

Јаглехидрати

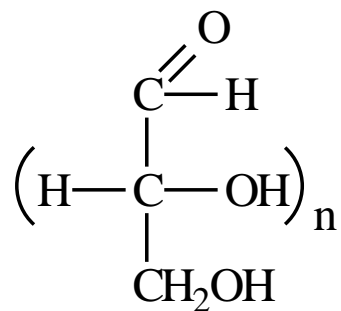
Јаглехидрати

Изградени само од три елементи: јаглерод, водород и кислород во однос 1:2:1. Нивната општа емпириска формула е $C_n(H_2O)_n$.

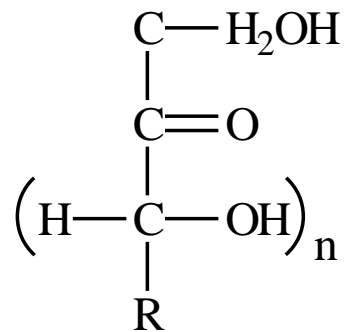
Нивната емпириска формула не е карактеристична само за шеќерите- и други хемиски соединенија со хемиски својства што битно се разликуваат од шеќерите на пр. формалдехид (CH_2O), оцетна киселина ($C_2H_4O_2$), млечна киселина ($C_3H_6O_3$).

**Се дефинираат како
полихидроксилни алдехиди или
кетони, односно како *примарни или
секундарни оксидациони производи
на поливалентните алифатични
алкохоли.***

Алдози и кетози-општа формула

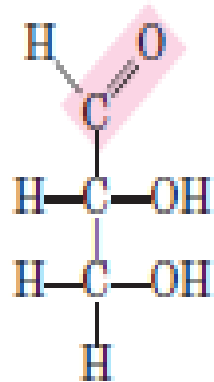


Алдози

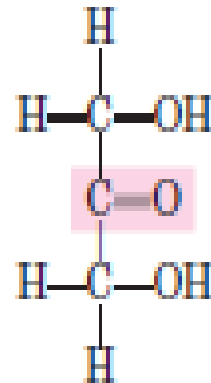


Кетози

Алдо и кето триоза



Glyceraldehyde,
an aldotriose



Dihydroxyacetone,
a ketotriose

(a)

Поделба на јаглехидратите

Според можноста за нивно хидролизирање на попроси шеќери, се поделени во три основни групи:

- ✓ моносахариди,
- ✓ олигосахариди и
- ✓ полисахариди.

МОНОСАХАРИДИ

Со хидролизирање не можат да се разложат на попусти шеќери;

Според бројот на јаглеродните атоми се делат на:

- биози,
- триози,
- тетрози,
- пентози,
- хексози и
- хептози.

Физички својства на јаглехидратите

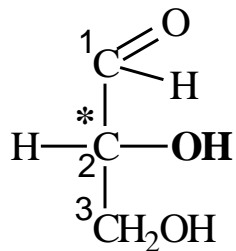
Оптичка активност

- Сите шеќери се оптички активни соединенија;

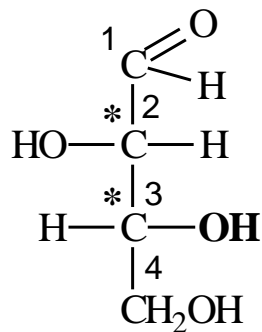
Оптички активните соединенија мора да поседуваат еден или повеќе **асиметрични (хирални) C-атоми;**

Асиметричен C-атом е таков атом во структурата на соединението на кој за чии 4 валенции се врзани различни атоми или атомски групи.

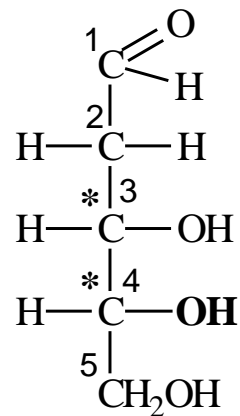
Асиметрични С атоми



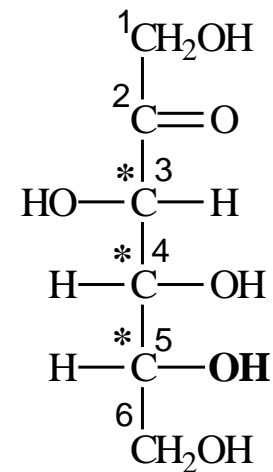
D-глицералдеhid



D-треоза



D-дезоксирибоза



D-фруктоза

Оптички изомери

Секое оптичко активно соединение поседува две оптички активни модификации, т.е. **оптички изомери**, чиј структурен распоред на атомите во молекулата се **однесуваат како предмет и негов лик во огледало**. Едната модификација ја врти поларизираната светлина во насока на движење на стрелките на часовникот, односно на десно, се нарекува **декстрогира** и тоа се означува во името со знакот плус ставен во заграда (+).

Оптички изомери

Другата модификација, односно изомер, ја врти поларизираната светлина во спротивната насока, в лево; се именува како **левогира** и се бележи со симболот (-). Кога двата оптички изомера од едно исто соединение **количински се еднакво застапени**, добиената смеса **не е оптички активна** поради меѓусебното поништување на спротивните оптички активности. Такви смеси се обележуваат како **рацемски**, односно означуваат со претставката (-+).

Секоја оптички активна супстанција има свој карактеристичен агол на ротација

Моносахариди	специф. агол	олиго и полисахариди	специф. агол
L-arabinoza	+105	сахароза	+66.5
D-riboza	-23.7	лактоза	+55.3
D-dezoksiriboza	-58	малтоза	+137.5
D-ksiloza	+19	рафиноза	+104.5
D-glukoza	+52.8	инвертен шеќер	-20.6
D-galaktoza	+80.2	декстрин	+194.8
D-manoza	+14.6	гликоген	+366
D-fruktoza	-92.4	целулоза	-46

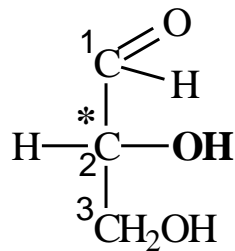
Типови на изомерија

Типови на изомерија

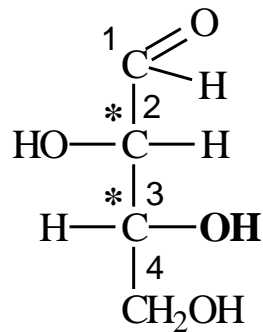
- ✓ оптичка (оптичка активност на шеќерите),
- ✓ конфигурациска (2^n) и
- ✓ α и β изомерија.

Конфигурација или стереоизомерија

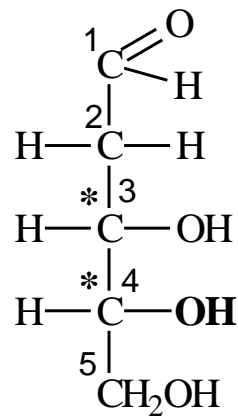
**Соединенијата што имаат исти
структурни формули а се
разликуваат само според
просторната положба на -ОН
групите сврзани за
асиметричните С-атоми се
означува како стереоизомерни.**



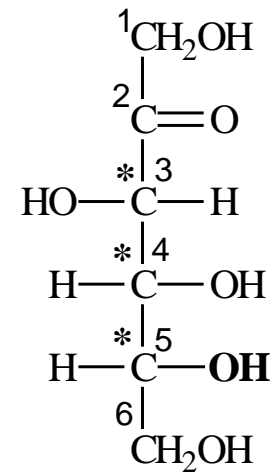
D-глицералдегид



D-треоза



D-дезоксирибоза

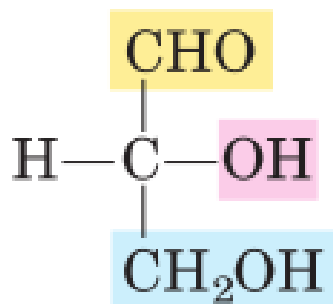


D-фруктоза

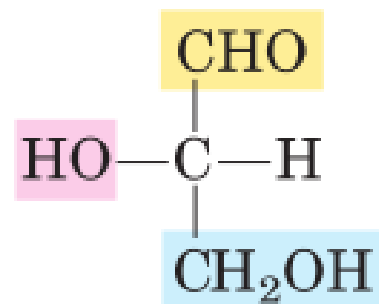
(2ⁿ)

Сите моносахариди што имаат иста конфигурација на претпоследниот C-атом како кај D-глицералдехидот, се викаат десни или D-моносахариди. Оние пак, што имаат конфигурација на овој C-атом како кај L-глицералдехидот се викаат леви или L-моносахариди.

СтереоиЗОмерија на глицералдехид



D-Glyceraldehyde



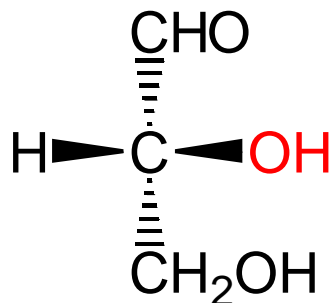
L-Glyceraldehyde

Fischer projection formulas

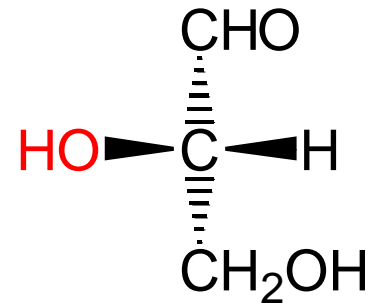
D vs L Означување

D & L

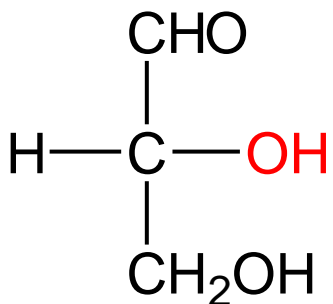
означувањата се базираат на конфигурацијата на едниот единствен асиметричен C атом во глицералдехидот.



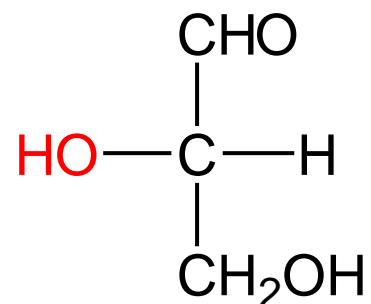
D-glyceraldehyde



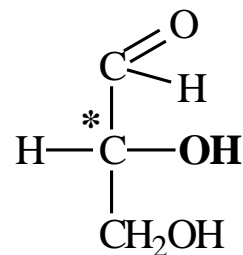
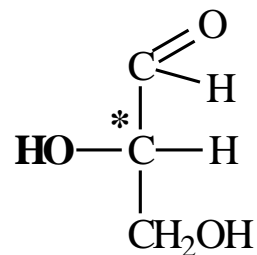
L-glyceraldehyde



D-glyceraldehyde



L-glyceraldehyde



L (-) глицералдехид D (+) глицералдехид

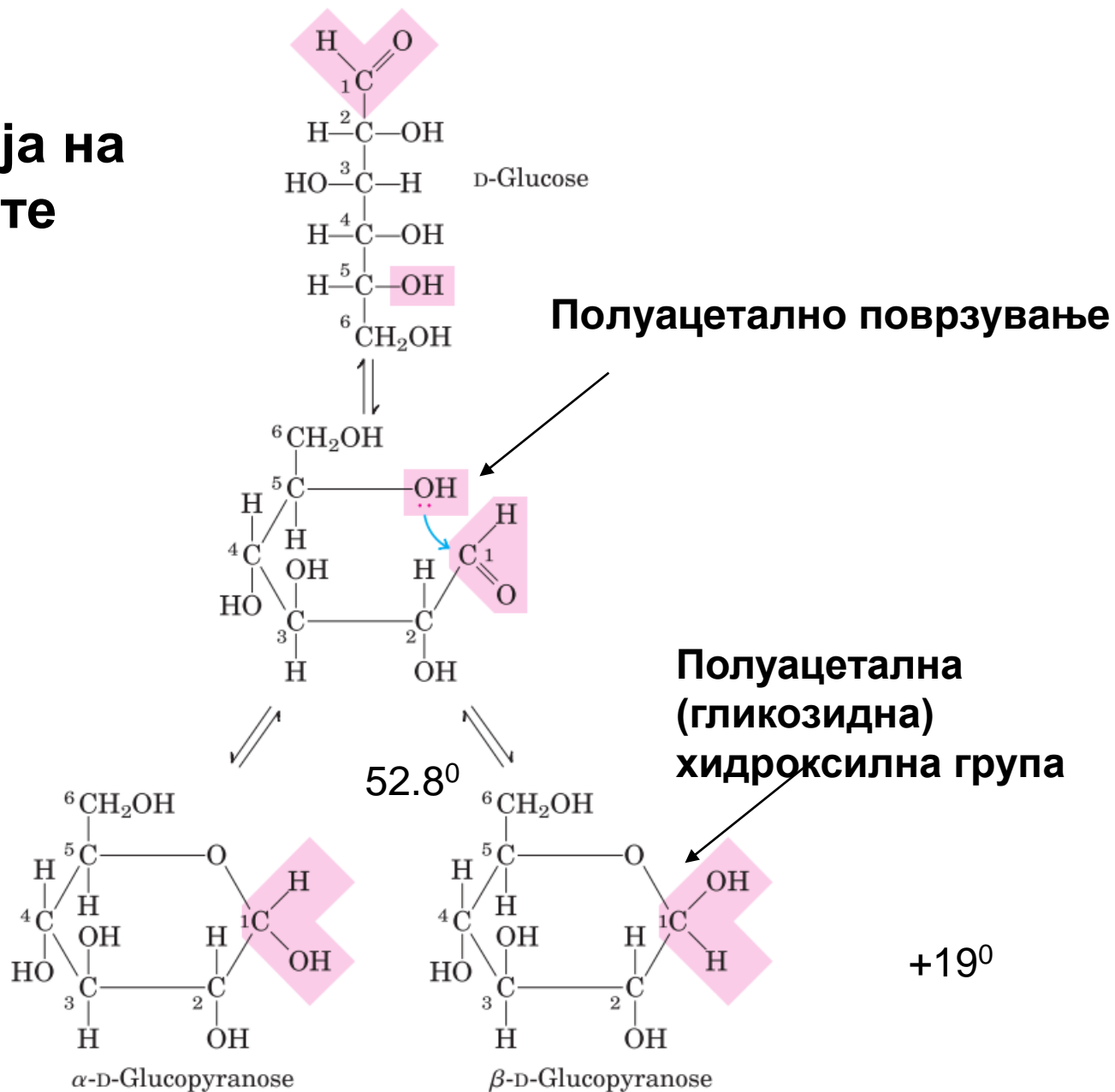
L пред името на соединението-
ОН на претпоследниот
С атом се наоѓа на лева страна ,
а **D** - на десната страна на молекулата

Алфа и бета изомерија

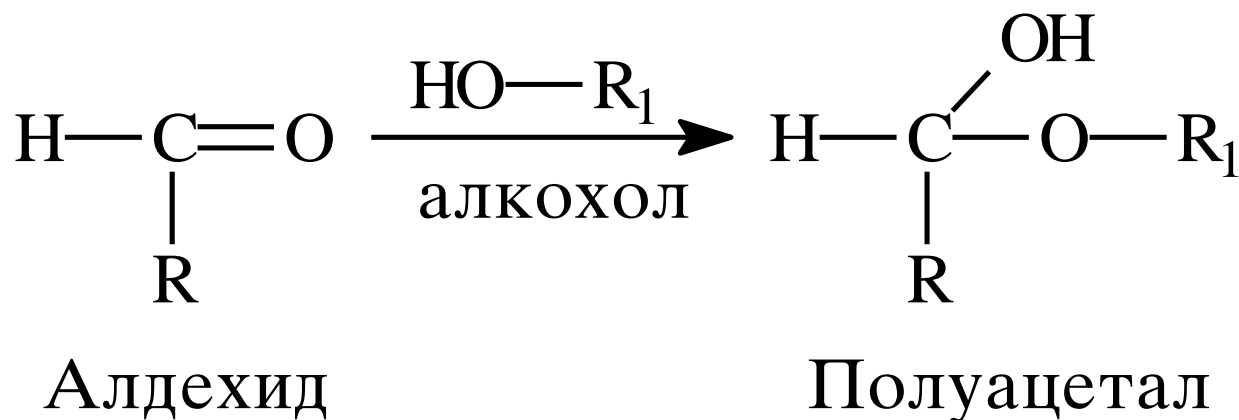
Мутаротација

- ✓ **Мутаротацијата се јавува кај сите моносахариди и кај некои сложени шеќери како последица на интрамолекуларна циклизација при нивното растворање.**
- ✓ **Промена на аголот на специфична ротација на свежиот раствор на моносахаридот се нарекува мутаротација.**
- ✓ **При ова состојба се создава различен сооднос меѓу α и β формата на шеќерот.**

Мутаротација -интерконверзија на α и β анаформите

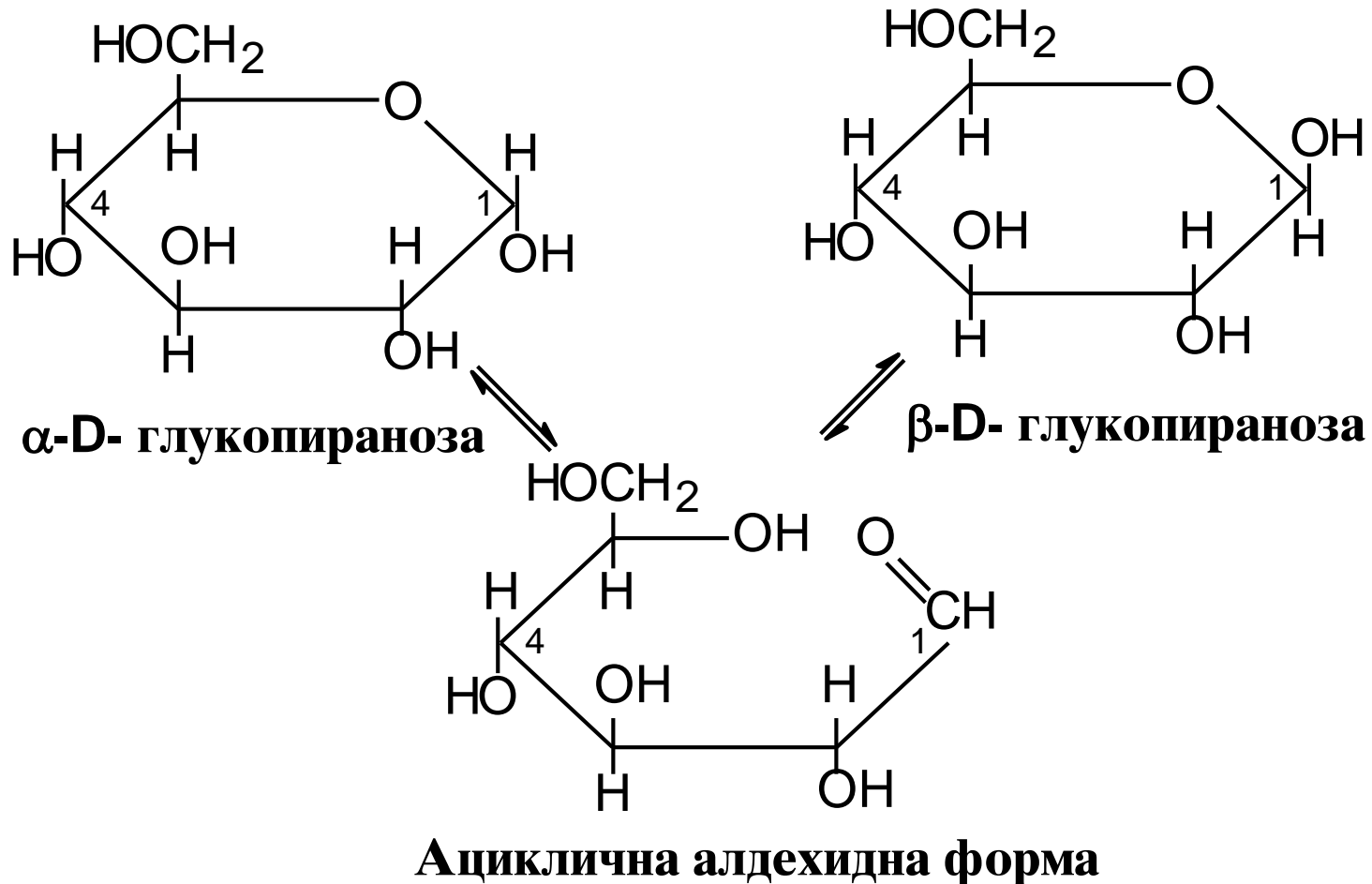


Создавање на полуацетал



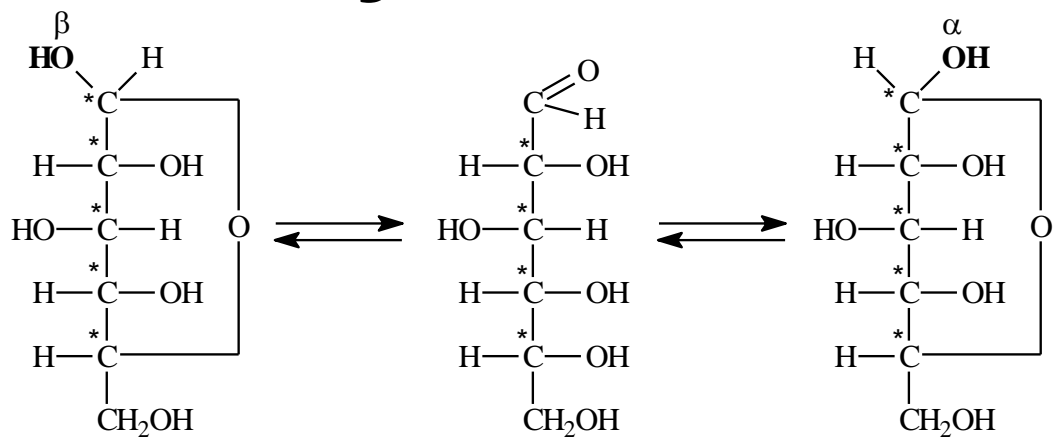
Адиција на алкохол со алдехидна група и содавање полуацетал

Создавање на полуацетална форма на хексоза (мутаротација на глюкоза)



Со создавањето на полуацеталните форми, моносахаридите добиваат хетероциклична структура. Ако се формира шесточлен прстен кој потсетува на **пиран**, шеќерот се нарекува **пираноза**, додека шеќерите кои потсетуваат на петочлениот прстен со кислород, на **фуран**, се нарекуваат **фуранози**.

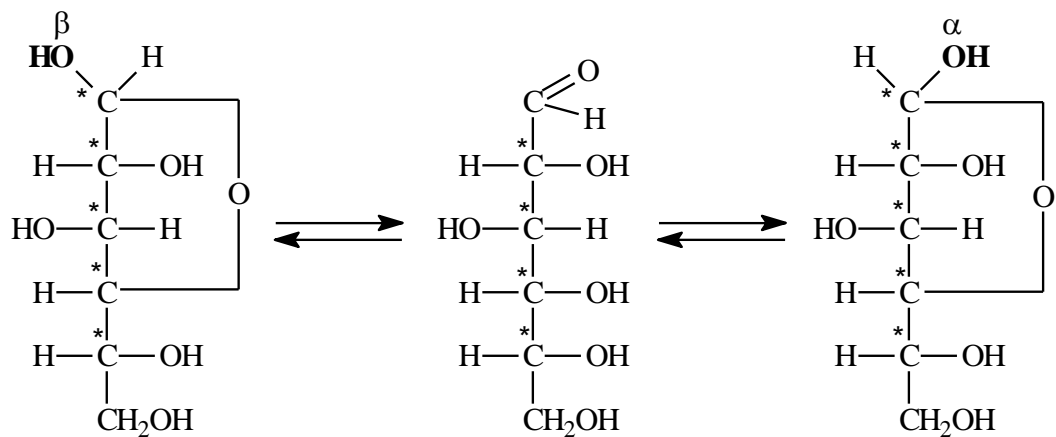
Полуацетални форми на D-глюкоза



β -D-глюкопираноза

D-глюкоза

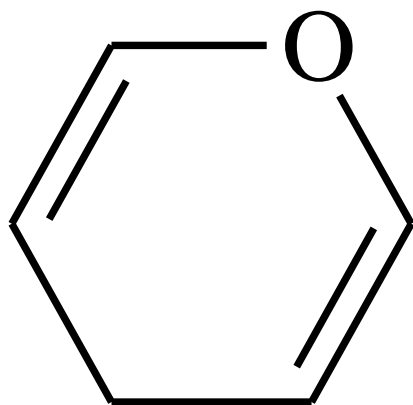
α -D-глюкопираноза



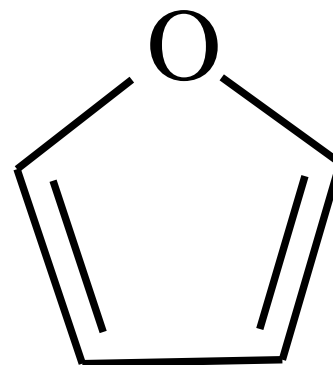
β -D-глюкофураноза

D-глюкоза

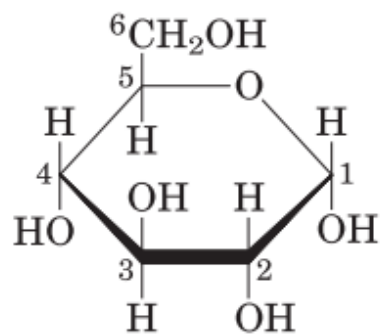
α -D-глюкофураноза



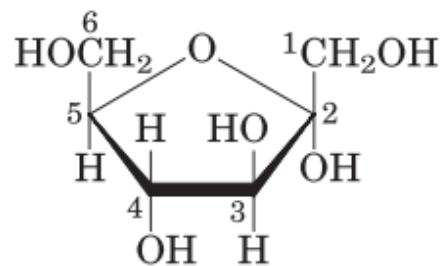
Пиран



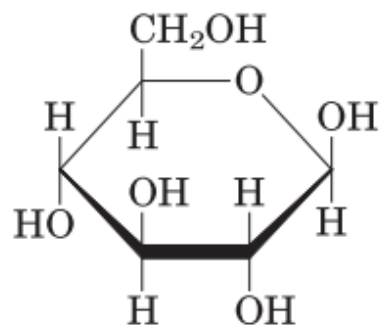
Фуран



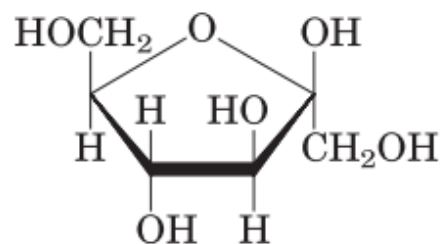
α -D-Glucopyranose



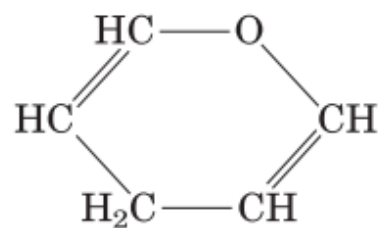
α -D-Fructofuranose



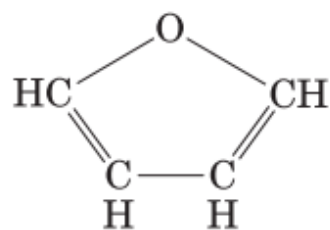
β -D-Glucopyranose



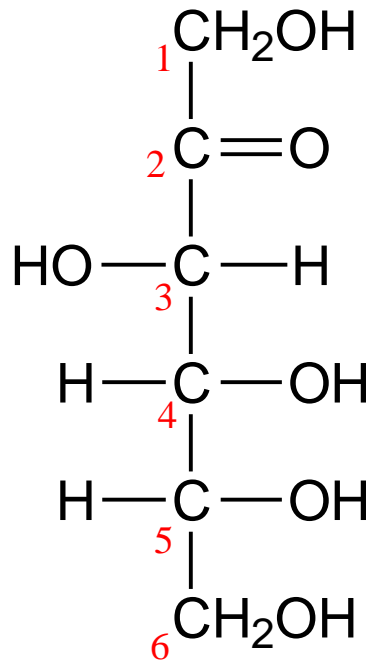
β -D-Fructofuranose



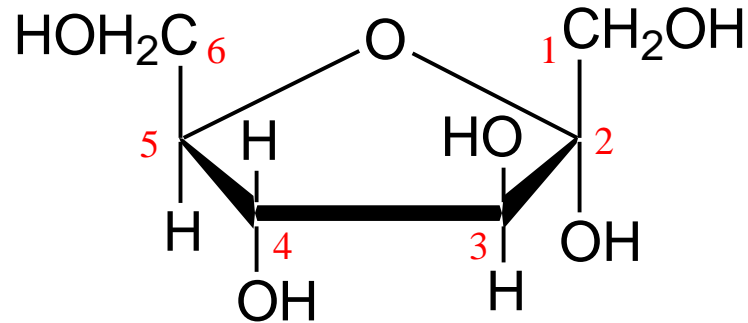
Pyran



Furan



D-fructose (linear)

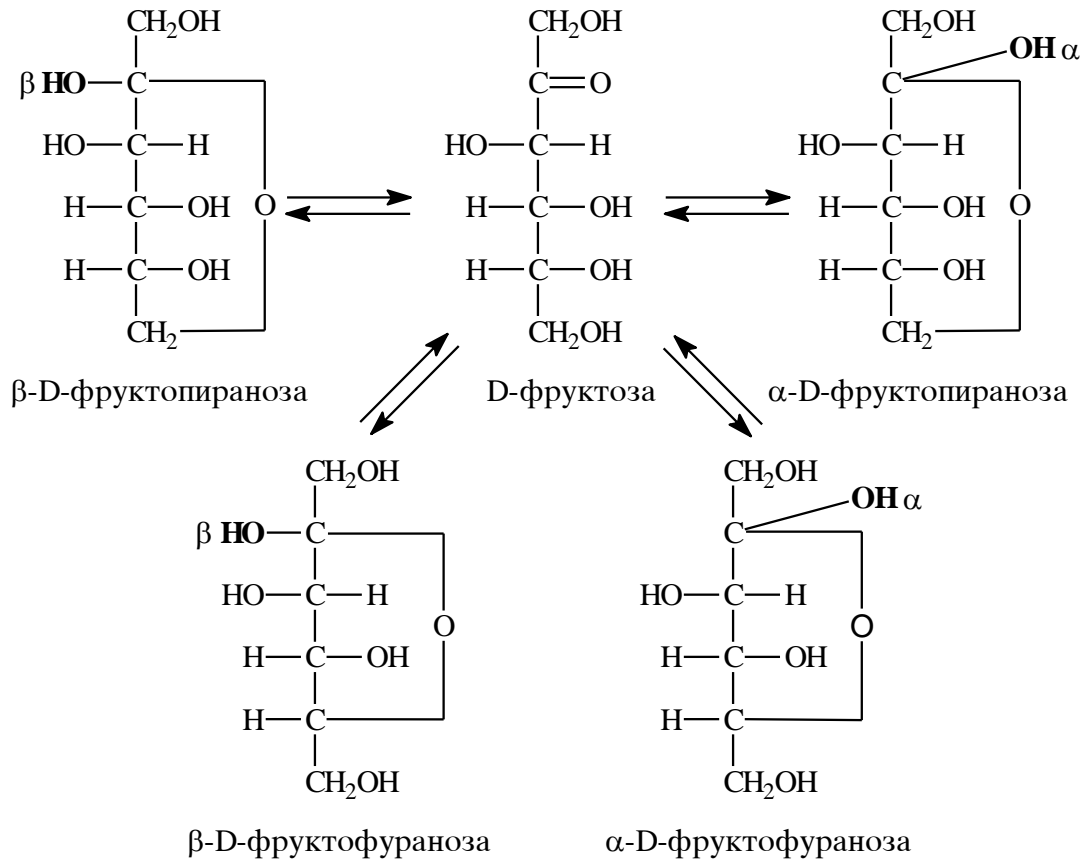


α -D-fructofuranose

Фруктозта формира било

- ◆ Шесточлен пиранозен прстен преку реакција на **кето** групата на C2 со OH на C6 или
- ◆ Петочлен фуранозен прстен преку реакција на **кето** групата на C2 со OH на C5.

Аномерни форми на фруктоза



Перспективни Haworth-ови формули на моносахаридите

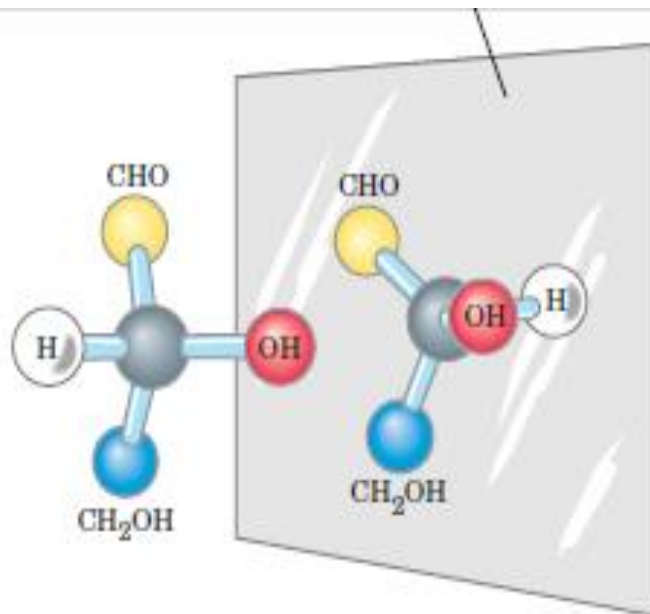
Ако хетероцикличното јадро на моносахаридот се замисли како планарна површина (плоча), тогаш полуацеталните форми може да се пишуваат во перспектива, како што предложил **Haworth**. Тој тргнал од едноставните структурни **формули на Emil Fischer**, претпоставувајќи дека **сите C-атоми лежат вертикално во една рамнина**. Притоа, сите атоми што се наоѓаат **од лева страна** ги ориентирал во просторот **нагоре**, а тие **од десна страна** ги ориентирал **надолу**.

Fisher-ови проекциски формули

Јаглородната низа се пишува вертикално, алдехидната или кето групата горе во молекулата, а примарната алкохолна група најдолу. Броењето на С-атомите започнува од горе према долу.

Fisher-ови проекциски формули

огледало

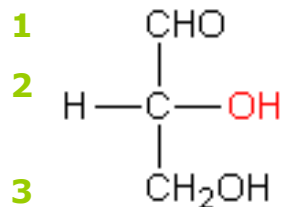


Ball-and-stick models

Хоризонталните врски се проектираат надвор од површината на хартијата
-према читачот

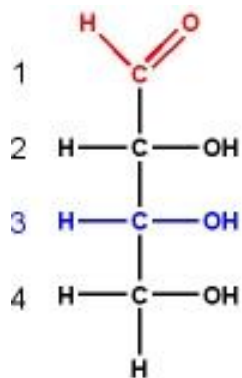
Вертикалните врски се проектираат зад рамнината на хартијата
-подалеку од читачот.

Fisher-ови проекциони формули



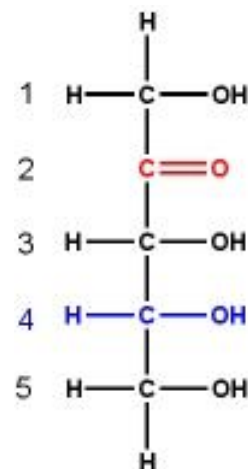
D-глицералдехид

2¹ изомери



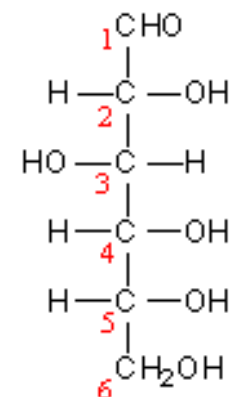
D-еритроза

2² изомери



D-рибулоза

2³ изомери



D-гликоза

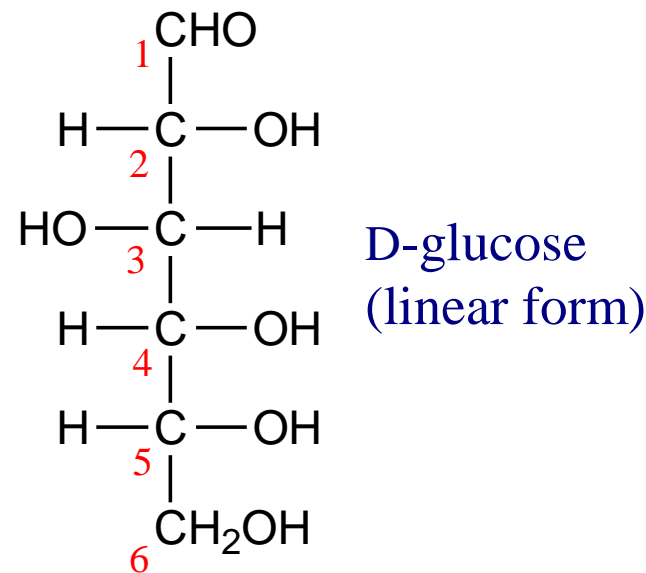
2⁴ изомери

- јаглеродната низа се пишува вертикално;
- се нумерира од горе кон доле;
- алдехидната или кето групата се пишуваат горе од молекулата;
- примарната алкохолна група се пишува најдоле.

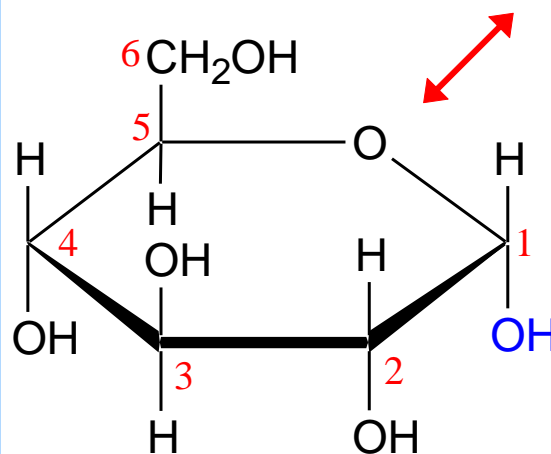
Ако кислородниот мост е напишан на горната страна од формулата, а тоа е најчест начин на прикажување на моносахаридите, **полуацеталната група што се наоѓа на првиот јаглероден атом, кој тогаш се наоѓа десно, ќе биде под рамнината кај α -шеќерите, а над рамнината кај β -шеќерите.**

Пентозите и хексозите можат да циклизираат при што кето или алдехидната група реагираат со дисталната ОН група.

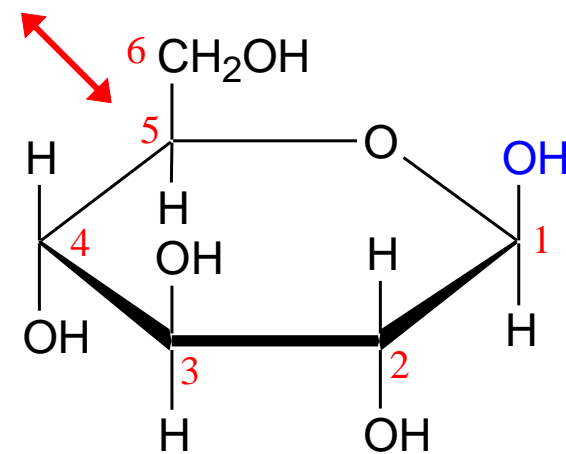
Глукозата создава интра-молекуларен полуацетал (алдехидот на С1 и ОН на С5 реагираат и создаваат шесточлен пиранозен прстен (соединение со 6 члена наименувано по пиранот).



D-glucose
(linear form)



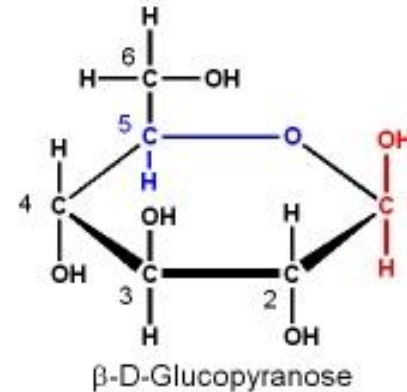
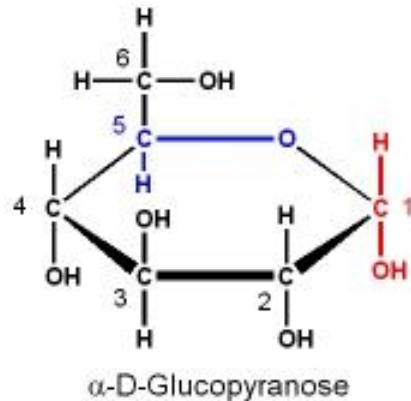
α-D-glucose



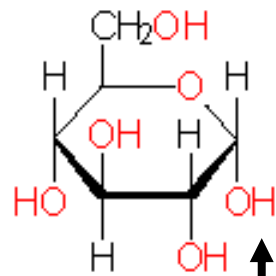
β-D-glucose

Ваквото претставување на цикличните јаглехидрати се нарекува **Haworth** проекција.

α и β изомерија



- **C-1** атомот, кој во Fisher-ова проекција не е хирален, станува хирален и се јавуваат 2 нови оптички активни стереоизомера: α и β изомери (аномери);
- **C-1** атомот се именува како аномерен C-атом;



α -изомер

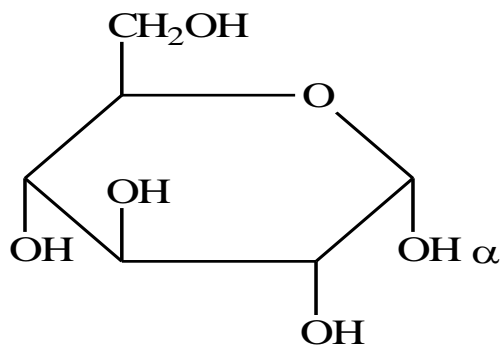
Кај α изомер аномерната **ОН** група е на **спротивна** страна на прстенот од крајната **CH₂ОН**



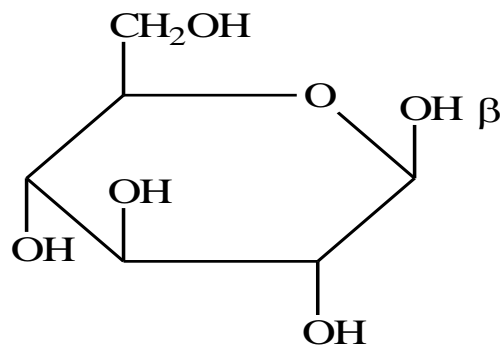
β -изомер

Кај β изомер аномерната **ОН** група е на **ИСТА** страна на прстенот од крајната **CH₂ОН**

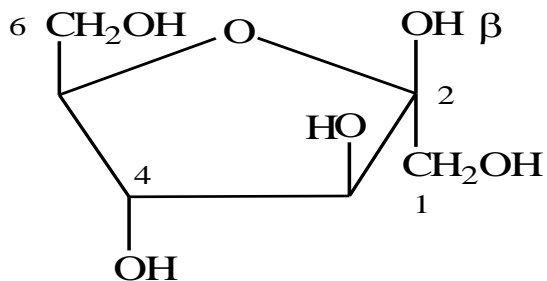
Перспективни формули



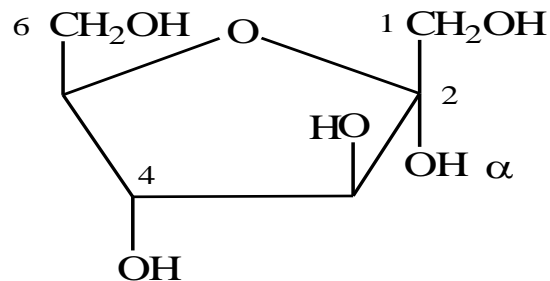
α -D-глюкопираноза



β -D-глюкопираноза

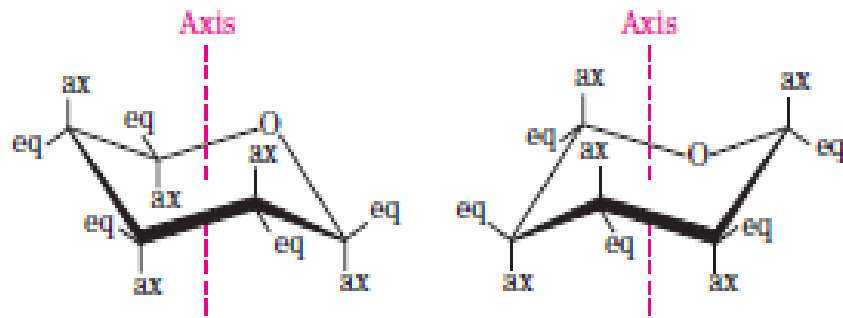


β -D-фруктофураноза



α -D-фруктофураноза

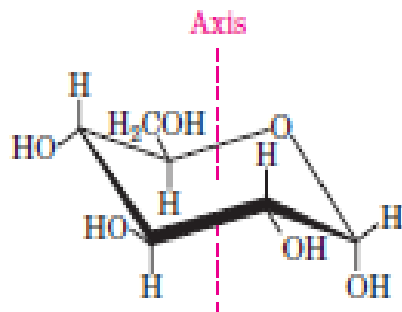
Перспективните формули се погодни за прикажување на структурата на сложените шеќери. Меѓутоа, треба да се знае дека вистинскиот изглед на моносахаридната молекула потсетува на **СТОЛ.**



Two possible chair forms

(a)

(a)
2 форми на столче
на пираннозен прстен



α -D-Glucopyranose

(b)

(b)
Конформација на столче
на глюкопираноза

Хемиски својства на јагленохидратите

Редукција, оксидација, дејство на
бази и киселини, цијанхидринска
реакција, **реакција со**
хидроксиламин, озонска реакција

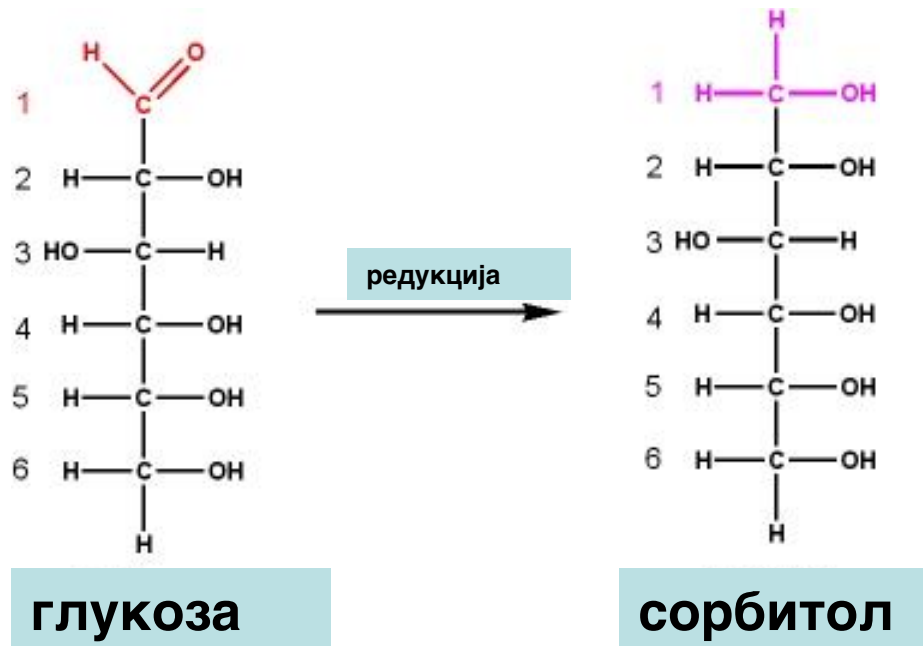
1. Редукција

1. Редукција - (од алдехидната т.е. кето групата) се добиваат **полихидроксилни алкохоли.**

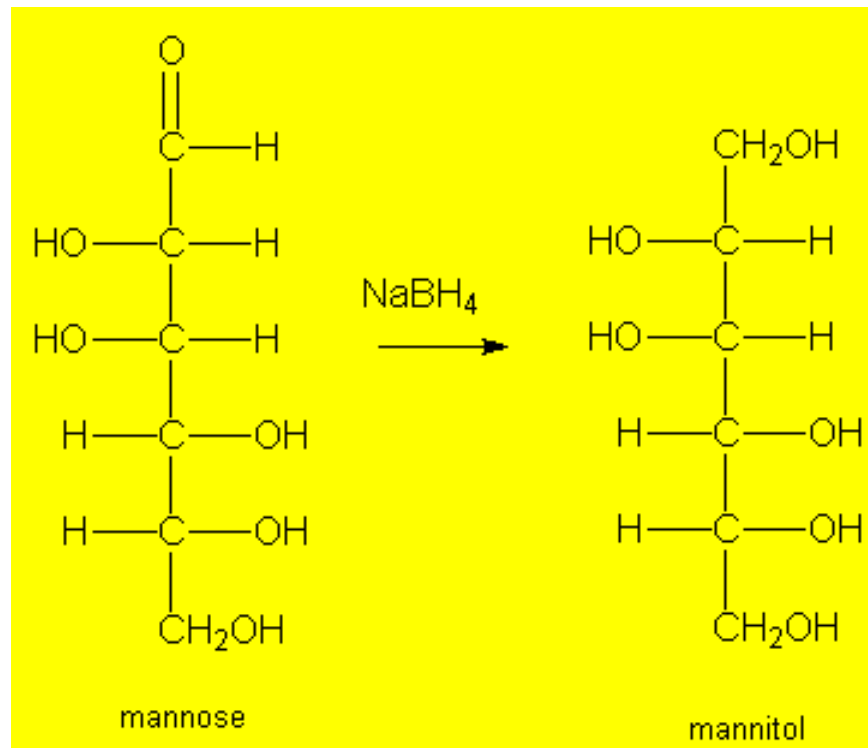
Со редукција на глюкозата се добива сорбитол, манозата се редуцира во манитол, а со редукција на галактозата се добива дулцитол.

Редукција на моносахариди

Со редукција на моносахариди се добиваат **алкохоли**:

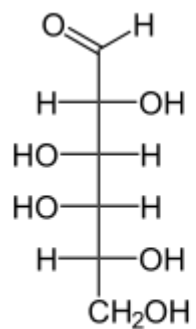


Редукција на моносахариди

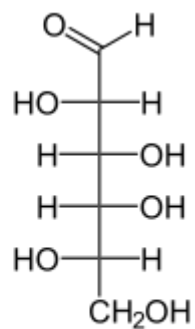


мано́за

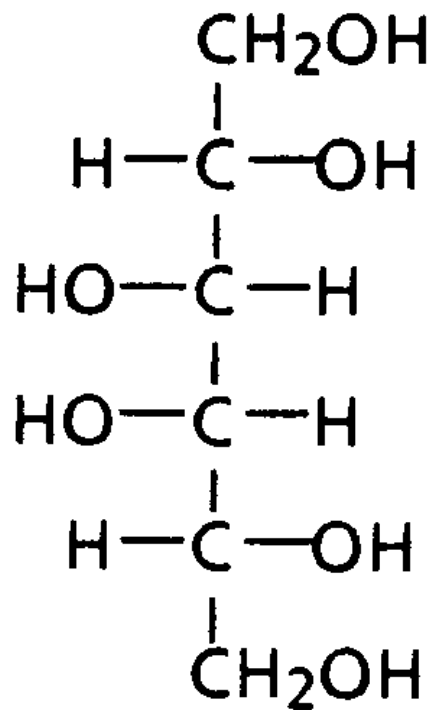
ма́нитол



D-Galactose



L-Galactose

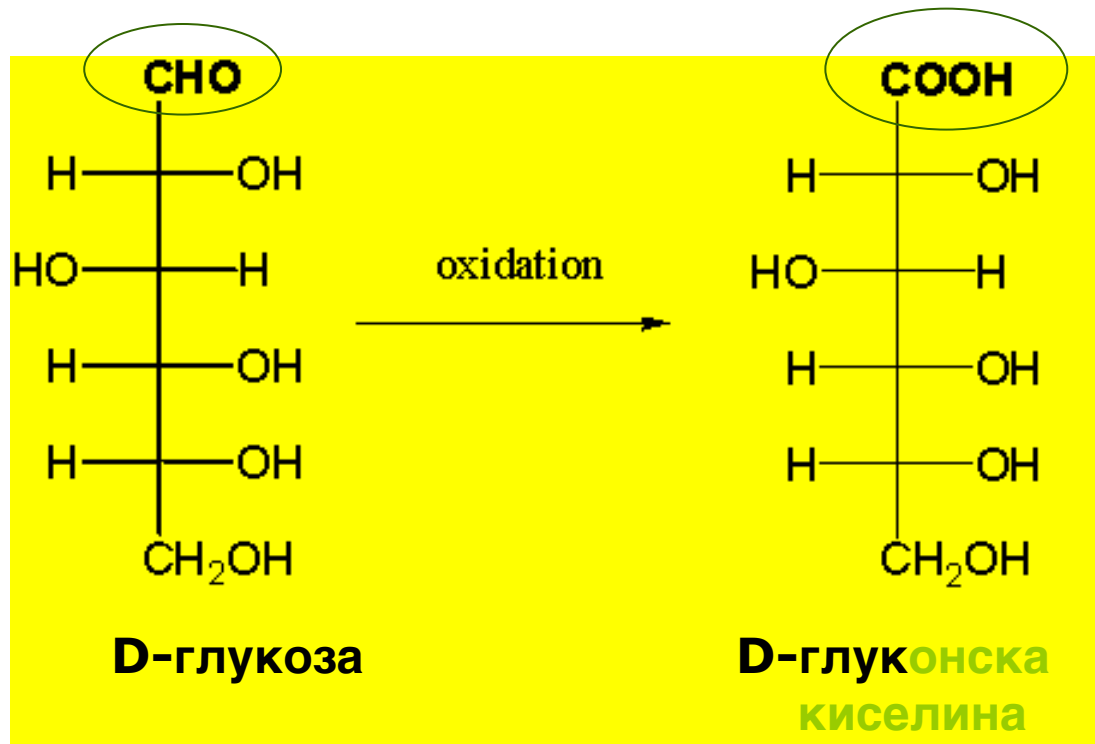


дулцитол

2. Оксидација

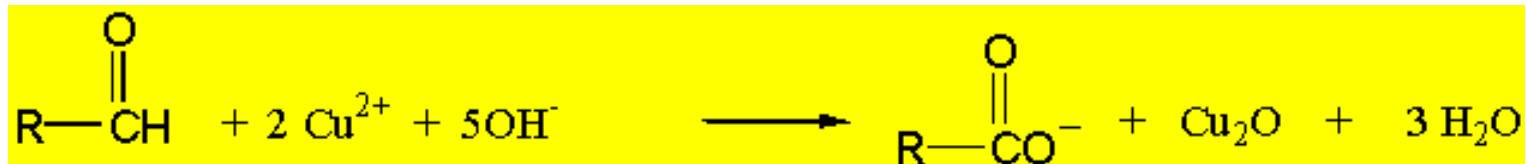
Оксидација-алдехидната група на моносахаридот преминува во **карбоксилна група**, а добиената киселина се именува како **онска** киселина. Реакцијата на оксидација на алдехидната група служи за докажување на шеќери излачени со урината.

Добивање на -онска киселина

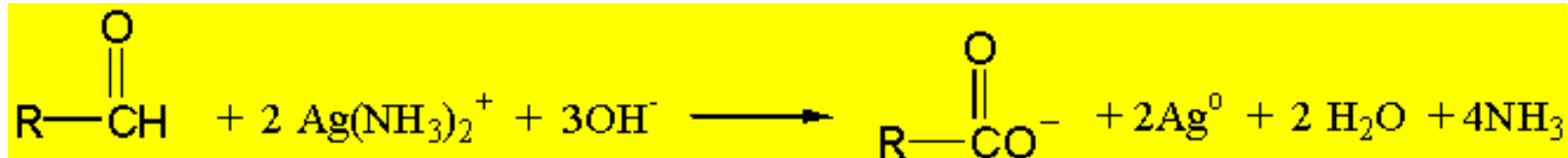


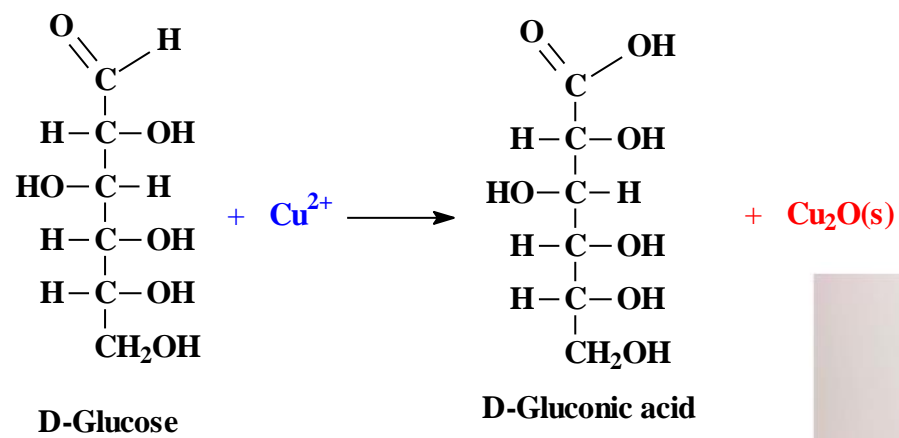
Примена на реакциите на оксидација во докажување на шеќери во урината

Feling- ова реакција:



Tolens- ова реакција:





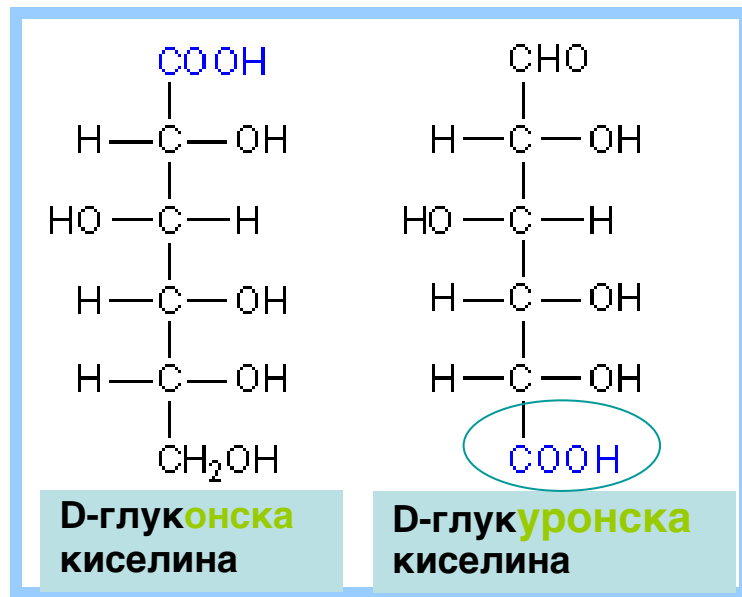
Cu^{2+} $\text{Cu}_2\text{O(s)}$

Оксидација

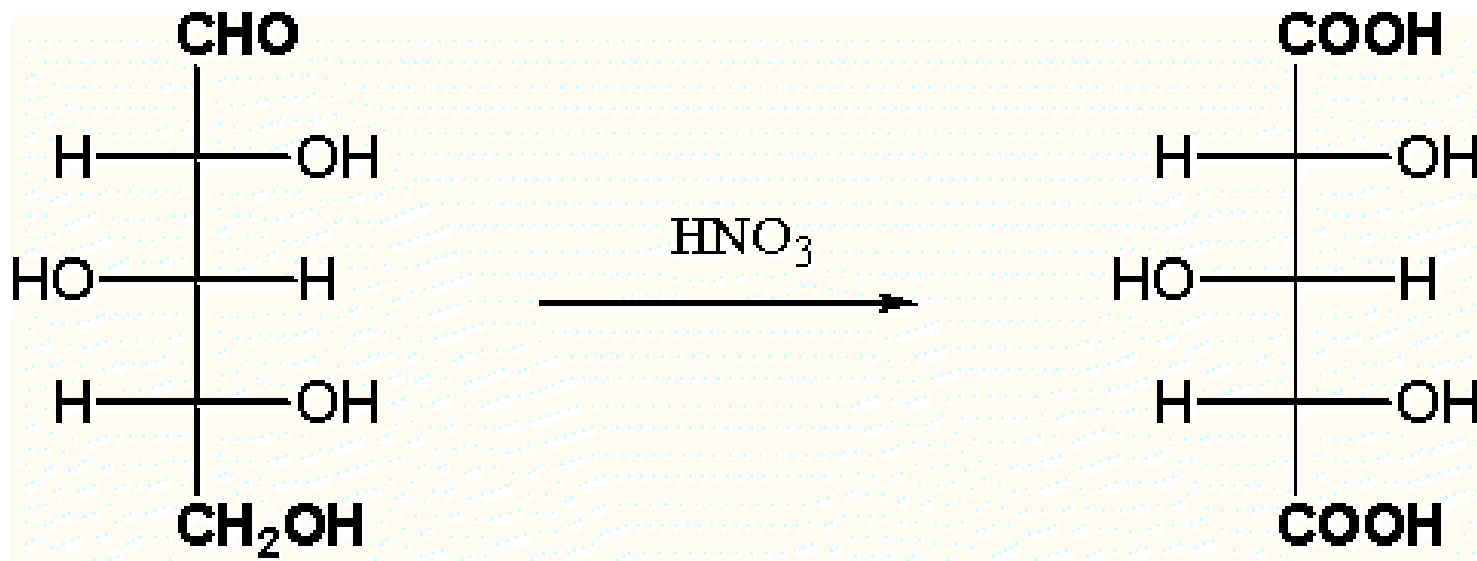
Примарната алкохолна група на последниот јаглероден атом- уронски киселини , т.е. глукуронска, галактуронска, мануронска и др.

Глукуронската киселина ги отстранува штетните супстанции од организмот. Така се создаваат глукурониди коишто се помалку штетни од појдовните супстанции и што се излучуваат со мочката.

-уронска киселина



Добивање на **дикарбоксилни** **киселини-шеќерни киселини**



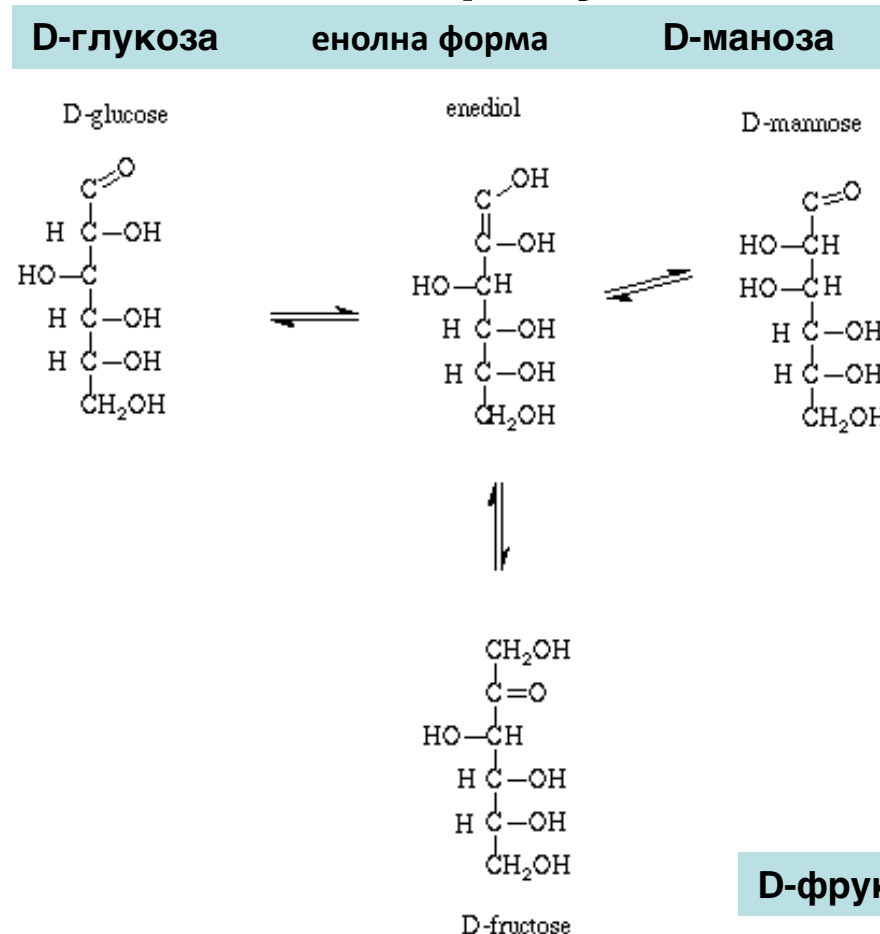
Дејство на бази

Слабите или силните бази, но во мали количества, предизвикуваат интрамолекуларни преместувања на ОН и Н атомите од првите два С-атоми преку еден меѓупроизвод во енолна форма .

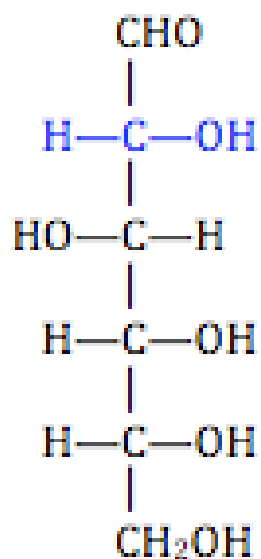
На овој начин глюкозата, манозата и фруктозата можат да преминуваат едни во други и затоа се обележуваат како епимерни шеќери на вториот јаглероден атом.

Дејство на слаби бази

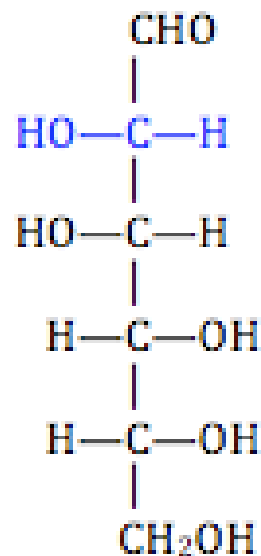
Епимерни шеќери: преминување на глюкоза во фруктоза и маноза преку **енолна форма**



Епимерија



D-Glucose



D-Mannose

Епимери се два дијајстомери кои се разликуваат единствено по еден стереоцентар.

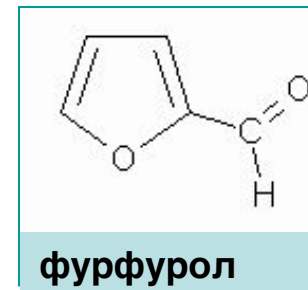
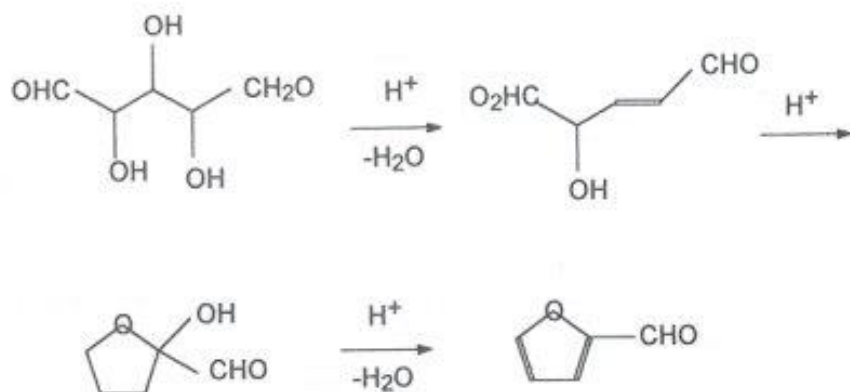
4. Дејство на силни минерални киселини

Моносахаридите во допир со минерални киселини особено со концентрирата H_2SO_4 , губат три молекули вода и се циклизираат во незаситени алдехиди. Пентозите формираат фурфурол, а хексозите оксиметил фурфурол.

Дејство на силни минерални киселини (Molish-ева реакција)

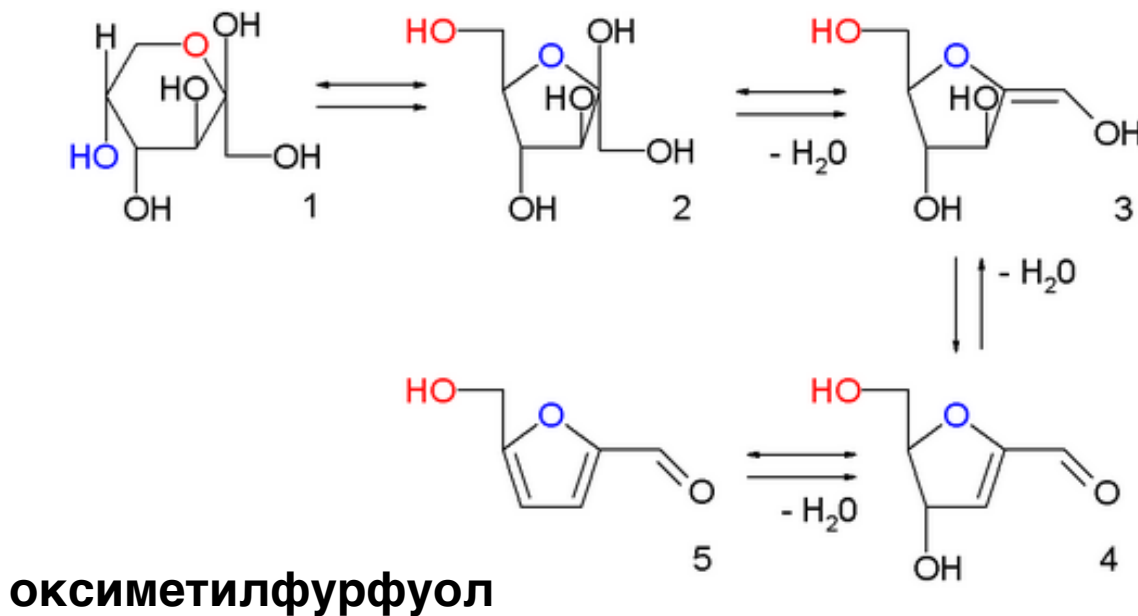
Добивање на фурфурол

Добивање на фурфурол од пентоза



Дејство на силни минерални киселини

Добивање на оксиметилфурфурол од
гликоза:



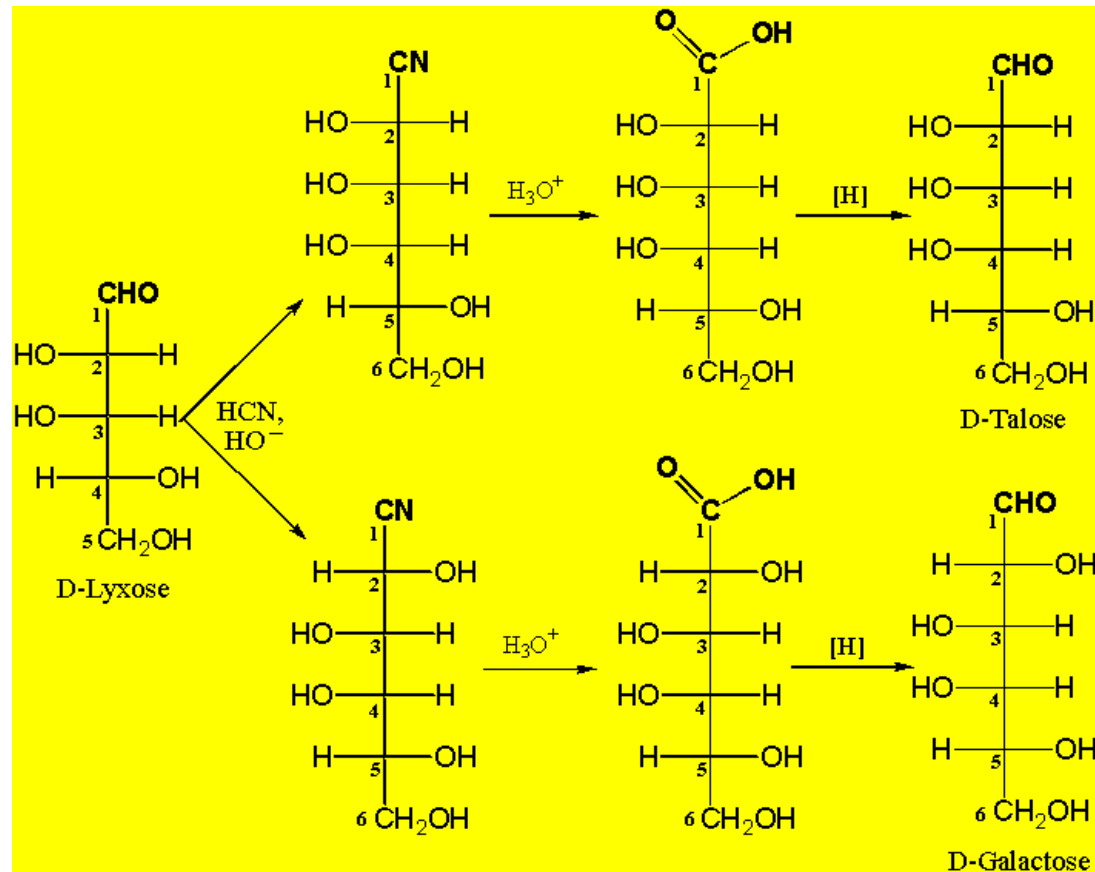
5. Цијанхидринска реакција

Со дејство на цијанводород (HCN) врз моносахаридите, **од шеќери со помал број јаглеродни атоми , може да се добијат шеќери со поголем број C-атоми.**

Може да се определи припадноста на D- или L- серијата на поодделните моносахариди, односно дали се изведуваат од D- или L- глицералдехид.

Цијанхидринска реакција

Добивање на шеќери со поголем број C-атоми:

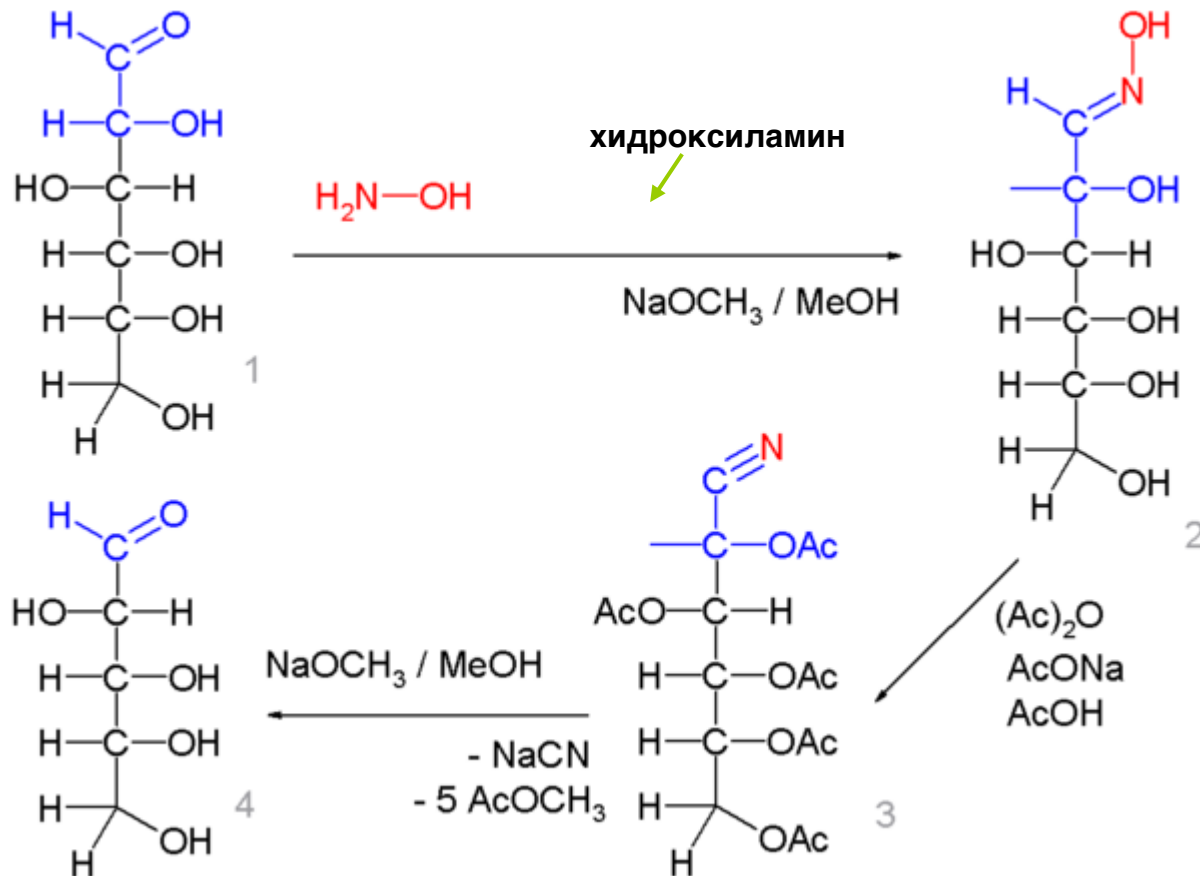


6. Реакција со хидроксиламин

Спротивна на цијанхидринската синтеза, бидејќи со неа од алдохексози може да се добијат алдопентози, понатаму алдотетрози и на крај алдотриози. Реакцијата **служи за утврдување на врската на поодделни моносахариди со D- или L- глицералдехидот, односно да се види кон која серија припаѓа тој шеќер.**

Реакција со хидроксиламин

Намалување на бројот на C-атоми

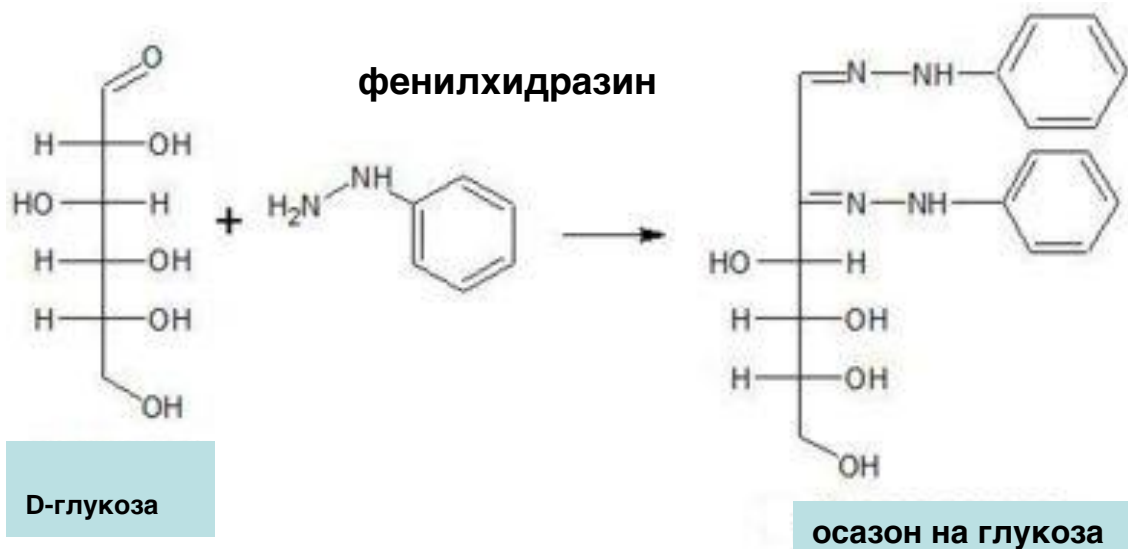


7. Осазонска реакција

Својство на моносахаридите со **фенилхидразин** да создаваат **кристали од хидразони или осазони** со карактеристична кристална форма се користи за нивно изолирање и идентификација. Оваа реакција ја вовел уште Emil Fischer во 1884 година.

Осазонска реакција

Emil Fisher ја користел реакцијата за идентификација на шеќерите, кои се разликуваат само по еден хирален C-атом.

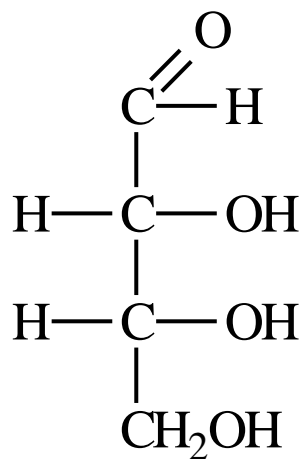


Поделба на моносахаридите

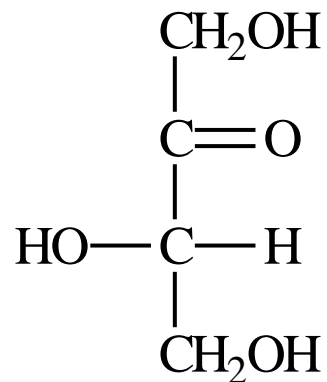
Поделба на моносахаридите

- 1. Биози** - се сретнуваат само како метаболитички меѓупроизвод
- 2. Триози** - Во организмот се јавува **само десен изомер**, во форма на фосфорни естри и се создаваат во тек на разложувањето на глюкозата.
- 3. Тетрози** - во природата не се најдени слободни тетрози.

Тетрози



D-еритроза



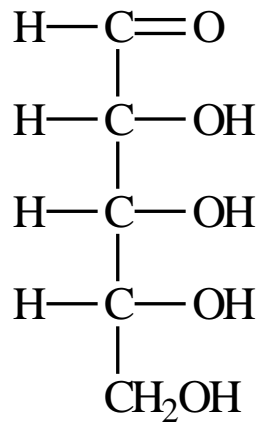
L-еритрулоза

4. Пентози - во организмот се сретнуваат повеќе пентози:

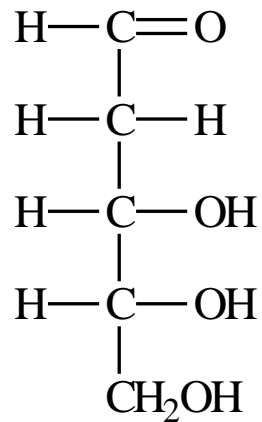
- ✓ **алдо** (рибозата, дезоксирибозата, арабинозата и ксилозата и
- ✓ **кето пентози** (ксилулоза и рибулозата).

Алдо пентози

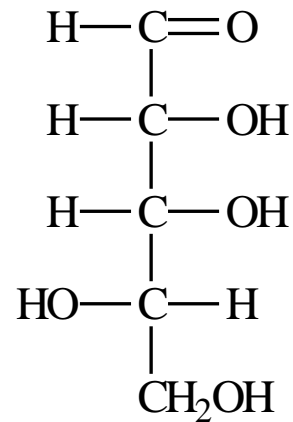
Алдо пентози



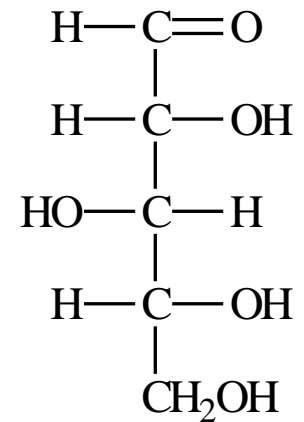
D-рибоза



D-дезоксирибоза

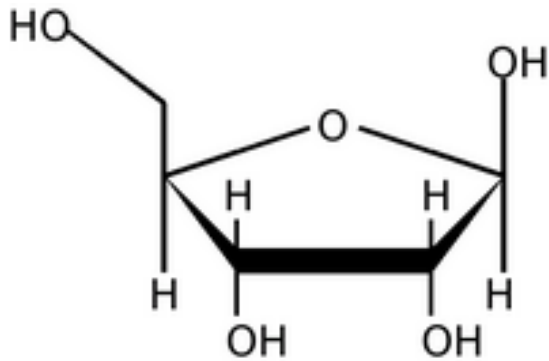


L-арабиноза

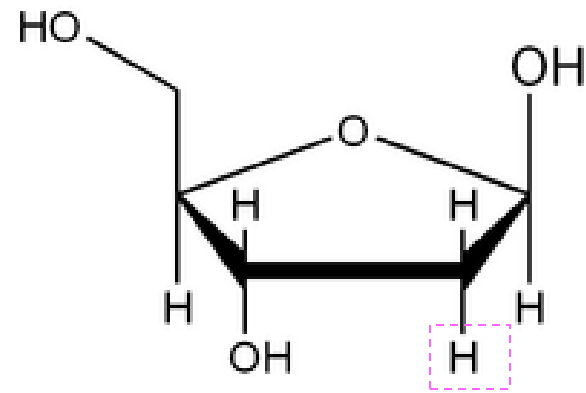


D-ксилоза

D-рибоза и D-дезоксирибоза



D-ribose



deoxyribose

Пентози-D-riboza

Поврзана за пиримидинските и пуринските бази учествува во изградба на рибонуклеинските киселини, слободните нуклеозиди и нуклеотиди, NAD и NADP, кофакторите FMN и FAD.

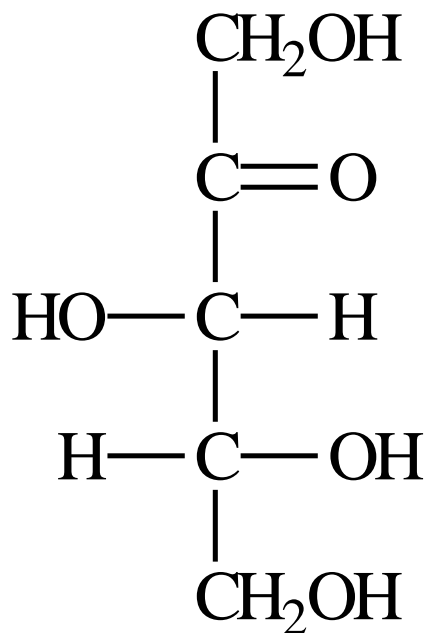
Се сретнува во метаболитичките процеси од пентозо-фосфатниот пат на глюкозата (како рибозо-5-фосфат).

Дезоксирибоза

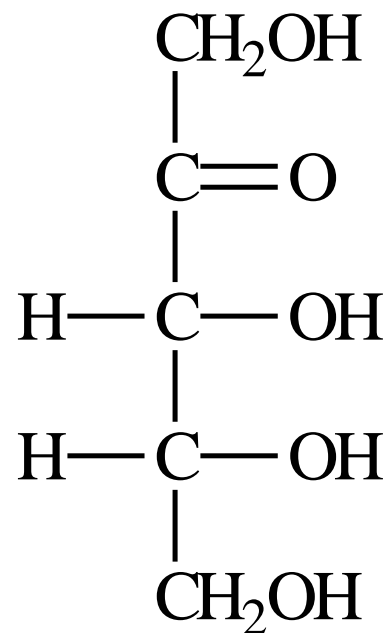
Влегува во составот на дезоксирибонуклеинските киселини (ДНК), како и во слободните дезокси-нуклеозиди и нуклеотиди.

Кето пентози

Кето пентози



D-ксилулоза



D-рибулоза

D-рибулоза и *D*-ксилулоза

D-рибулоза и *D*-ксилулоза се сретнуваат како меѓупроизводи при пентозофосфатниот пат на разложување на глюкоза.

5. Хексози

Најзастапени се во природата:

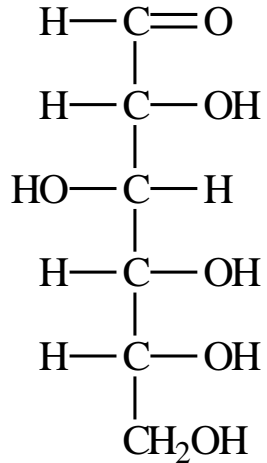
- слободни,

- учествуваат во изградба на олиго, полисахариди и други гликозиди.

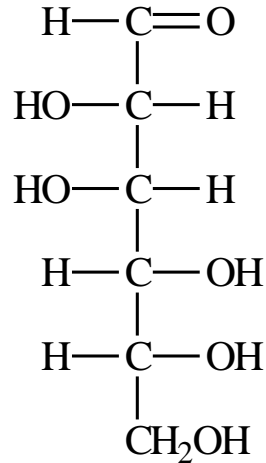
За човековиот организам најважни се:

- ✓ алдозите (глукоза, маноза, галактоза) и
- ✓ кетозата (фруктоза).

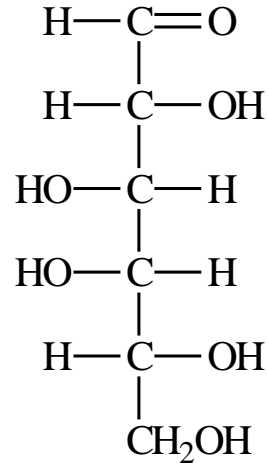
Најважни хексози



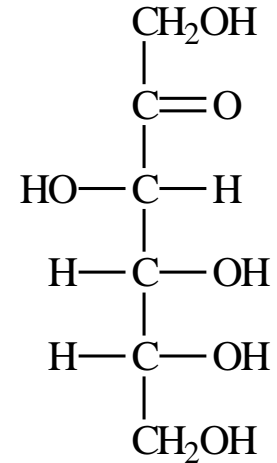
D (+) глюкоза



D (+) маноза



D (+) галактоза



D (-) фруктоза

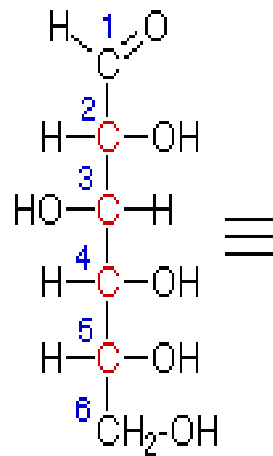
D-глюкоза

Во крвта на човекот ја има во слободна состојба во концентрација од 3,4-5,7 mmol/L, што претставува нормогликемија.

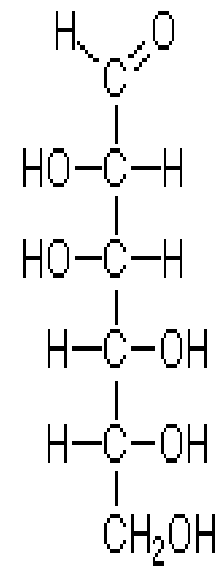
Како глюкозамин влегува во составот на некои гликопротеини и гликолипиди.

Учествува како основна единица во изградба на дисахаридите: малтоза, сахароза, лактоза, потоа во полисахаридите: скроб, гликоген, целулоза и т.н.

D-маноза-эпимерен шеќер со глюкозата



D-(+)-глюкоза

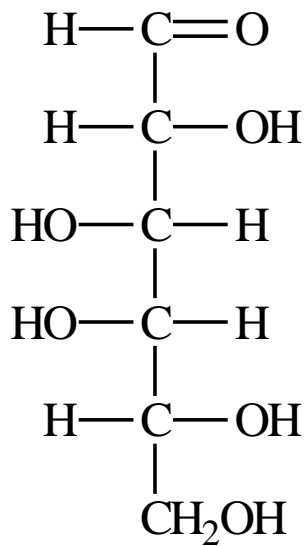


***D(+)* маноза**

Е епимерен шеќер со глюкозата; се разликува само по положбата на хидроксилната група на вториот C-атом.

Манозата, преминувајќи во манозамин, реагира со пирогроздовата киселина и создава неураминска киселина.

D(+) галактоза



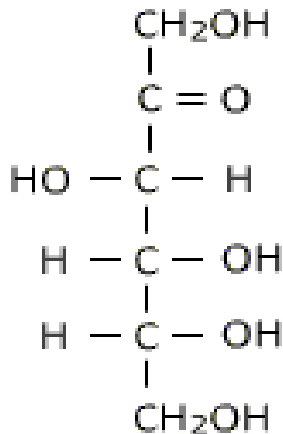
D (+) галактоза

D(+)-галактоза-се наоѓа само во врзана состојба

Во составот на:

- ✓ **специфичните супстанции на крвните групи, како и во ганглиозидите, мукополисахаридите;**
- ✓ **млечниот шеќер, односно лактозата (заедно со глюкозата);**
- ✓ **различни растителни полисахариди: агар-агар, галактани, пектини, сапонини, хемицелулоза и друго.**

D(-)-фруктоза



D - Fructose

Во човековиот организам се наоѓа во форма на своите фосфатни естери:

- ✓ фруктозо-6-фосфат (Embden-Neuberg-ов естер) и
- ✓ фруктозо-1,6-бисфосфат (Harden-Young-ов естер),

како меѓупродукти во процесот на гликолиза.

Слободната растворена фруктоза се
наоѓа во пиранозна форма, додека
при градење на соединенија
преминува во фуранозен прстен.
Заедно со глюкозата го гради
најпознатиот дисахарид - **сахароза.**

Хептози

Не се сретнуваат слободни (освен D-манохептулоза).

При пентозо-фосфатниот процес се јавува како меѓупроизвод кетозата со 7 јаглеродни атоми - **седохептулозо-7-фосфат**, која се добива од рибозо-5-фосфат и активен гликолалдехид.