

# ВЪГЛЕХИДРАТИ

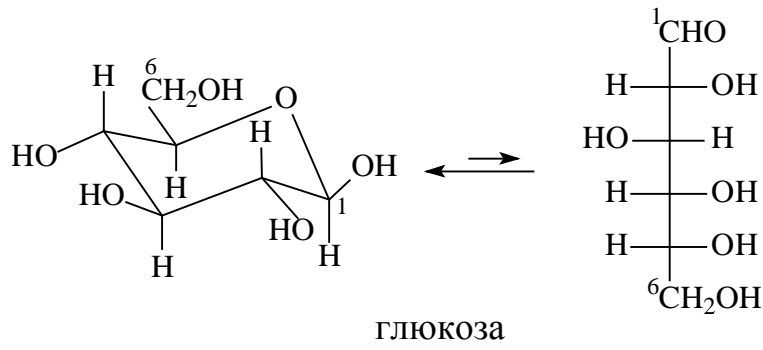
## МОНОЗАХАРИДИ

Въглехидратите изграждат до 80% от сухото вещество на растенията: целулоза, нишесте, глюкоза, захароза, пектин и др.

Висшите животни използват глюкоза, гликоген (резервна храна); рибозата и 2-дезоксирибозата се съдържат в нуклеиновите киселини.

Наричат се още **захари** или **захариди**. Въглехидрати (англ. *carbohydrates*) буквално означава “хидрати на въглерода”, например глюкозата има молекулна формула  $(C \cdot H_2O)_6 \equiv C_6H_{12}O_6$

Глюкозата е един от диастереоизомерите на 2,3,4,5,6-пентахидроксихексанал в полуацетална циклична форма. Във воден разтвор има равновесие между двете форми – циклична и отвореноверижна:



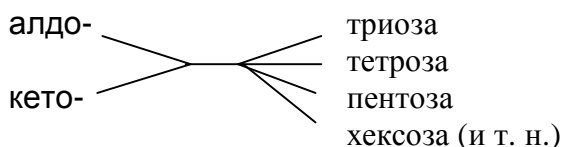
Ако обикновената захар има сладост **1**, то глюкозата има сладост **0.7**, а фруктозата – **1.2**; фруктозата се съдържа в много плодове и в пчелния мед. Тя е кетохексоза.

Природните монозахариди са разпространени само в оптичноактивна форма и предимно един от възможните енантиомери се среща в природата.

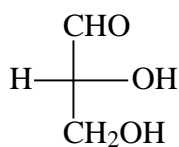
### Класификация

- Монозахариди
  - Дизахариди
- } (сладък вкус, разтворими във вода)
- Олигозахариди – до 8 монозахаридни остатъка
  - Полизахариди – 100 до 3000 монозах. ост.

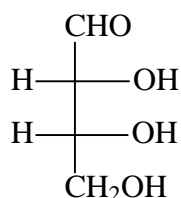
### МОНОЗАХАРИДИ:



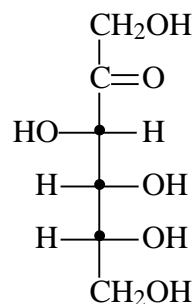
Примери:



D-алдотриоза  
D-глицералдеhid



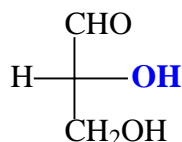
D-еритроза  
(алдо-тетроза)



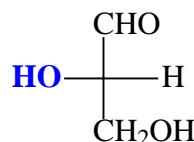
D-фруктоза  
(кето-хексоза)

## Стереохимия и конфигурация

Най-простият монозахарид е 2,3-дихидроксипропаналът (*глицералдеhid*) – чиято абсолютна конфигурация е известна:



D-(+)-глицералдеhid  
[ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +8,7°



L-(-)-глицералдеhid  
[ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = -8,7°

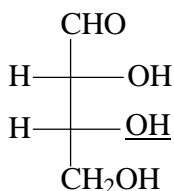
**Определение за D-монозахариди: Всички монозахариди с D-конфигурация имат същия пространствен строеж при най-отдалечения от карбонилната група хирален въглероден атом, както хиралния център на D(+)-глицералдеhид.**

Броят на възможните оптични изомери е  $2^n$ , при n на брой хирални (асиметрични) въглеродни атоми; половината от тях са с D- и половината – с L-конфигурация:

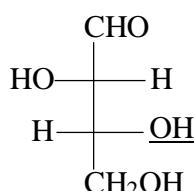
- 2 бр. алдотриози
- 4 бр. алдотетрози
- 8 бр. алдопентози
- 16 бр. алдохексози и т.н.

За избягване на дълги и сложни наименования всеки от пространствените изомери има свое **тривиално** наименование. **Почти всички природни изомери са от D-реда.**

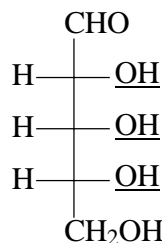
Ето някои представители:



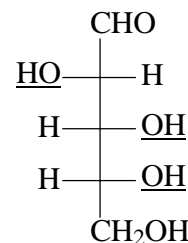
D-(-) - еритроза



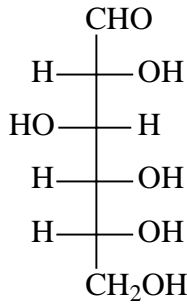
D-(-) - треоза



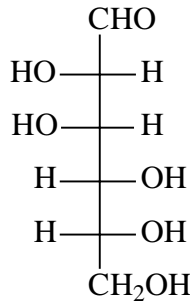
D-(-) - рибоза



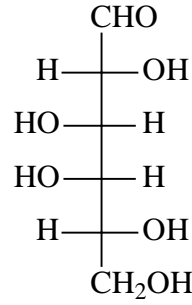
D-(-) - арабиноза



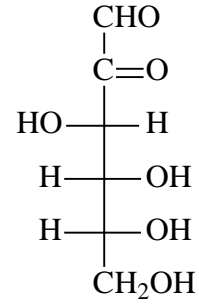
D-(+) - глюкоза



D-(+) - маноза

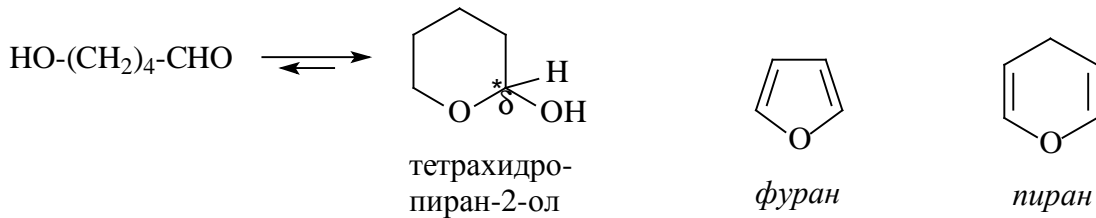
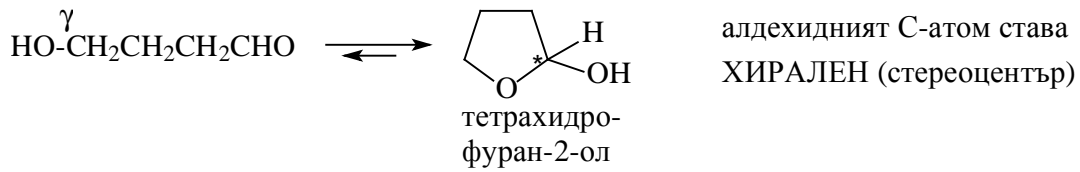
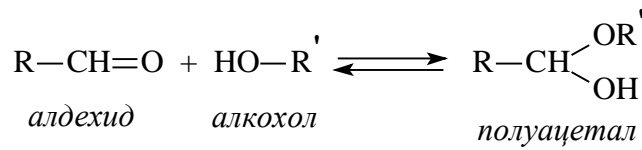


D-(+) - галактоза

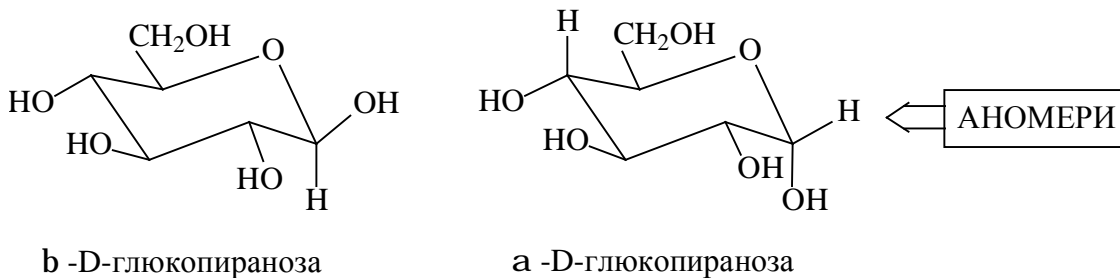


D-(-) - фруктоза

Циклични полуацетали:

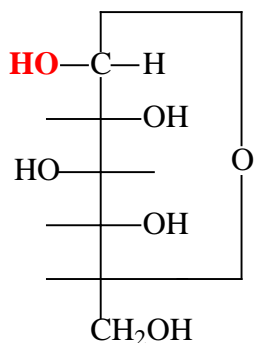


Съществуват две **циклични** форми на глюкозата:

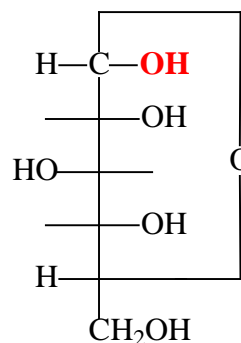


**Аномери** са двойка диастереоизомери, които имат противоположна конфигурация при хиралния въглероден атом, произлизащ от карбонилната група.

Фишерови проекционни формули:

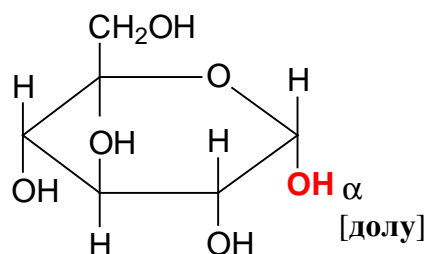
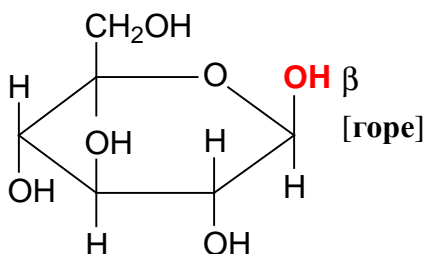


$\beta$ -D-глюкоза  
(лява OH)



$\alpha$ -D-глюкоза  
(дясна OH)

Перспективни формули по Haworth:



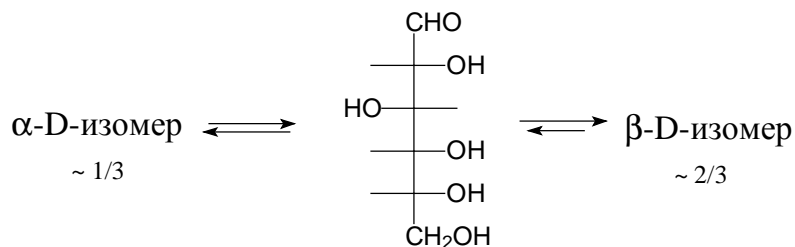
Хидроксилните групи, които са *отдясно* във формулите на Фишер са *отдолу* при формулите на Хауърт (мнемонично правило: **д**ясно – **д**олу).

Шестатомните пръстени  $\Rightarrow$  пиранози

Петатомните пръстени  $\Rightarrow$  фуранози

Чистата  $\alpha$ -D-глюкоза има  $[\alpha]_D = +112.2^\circ$ , а чистата  $\beta$ -D-глюкоза  $[\alpha]_D = +18.7^\circ$ . Ако се разтвори коя да е от тях във вода, ъгълът на въртене достига стойността  $+52.5^\circ$ . Това явление се нарича МУТАРОТАЦИЯ.

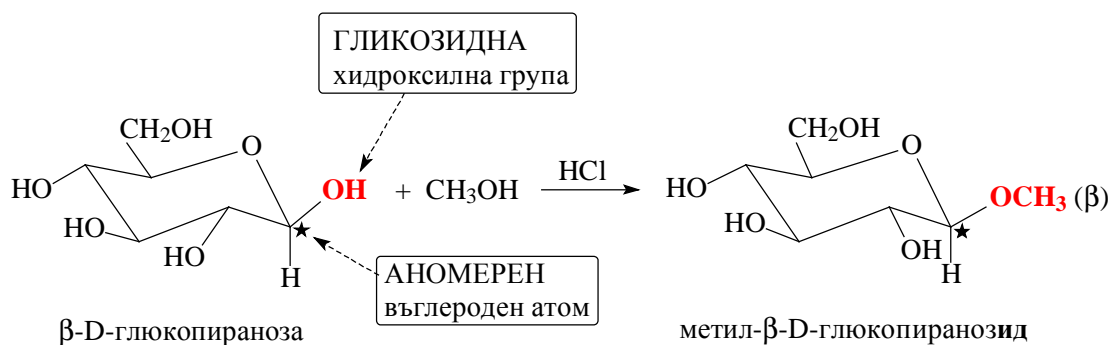
Обяснява се със следното РАВНОВЕСИЕ:



Ъгълът  $+52.7^\circ$  съответства на съдържание 64%  $\beta$ -D-аномер и 36%  $\alpha$ -D-аномер в равновесната смес.  $\beta$ -D-Глюкопиранозата е по-стабилната от двете форми, тъй като всички заместители към тетрахидропирановия пръстен могат да заемат екваториално положение. Отвореноверижната алдехидна форма е в количество само 0.002 %.

## Реакции на монозахариди

**1. Получаване на гликозиди** – с алкохоли или феноли се получават ацетали, означени с общото понятие **гликозиди** (наставка “-озид”; например от глюкоза – *глюкозид*, от маноза – *манозид* и т. н.). Те са стабилни в неутрална и базична среда, но лесно се хидролизират от разредени киселини. Гликозидите са много широко разпространени в растенията – при флавоноиди, кумарини, бензофенони и др.



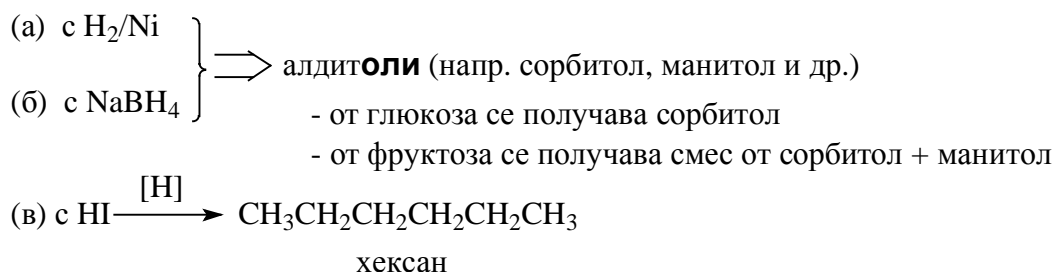
**Ацетал** - няма равновесие между  $\alpha$  и  $\beta$ -формите!  
(няма и мутаротация)

**2. Естерификация** – с оцетен анхидрид се ацетилират всички хидроксилни групи:



(Напишете структурната формула на пентаацетил- $\alpha$ -D-глюкопираноза в най-стабилната ѝ конформация “стол”!)

**3. Редуция.** Алдехидната или кетонната група се редуцира лесно до хидроксилна и се образуват поливалентни алкохоли, наречени алдитоли, напр. сорбит(ол), манит(ол) и др. С йодоводород се постига премахване на всички хидроксилни групи и се получава *n*-хексан. По този начин се доказва, че глюкозата има неразклонена 6-атомна въглеродна верига.



**4. Окисление:** (вж. Схема 1 по-долу)

(а) меко: с **бромна вода** ( $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ )  $\longrightarrow$  до *алдонови* киселини

Например D-глюкозата дава D-глюконова киселина, която спонтанно се циклизира до  $\gamma$ -лактон. Фелинговия разтвор и реактивът на Толенс също окисляват до алдонови киелини.



редуциращи захари – **полуацетали** на алдехиди

нередуциращи захари –  $\left\{ \begin{array}{l} \text{гликозиди} \\ \text{полуацетали на кетони} \end{array} \right.$

(б) **окисление с  $\text{HNO}_3$**   $\longrightarrow$  ЗАХАРНИ киселини (някои от тях се наричат *лигави киселини*):

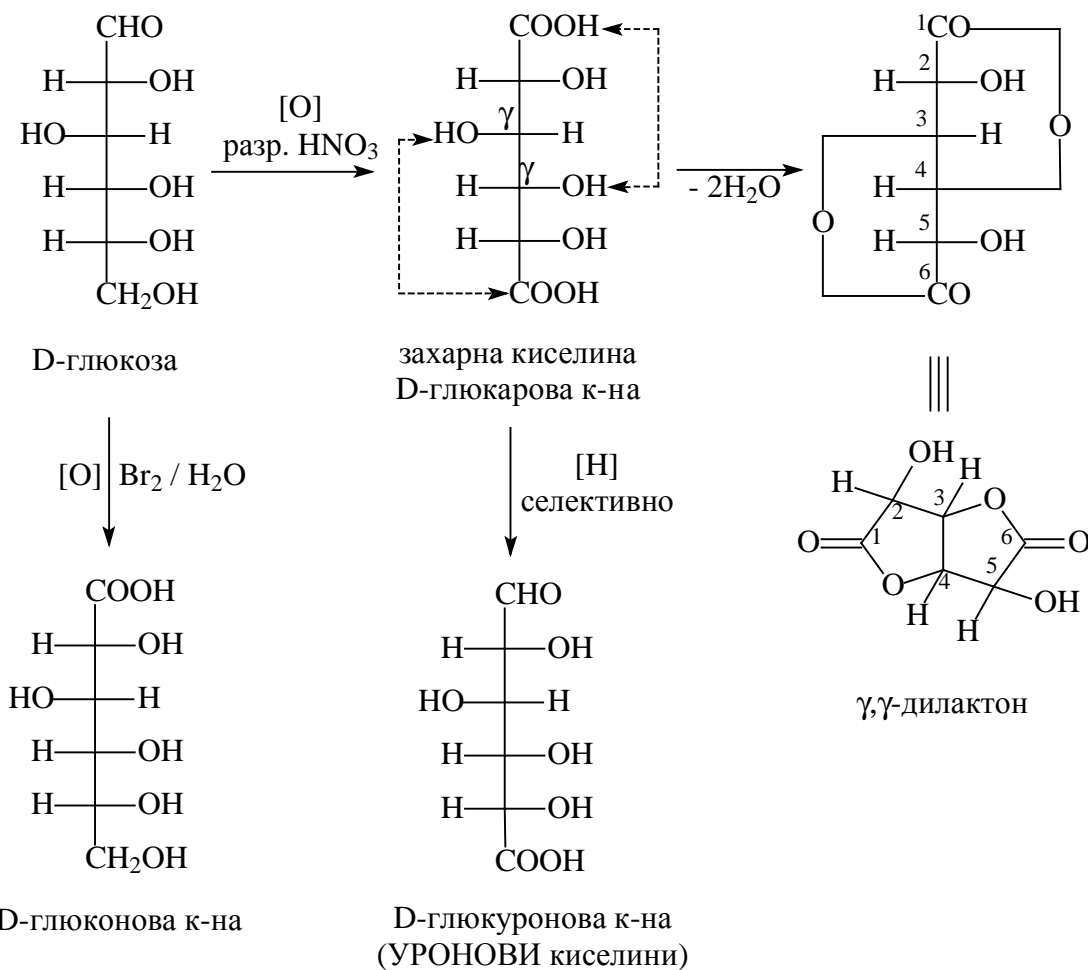
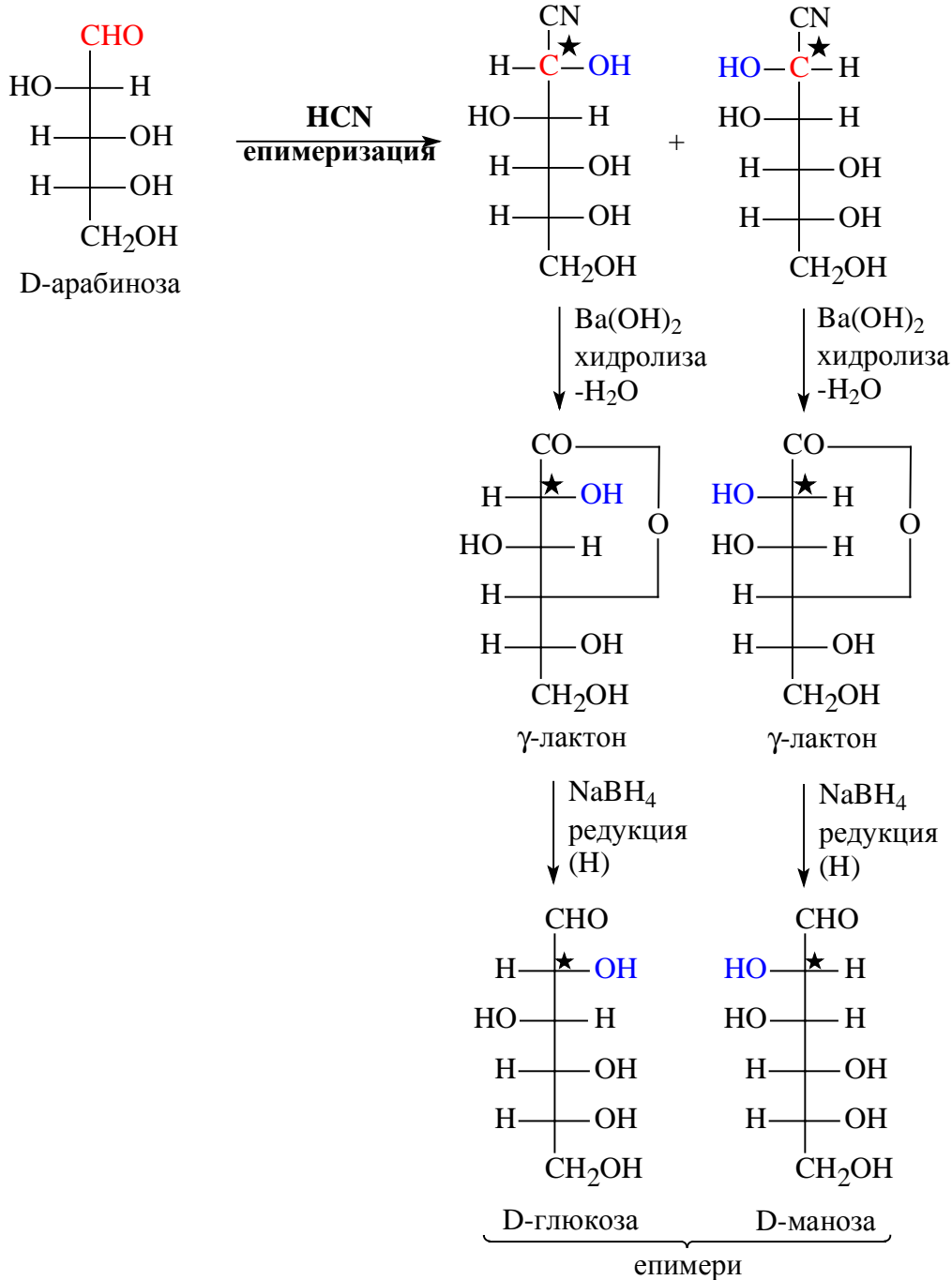


Схема 1

### 5. Метод за удължаване на веригата (синтез на Килиани-Фишер):

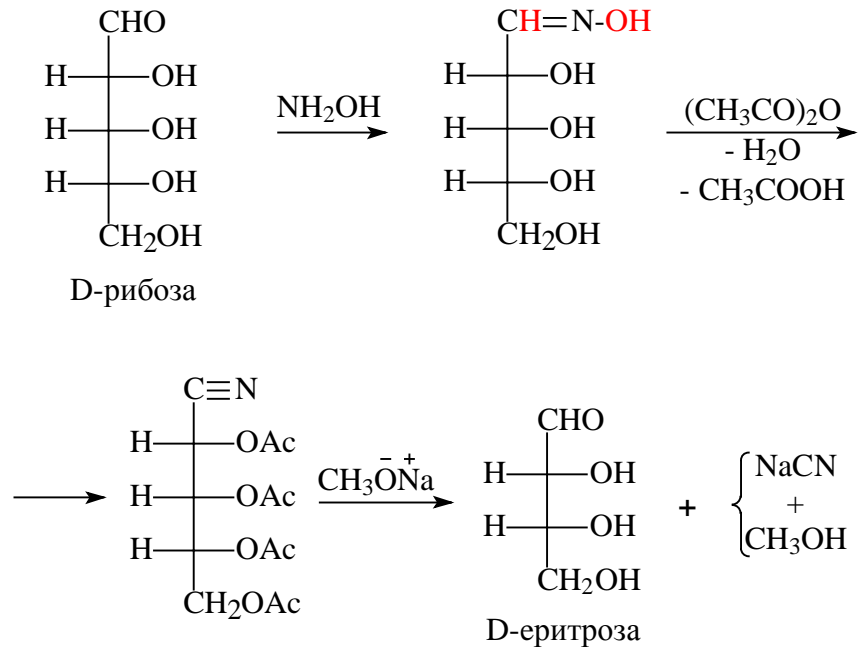
Известен е още като *цианхидринов метод* (цианхидринов синтез). Получените първоначално цианхидрини се хидролизират до хидроксикиселини, които спонтанно отделят вода и дават  $\gamma$ -лактони. От тях чрез редукция с натриев борохидрид се по-

лучават направо алдехидите – епимерни монозахариди с един въглероден атом повече спрямо изходната алдоза. На примера, представен по-долу, е показано как от D-арабиноза (една алдопентоза) се получава епимерна смес от D-глюкоза и D-маноза.



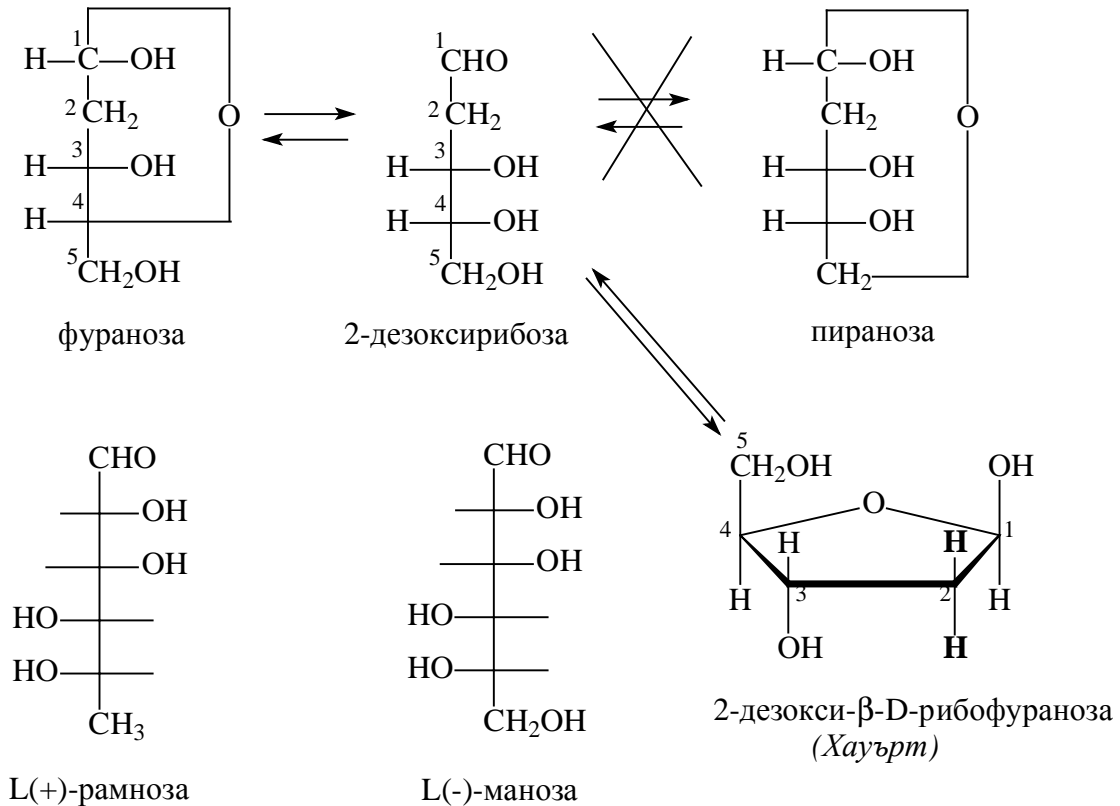
**Епимери** се наричат двойка диастереоизомери, които се отличават помежду си по конфигурацията на само един от хиралните центрове (наричани понякога още “стереогенни центрове”). В горната схема тези стереоцентрове са означени със звездичка.

**6. Метод за скъсяване на веригата** (през оксим → нитрил). Например от D-рибоза може да се получи D-еритроза:



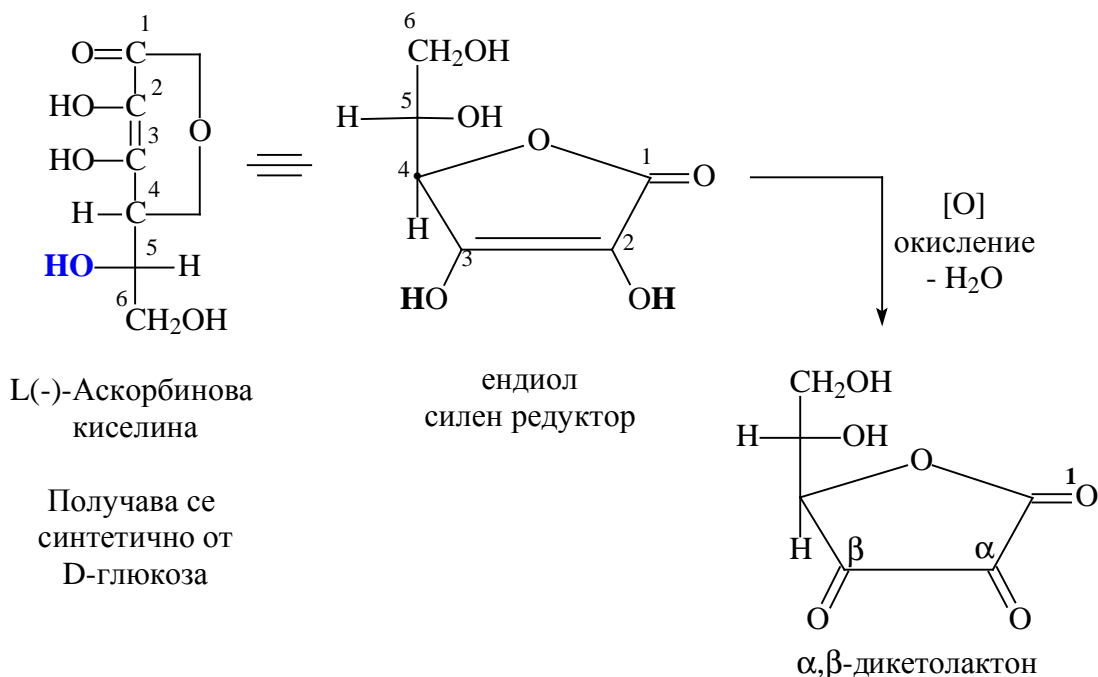
## Производни на монозахариди

**Дезоксизахари:**

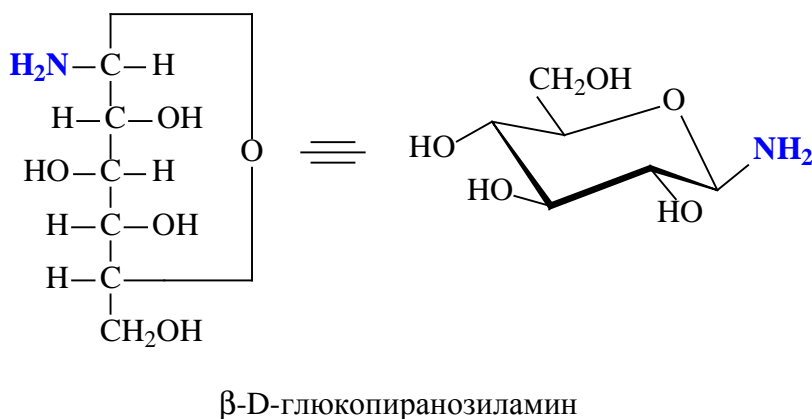




**L(-)-Аскорбинова киселина (витамин С)** – съдържа се в лимоните, боровинките, касиса и в много други плодове и зеленчуци. Като антиоксидант (силен редуктор!) играе важна роля, заедно с витамин Е, за “обезвреждането” на свободните радикали, които се образуват в клетките на животните и човека.

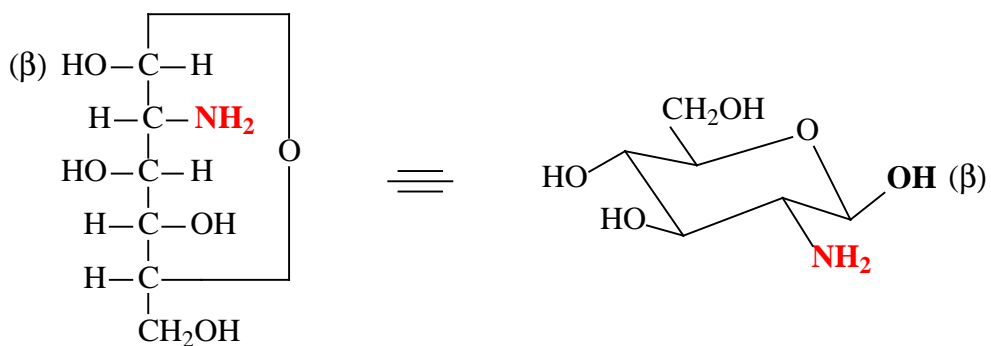


**Аминозахари** – когато хидроксилна група е заменена с аминогрупа. Това е голям клас органични съединения, много от които се срещат в природата в свободно или свързано състояние.



В горния случай аминогрупата е на мястото на гликозидна хидроксилна група, затова монозахаридният остатък се означава с наставката *-ил* (глюкопиранозил). Общото им наименование е *гликозиламини*. Такива производни са нуклеозидите, където азотният атом е включен в пиримидинова или пуринова база и е свързан с  $\beta$ -D-рибофуранозилов или 2-дезоксиг-рибофуранозилов захарен остатък.

Ако аминогрупата замества хидроксилна група при друг въглероден атом, захаридът се означава с представката “*дезоксиг-*” в наименованието, например:



2-амино-2-дезоксi- $\beta$ -D-глюкопираноза  
(амино-дезоксизахар)

*N*-Метилното производно на L-енантиомера на тази аминоксахар, **2-дезоксi-2-метиламино-L-глюкопиранозата**, се съдържа като фрагмент в молекулата на антибиотика **стрептомицин**.