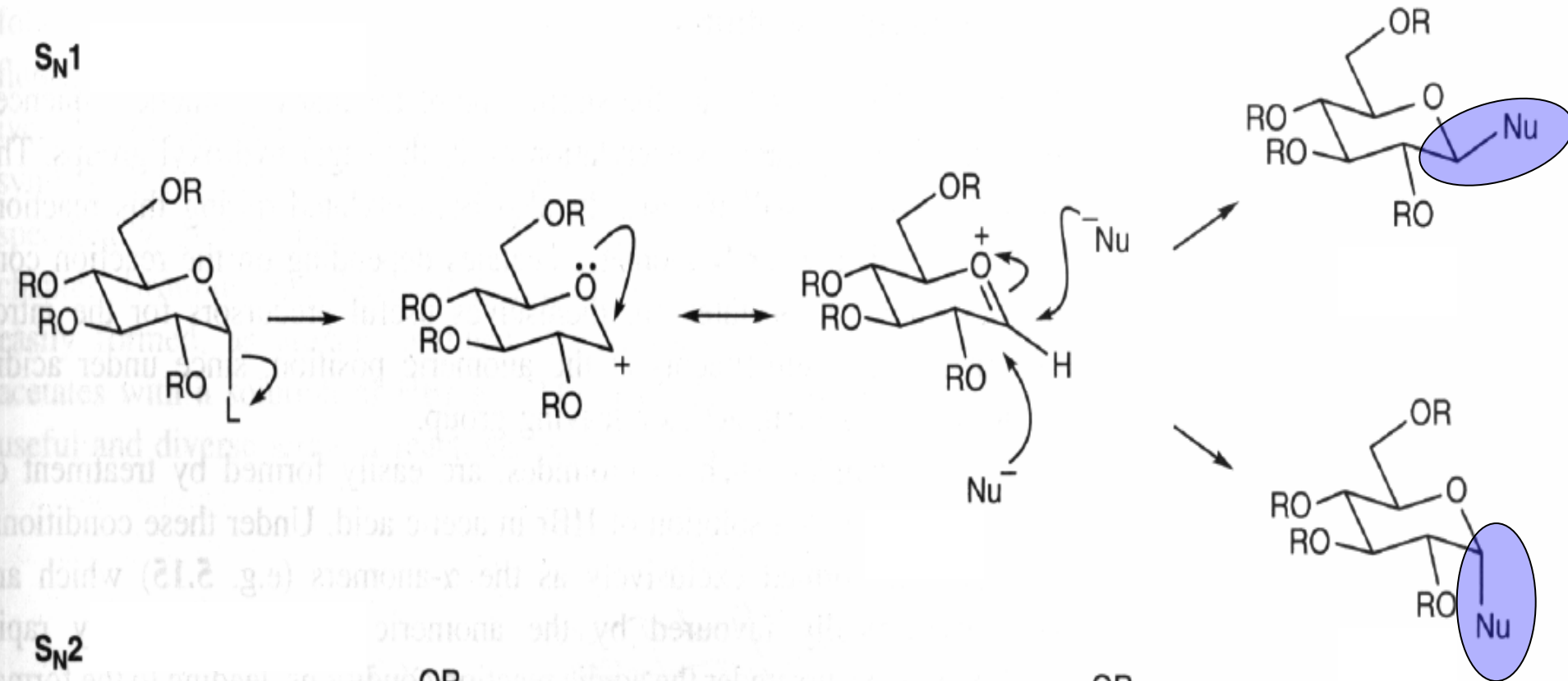


Образование и реакции гликозидов

S_N1



S_N2



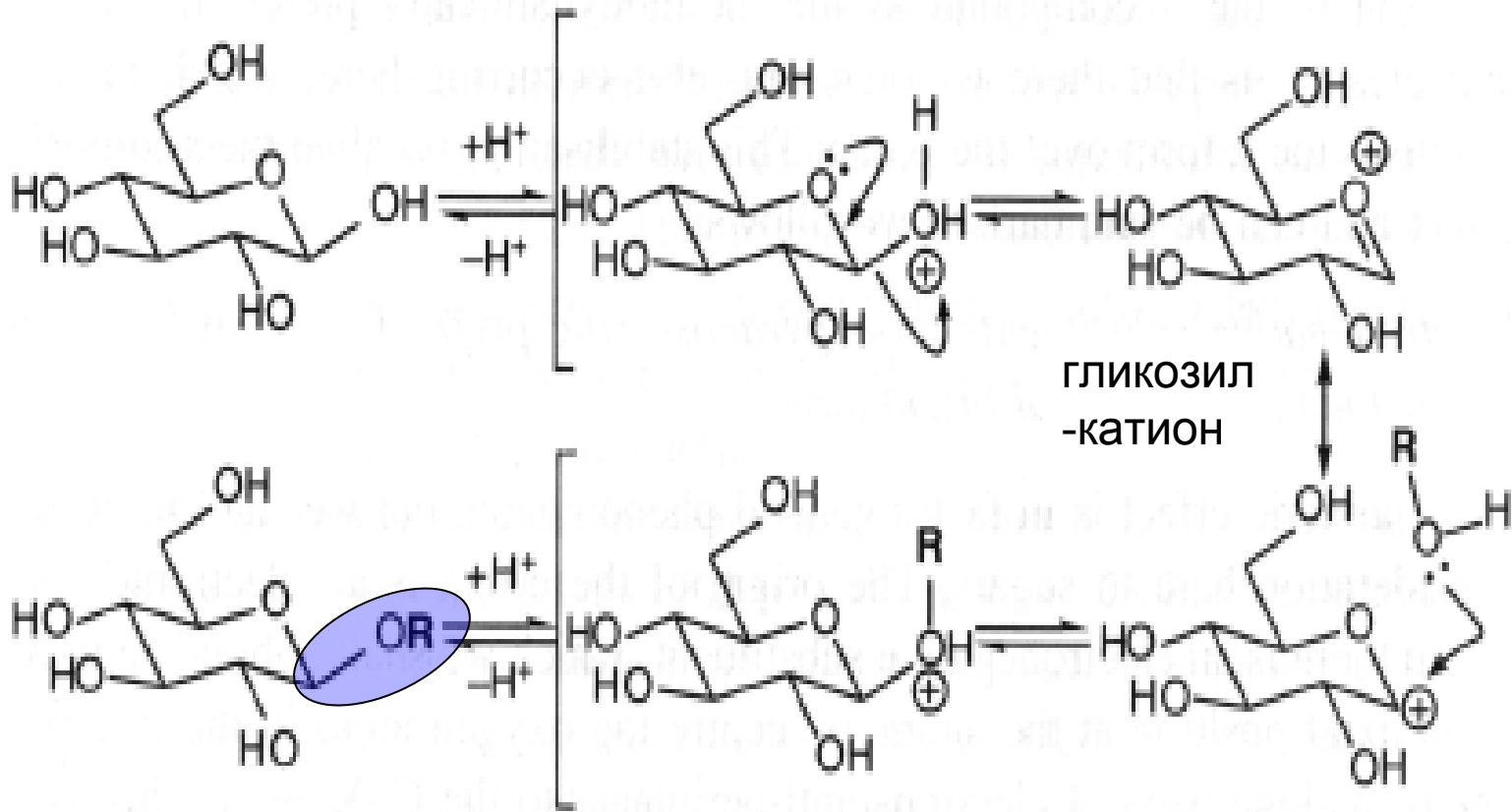
Гликозиды – продукты замещения полуацетального гидроксила в моносахаридах на алкокси-, арилокси-, алкилтио-, арилтио-, ацилокси-, аминогруппы.

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

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

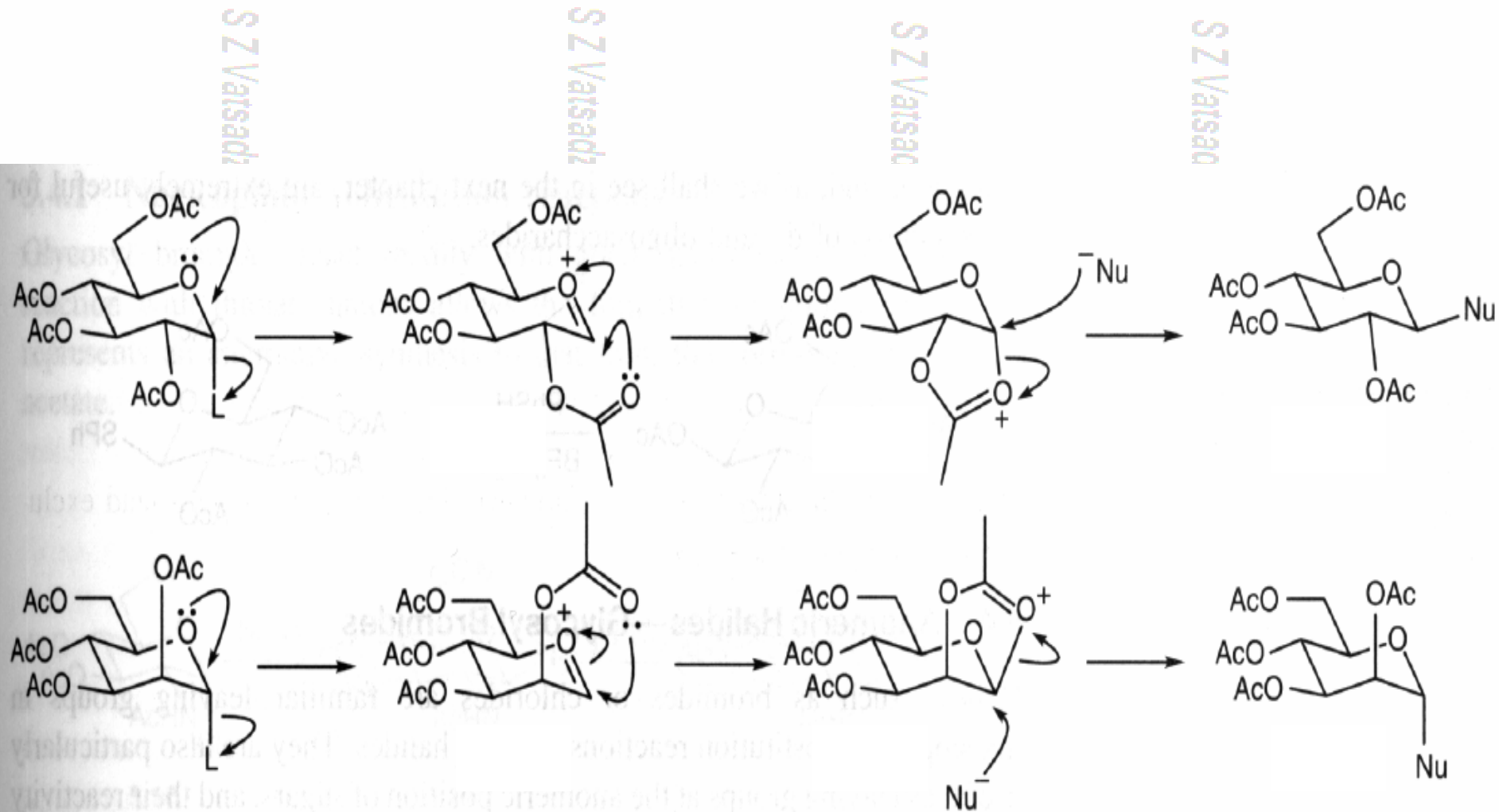
Входящий заместитель – **агликон**.

Образование (реакция Фишера) и гидролиз гликозидов

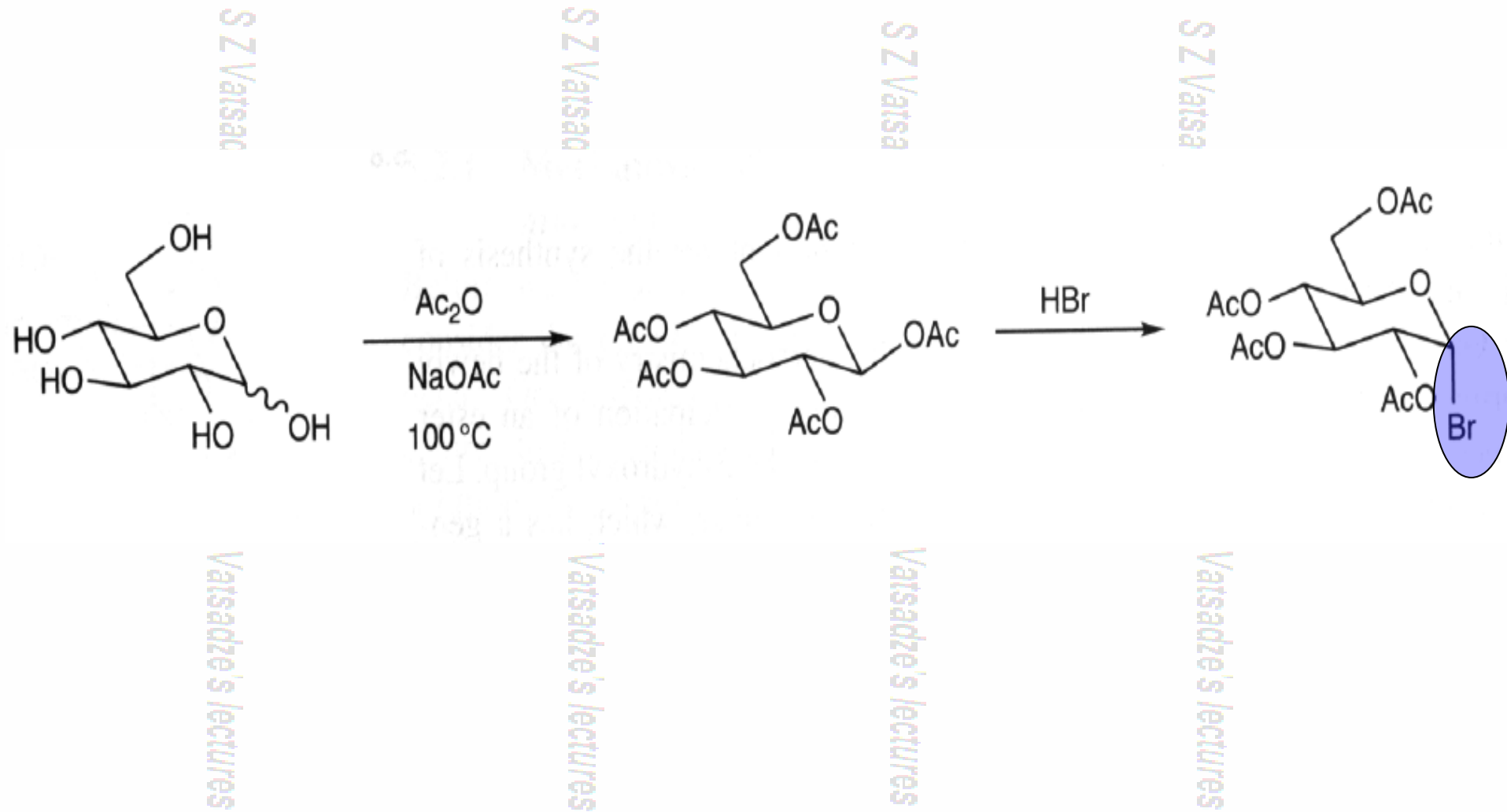


Если $R=Me$, то название « α -метил-D-глюкопиранозид»

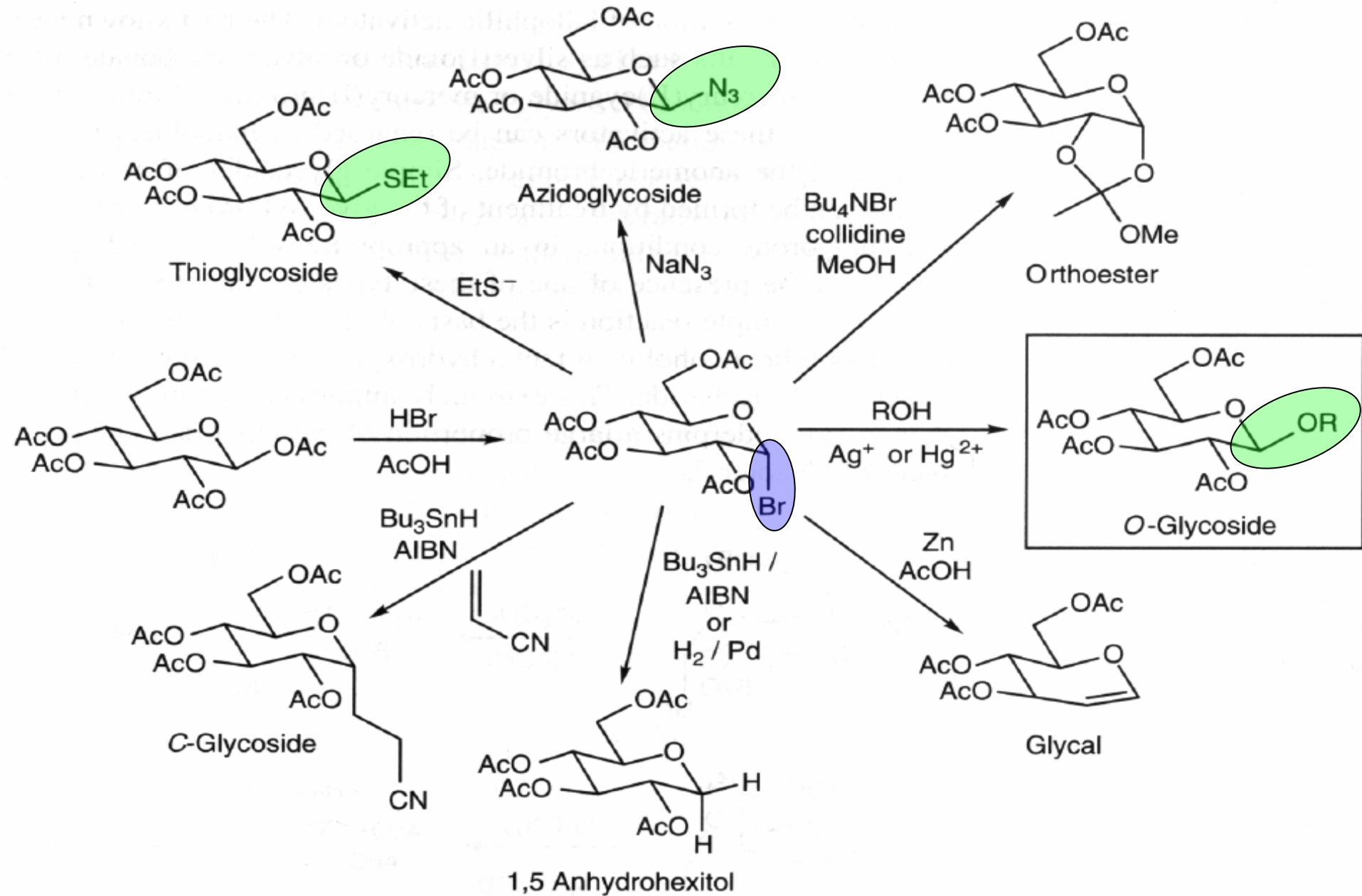
Образование и реакции гликозидов



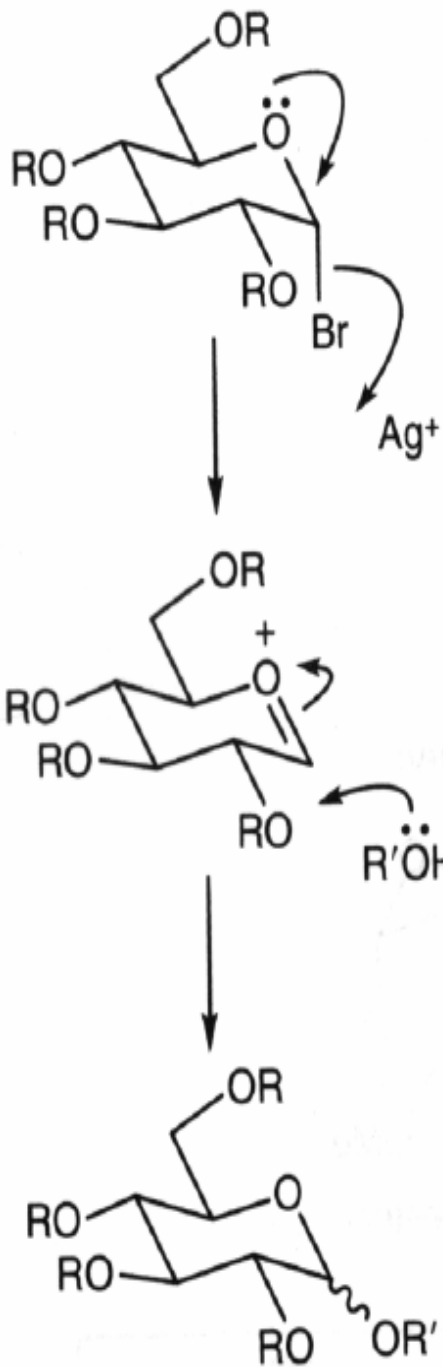
Образование и реакции гликозилбромидов



Образование и реакции гликозилбромидов

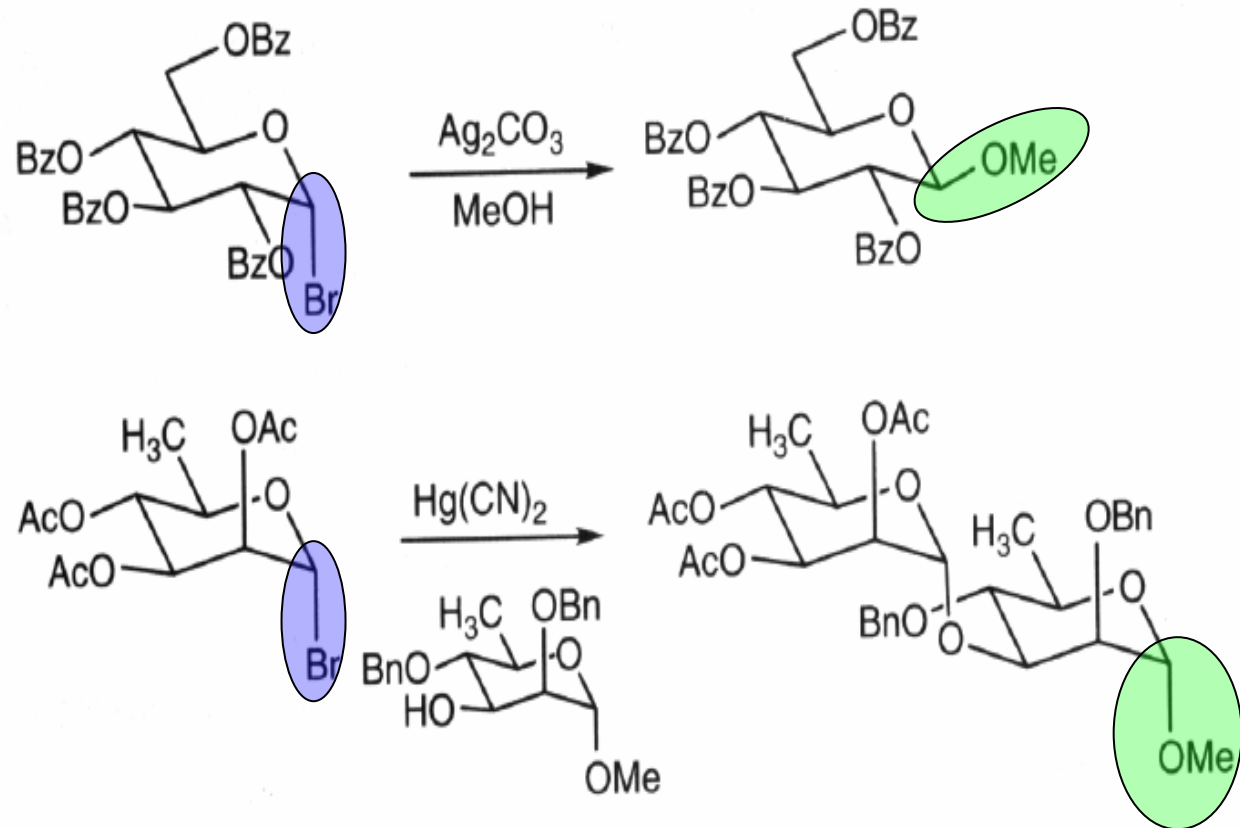


Образование и реакции гликозилбромидов



Реакция Кёнигса-Кнорра (1901),
один из основных методов
синтеза гликозидов.

Например:



S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

Дисахариды (биозы)

S Z Vatsadze's lectures

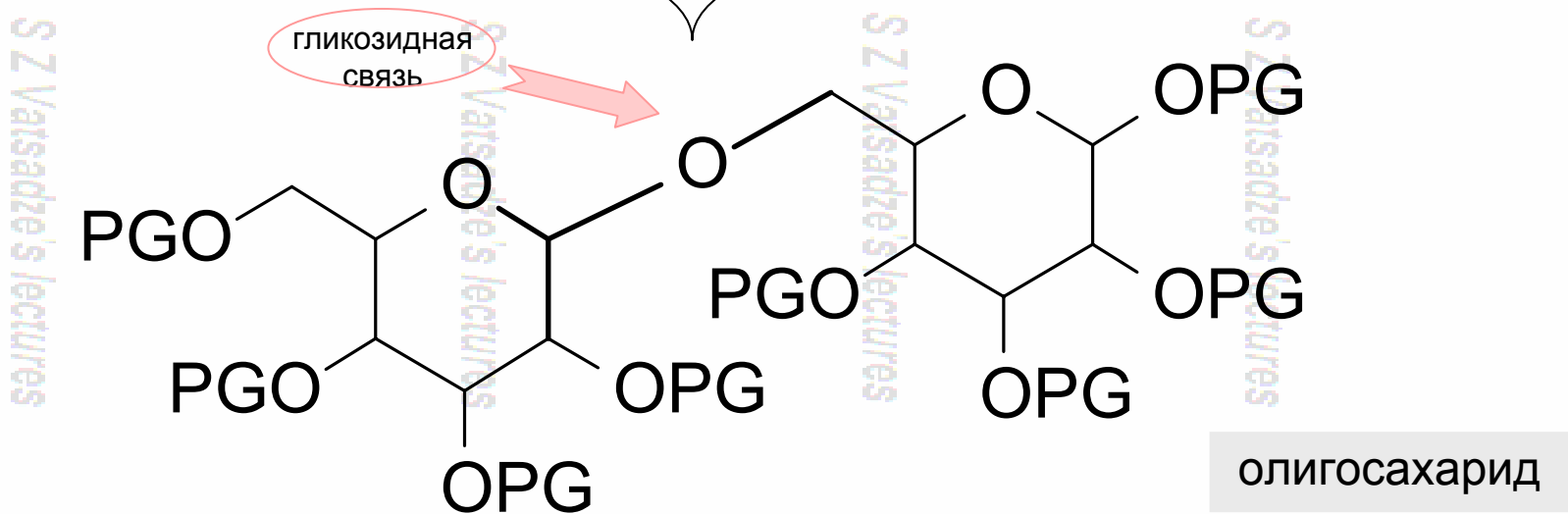
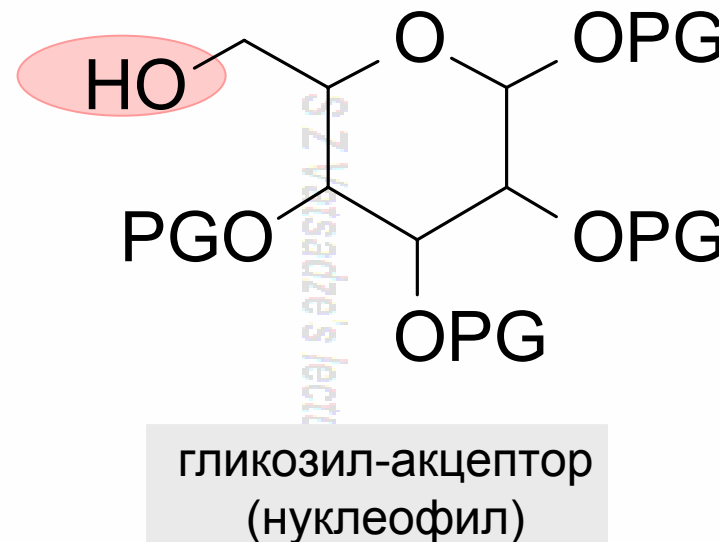
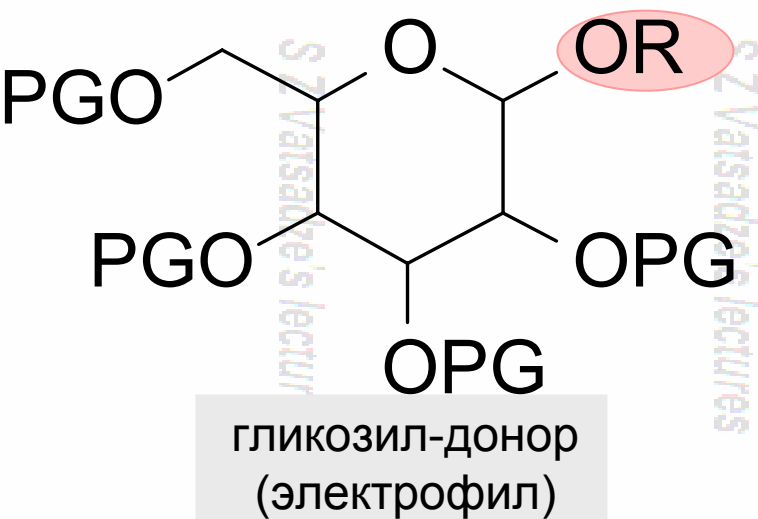
S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

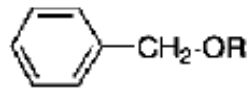
Общая стратегия олигосахаридного синтеза

Дисахариды (биозы)

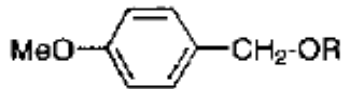


PG – защитная группа R – уходящая группа

Эфиры



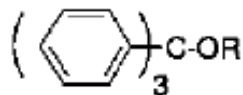
Benzyl (Bn)



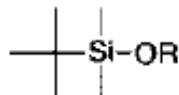
p-Methoxybenzyl (pMB)



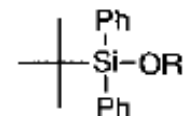
Allyl (All)



Trityl (Tr)

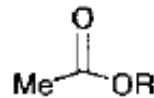


t-Butyldimethyl silyl (TBDMS)

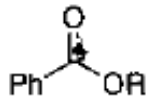


t-Butyldiphenyl silyl (TBDPS)

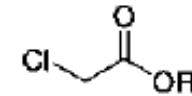
Сложные эфиры



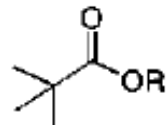
Acetyl (Ac)



Benzoyl (Bz)

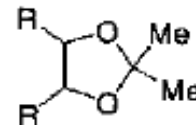


Chloroacetyl (ClAc)

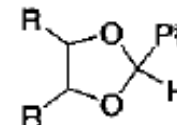


Pivaloyl (Piv)

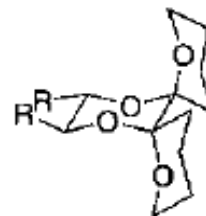
Ацетали



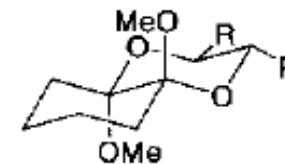
i-Propylidene



Benzylidene

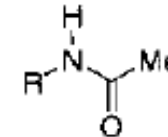


Dispiroketal
(Dispoke)

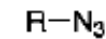


Cyclo-hexane-1,2-diacetal
(CDA)

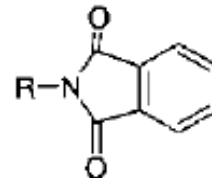
Защита азота



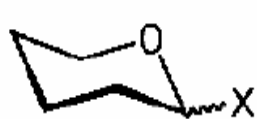
N-Acetyl



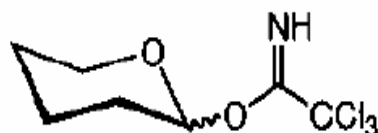
Azide



Phthalimido (Phth)



glycosyl halides
(X = F, Cl, Br)



trichloroacetimidate



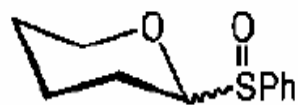
thio-glycosides
(R = alkyl, aryl, cyanide, pyridyl)



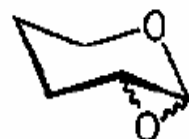
seleno-glycosides



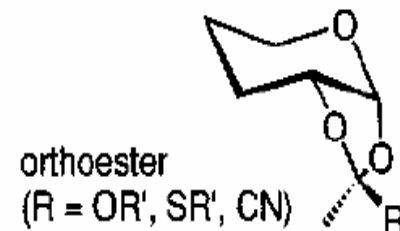
glycosyl xanthate



glycosyl sulphoxide



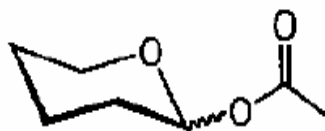
1,2-epoxide



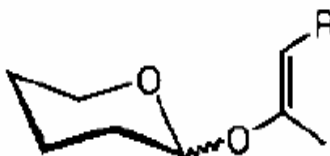
orthoester
(R = OR', SR', CN)



glycosyl phosphorous
(R = alkyl, O-alkyl,
X = O, S, lone pair)



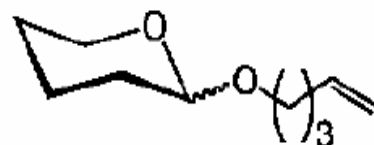
anomeric acetate



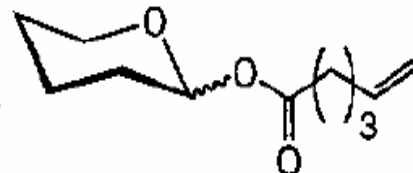
vinyl glycosides
(R = H, R = Me)



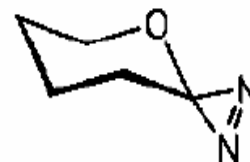
reducing sugar



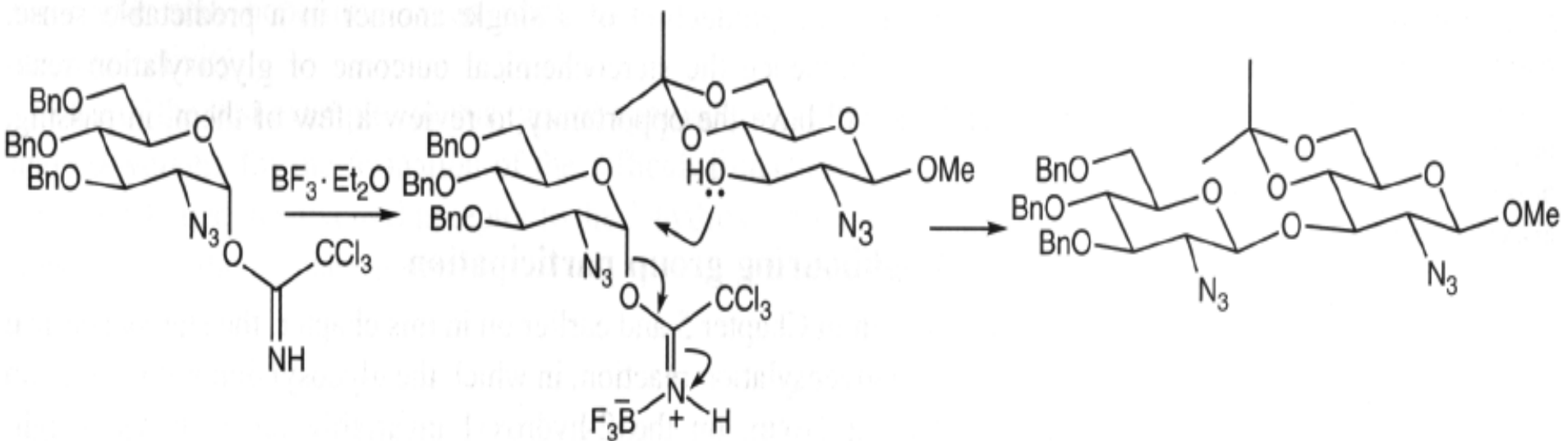
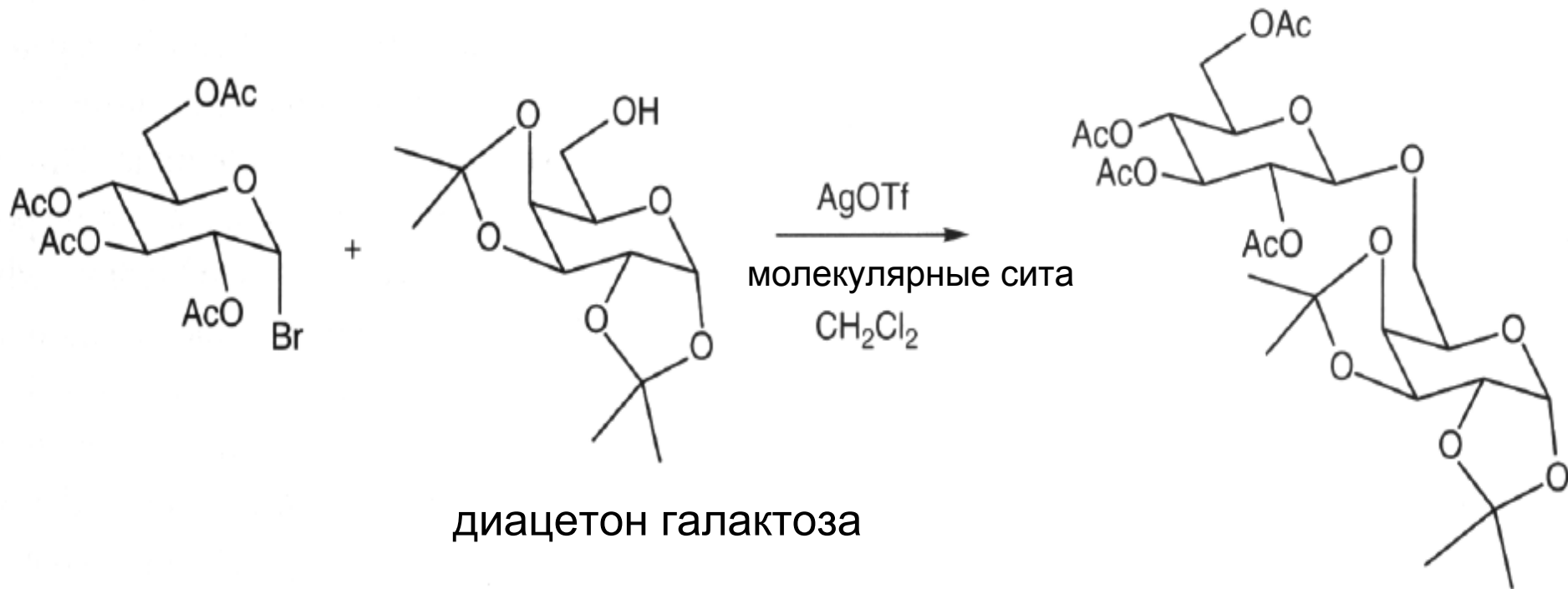
n-pentenyl glycoside



n-pentenoyl glycoside

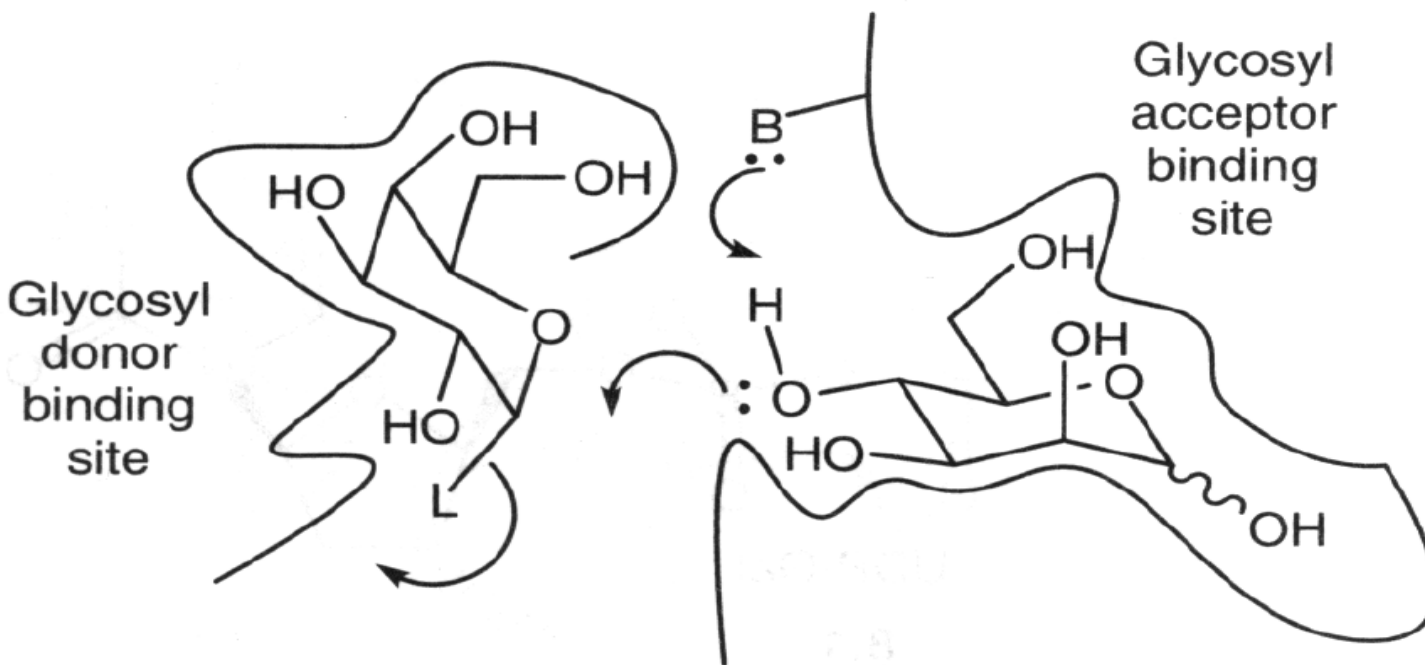


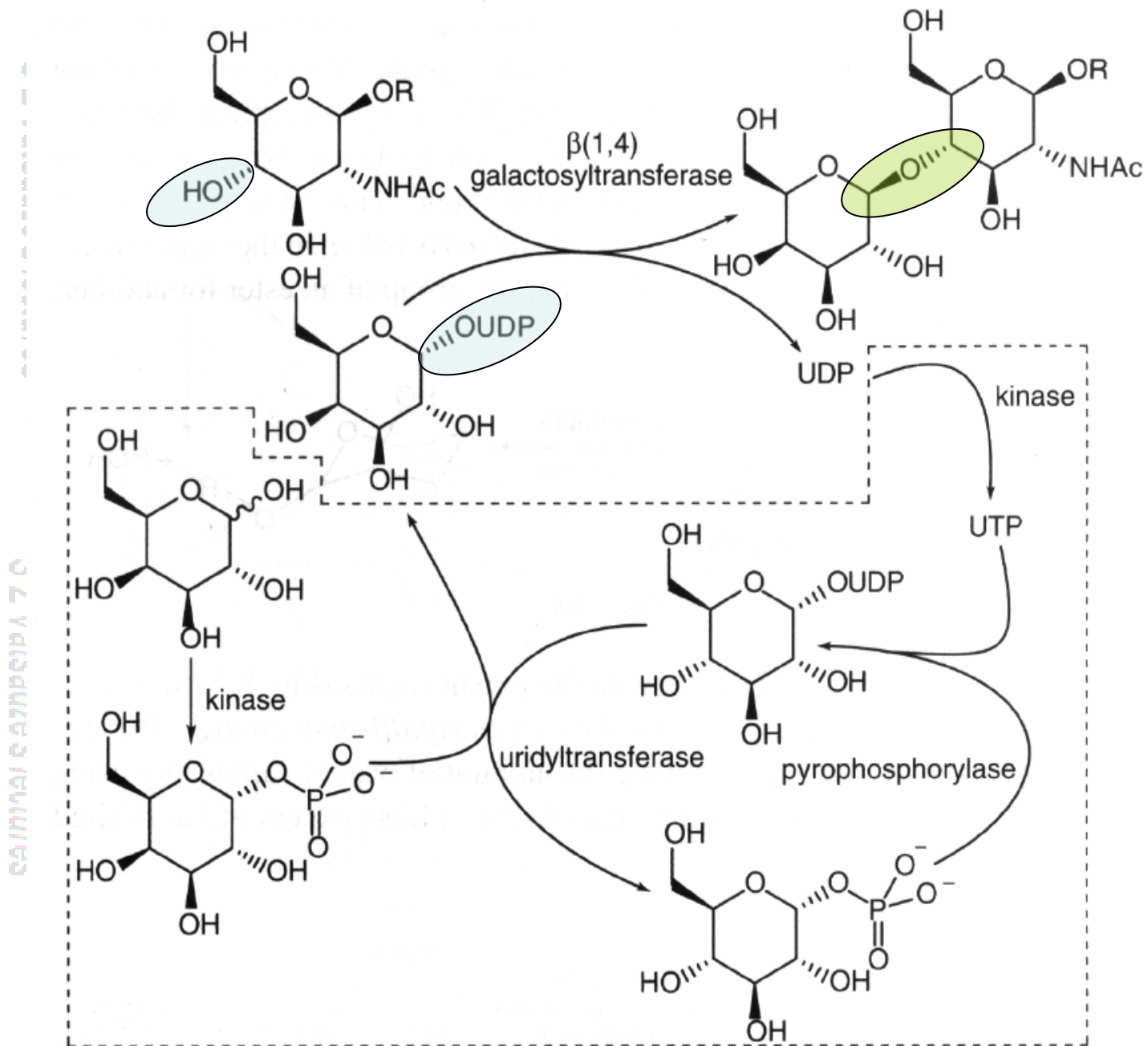
anomeric diazirines



Гликозилтрансферазы – образуют гликозидную связь

Гликозидазы (сокр. от гликозилгидралазы) – разрывают гликозидную связь.

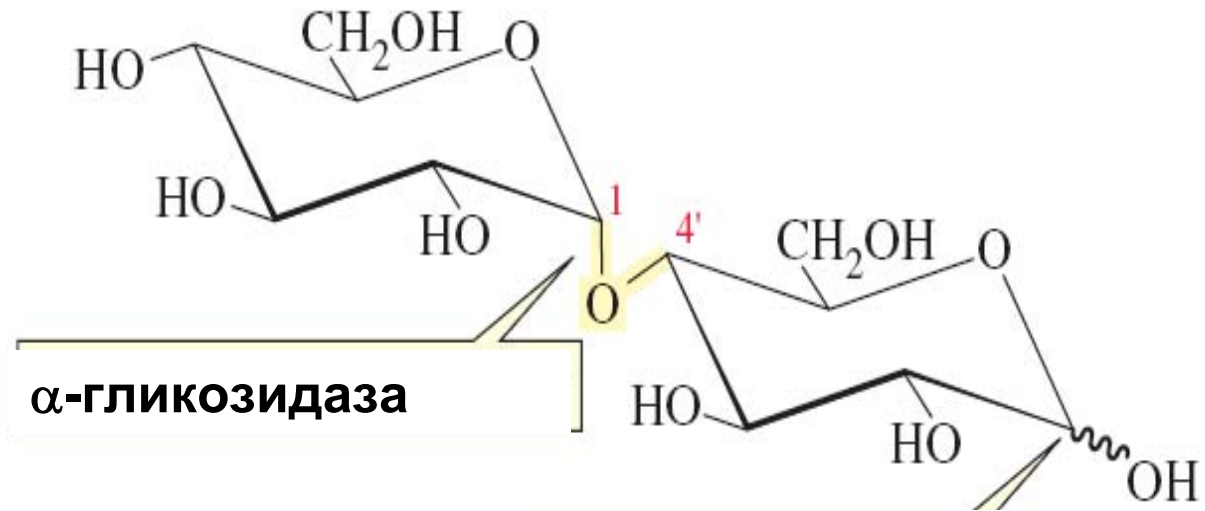
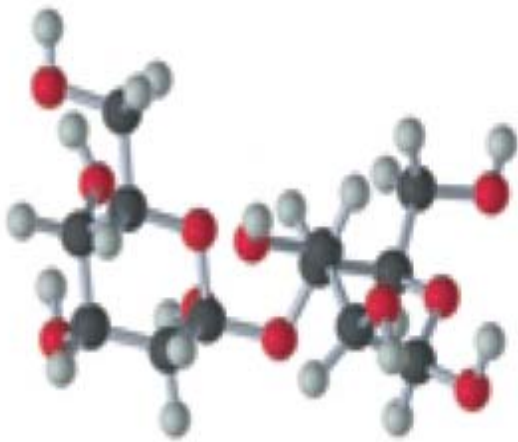




Мальтоза – гидролиз крахмала амилазой (α -гликозидаза)

Дисахариды (биозы)

(восстанавливающий, редуцирующий)



α -гликозидаза

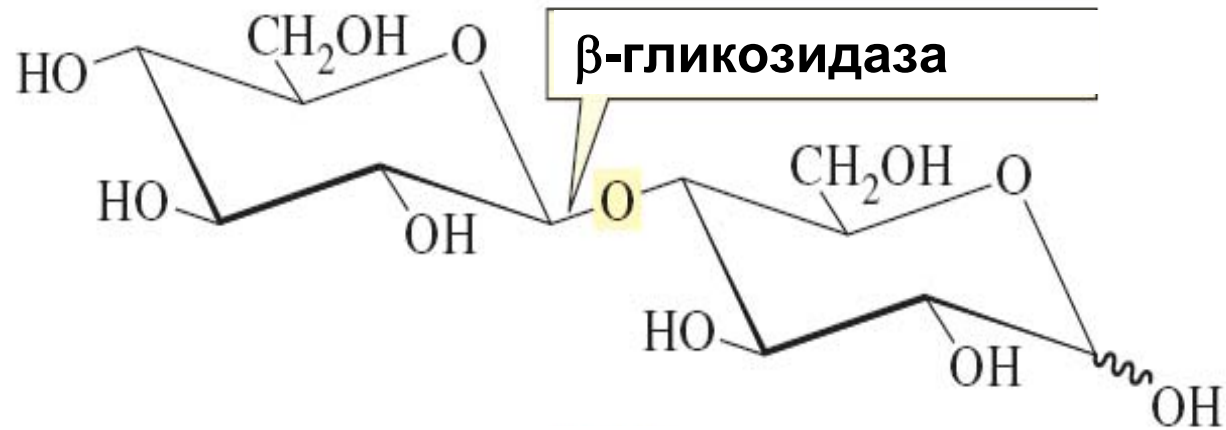
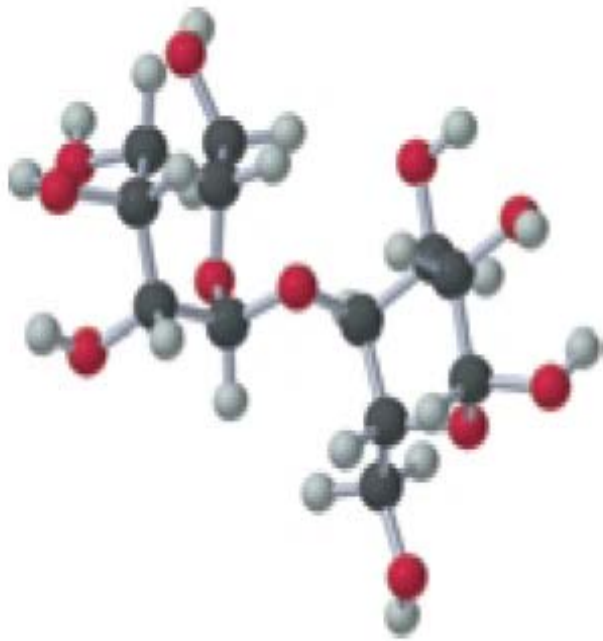
мальтоза

α -D-Глюкопиранозил- β -D-глюкопираноза

Целлобиоза – гидролиз целлюлозы (β -гликозидаза)

Дисахариды (биозы)

(восстанавливающий, редуцирующий)



целлобиоза

β -D-Глюкопиранозил-?-D-глюкопираноза

(восстанавливающий, редуцирующий)

Компоненты
коровьего молока

Сухой остаток
13 г

Вода
87 г

100 г

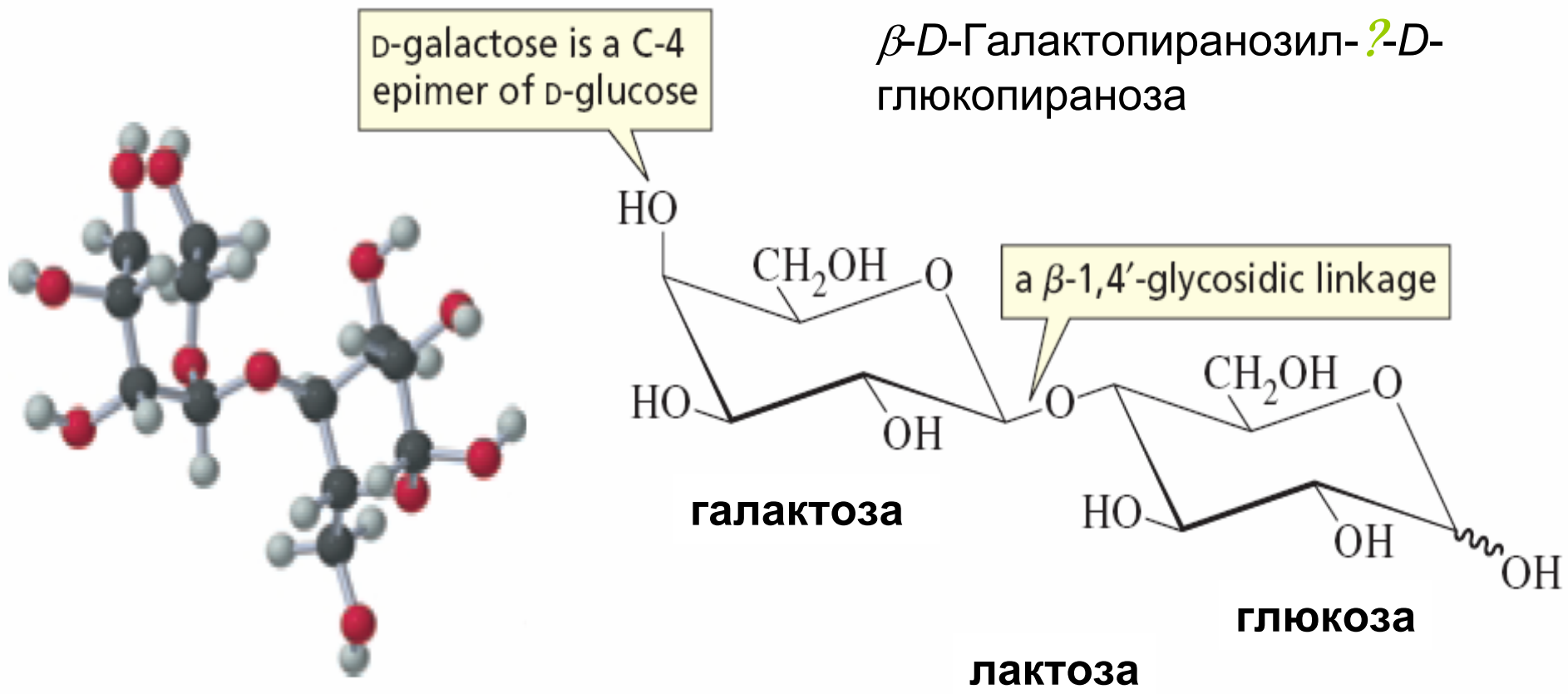
Белки 3.9 г,
из них казеины
до 2.6 г

Липиды 3.6 г,
из них жиры до
3.6 г

Углеводы 4.9 г
из них лактоза
до 4.8 г (у
человека – до 8)

Сухой остаток содержит также: минеральные вещества, ферменты, витамины, пигменты, гормоны, посторонние химические вещества (до 0.6 г)

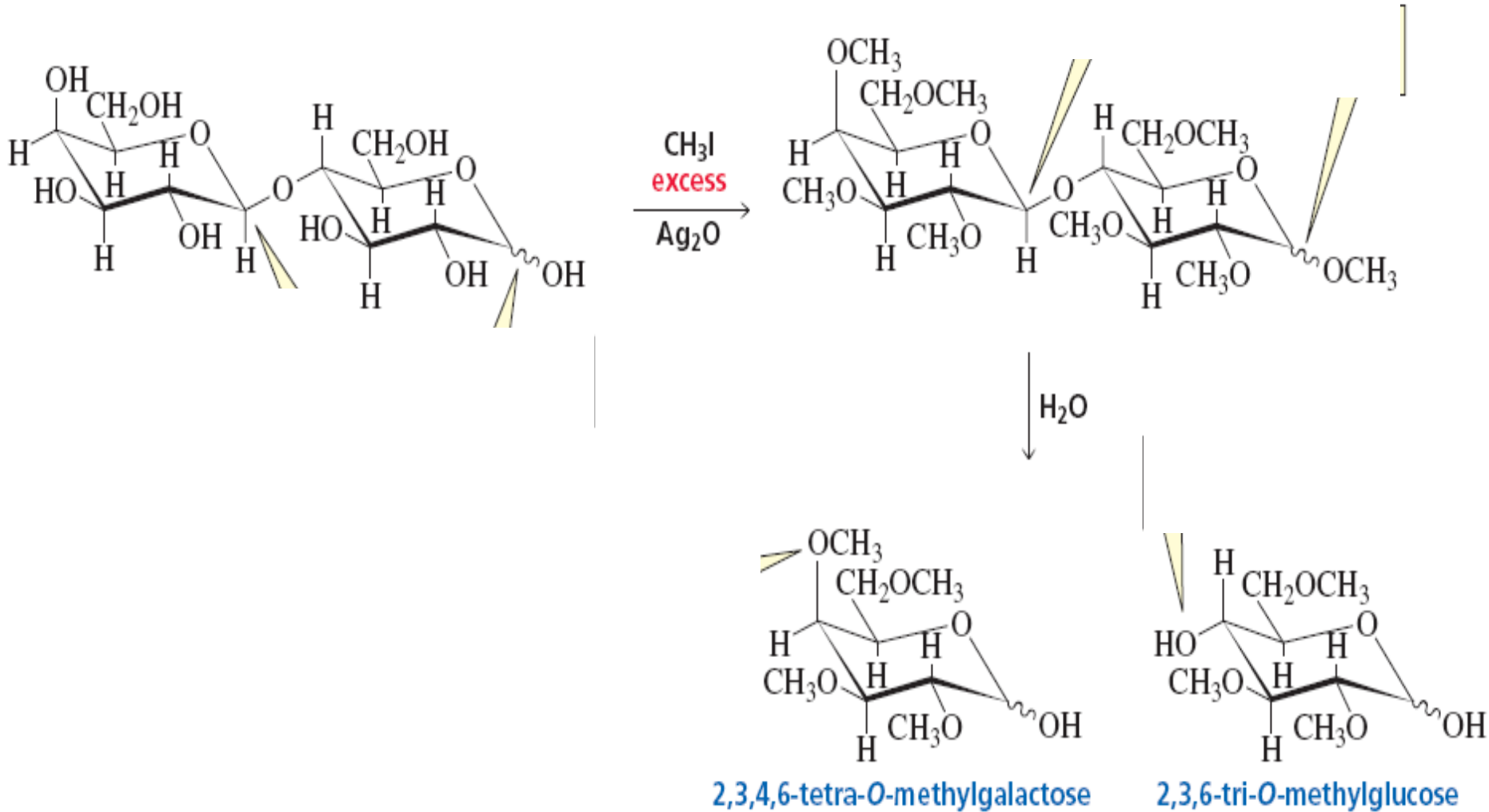
(восстанавливающий, редуцирующий)



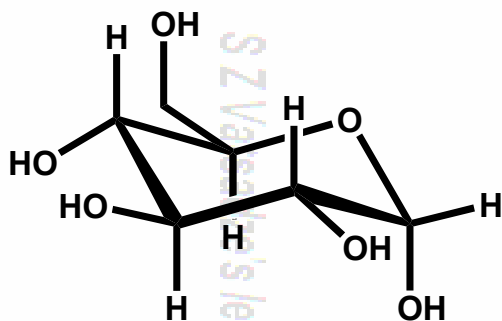
Заболевания – отсутствие лактазы - фермента, гидролизующего лактозу на глюкозу и галактозу (интолерантность);

Галактоземия – отсутствие ферментов, эпимеризующих галактозу в глюкозу

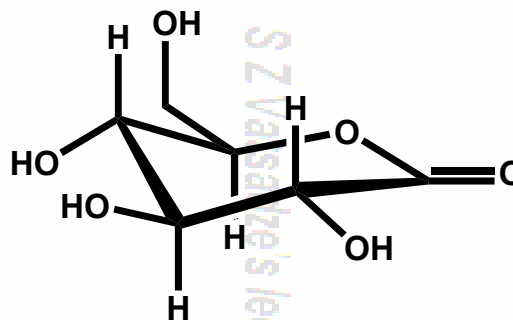
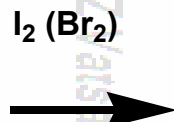
Доказательство связи между моносахаридами в лактозе



Окисление в гликобионовые кислоты

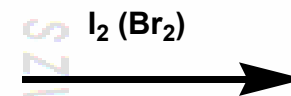
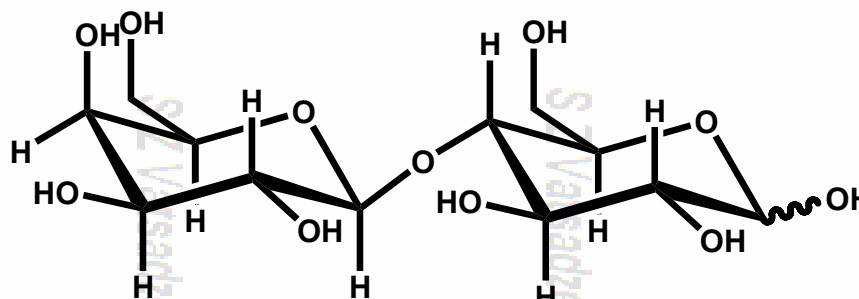


Глюкоза

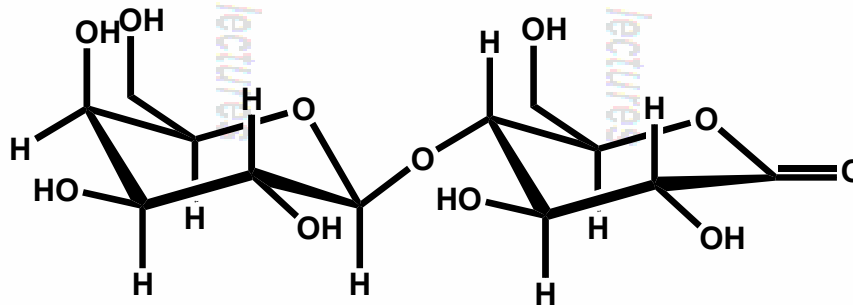


Глюконовая к-та (лактон)

Лактоза



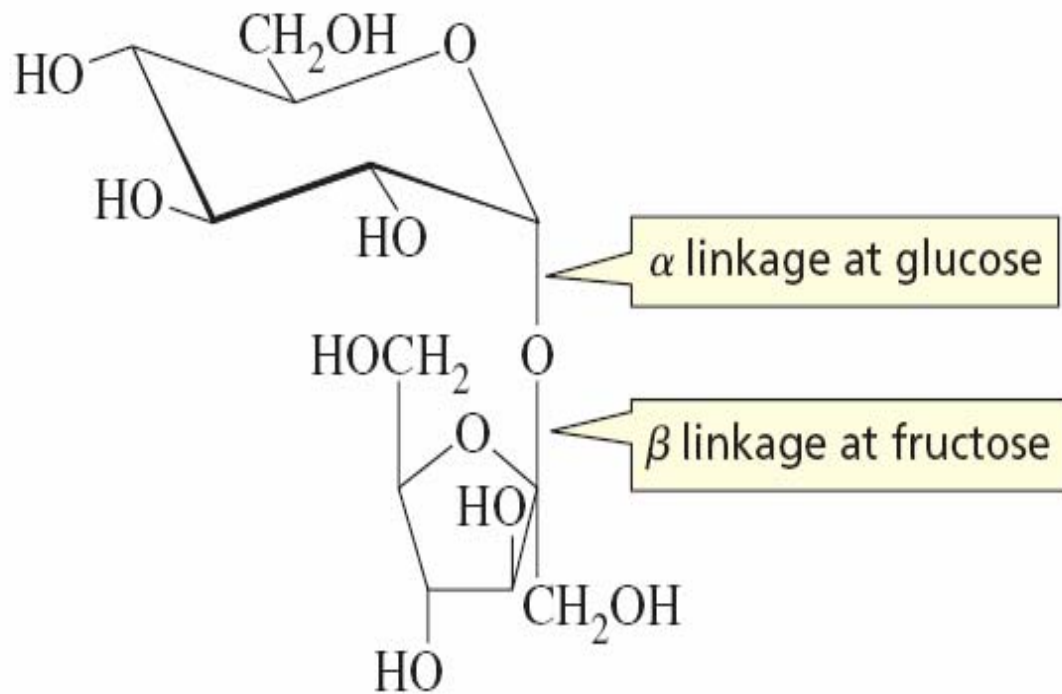
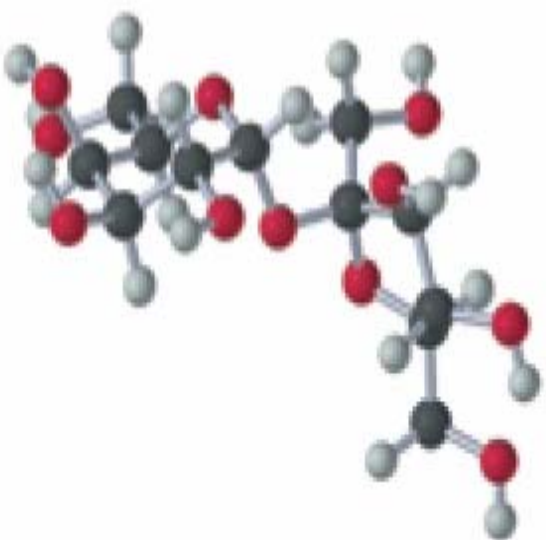
Лактобионовая к-та (лактон)



В основном с помощью реакций окисления в глюконовые кислоты:

- Иодометрия – щелочной раствор иода (лактоза, глюкоза) ГОСТ 3628-78
- Метод Бертрана – двухвалентная медь в щелочной среде (лактоза, глюкоза, фруктоза)
 - Ферментативные методы (глюкоза, сахароза) ГОСТ Р 51259-99 (ДИН 10326-86)
 - Ферментативные методы (лактоза, галактоза) ГОСТ Р 51259-99 (ДИН 10344-82)
- Окисление гексацианоферратом(III) калия (общий сахар)
- Поляриметрия

(невосстанавливающий)



sucrose

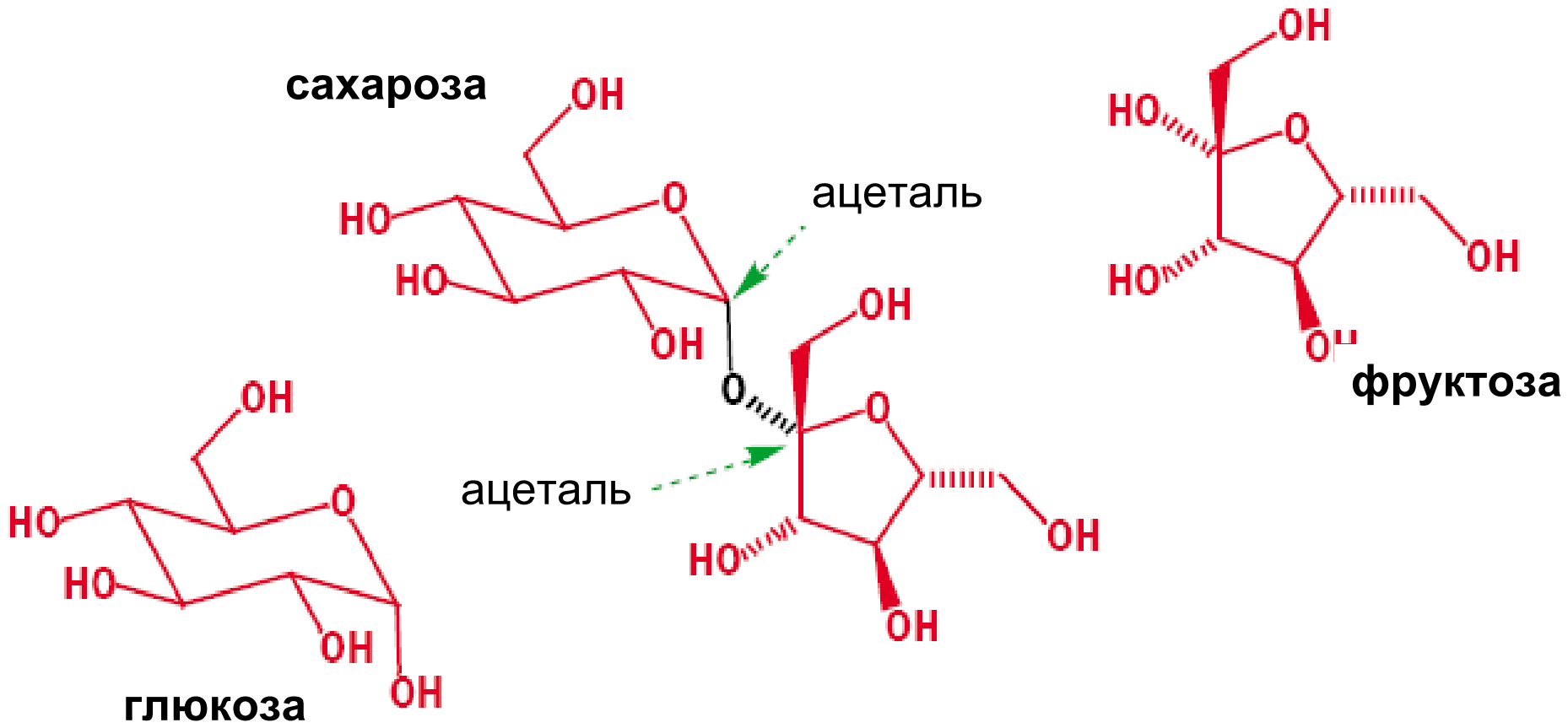
сахароза

α -D-Глюкопиранозил- β -D-фруктофуранозид

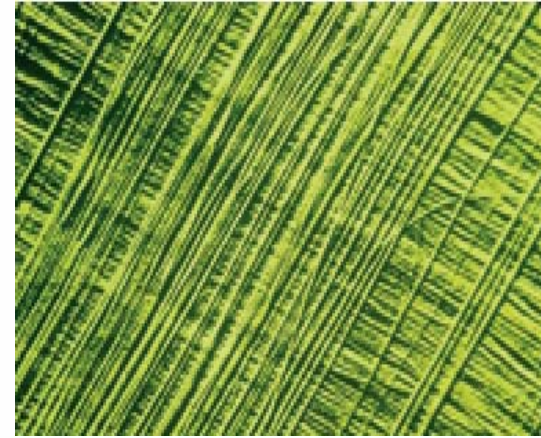
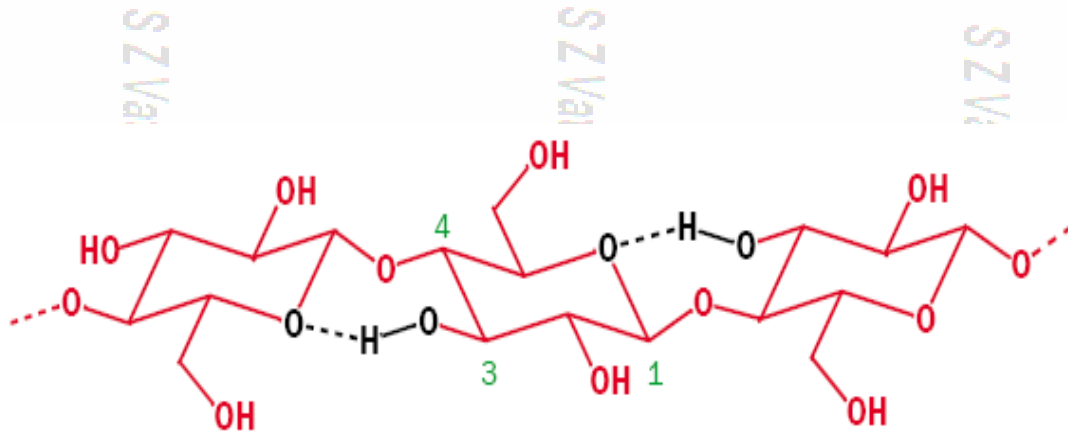
Сахароза

Дисахариды (биозы)

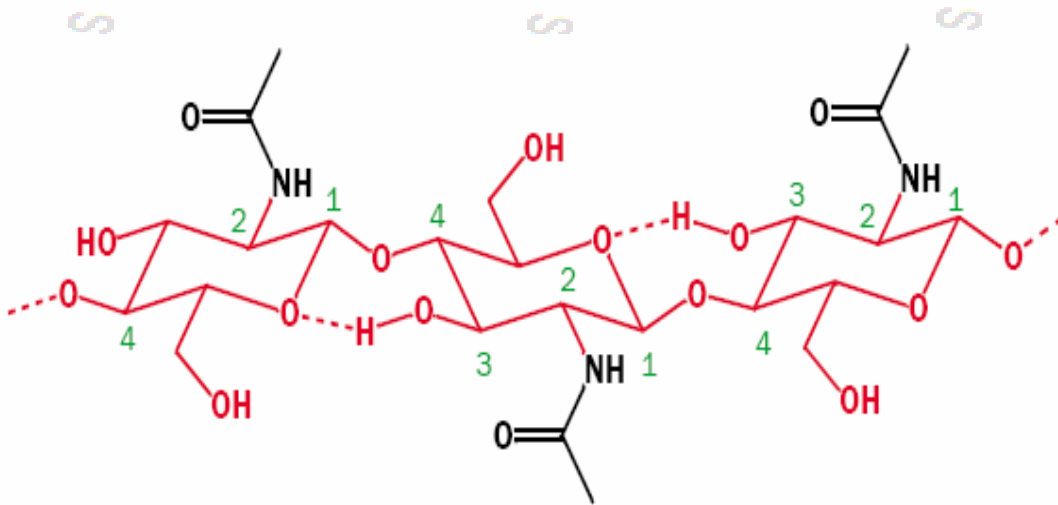
(невосстанавливающий)



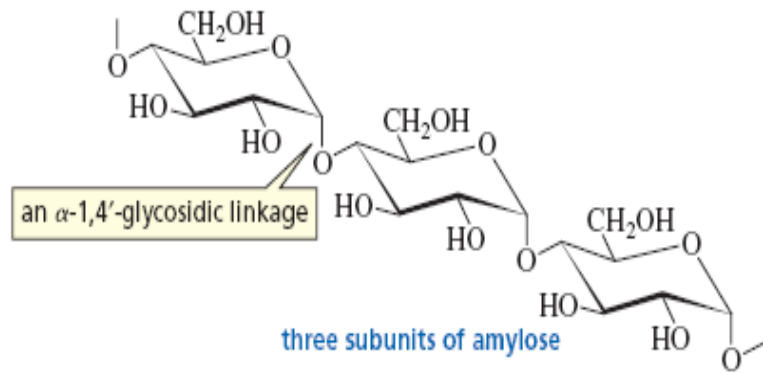
Целлюлоза



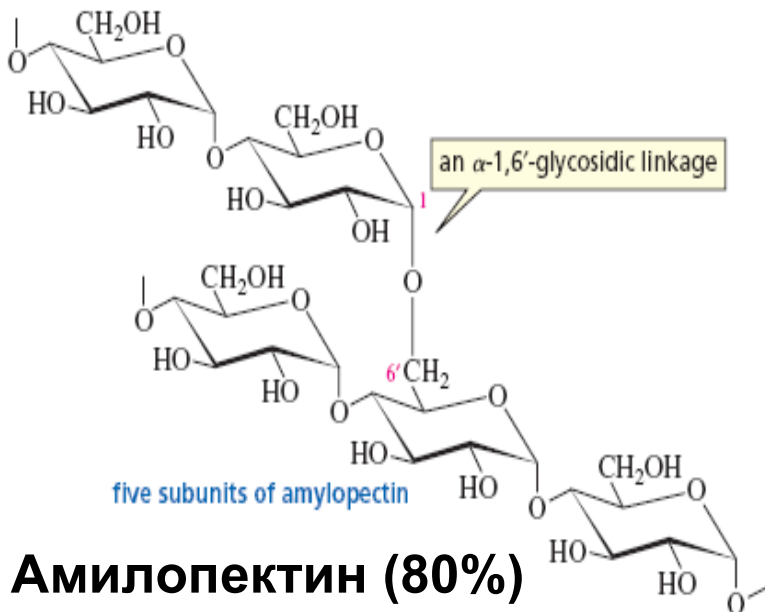
Хитин



Крахмал – смесь амилозы и амилопектина



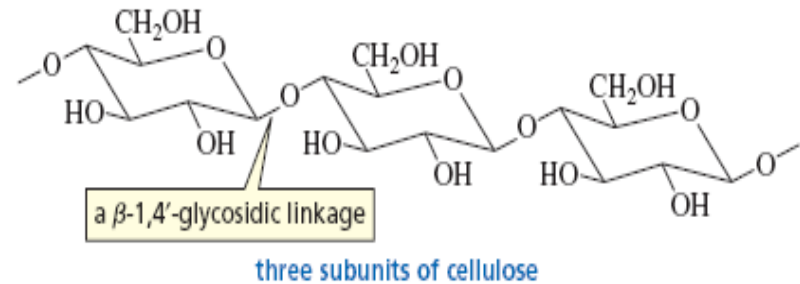
Амилоза (20 %)



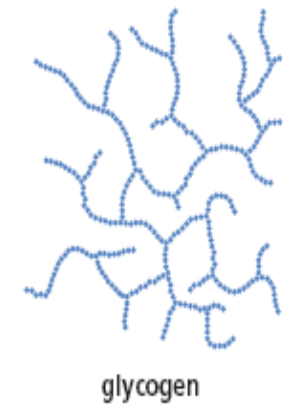
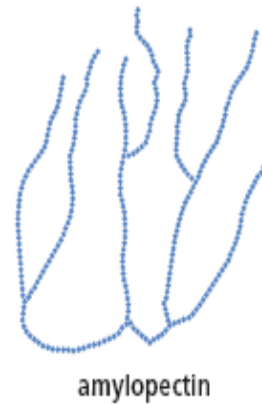
Амилопектин (80%)

Природные полисахариды

Целлюлоза – линейный полимер



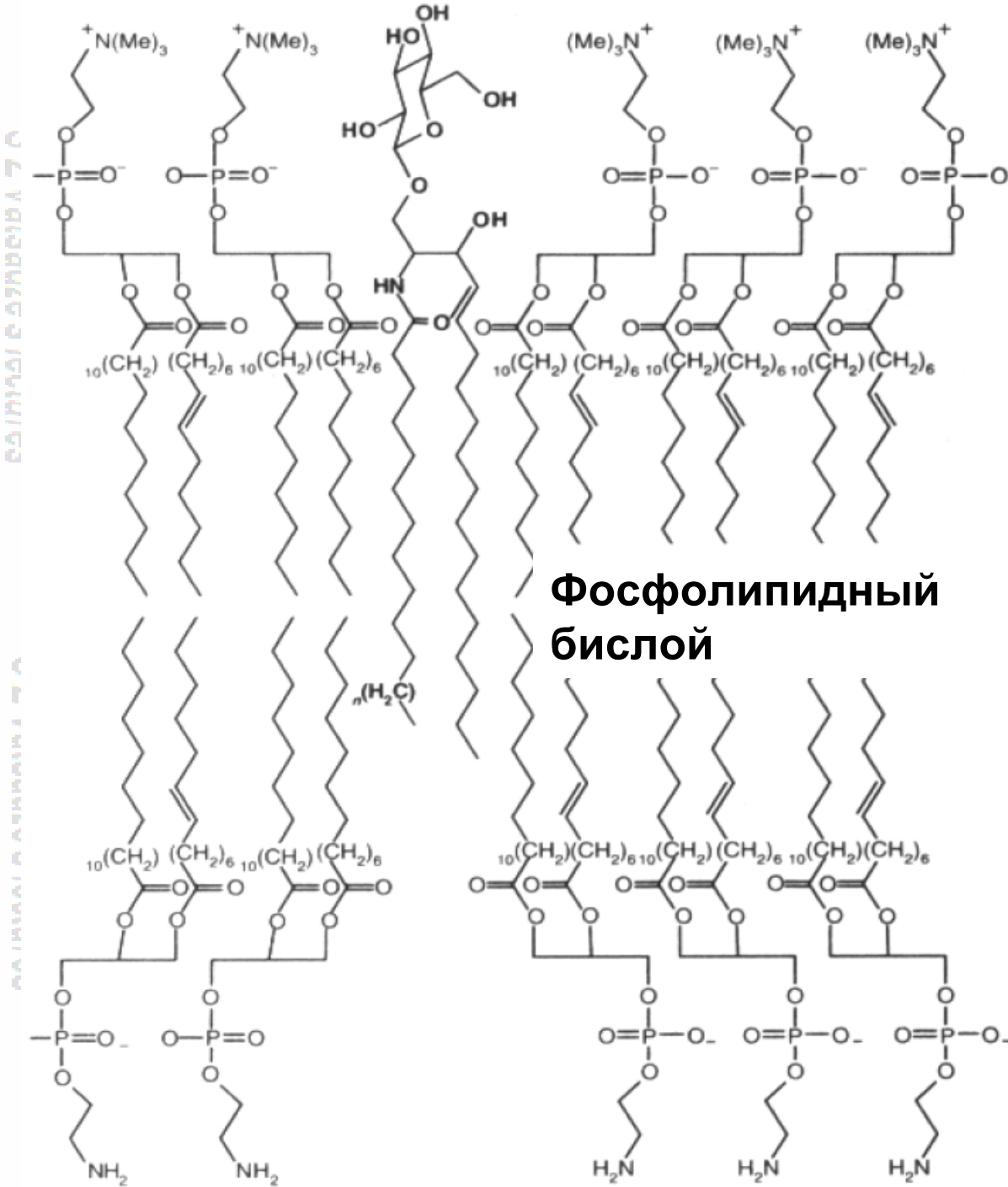
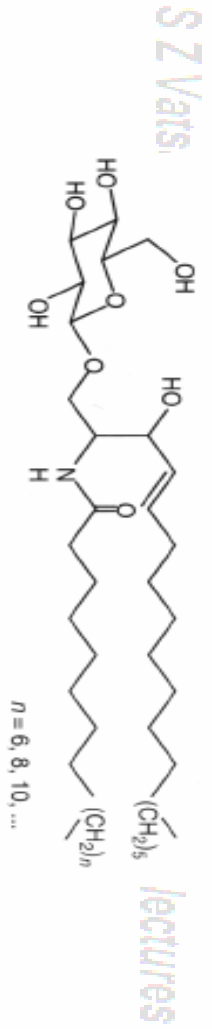
SZ Vatsadze's lectures



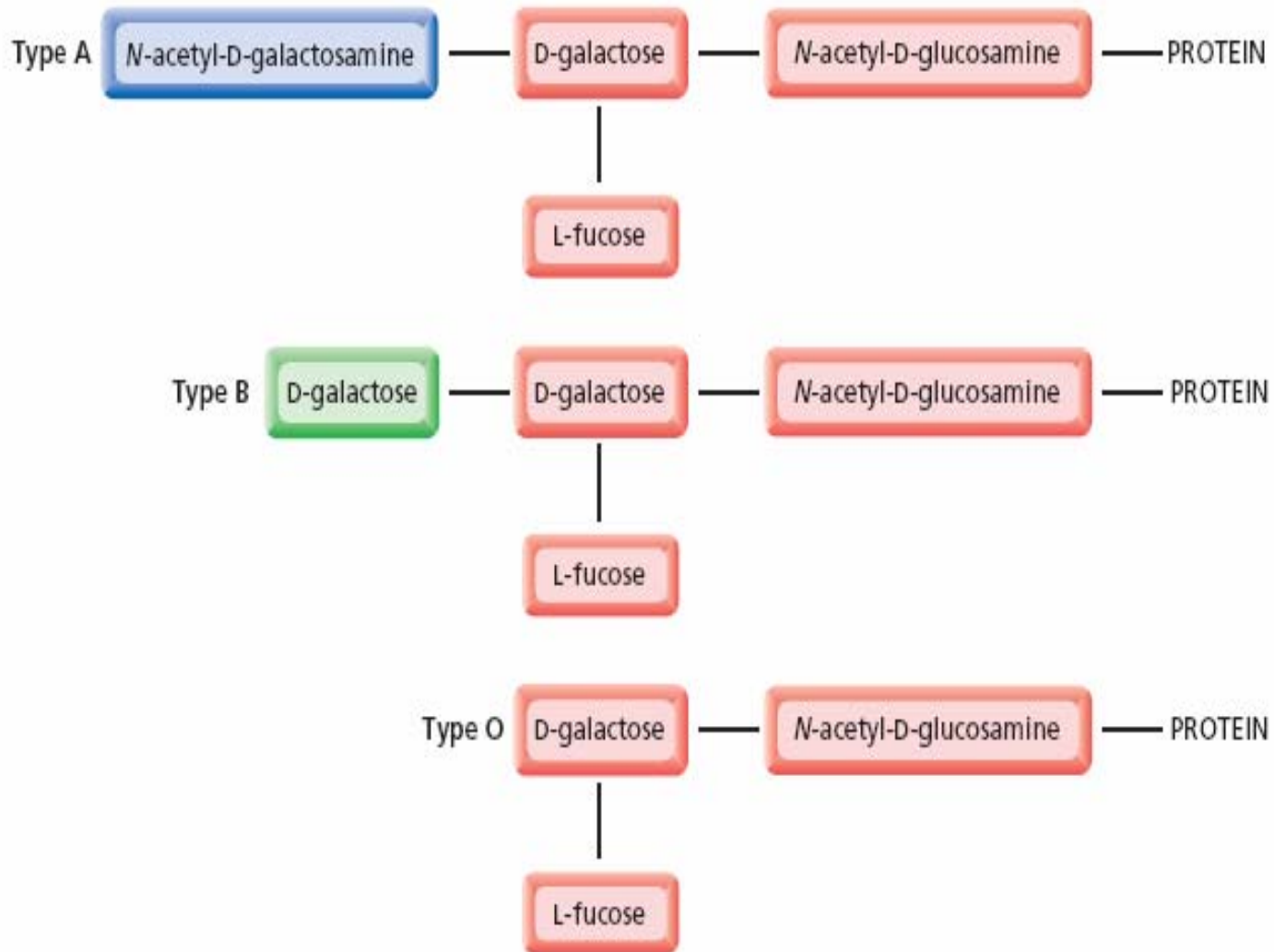
Амилопектин
(растения)

Гликоген
(животные)

Гликолипиды



Детерминанты факторов крови



Органический синтез с использованием сахаров

Сахар

Стоимость

Глюкоза

1

Ксилоза

8

Галактоза

20

Манноза

75

Рибоза

100

Сахароза

1

Сахар

Стоимость

Сорбит

2

Ксилит

15

Дульцит

70

Маннит

4

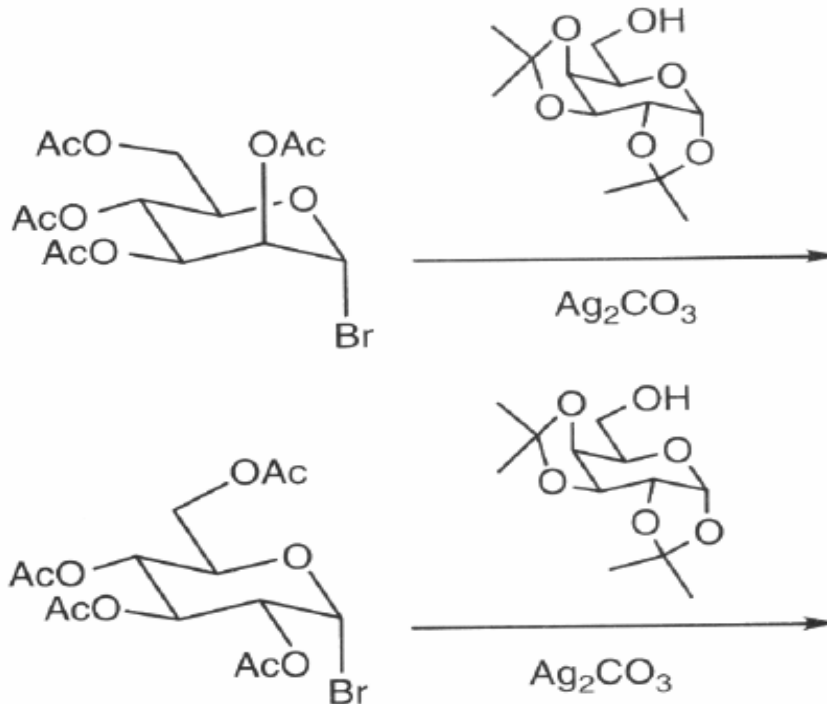
Для гексамеров:

4 нуклеотида могут образовать 4096 «слов»

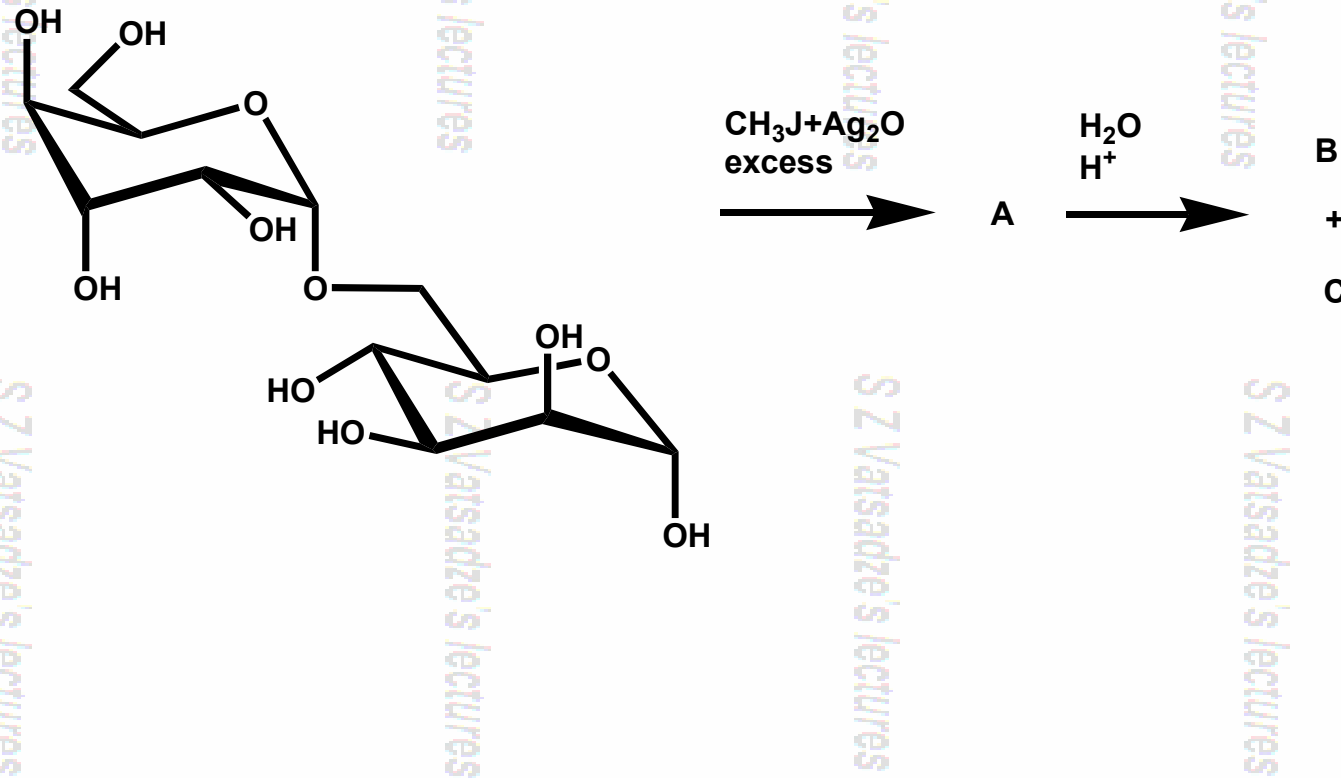
20 аминокислот могут образовать $6.4 \cdot 10^7$ «слов»

8 моносахаридов могут образовать $1.05 \cdot 10^{12}$ «слов»

1. Изобразите структуру дисахарида, образованного из двух молекул маннозы, соединенных связью β -1,4'.
2. Напишите продукты следующих реакций. Как и из каких моносахаридов можно получить исходные соединения?



3. Изобразите структуры соединений **A**, **B** и **C**. Назовите их. Какие из них способны к таутомерным превращениям.



Использованная литература

1. Д. Бартон, Д. Оллис, Общая органическая химия, М. Мир, 1986, т.11, часть 26.
2. B. G. Davis, A. J. Fairbanks, Carbohydrate Chemistry, Oxford University Press, 2003
3. Б. Н. Степаненко, Химия и биохимия углеводов (моносахариды), М. Высшая школа, 1977
4. Ю. С. Шабаров, Моно- и дисахариды (методическая разработка для студентов III курса), Москва, Химфак, 1988
5. А. Ф. Бочков, В. А. Афанасьев, Г. Е. Заиков, Образование и расщепление гликозидных связей, М. Наука, 1978
6. Я. Кольман, К.-Г. Рем, Наглядная биохимия, М. Мир, 2000
7. P. Y. Bruice, Organic Chemistry, Fourth Edition
8. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, Organic Chemistry, Oxford University Press, 2001
9. G.-J. Boons, K. J. Hale, Organic Synthesis with Carbohydrates, Sheffield Academic Press, 2000

Рекомендуемая литература

1. Ю. С. Шабаров, Моно- и дисахариды (методическая разработка для студентов III курса), Москва, Химфак, 1988
2. B. G. Davis, A. J. Fairbanks, Carbohydrate Chemistry, Oxford University Press, 2003