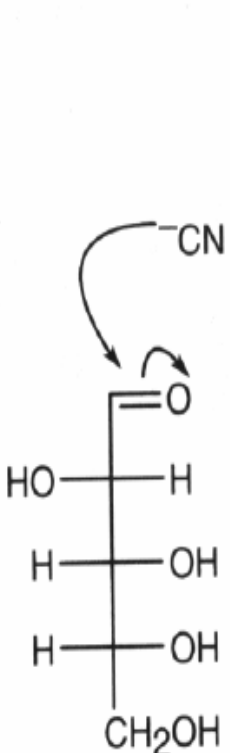


(Ca salt)

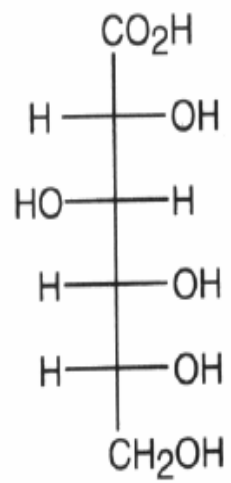
Деградация по Рифу

Укорачивание цепи на один С со стороны альдегида

Типичные реакции ациклических форм



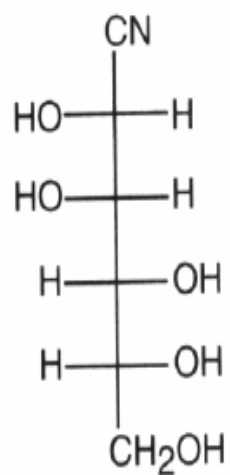
гидролиз



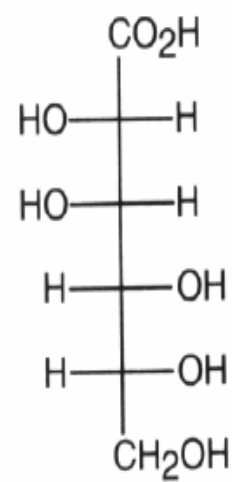
Нарастивание
 цепи по
Килиани
(Килиани-
Фишеру)

D-глюконовая к-та –
 основной продукт

D-арабиноза
 5.28



гидролиз

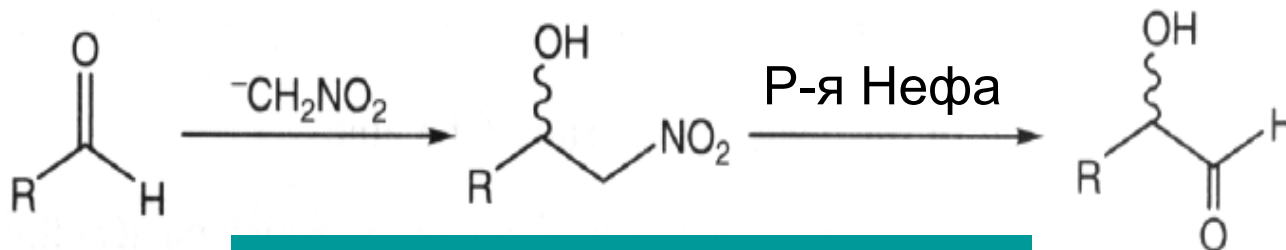


D-манноновая к-та –
 побочный продукт

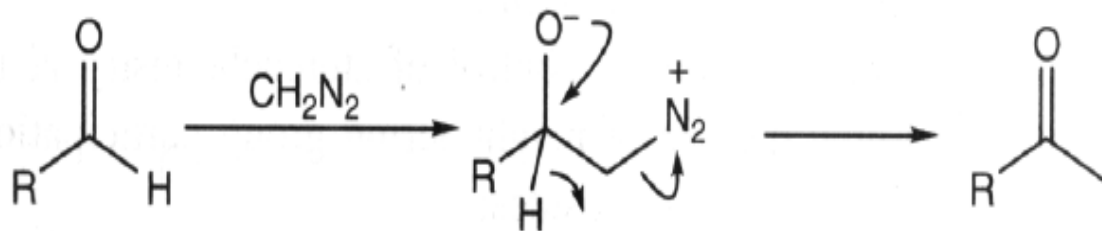
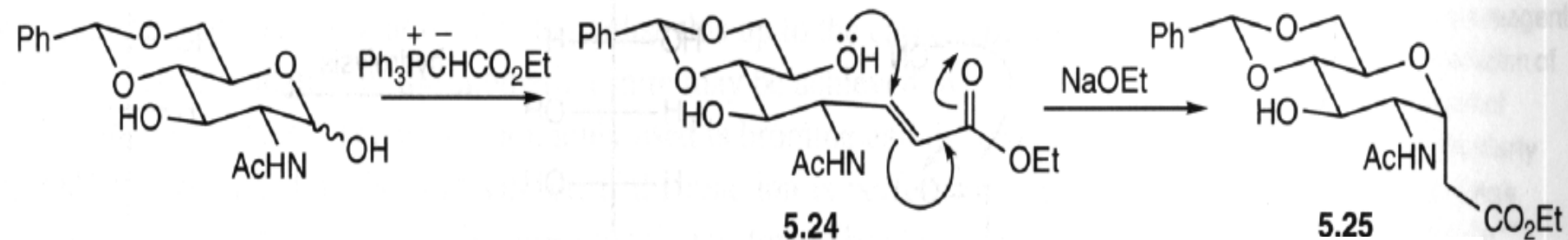
Удлинение цепи на один C со
 стороны альдегида

S Z Vaisadze's lectures

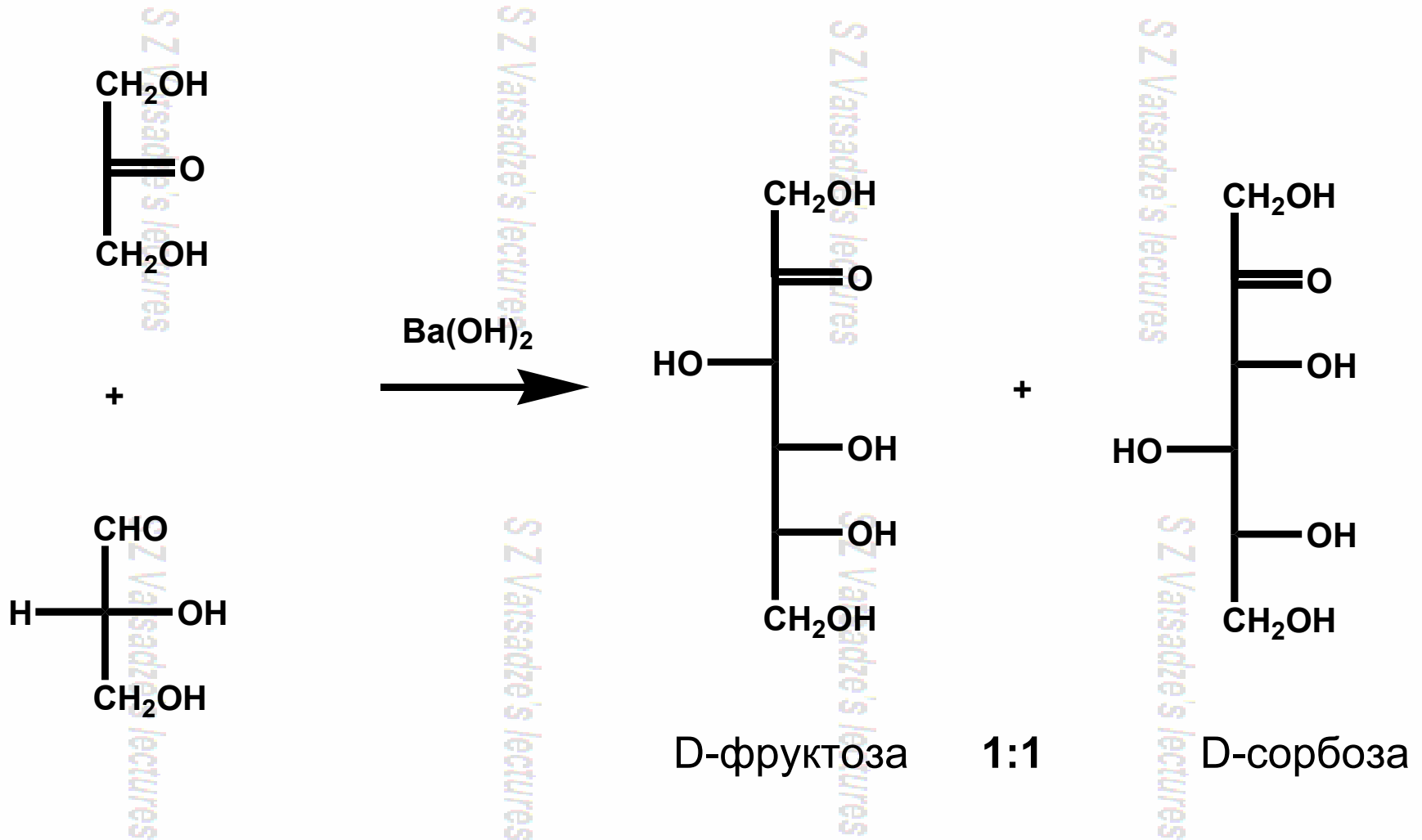
Типичные реакции ациклических форм



Удлинение цепи на один С со стороны альдегида

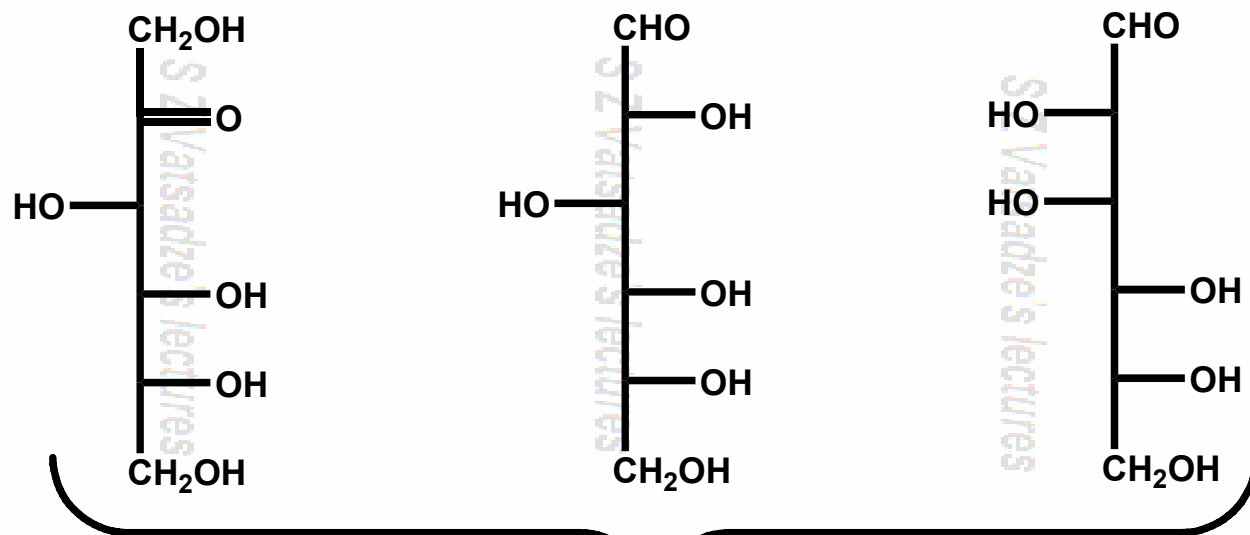


Типичные реакции ациклических форм

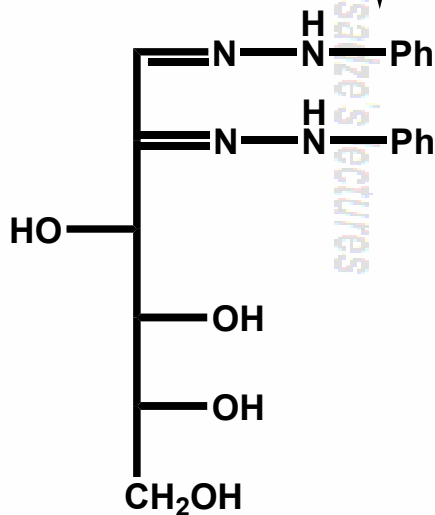


Альдольная реакция (обратный процесс возможен в сильноосновных условиях!!!)

Типичные реакции ациклических форм



excess
 PhNHNH_2



Озазоны (Фишер, 1884)

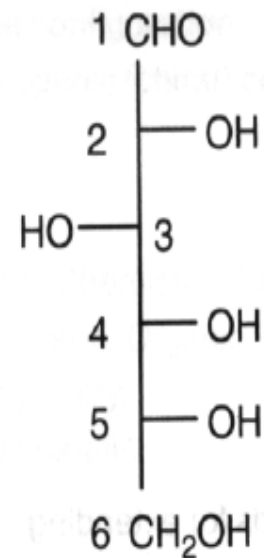
Различные проекции представления ациклических форм

S Z Vaisac

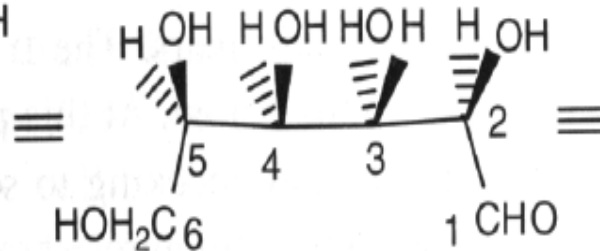
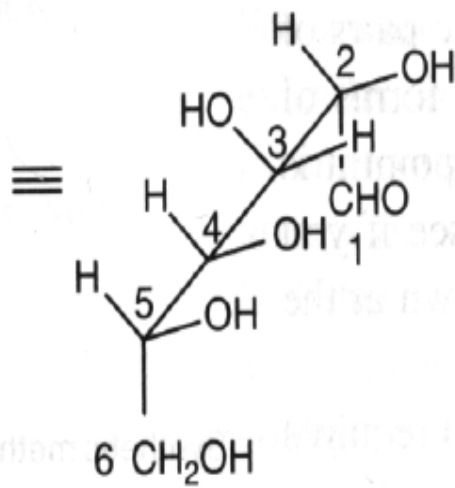
S Z Vaisac

S Z Vaisa

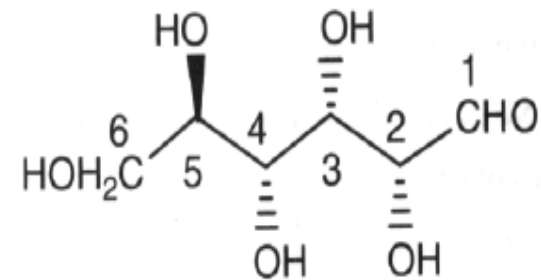
S Z Vaisa



2.11



2.12



2.13

“pig-trough”

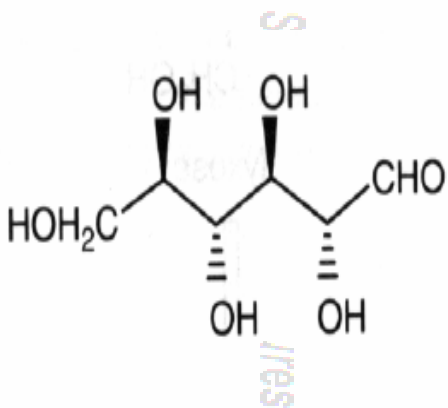
s lectures

s lectures

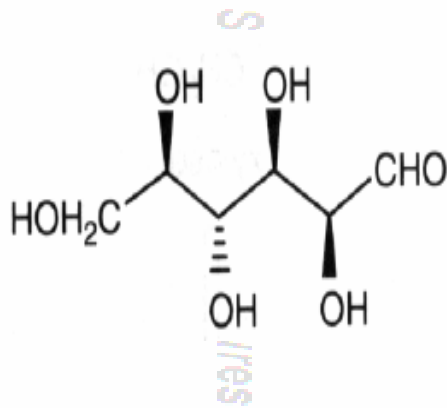
s lectures

s lectures

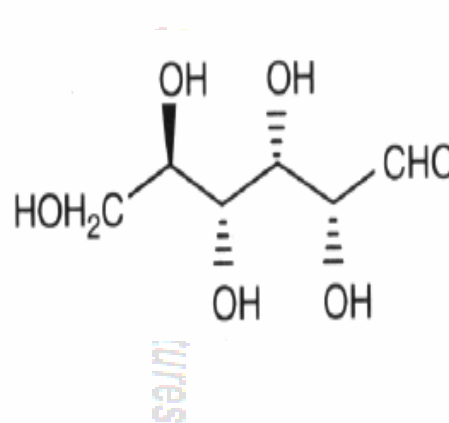
Различные проекции представления ациклических форм



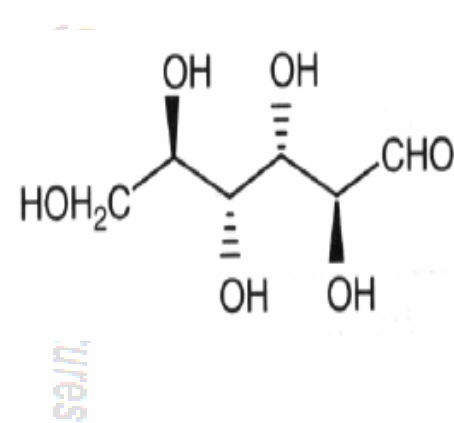
Аллоза



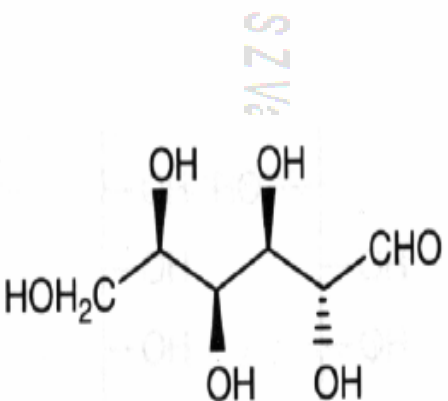
Альтроза



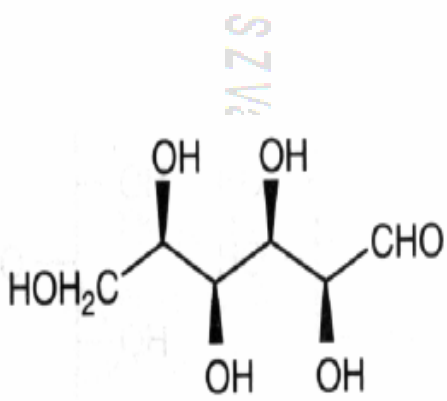
Глюкоза



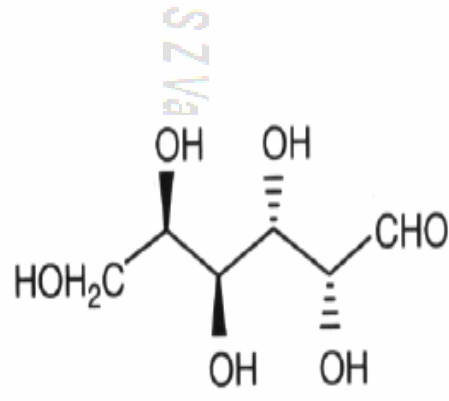
Манноза



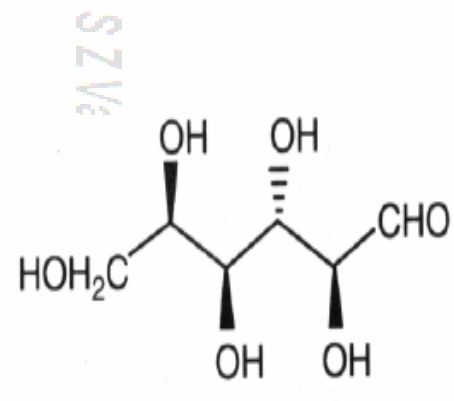
Гулоза



Идоза

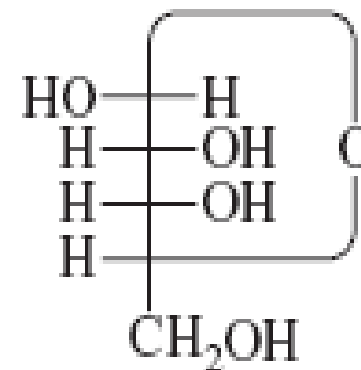
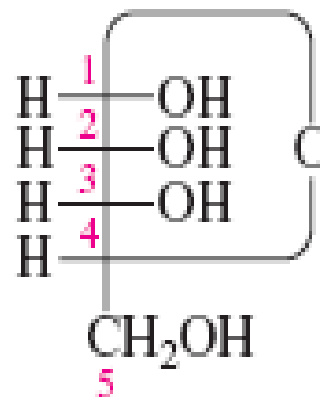
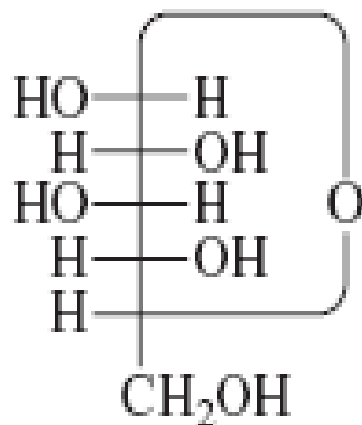
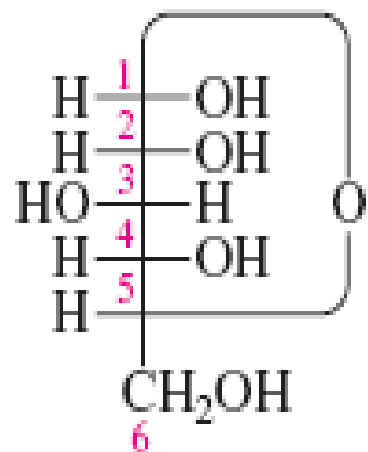


Галактоза

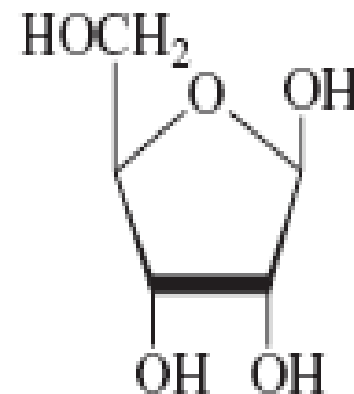
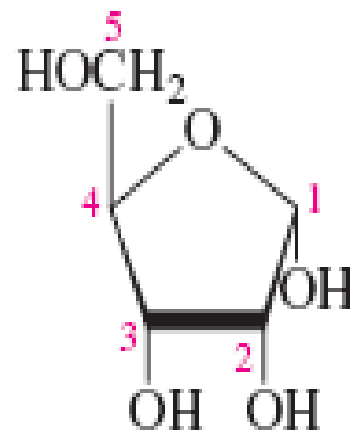
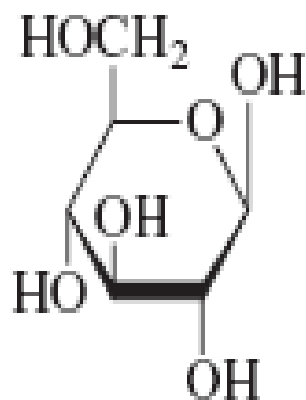
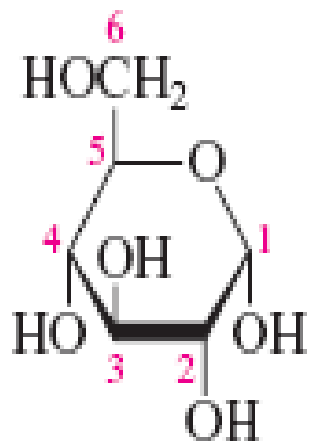


Талоза

Различные проекции представления циклических форм



Проекция Фишера



Проекция Хейворта

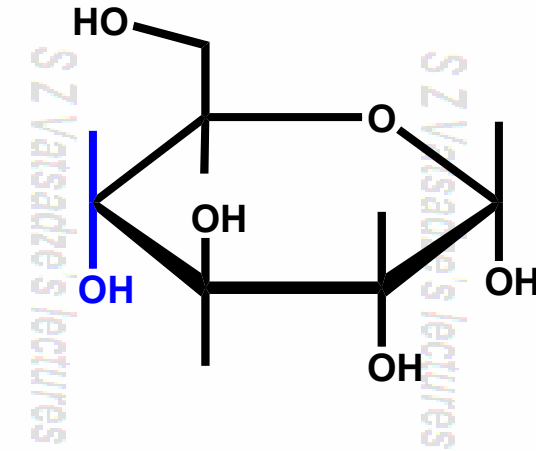
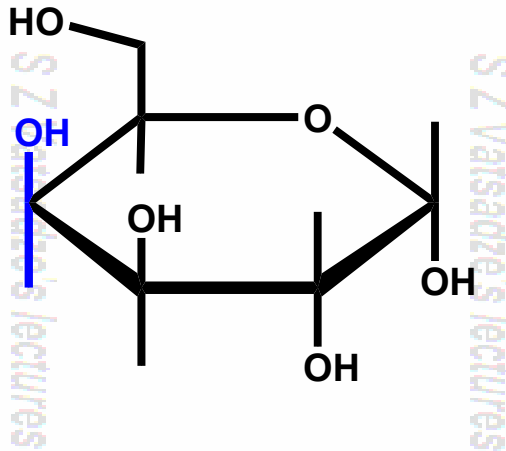
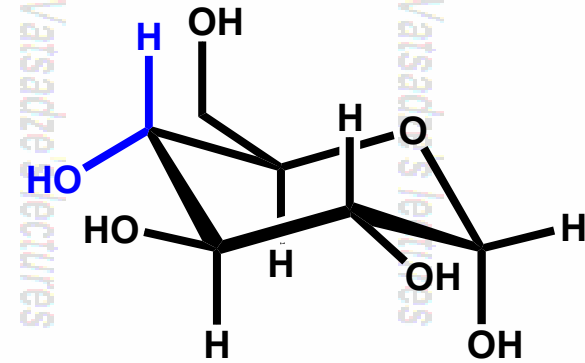
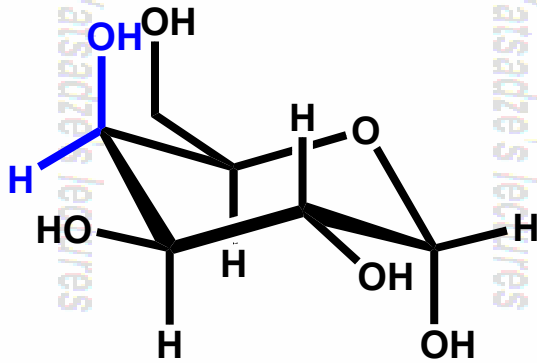
α -D-Глюкопираноза

β -D-Глюкопираноза

α -D-Рибофураноза

β -D-Рибофураноза

Различные проекции представления циклических форм

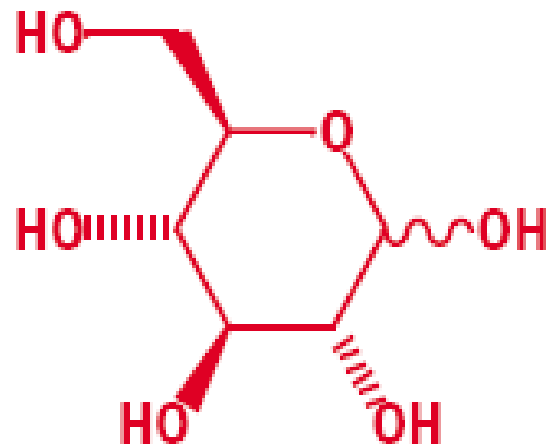
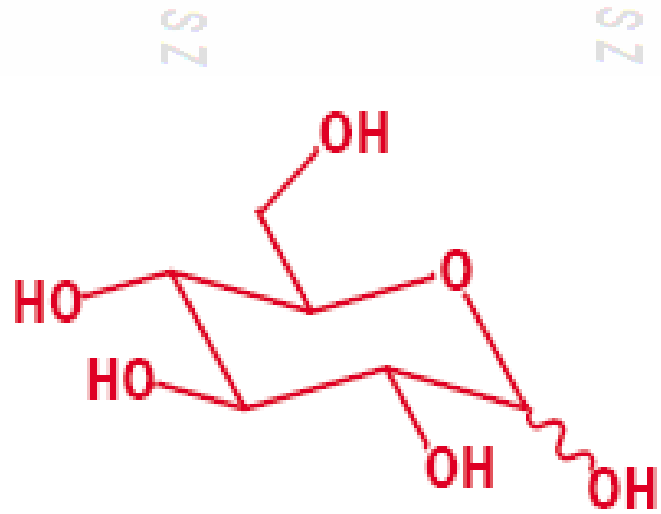


α -D-Галактопираноза

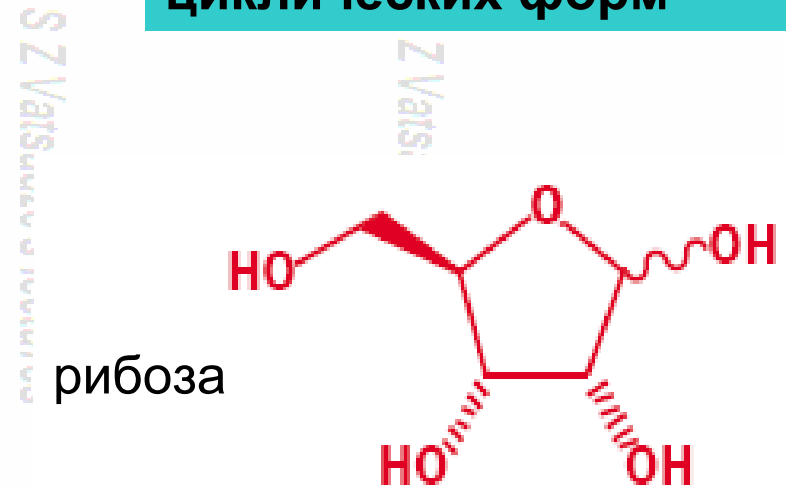
α -D-Глюкопираноза

эпимеры по C4

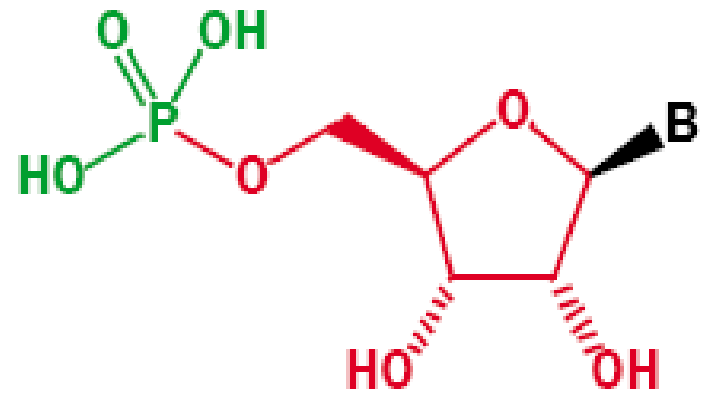
Различные проекции представления циклических форм



глюкоза

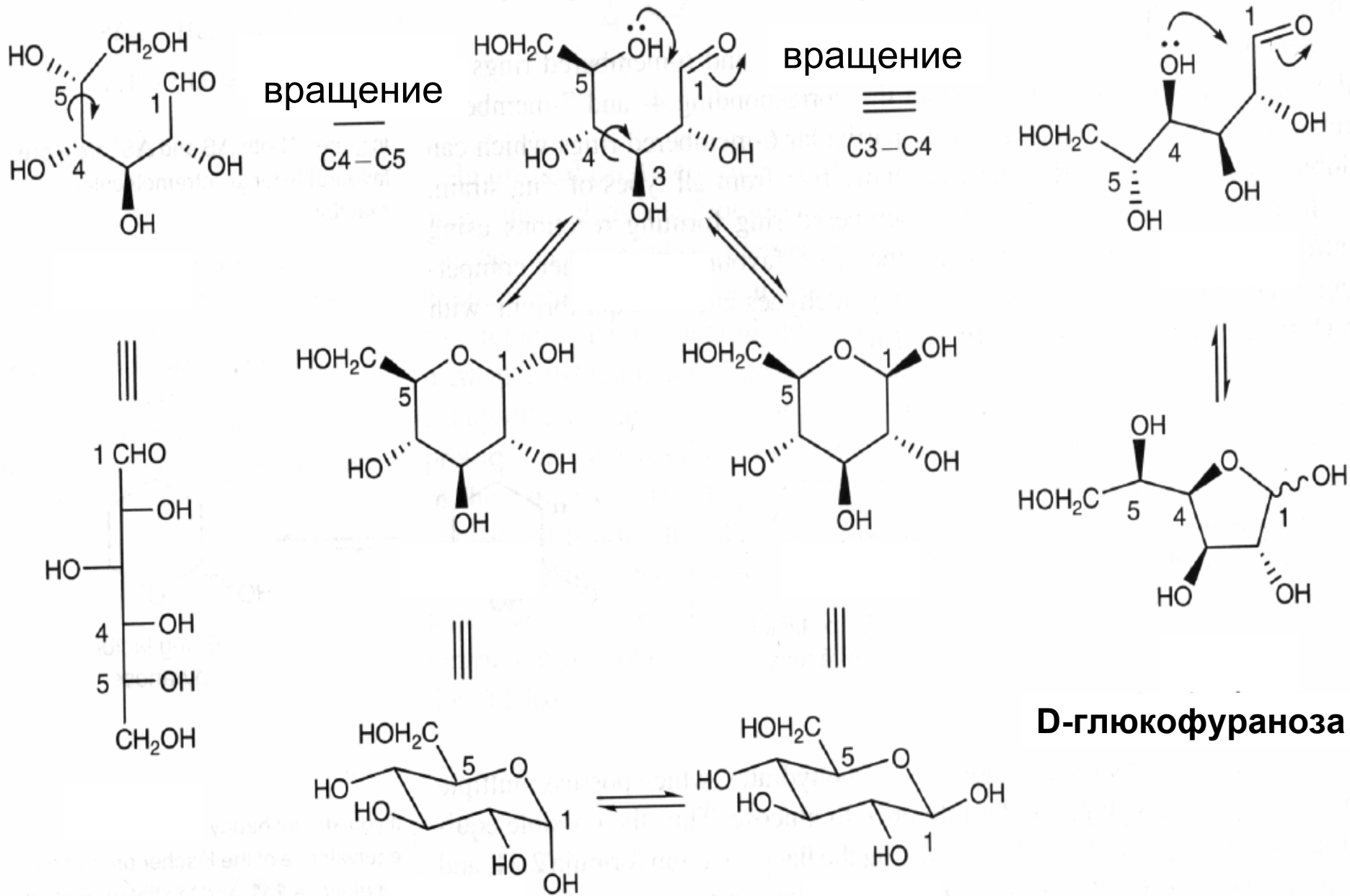


рибоза

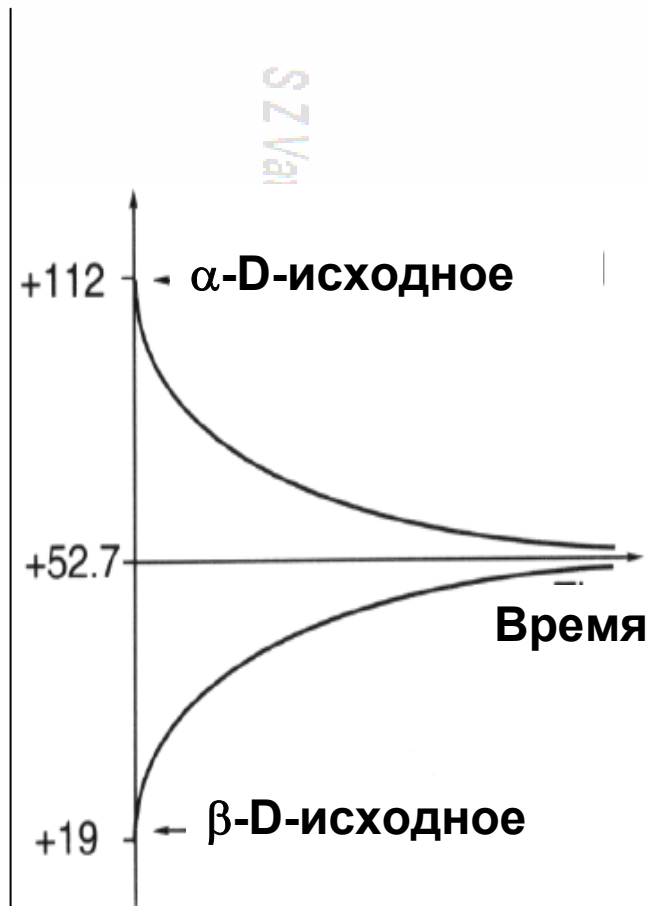
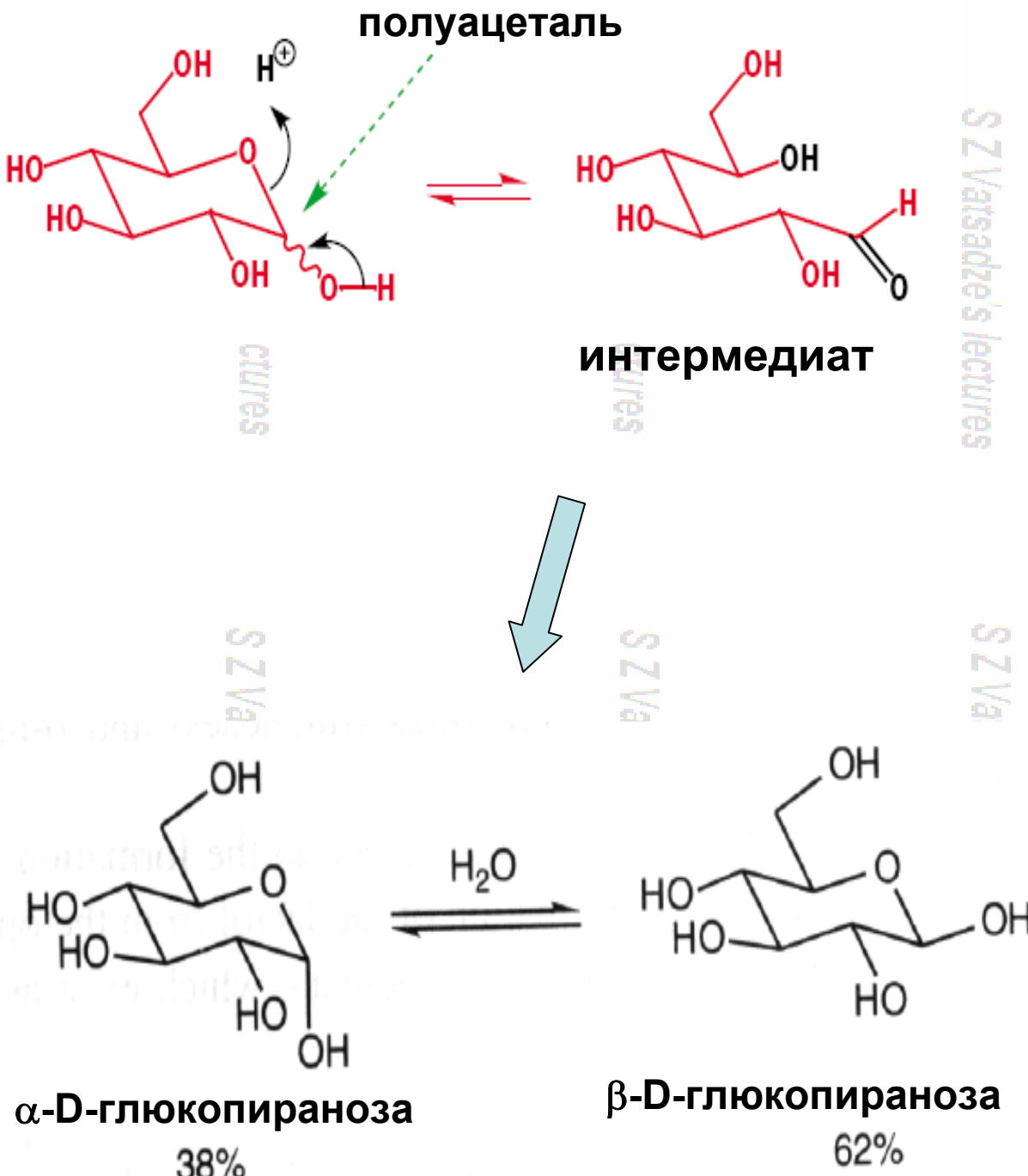


рибонуклеотид

Равновесия в водном растворе глюкозы



Мутаротация глюкозы



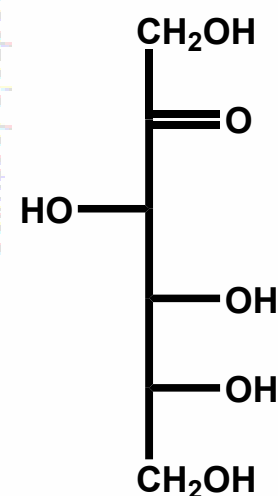
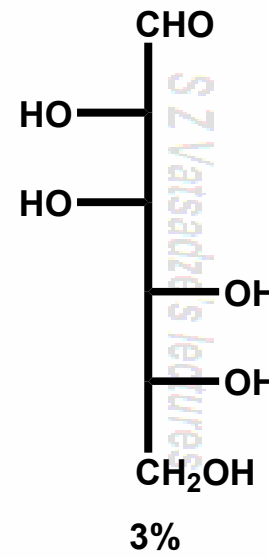
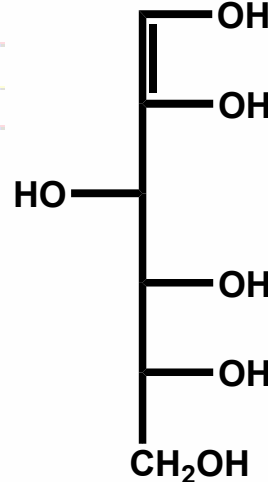
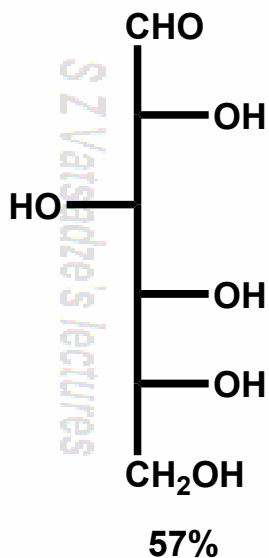
Равновесия в водных растворах альдоз

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



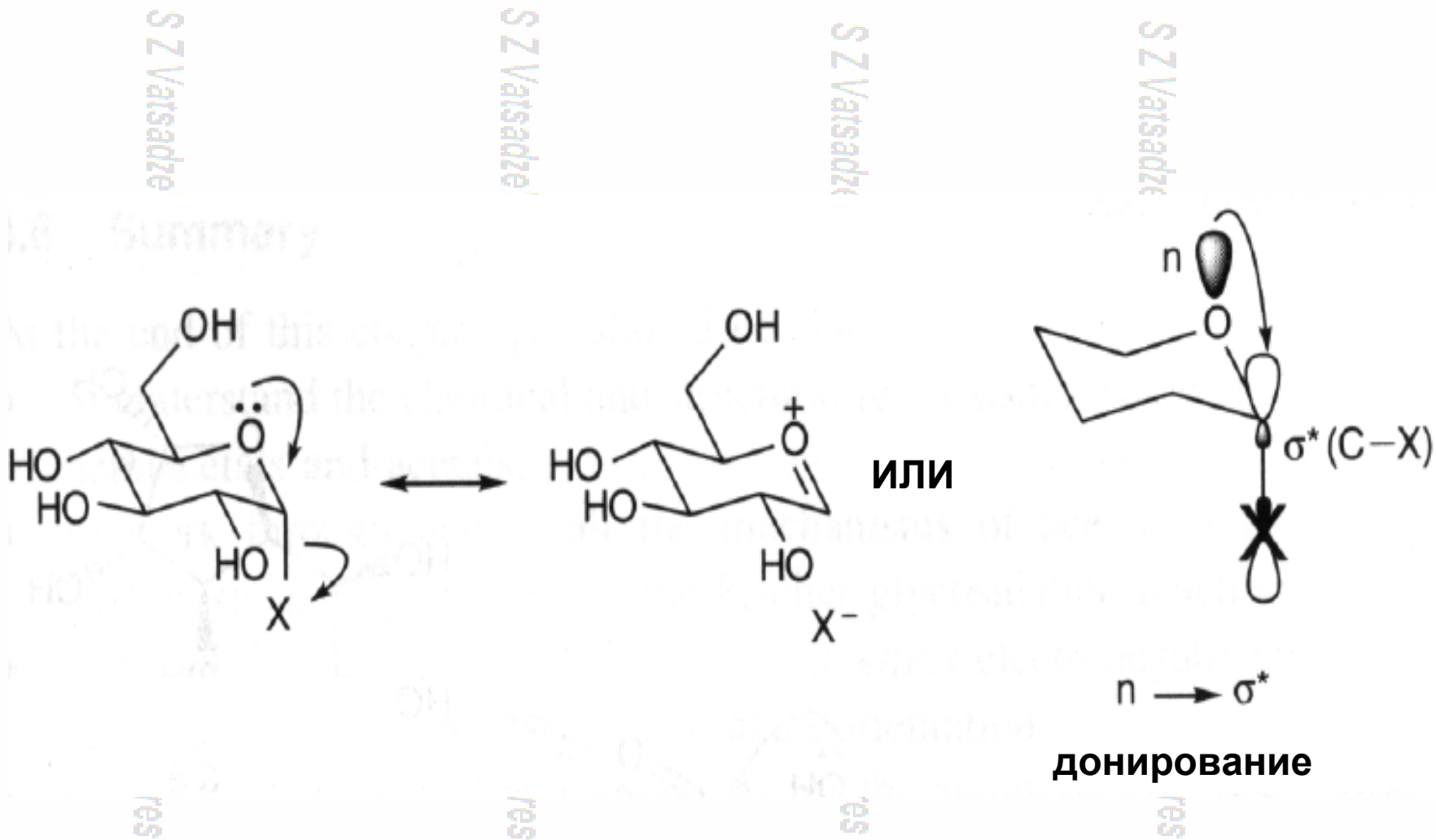
0.035 % NaOH

35 град

100 час

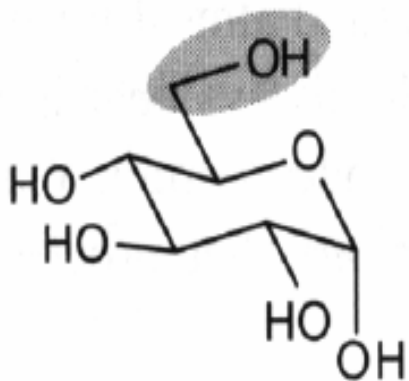
Реакция Лобри де Брюина – Альберда ван Экенштайна (1895)

Аномерный эффект – стабилизация аксиальных конформеров



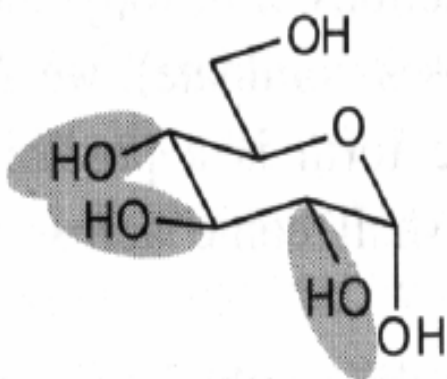
Селективные реакции гидроксильных групп

S Z Vatsadze's k



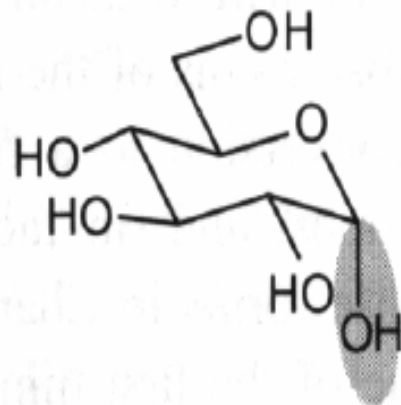
adze's lectures

S Z Vatsadze's k



adze's lectures

S Z Vatsadze's



adze's lectures

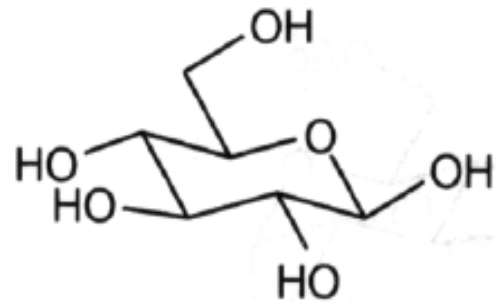
Селективные реакции гидроксильных групп

SZ

SZ

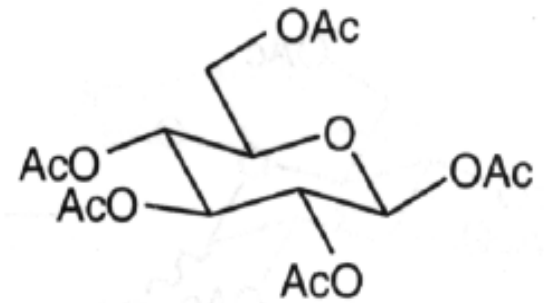
S

S

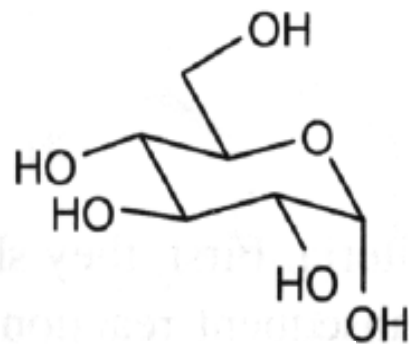


Ac₂O, пиридин

быстро

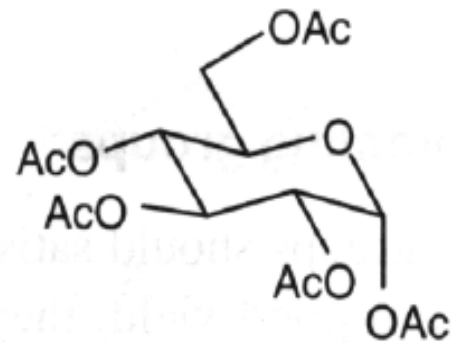


медленно



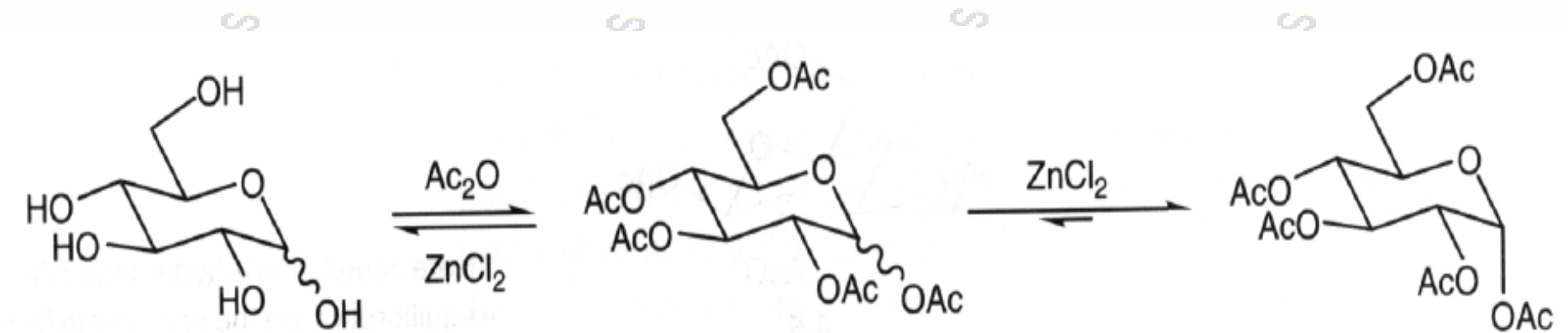
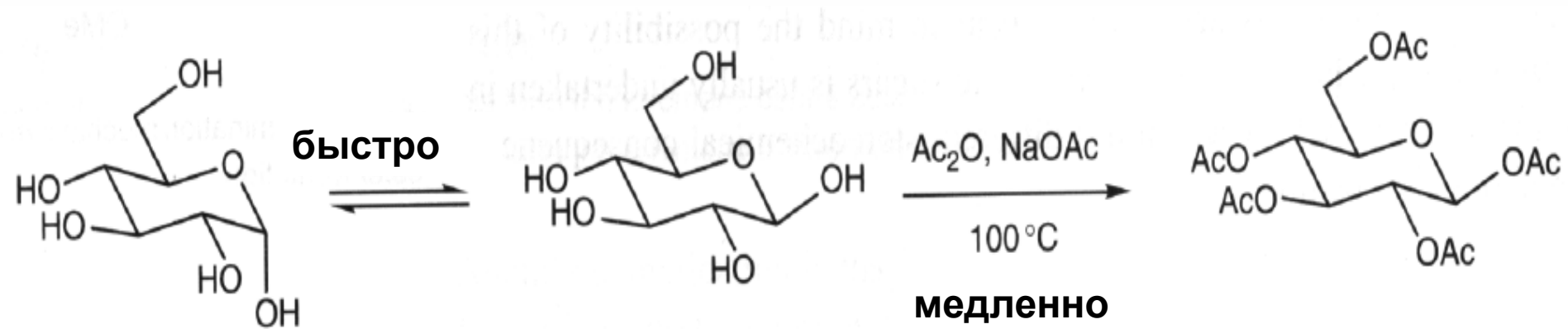
Ac₂O пиридин

быстро

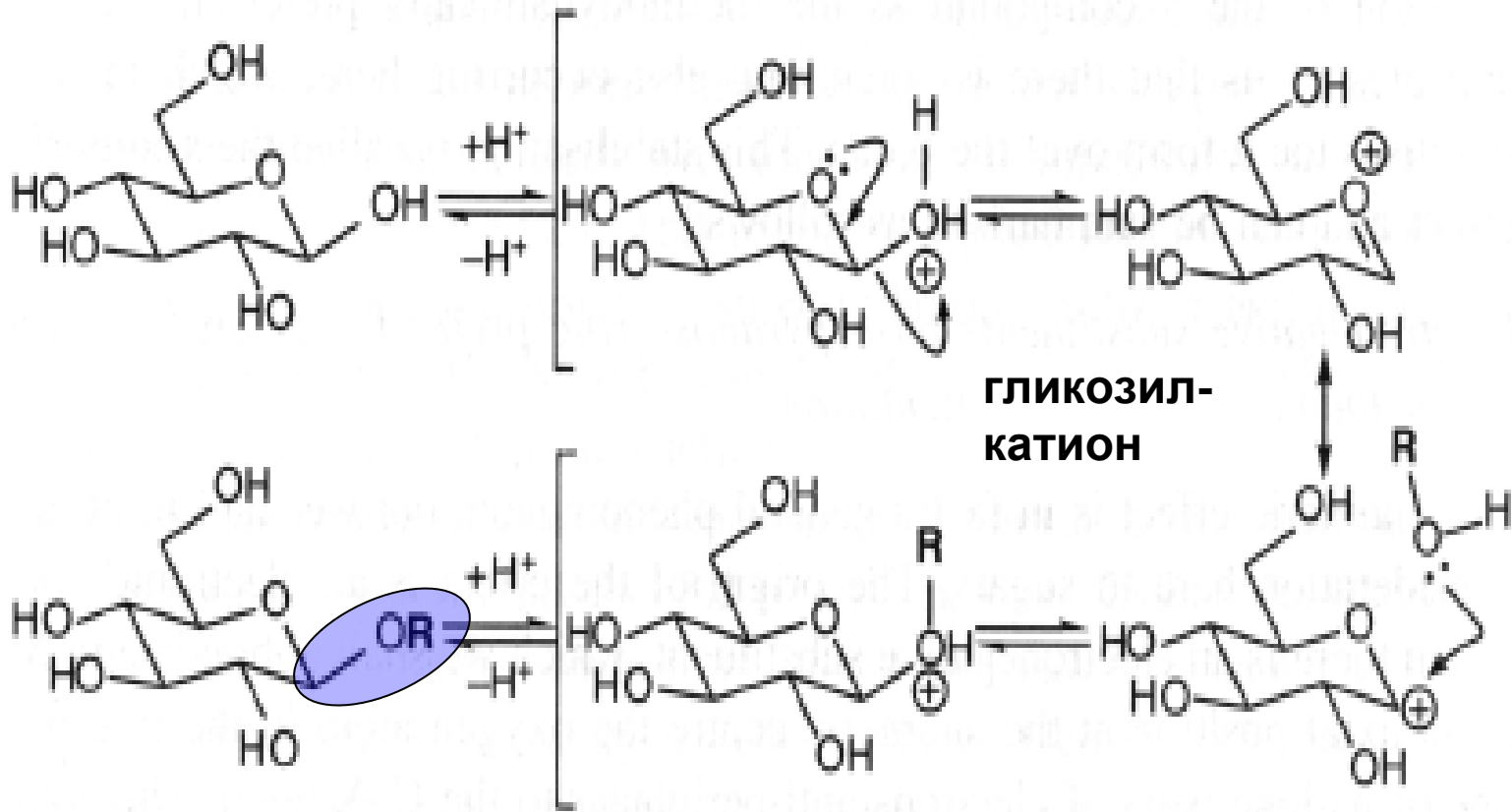


+

Селективные реакции гидроксильных групп

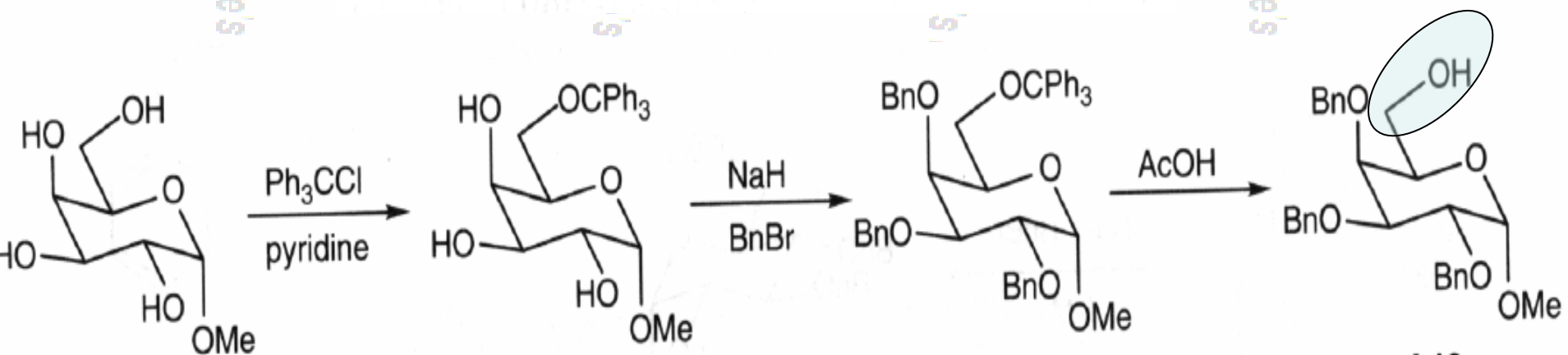
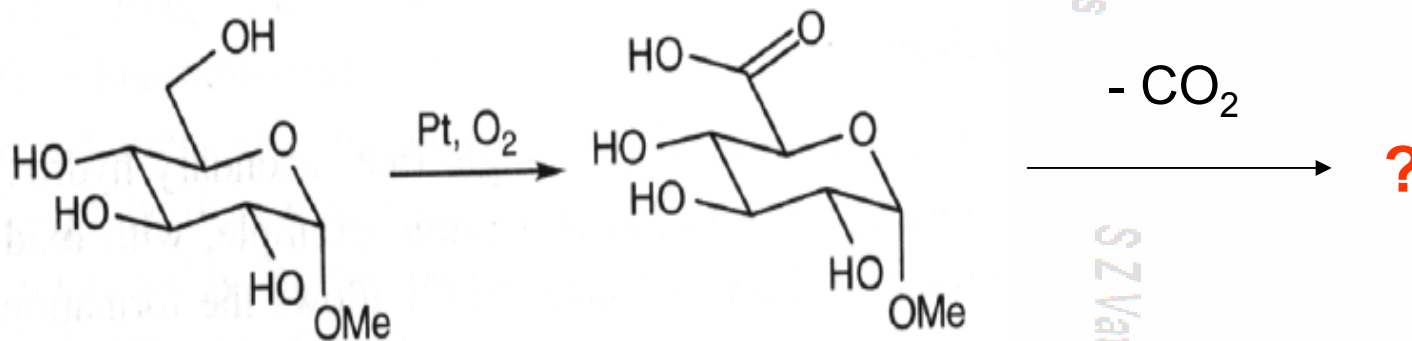
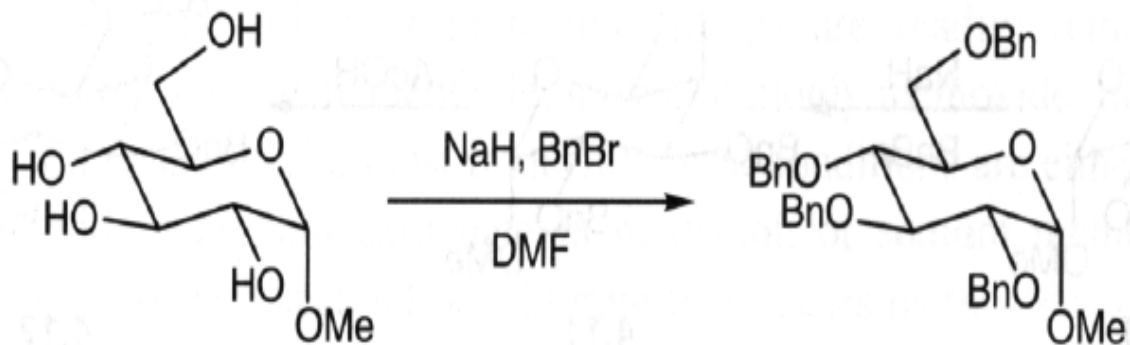


Образование (реакция Фишера) и гидролиз гликозидов

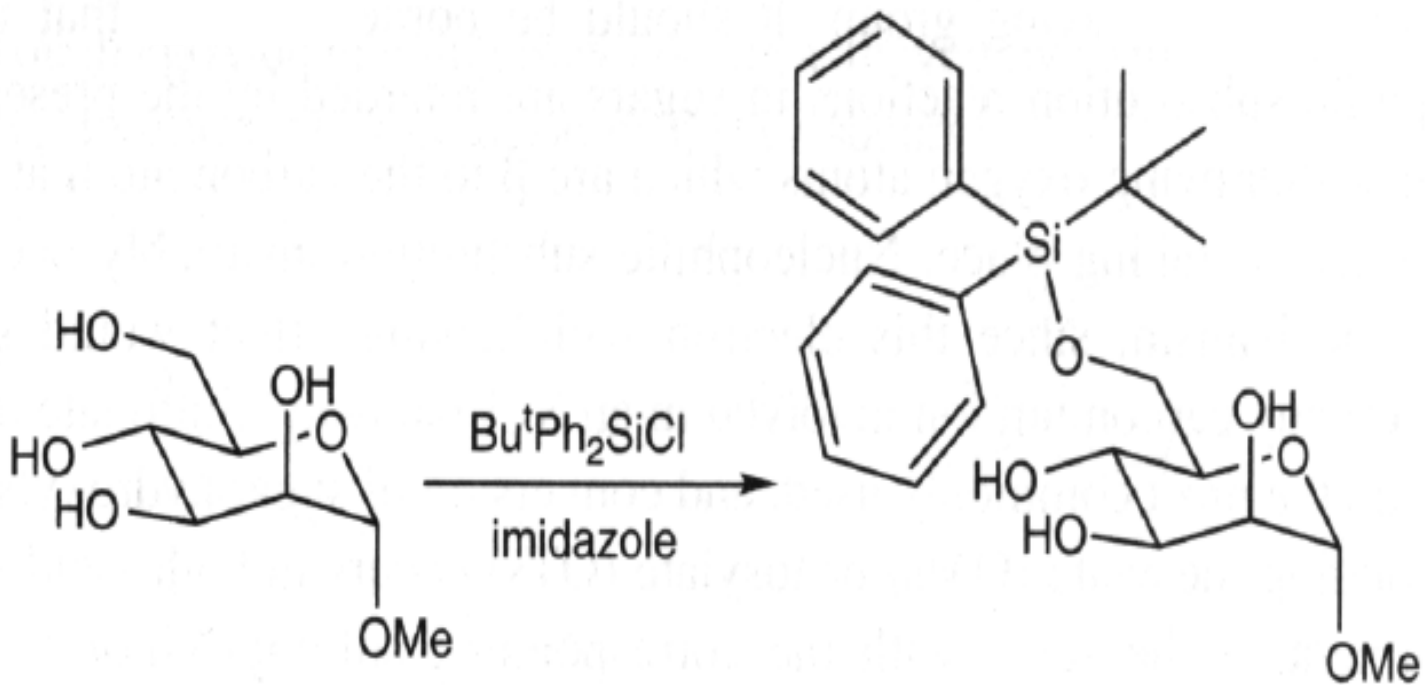
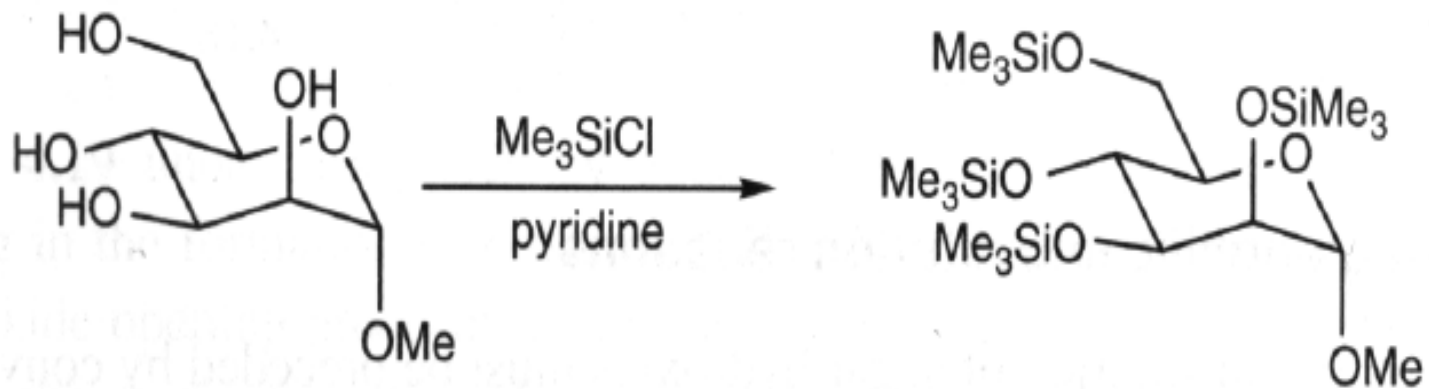


Если $\text{R}=\text{Me}$, то название « α -метил-D-глюкопиранозид»

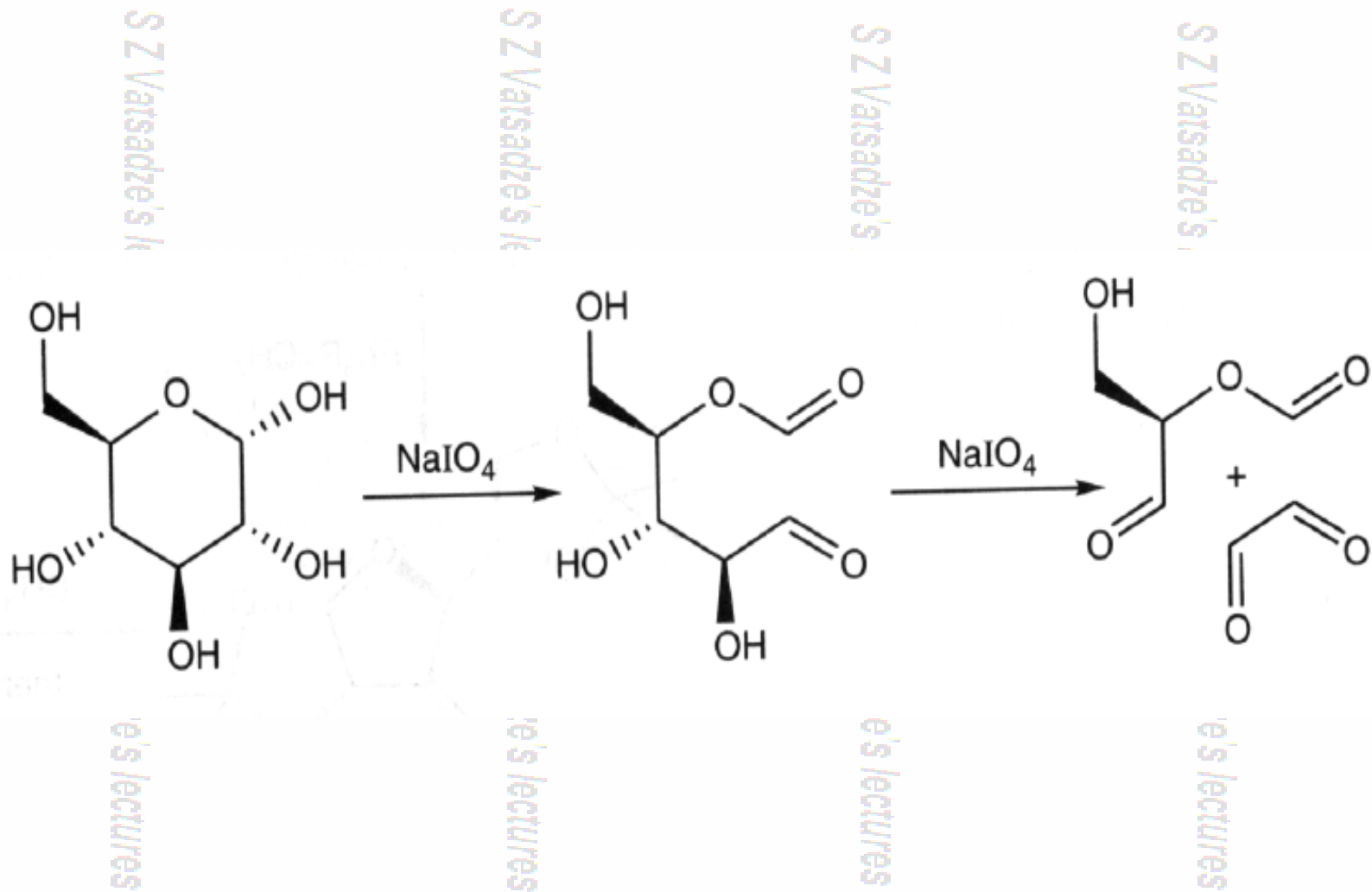
Селективные реакции гидроксильных групп



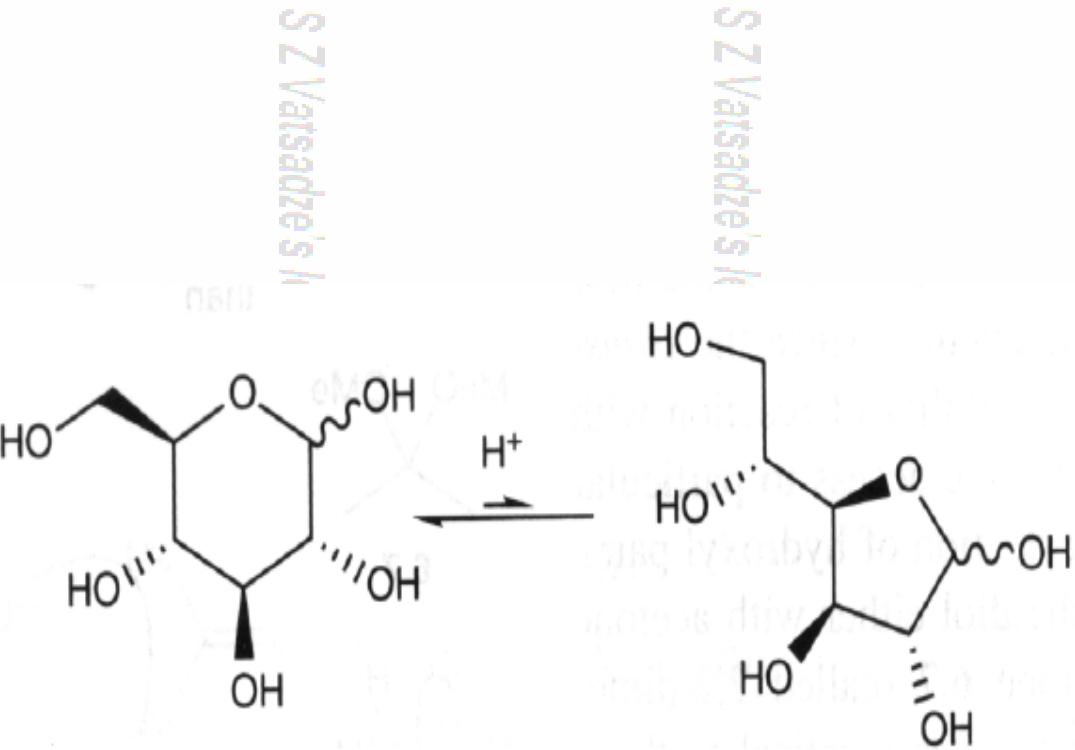
Селективные реакции гидроксильных групп



Селективные реакции гидроксильных групп

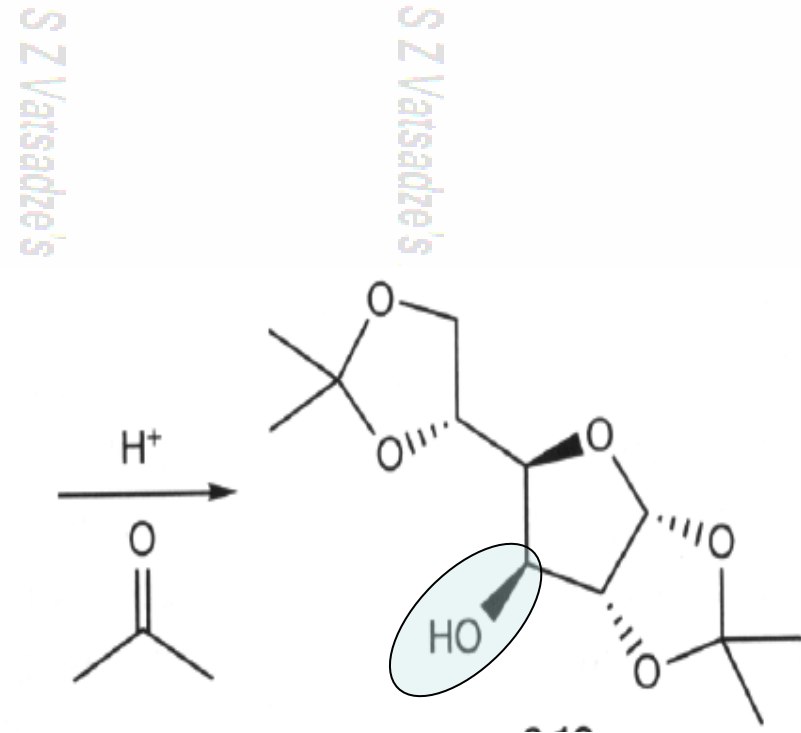


Селективные реакции гидроксильных групп



глюкопираноза

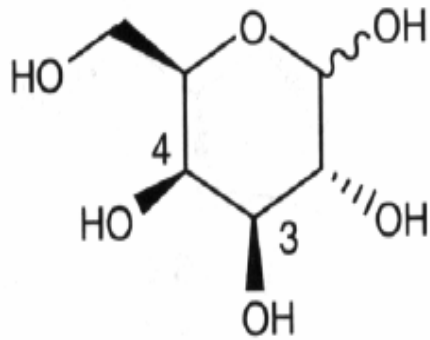
глюкофураноза



диацетон глюкоза

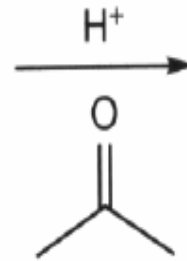
Селективные реакции гидроксильных групп

S Z Varsadze

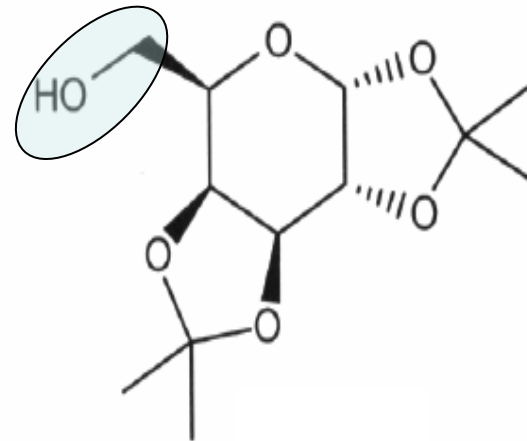


галактопираноза

S Z Varsadze



S Z Varsadze



диацетон галактоза

S Z Varsadze

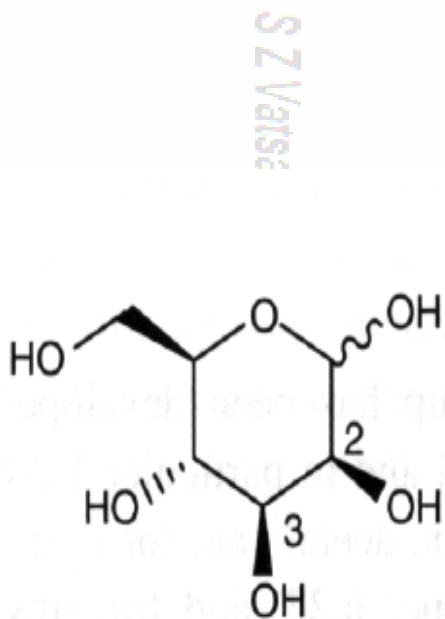
es

es

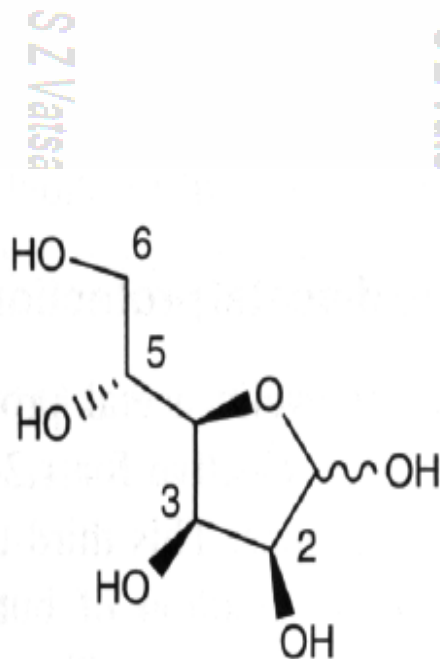
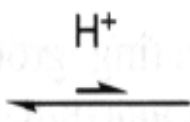
es

lectures

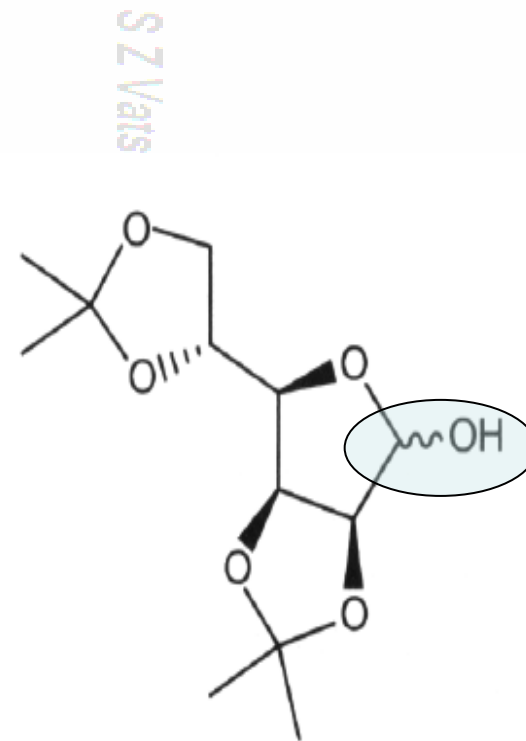
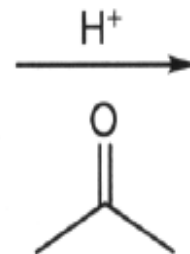
Селективные реакции гидроксильных групп



маннопираноза



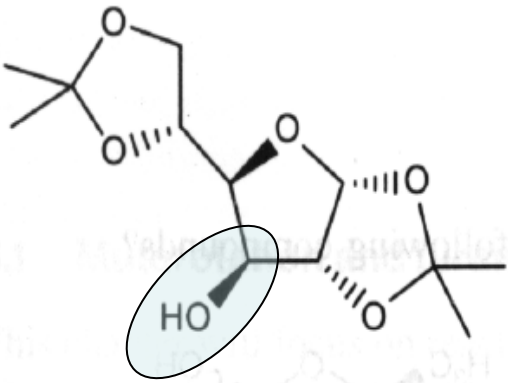
маннофураноза



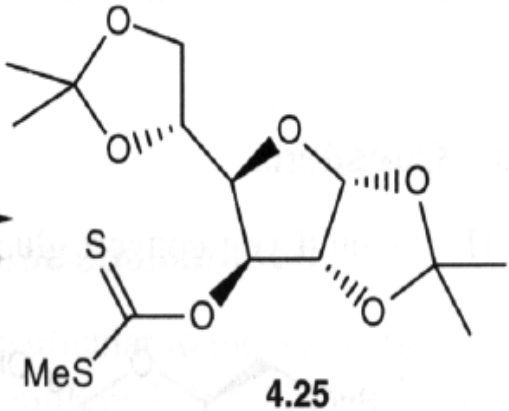
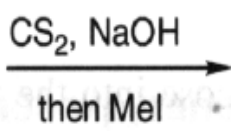
диацетон манноза

Селективные реакции гидроксильных групп

S Z Vatsadze's lect

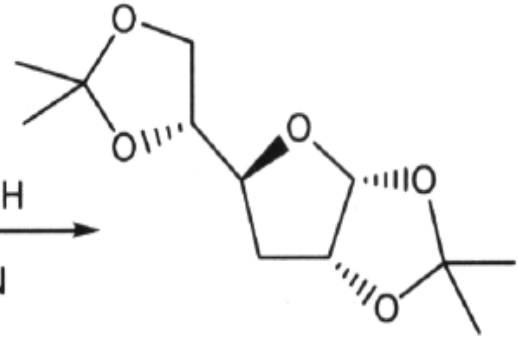
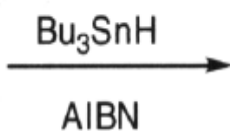


S Z Vatsadze's lect



4.25

S Z Vatsadze's lec



4.26

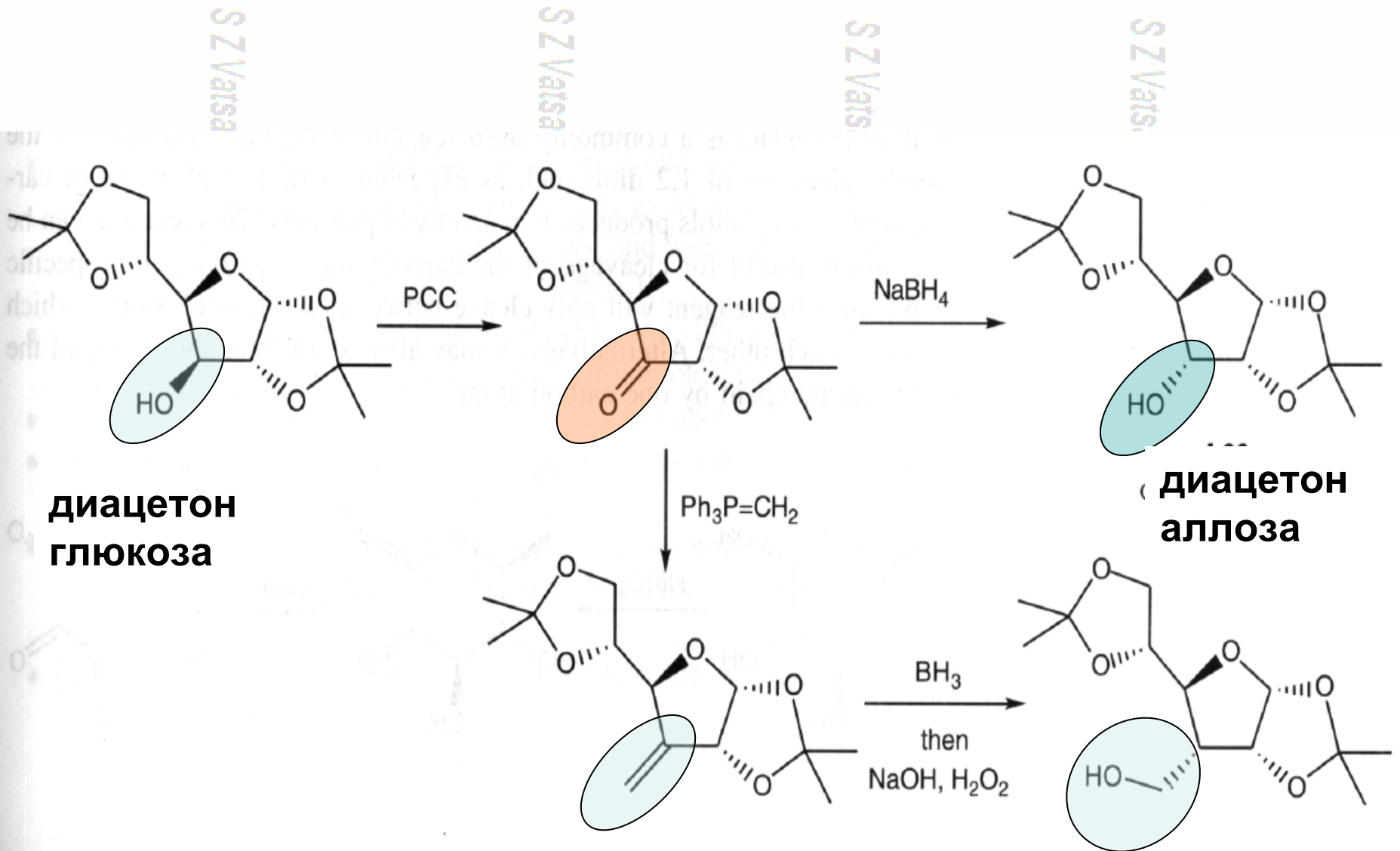
диацетон
глюкоза

ze's lectures

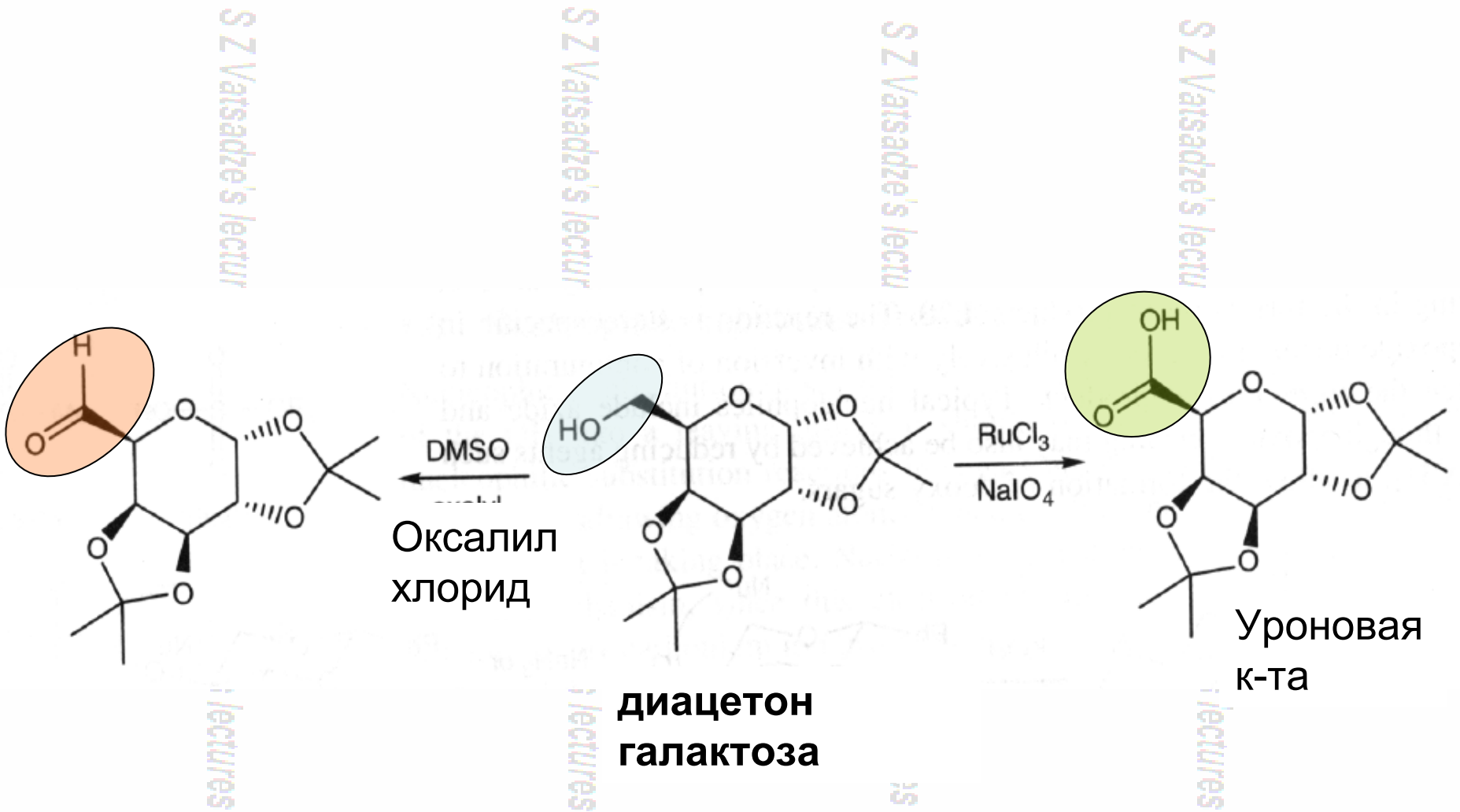
ze's lectures

ze's lectures

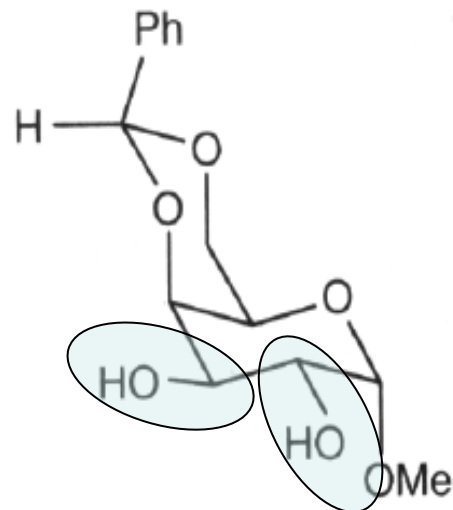
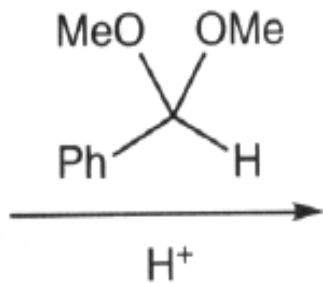
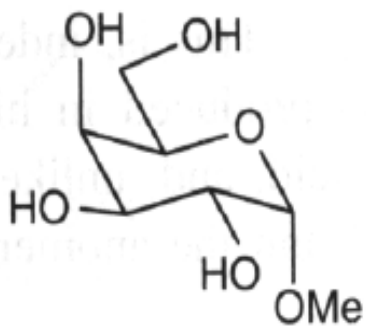
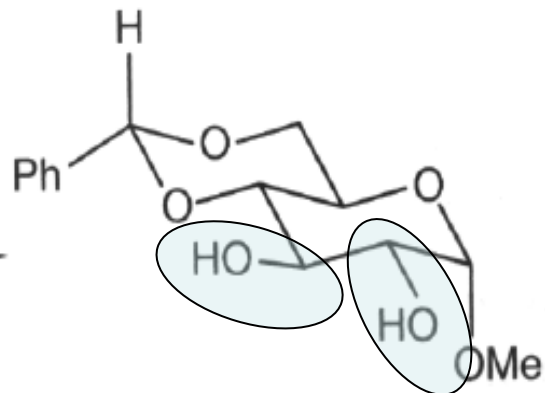
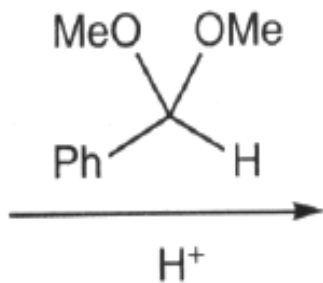
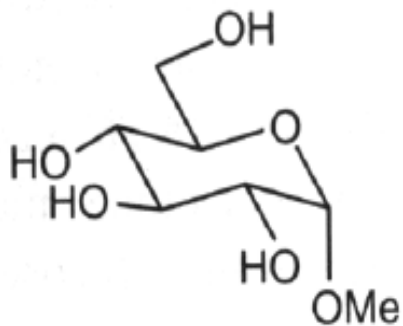
Селективные реакции гидроксильных групп



Селективные реакции гидроксильных групп

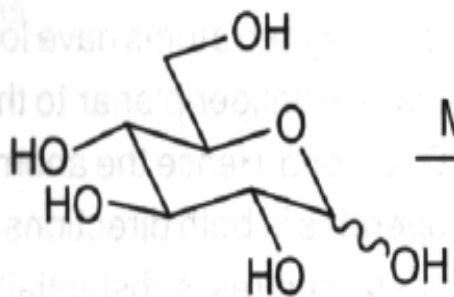


Селективные реакции гидроксильных групп

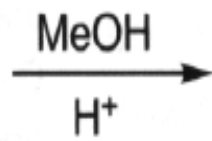


Селективные реакции гидроксильных групп

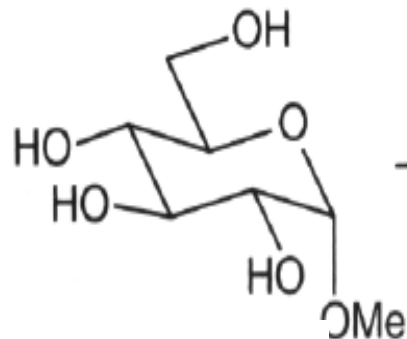
SZ Val



ГЛЮКОЗА

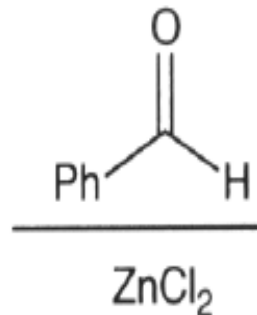


SZ Val

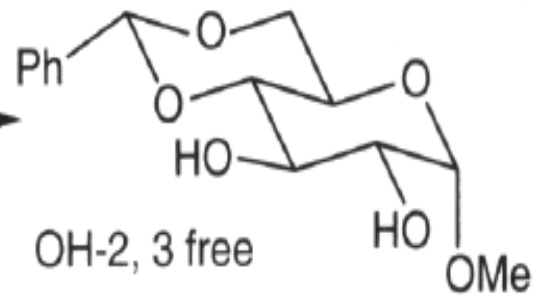


OH-2, 3, 4, 6 free

SZ Val

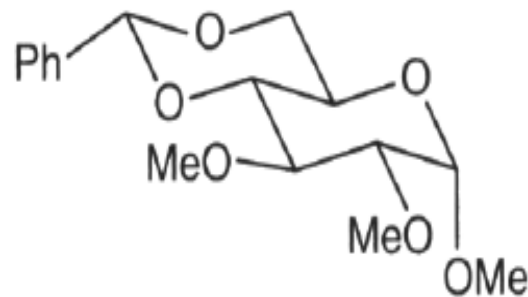


SZ Val

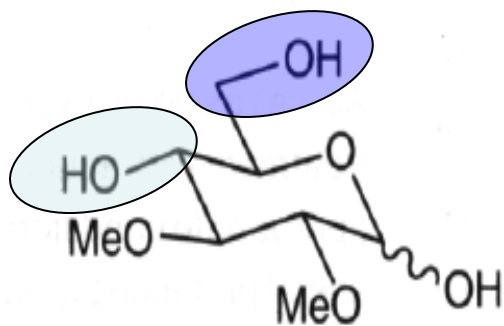


OH-2, 3 free

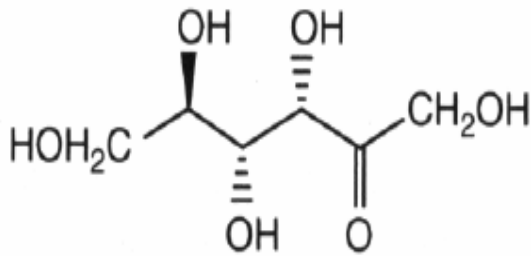
MeI/base



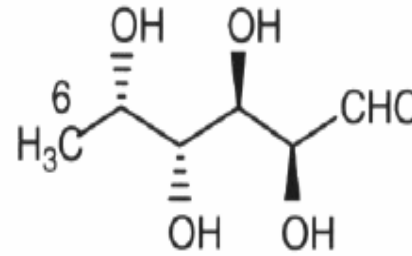
HCl, H₂O



1. Изобразите с помощью проекций Хейворта, клиновидных проекций и кресловидных проекций все возможные циклические формы следующих моносахаридов:

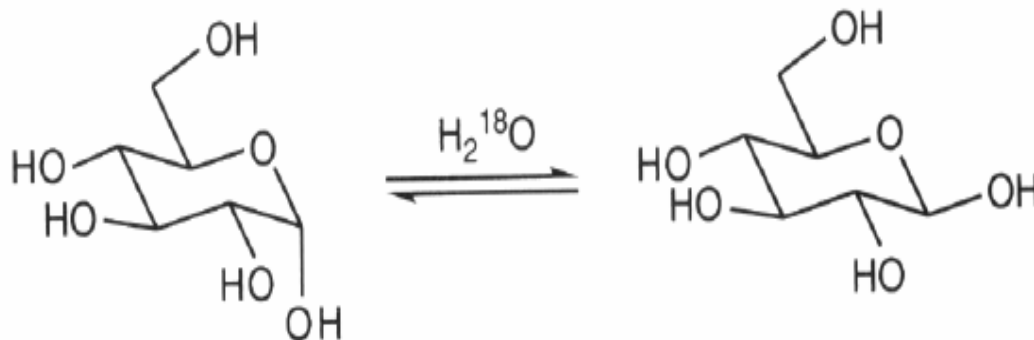


D-фруктоза

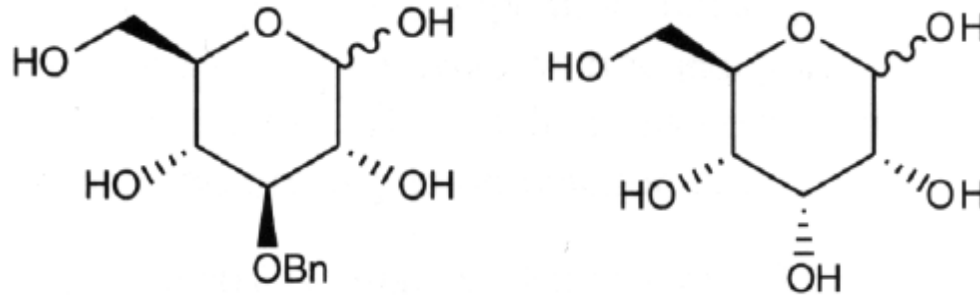


L-фукоза

2. Объясните, почему указанное равновесие в кислой и основной среде происходит в 30 раз быстрее, чем инкорпорация ^{18}O из растворителя:



3. Предложите способы превращения D-глюкозы в 3-O-бензилглюкозу и аллозу:



4. D-Альдопентоза **A** окисляется в оптически неактивную альдаровую кислоту. **A** можно синтезировать по методу Килиани-Фишера из D-альдотетрозы **B**. **B** может быть окислена в оптически неактивную альдаровую кислоту. Установите структуры **A** и **B**, приведите схемы указанных реакций.