

Углеводы (сахара)

Углеводы: общая характеристика

Углеводы – полигидроксикарбонильные соединения

Биологические функции углеводов

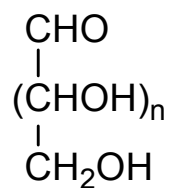
1. Компоненты питания (глюкоза)
2. Резервные полисахариды (крахмал у растений, гликоген у животных)
3. Опорные вещества (целлюлоза, хитин)
4. Компоненты различных тканей (хрящи, сухожилия, слизи, суставные жидкости)
5. Распознавание клеток (сигнальные функции, группы крови)



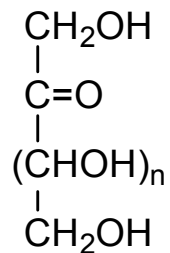
**ГЕРМАН ЭМИЛЬ
ФИШЕР**

(Hermann Emil Fischer)
(1852–1919)

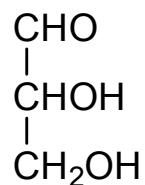
Углеводы: классификация



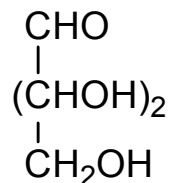
Альдоза



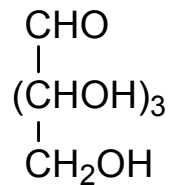
Кетоза



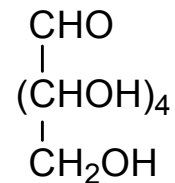
Триоза



Тетроза

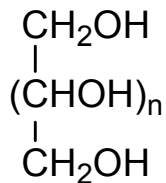


Пентоза

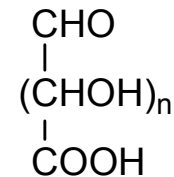


Гексоза

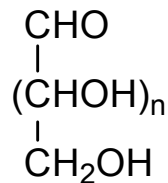
Производные углеводов: классификация



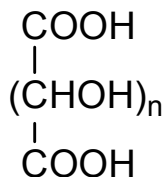
Альдит



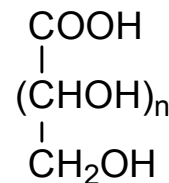
Альдуруновая
кислота



Альдоза



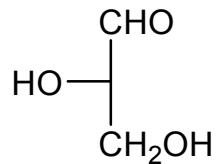
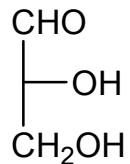
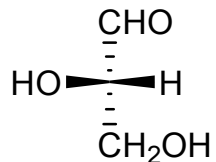
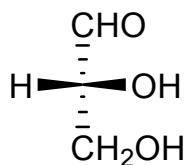
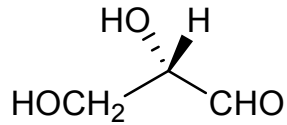
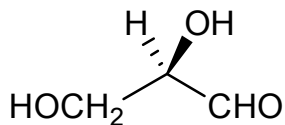
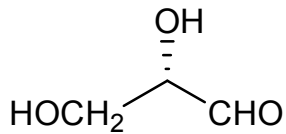
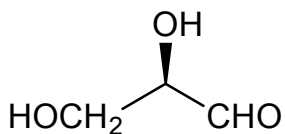
Альдаровая
кислота



Альдоновая
кислота

Триозы

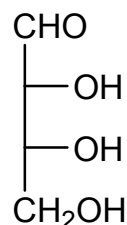
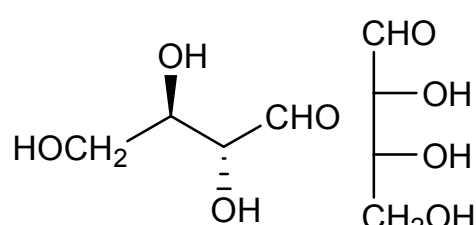
глицериновый альдегид



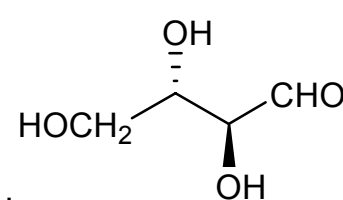
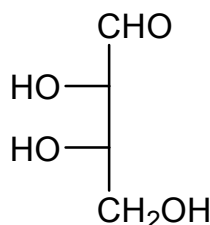
D- или R-

L- или S-

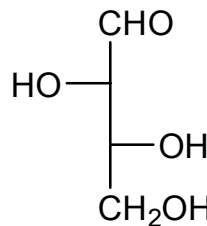
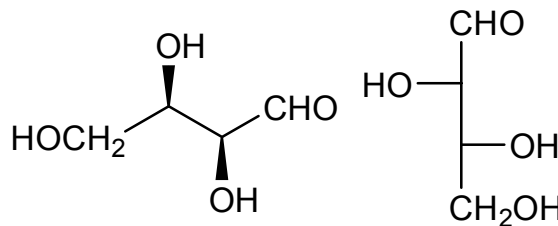
Тетрозы



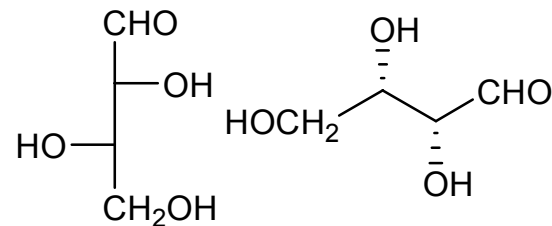
D-эритроза



L-эритроза

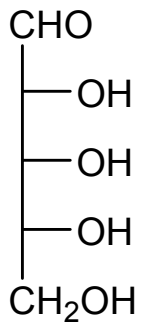


D-треоза

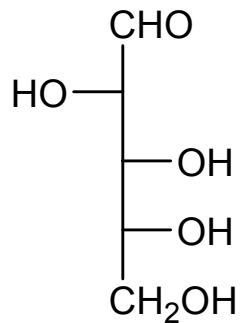


L-треоза

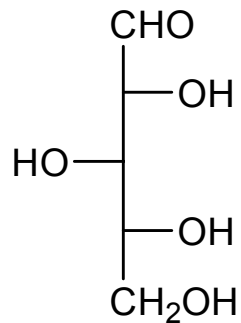
D-альдопентозы



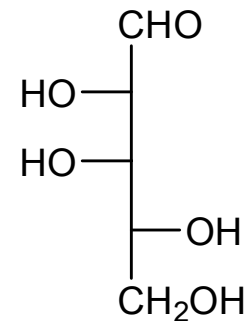
Рибоза



Арабиноза

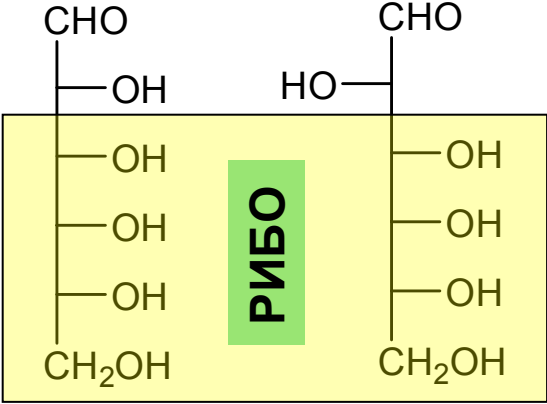


Ксилоза



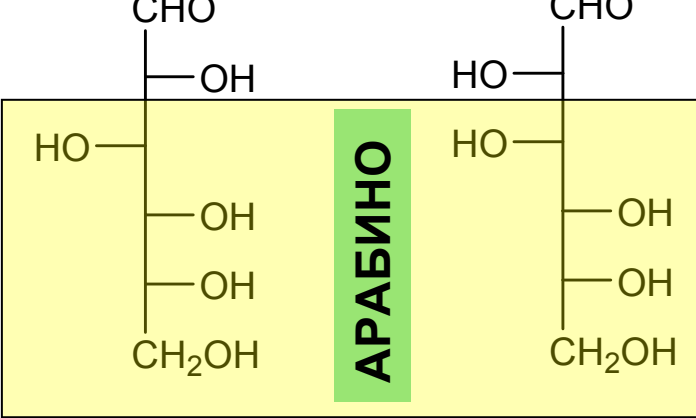
Ликсоза

D-альдогексозы



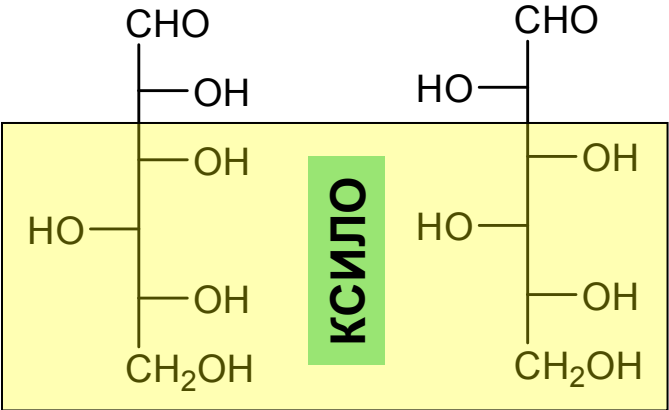
Аллоза

Альтроза



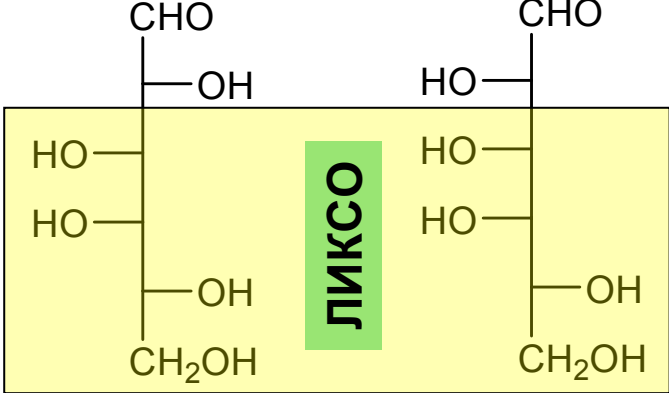
Глюкоза

Манноза



Гулоза

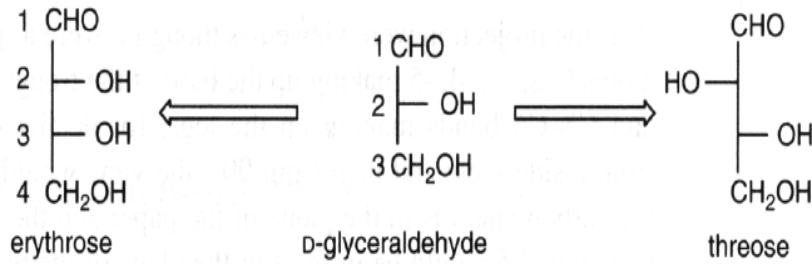
Идоза



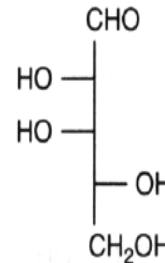
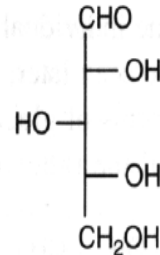
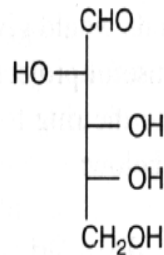
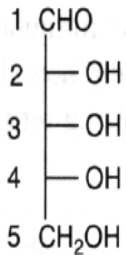
Галактоза

Талоза

**Сtereoхимическое
родство альдоз
D-ряда**



PENTOSES



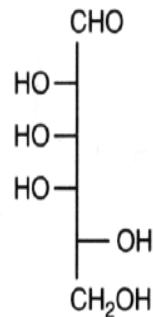
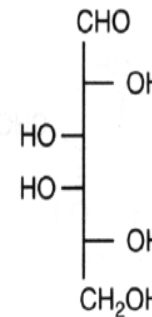
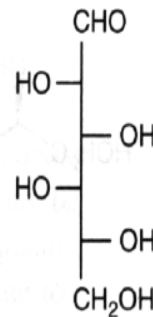
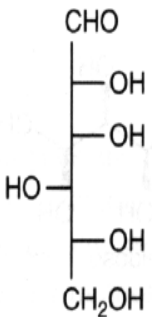
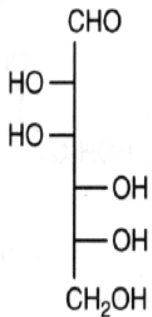
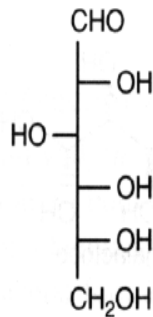
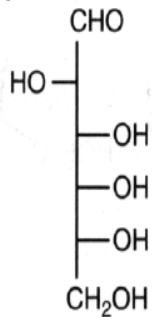
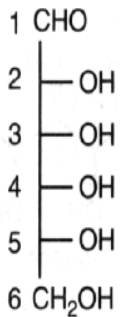
ribose

arabinose

xylose

lyxose

HEXOSES



allose

altrose

glucose

mannose

gulose

idose

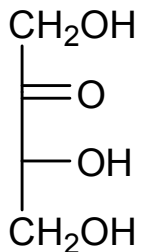
galactose

talose

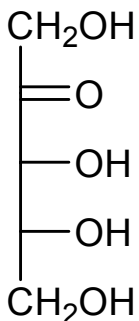
**All
Altruists
Gladly
Make
Gums
In
Gallon
Tanks**

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

**Сtereoхимическое
родство кетоз
D-ряда**

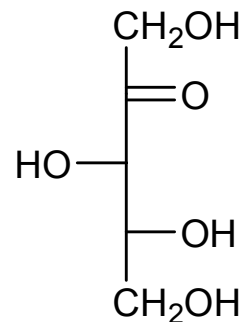


Эритрулоза



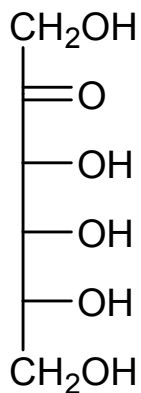
Рибулоза

(эритропентулоза)

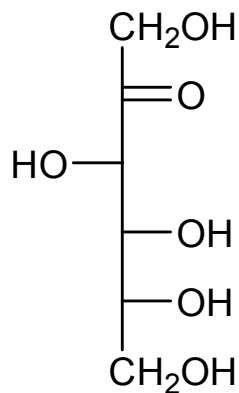


Ксилулоза

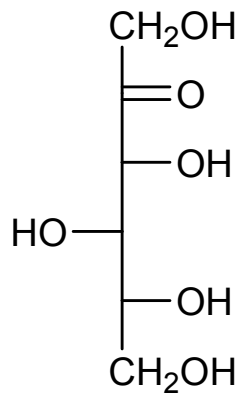
(треопентулоза)



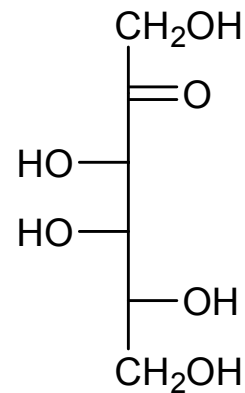
Психоза



Фруктоза

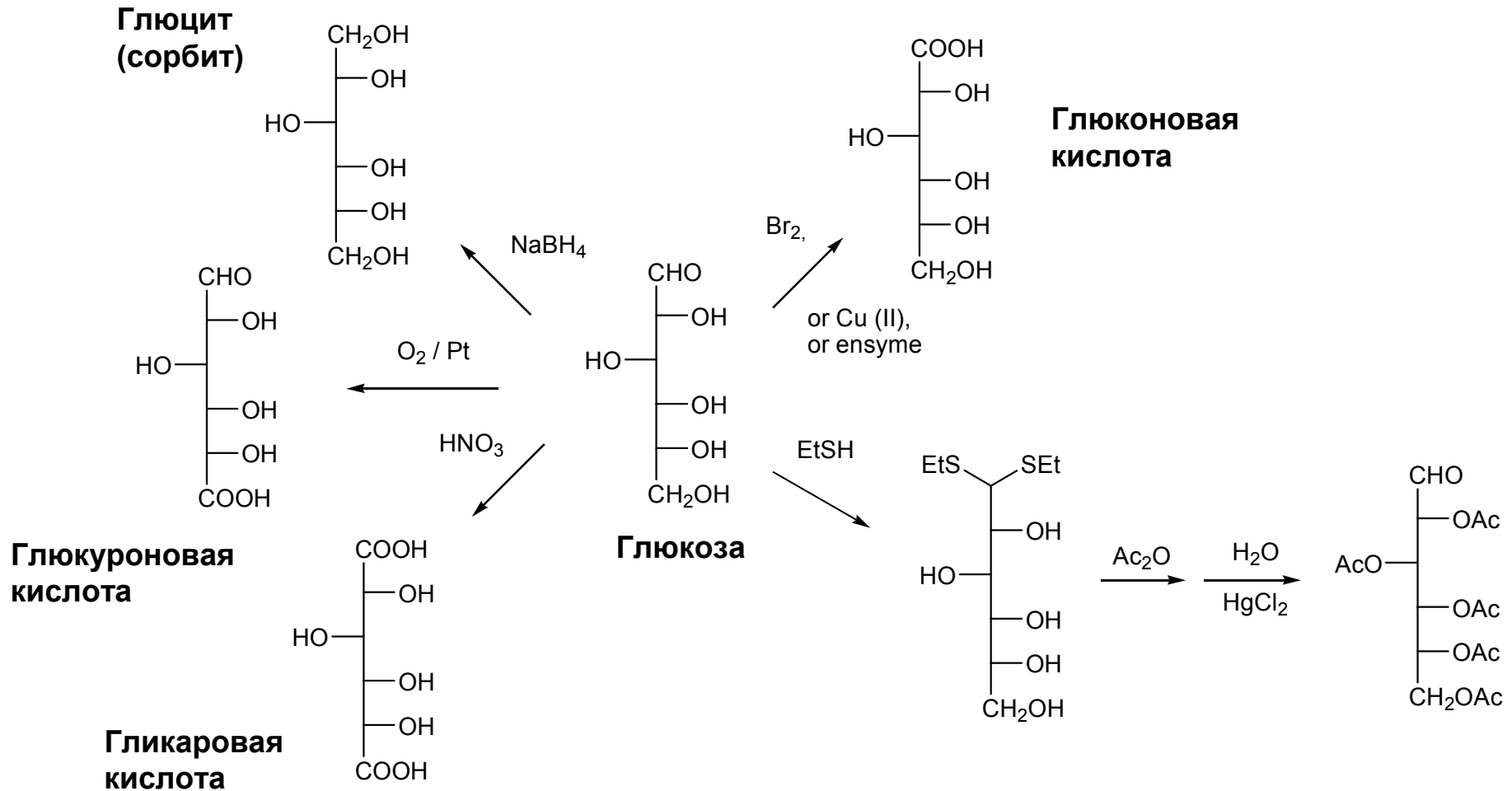


Сорбоза

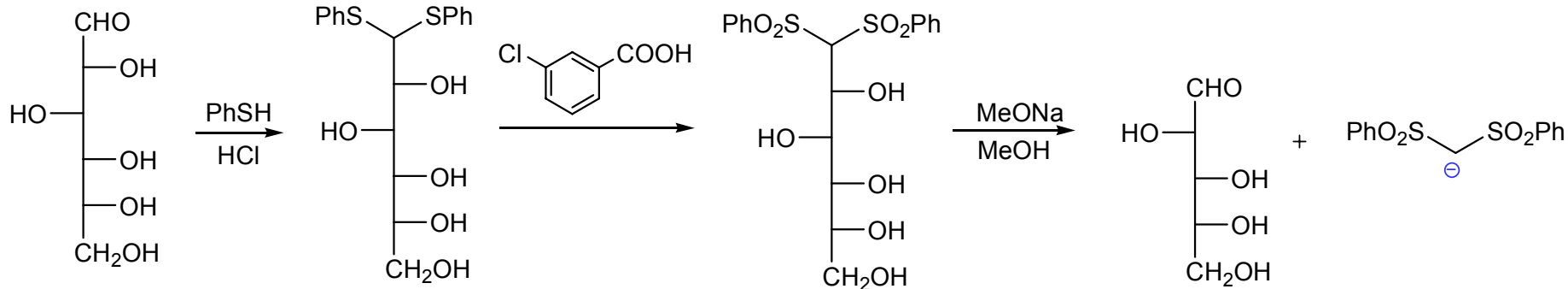


Тагатоза

Типичные реакции ациклических форм

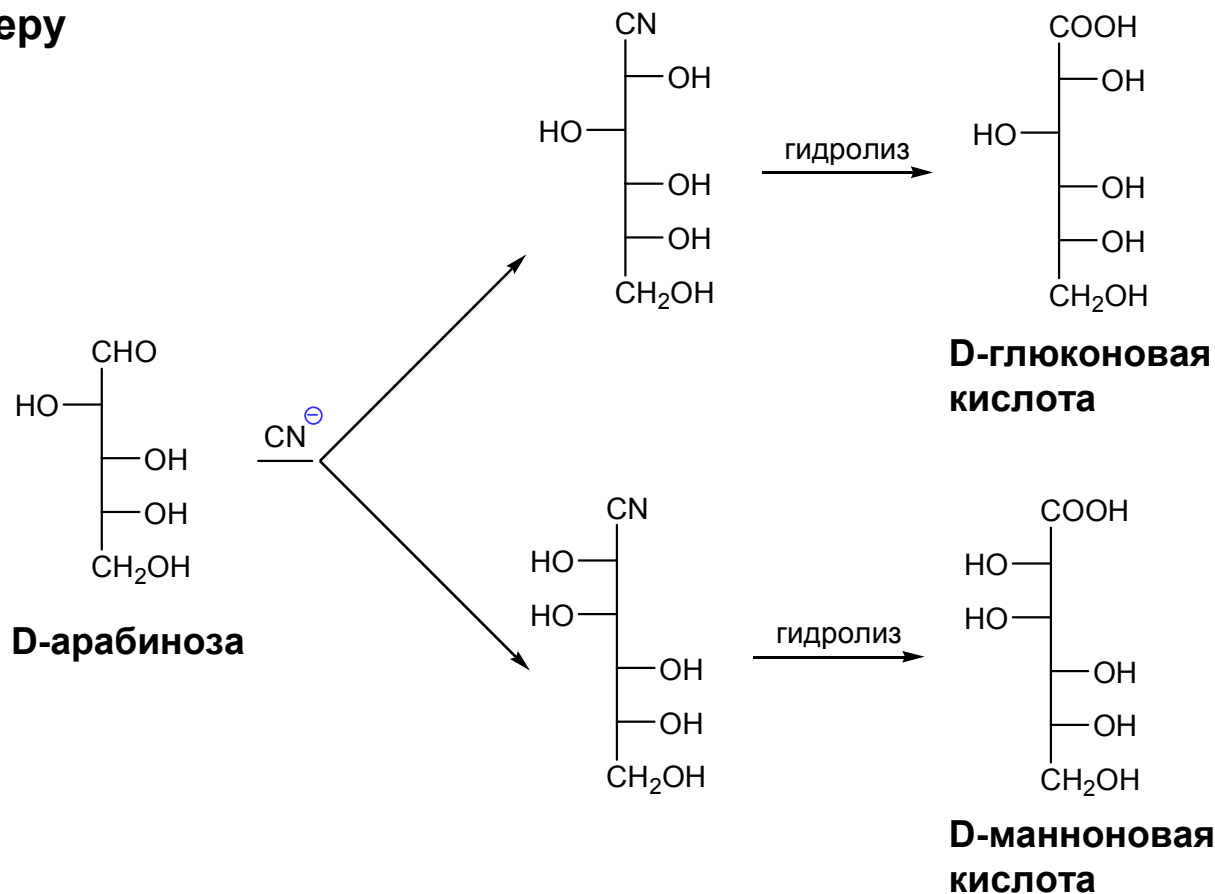


Типичные реакции ациклических форм: деградация



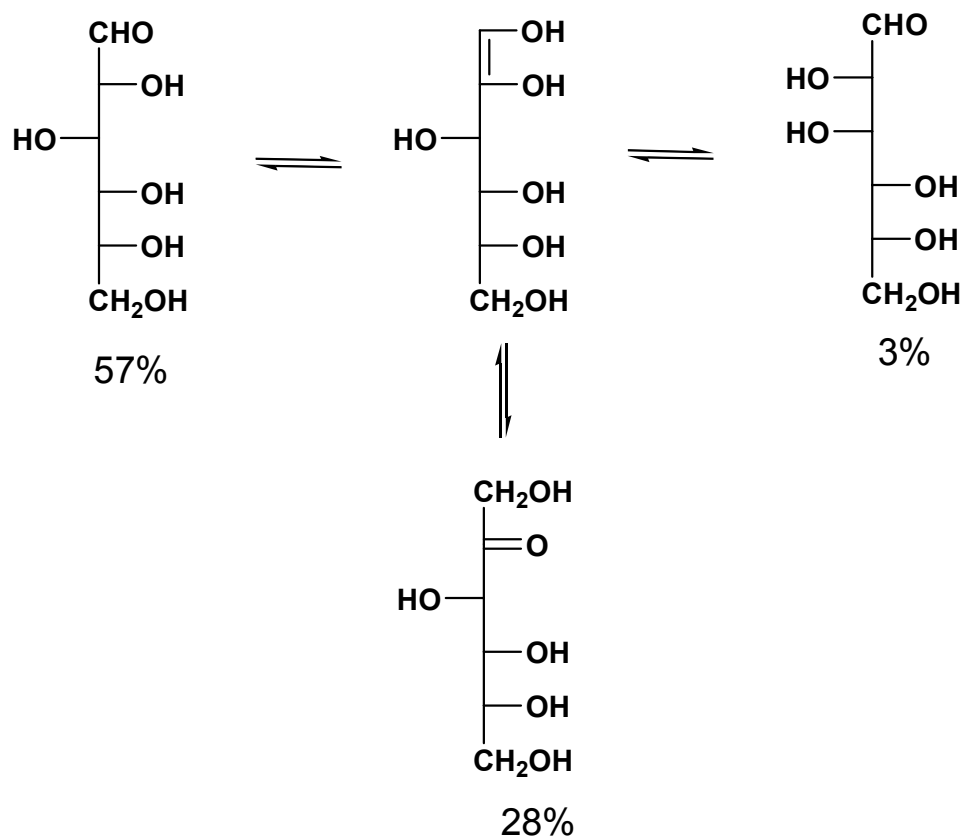
Типичные реакции ациклических форм: наращивание цепи

По Килиани-Фишеру



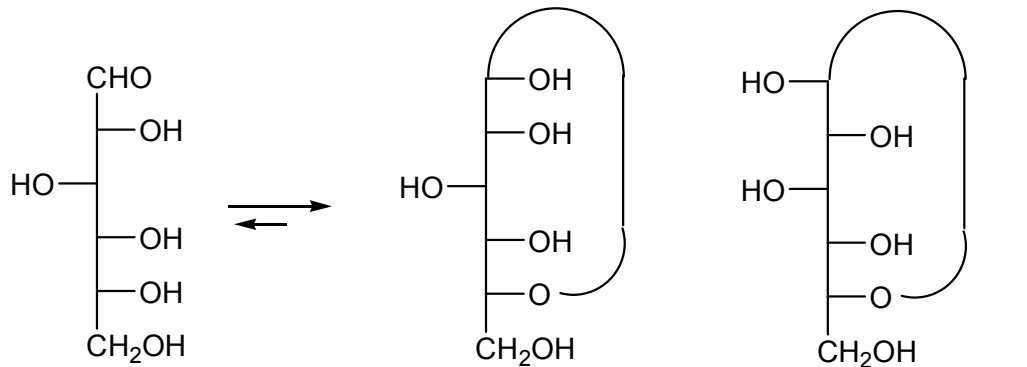
Перегруппировка альдоз

Реакция Лобри де Брюина – Альберда ван Экенштайна (1895)

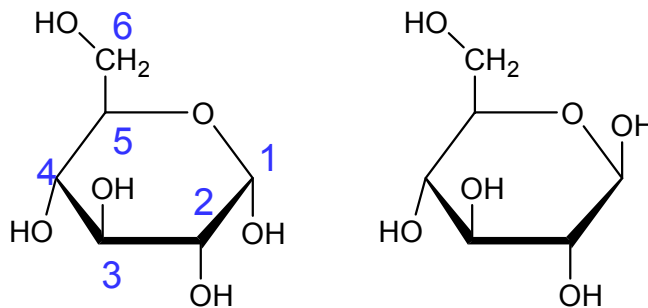


Циклические формы углеводов

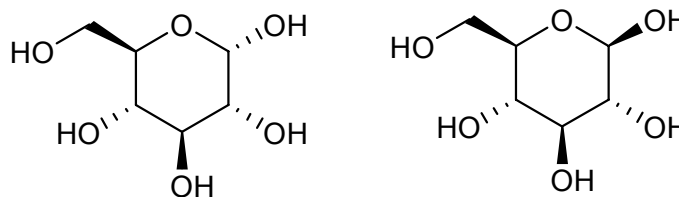
В водных растворах альдогексозы существуют преимущественно в **циклической форме**.



Проекция **Фишера**



Проекция **Хейворта**



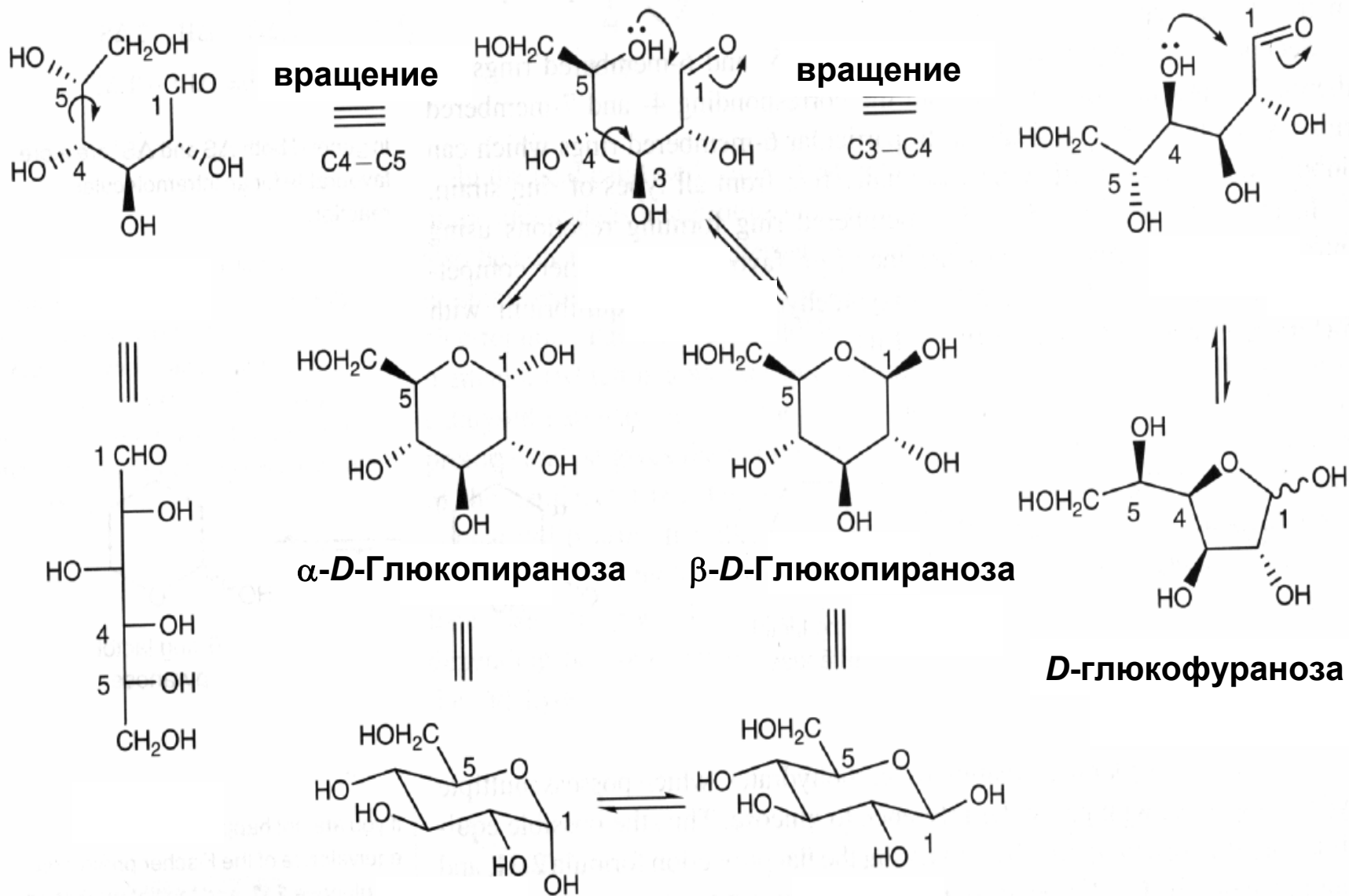
Клиновидные проекции

α -D-Глюкопираноза

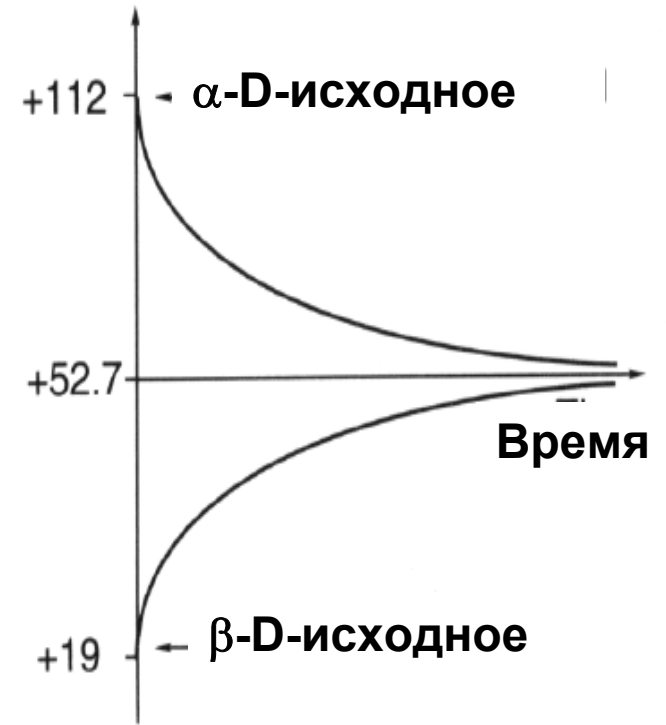
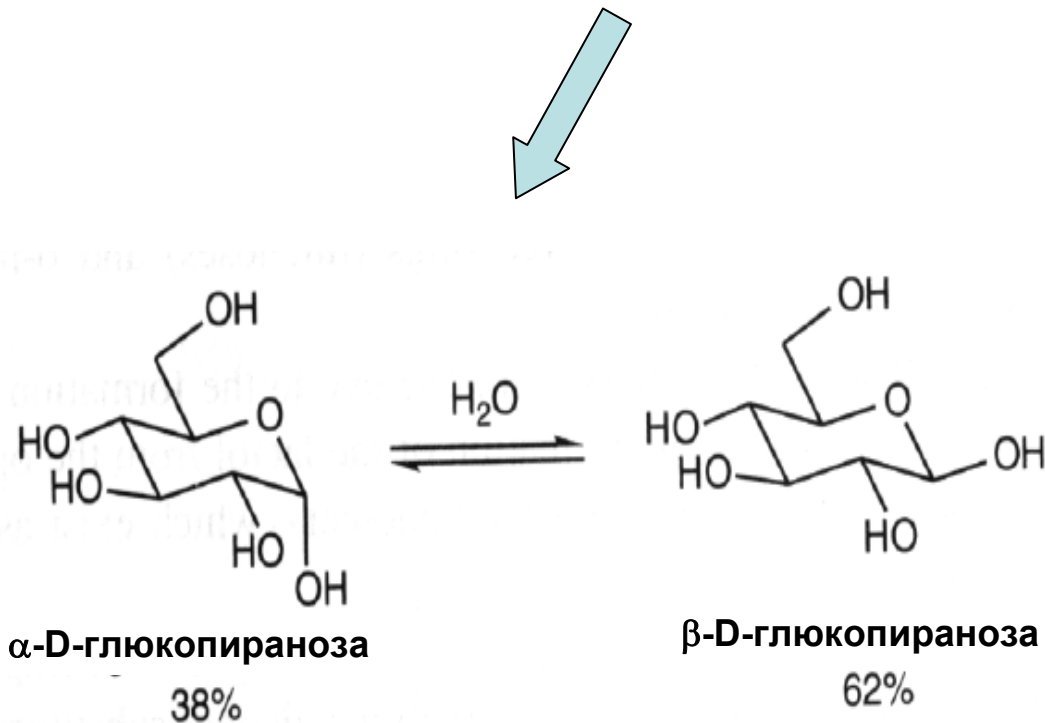
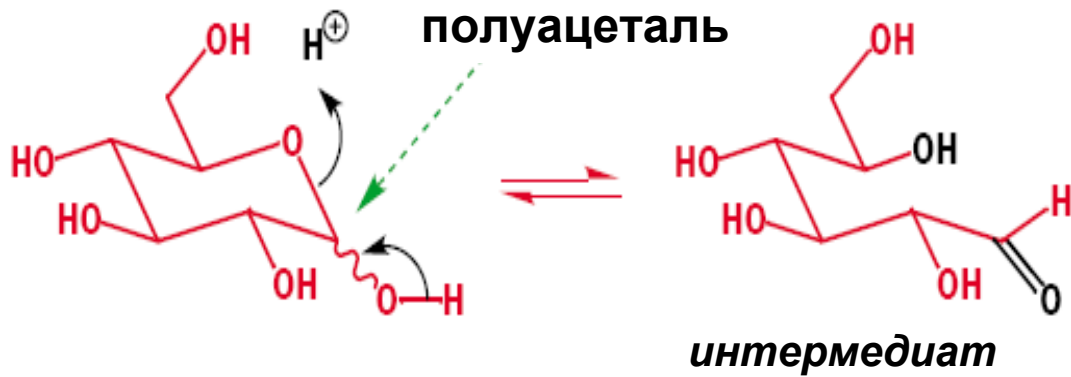
β -D-Глюкопираноза

Аномеры — моносахариды, находящиеся в циклической форме и отличающиеся конфигурацией ацетального атома углерода (**аномерного центра**).

Равновесия в водном растворе глюкозы



Мутаротация глюкозы



Превращение одного аномера в другой называется **мутаротацией**

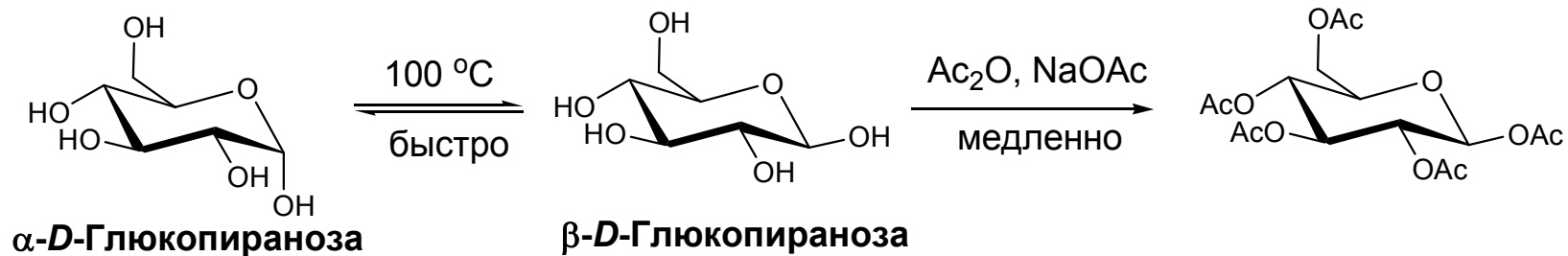
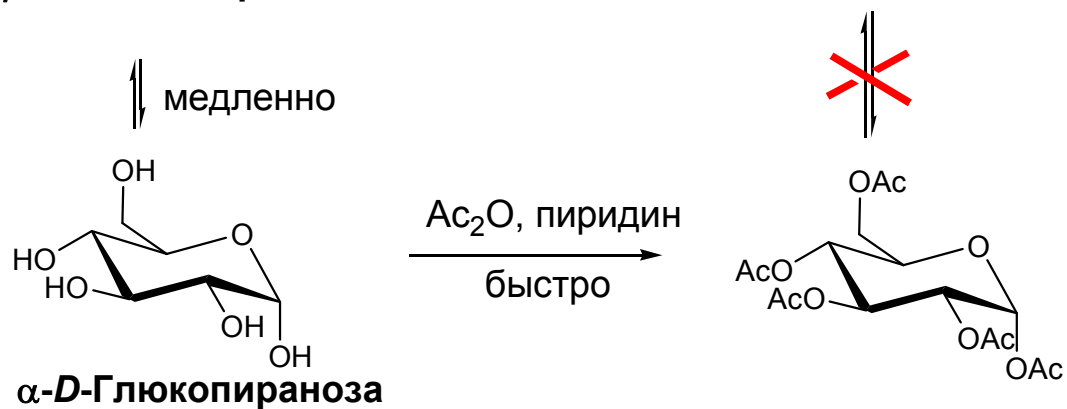
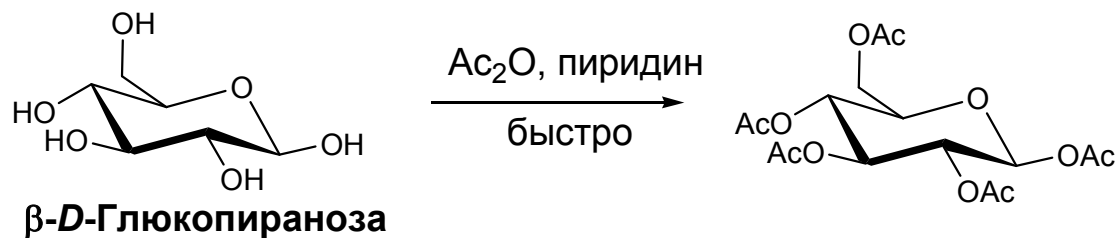
Равновесия в водных растворах альдоз

Равновесный состав водных растворов альдоз при 40 °С, определенный методом ГЖХ

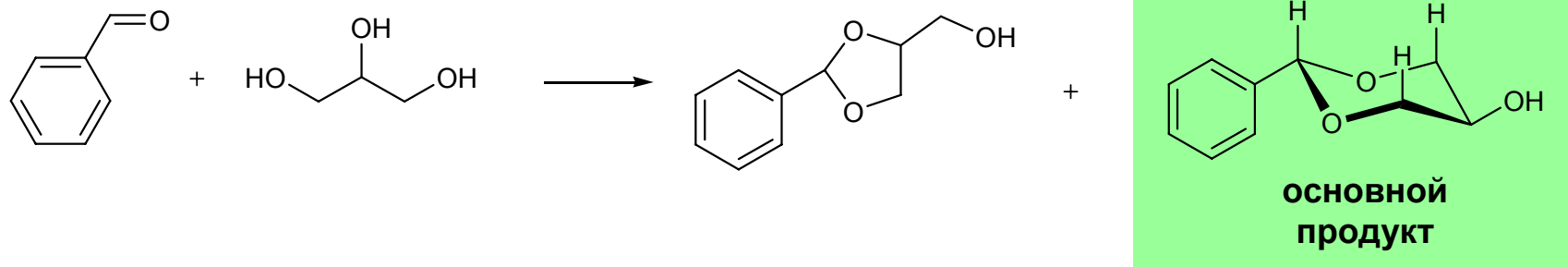
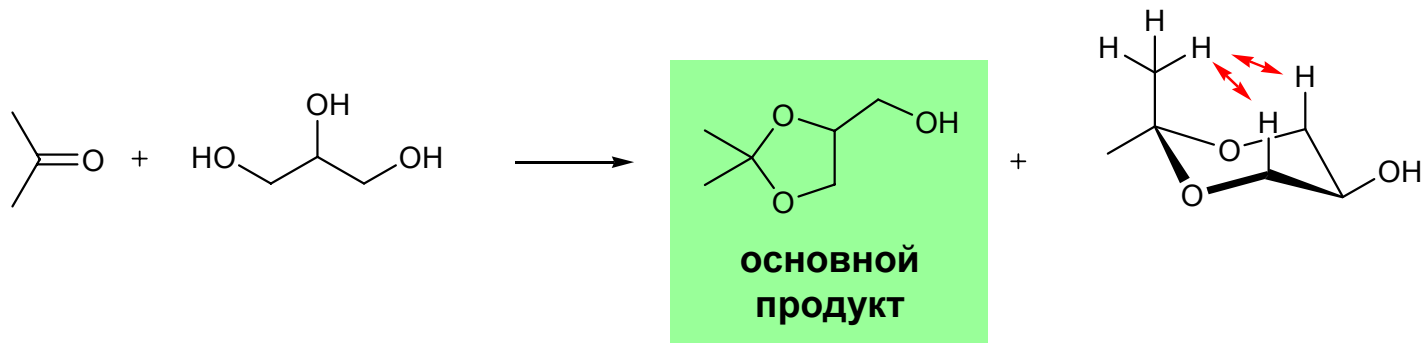
Содержание в смеси, %

Альдоза	α -пиранозная	β -пиранозная	α -фуранозная	β -фуранозная
	форма	форма	форма	форма
Рибоза	20	56	6	18
Арабиноза	63	34		3
Ксилоза	33	67		<1
Ликсоза	71	29		<1
Аллоза	18	70	5	7
Альтроза	27	40	20	13
Глюкоза	36	64		<1
Манноза	67	33		<1
Гулоза	<22	>78		<1
Идоза	31	37	16	16
Галактоза	27	73		<1
Талоза	40	29	20	11

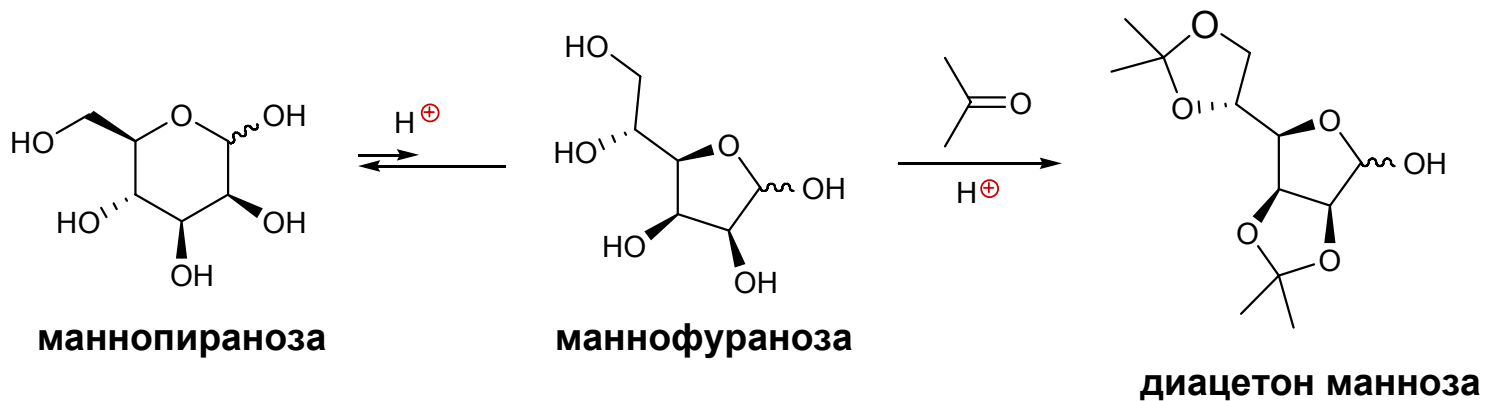
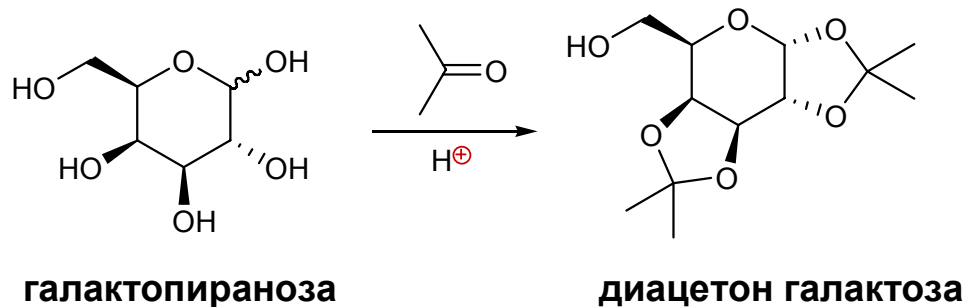
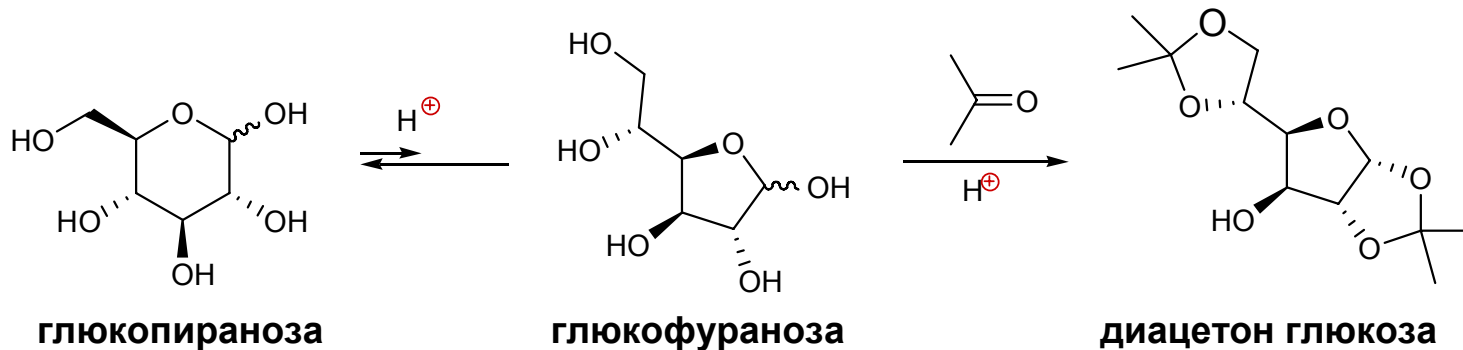
Неселективные реакции гидроксильных групп



Реакции карбонильных соединений с глицерином

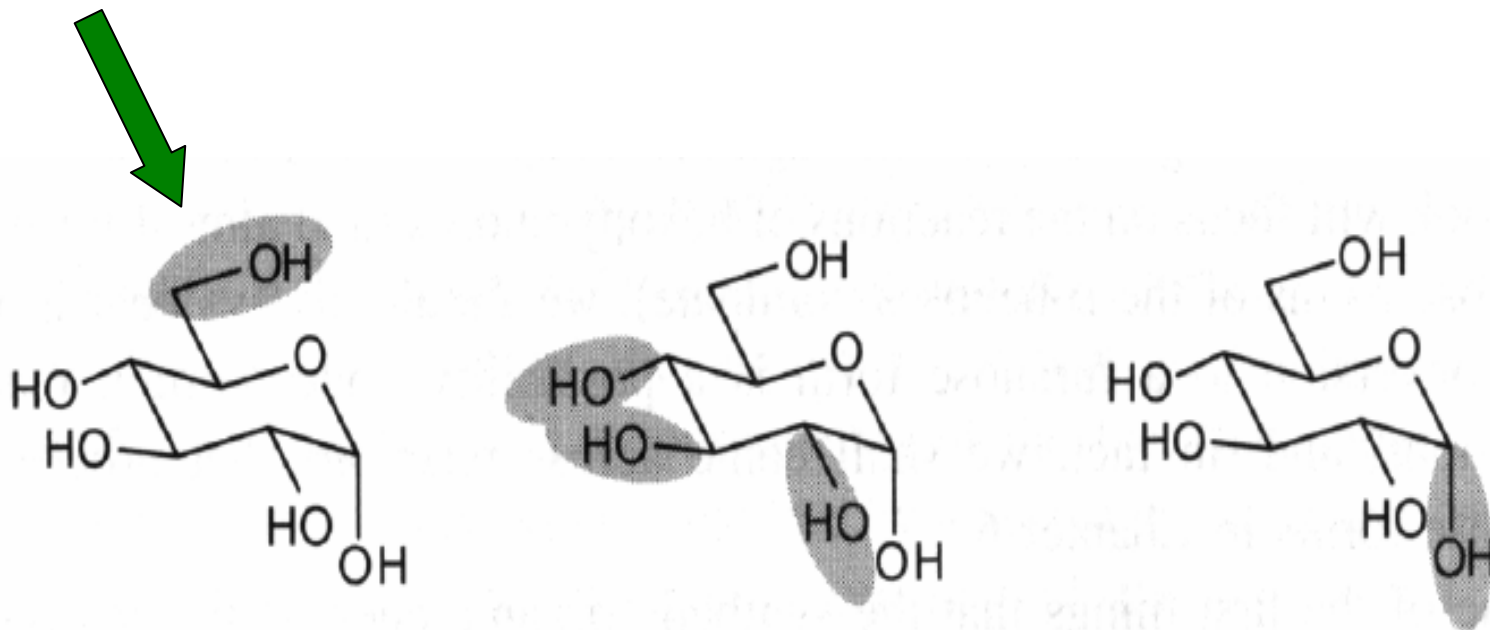


Реакции альдоз с ацетоном



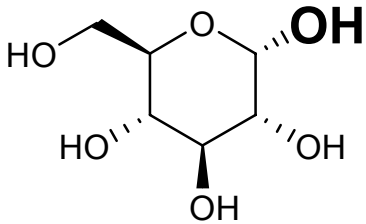
Селективные реакции гидроксильных групп

наиболее **стерически доступная**
–ОН группа



наиболее **реакционноспособная**
в S_N -реакциях –ОН группа

Селективные реакции гидроксильных групп. Гликозиды.



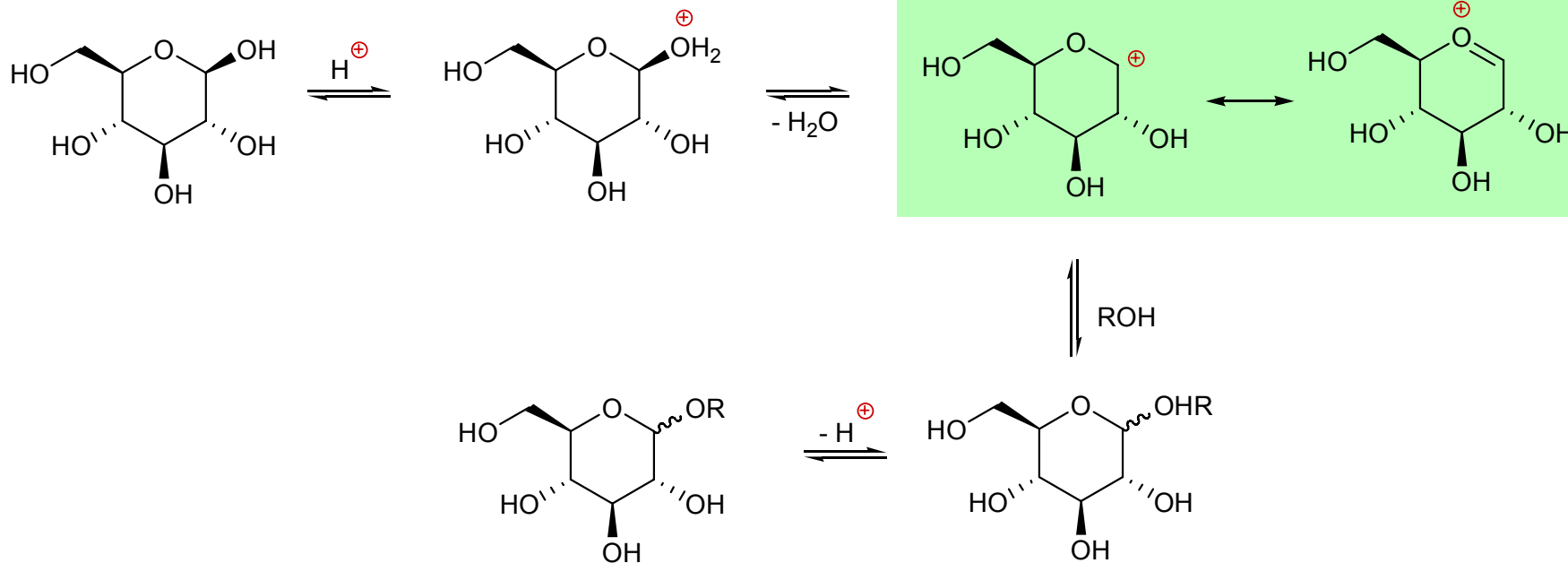
Гликозиды - продукты замещения полуацетального гидроксила в моносахаридах на различные функциональные группы (RO-, ArO-, RS-, ArS-, RC(O)O-, R₂N-).

Полуацетальный гидроксил в положении 1, который легко замещается - **гликозидный гидроксил**.

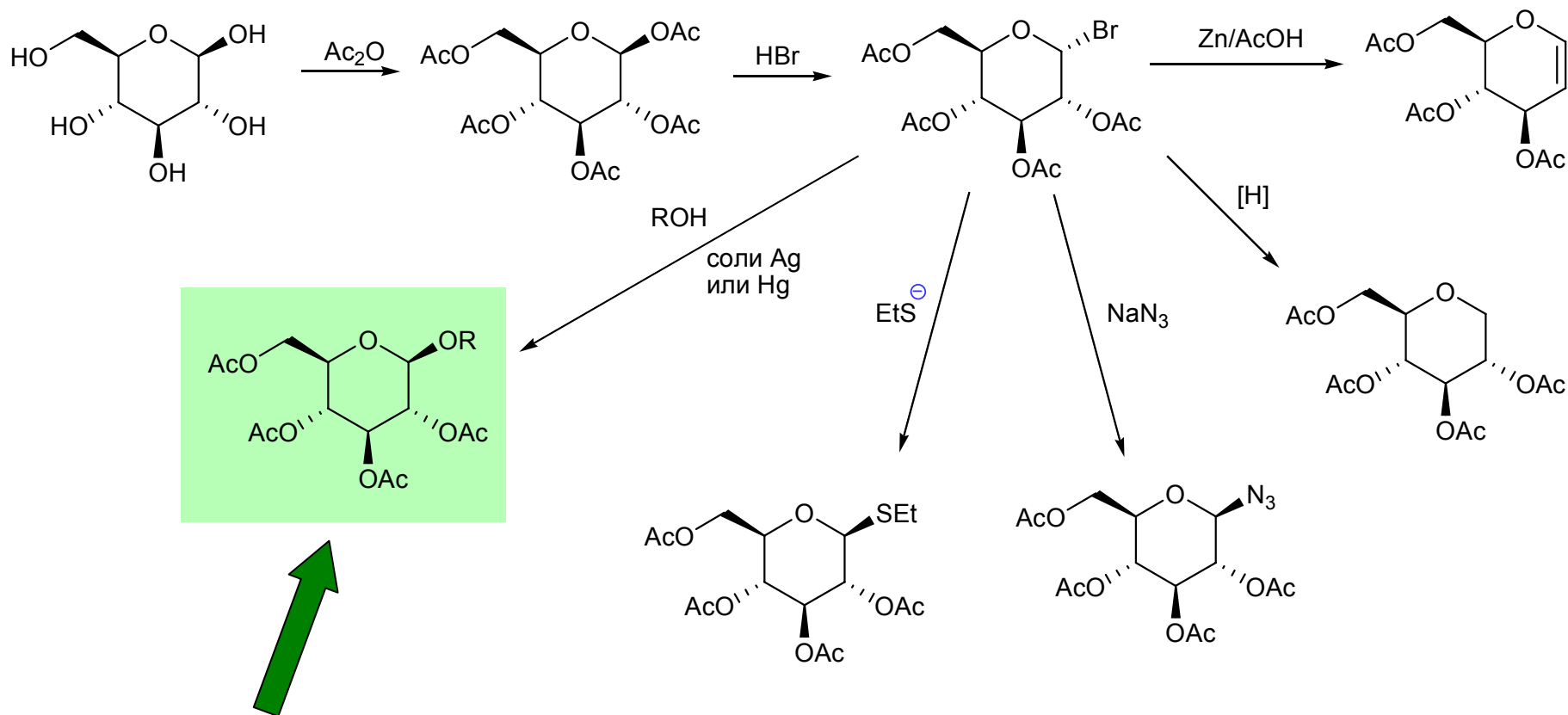
Атом углерода C1, при котором произошло замещение - **гликозидный центр** (аномерный).

Входящий заместитель - **агликон**.

Гликозиды: реакция Фишера



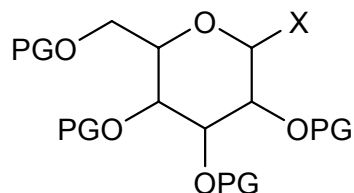
Гликозилбромиды



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

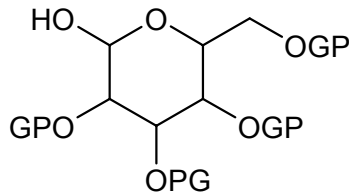
Дисахариды (биозы)

общая стратегия синтеза:

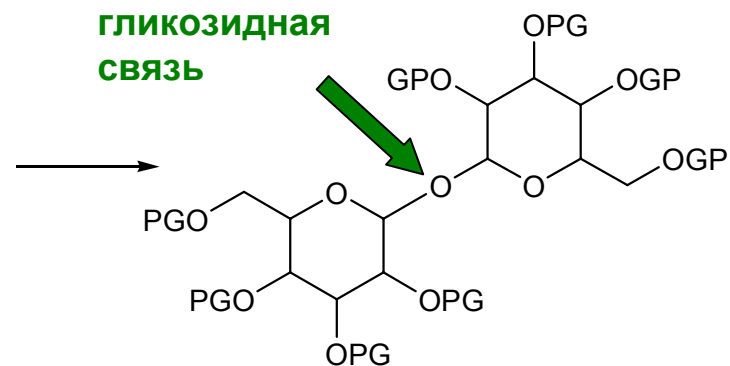


гликозил-донор
(электрофил)

+

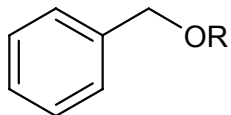


гликозил-акцептор
(нуклеофил)

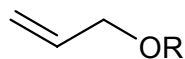


дисахарид

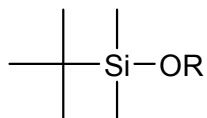
X – уходящая группа, PG – защитная группа



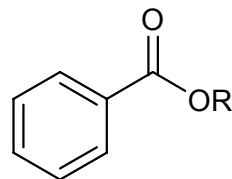
бензил Bn



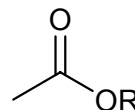
аллил Al



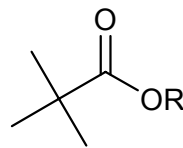
трет-бутил-
диметилсилил TBDMS



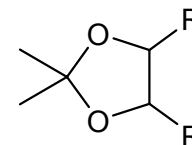
бензоил Bz



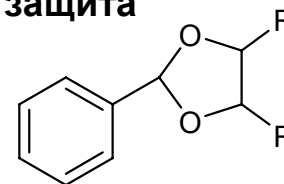
ацетил Ac



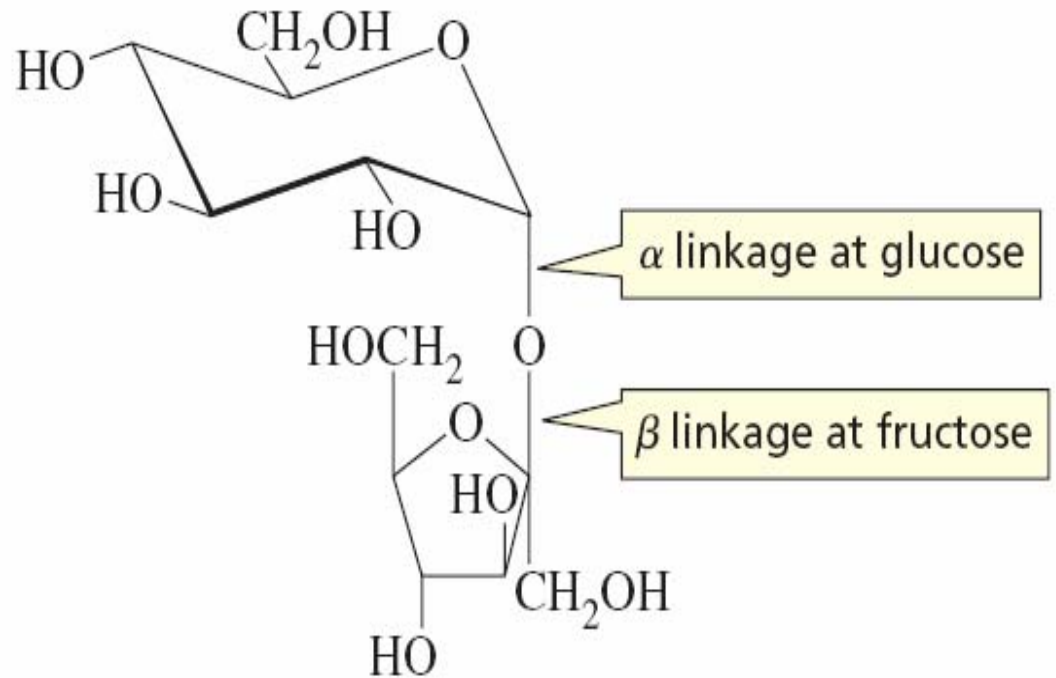
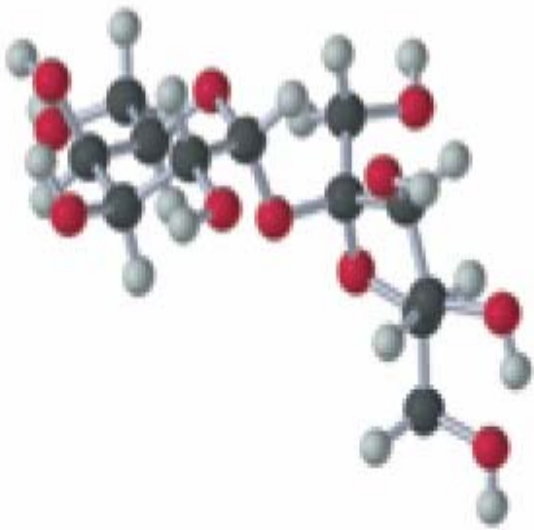
пивалоил Piv



ацетальная
защита



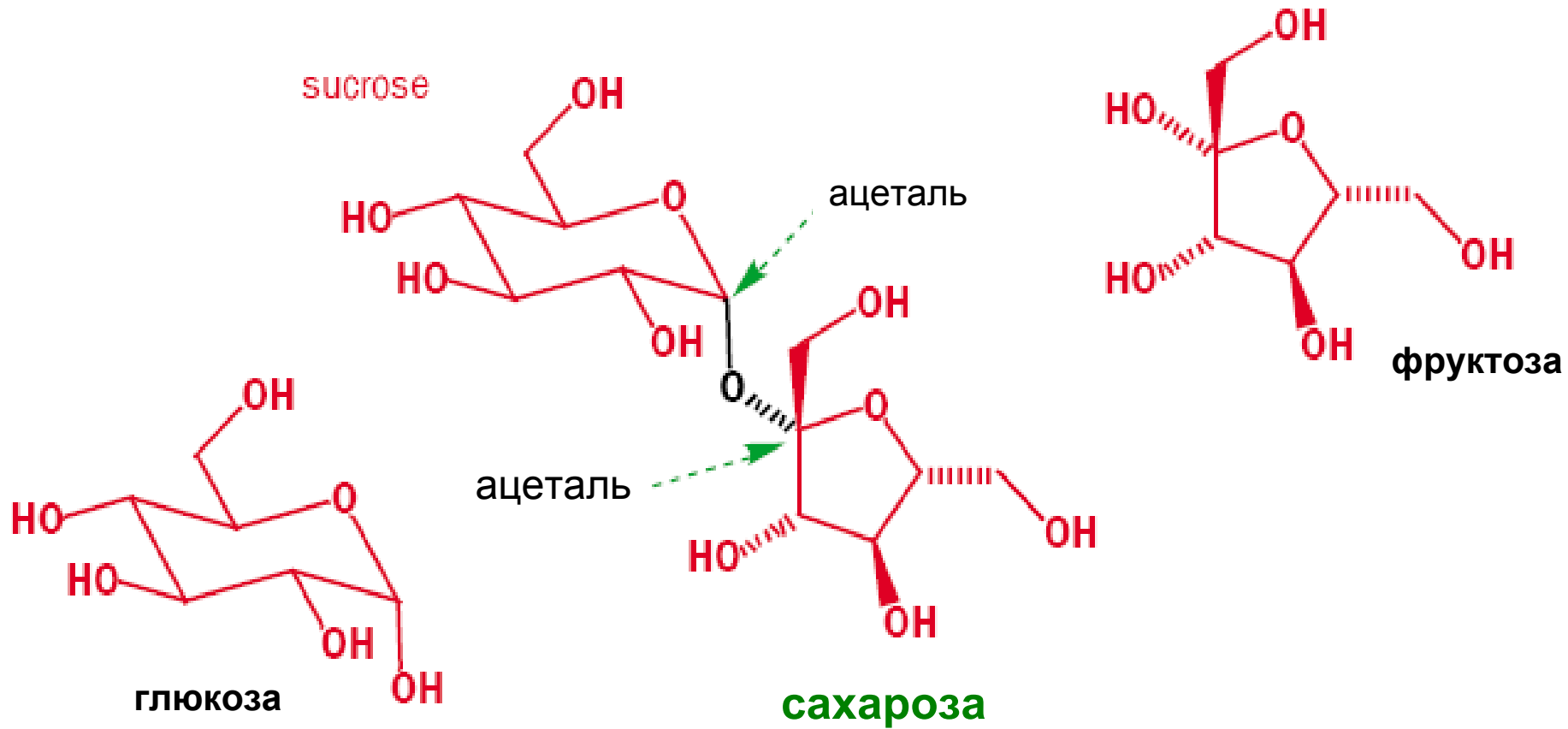
Сахароза



сахароза

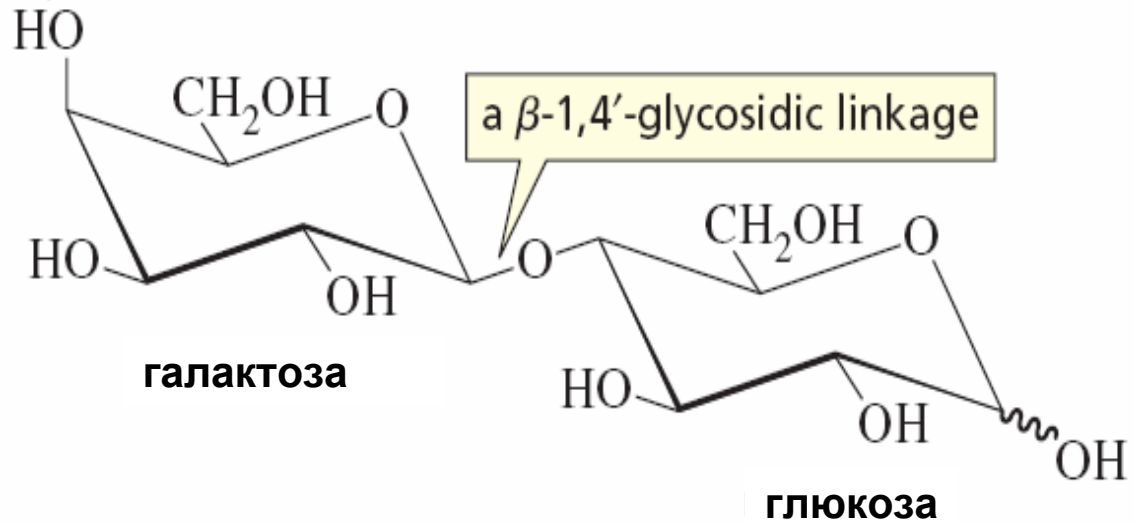
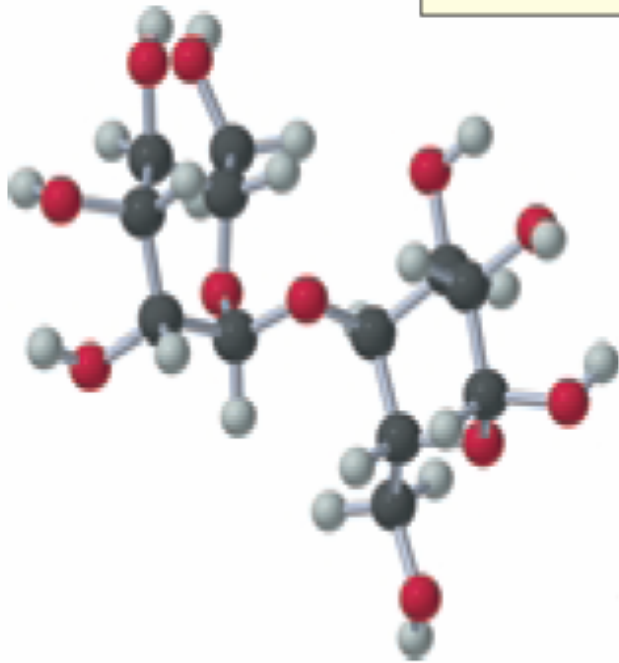
α-D-Глюкопиранозил-*β-D*-фруктофуранозид

Сахароза



Лактоза

D-galactose is a C-4 epimer of D-glucose

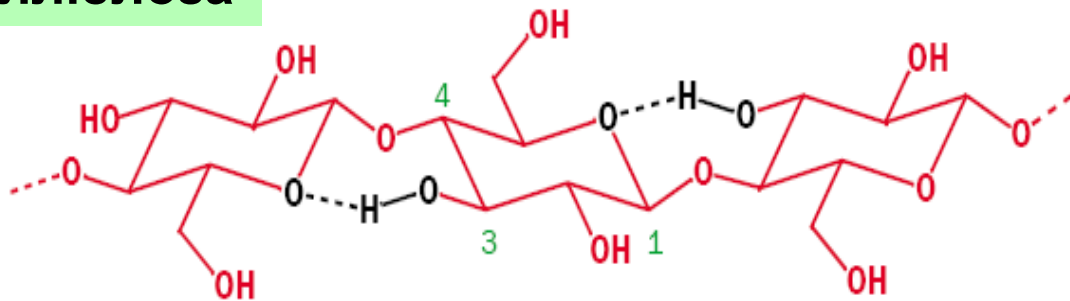


Лактоза

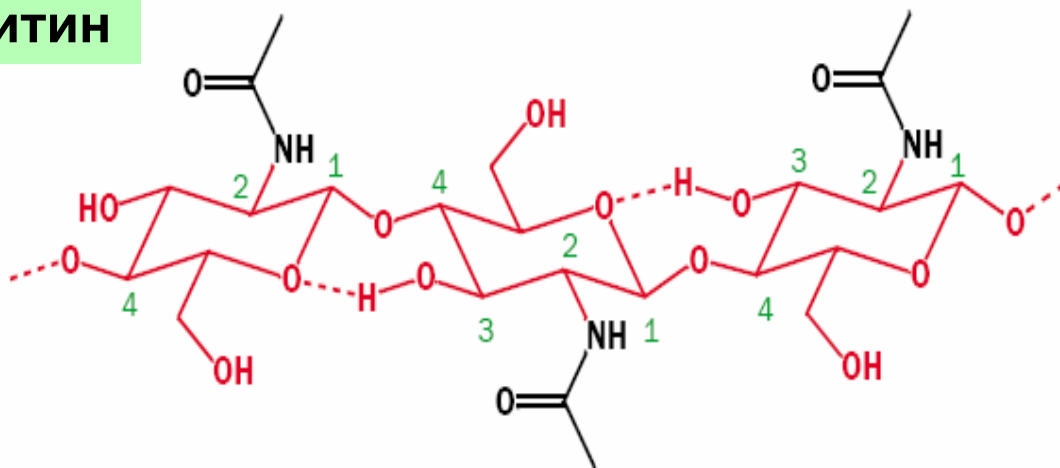
β -D-Галактопиранозил- α -D-глюкопираноза

Природные полисахариды

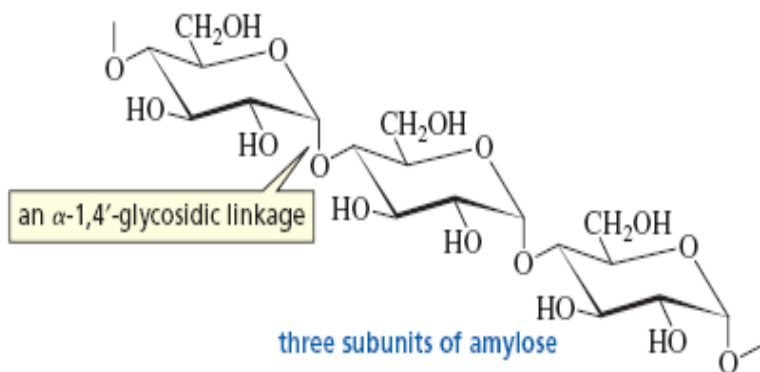
Целлюлоза



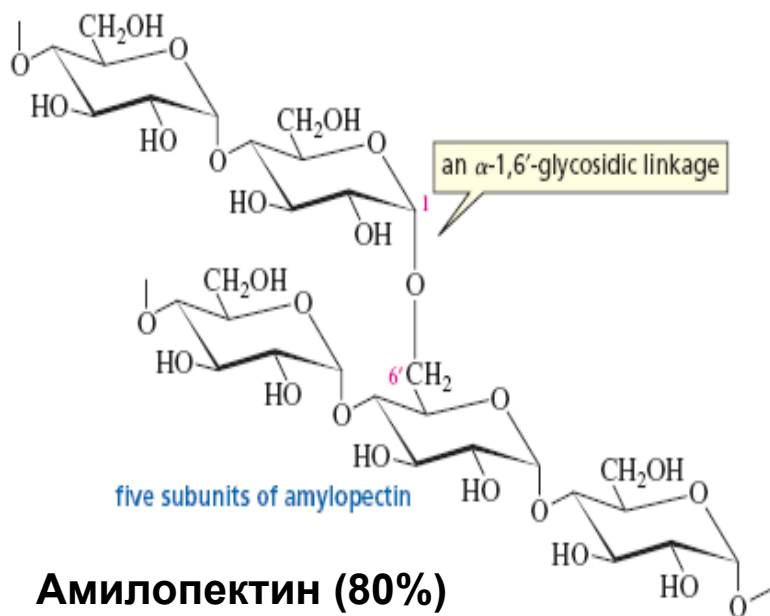
Хитин



Крахмал – смесь амилозы и амилопектина

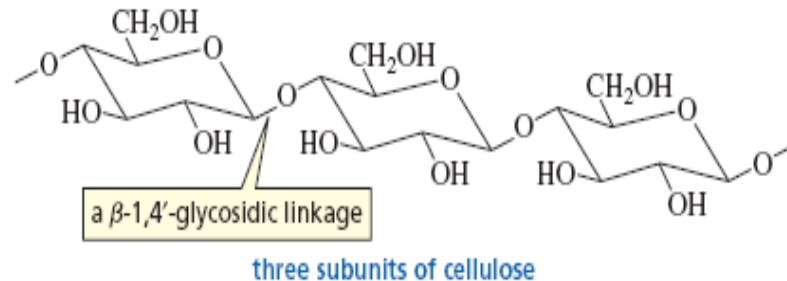


Амилоза (20 %)



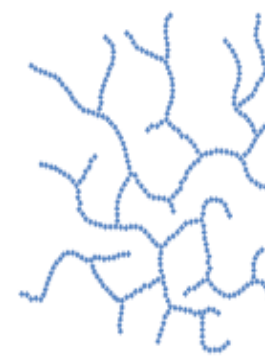
Амилопектин (80%)

Целлюлоза – линейный полимер



amylopectin

**Амилопектин
(растения)**



glycogen

**Гликоген
(животные)**

Программа

Номенклатура. Изомерия.

Альдозы и кетозы. Важнейшие представители.

Открытая и циклическая формы моносахаридов. Мутаротация.

Реакционная способность гидроксильных групп в углеводах. Гликозиды.