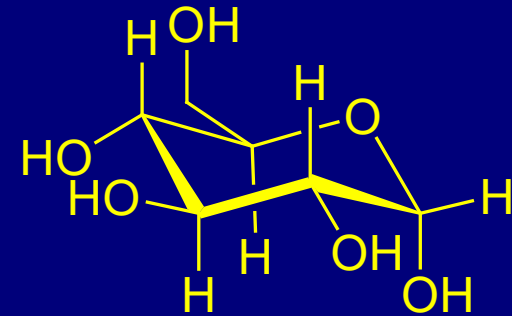
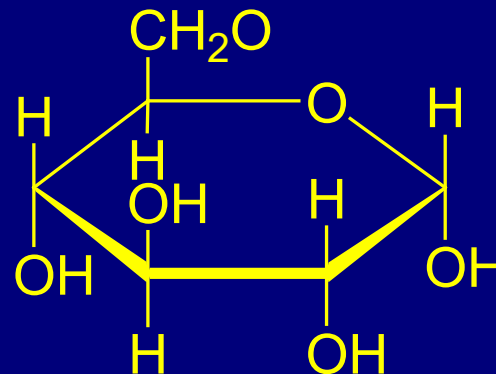
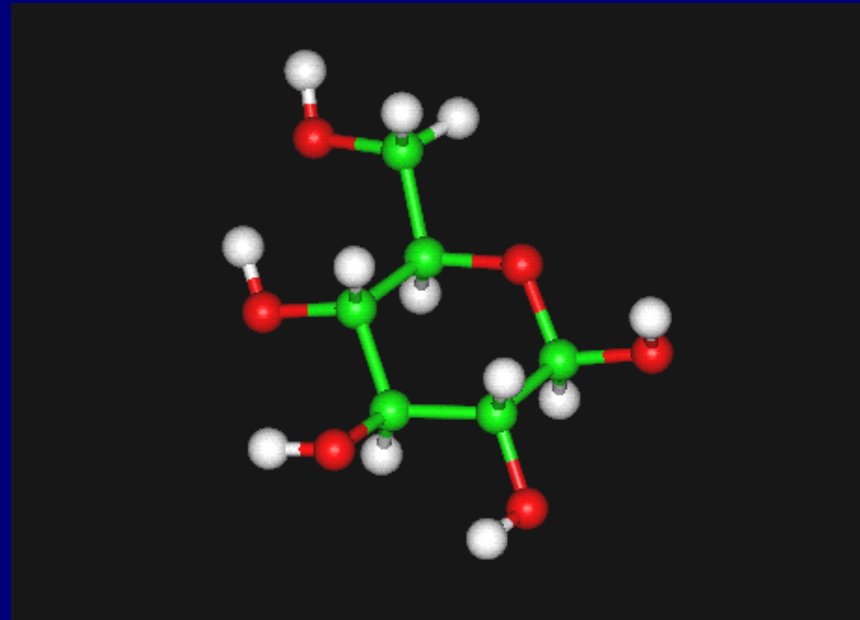
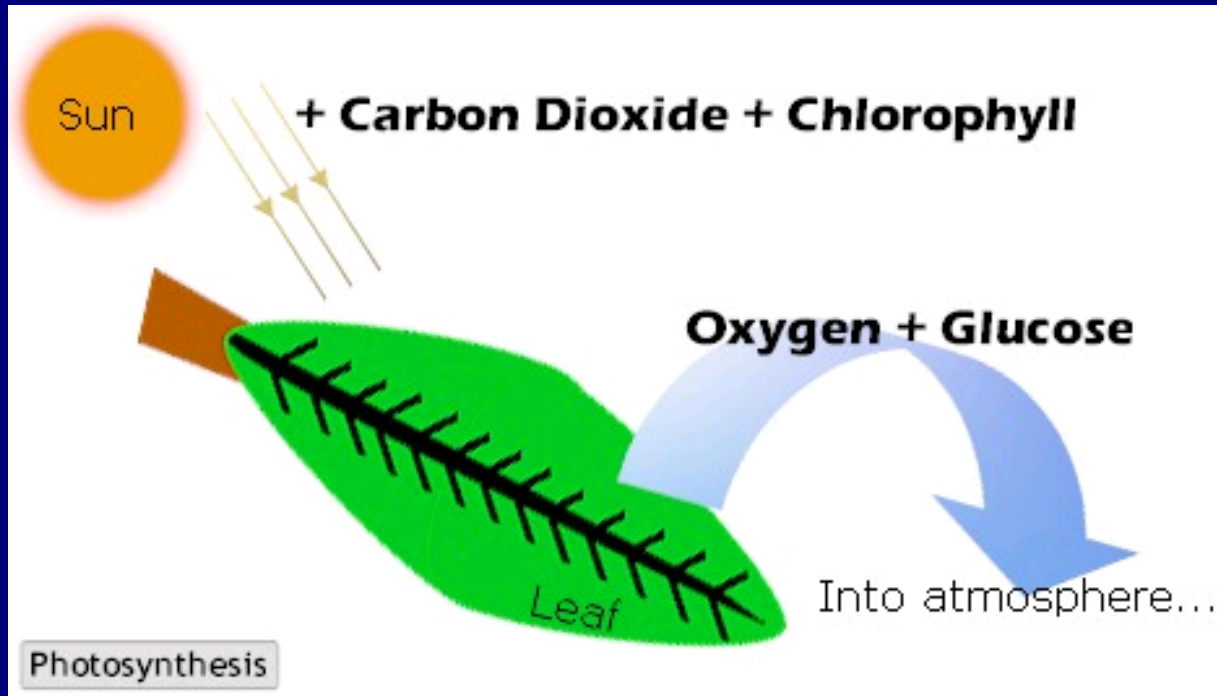


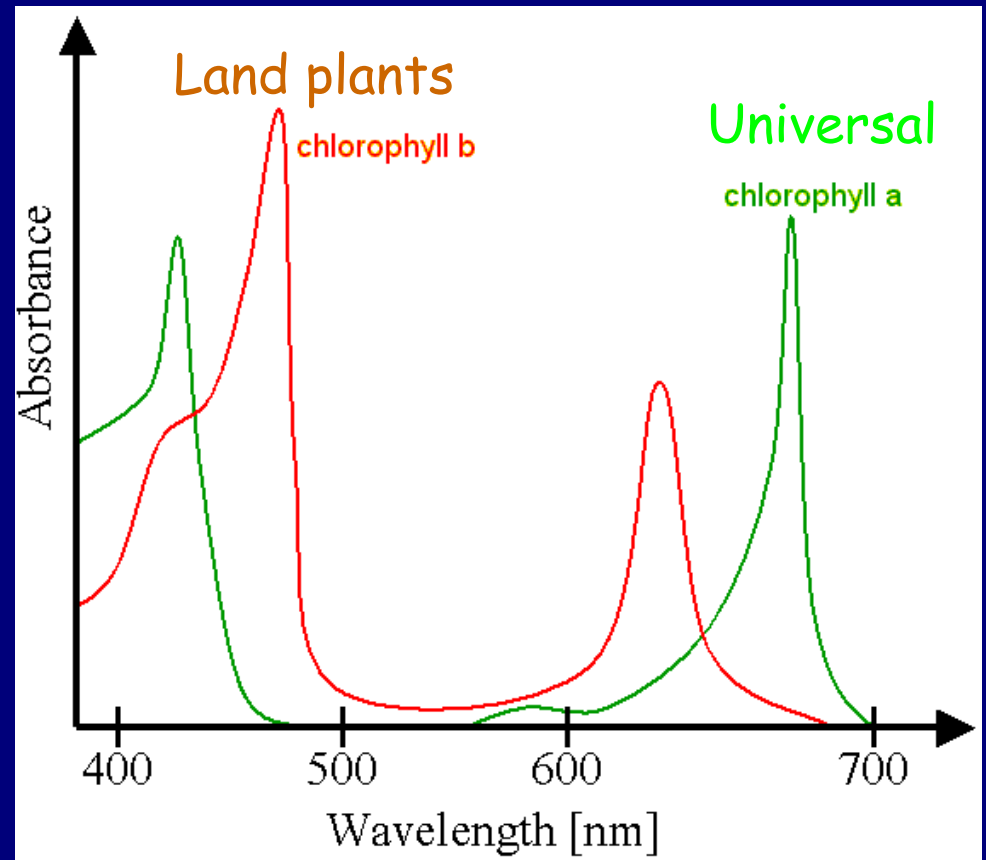
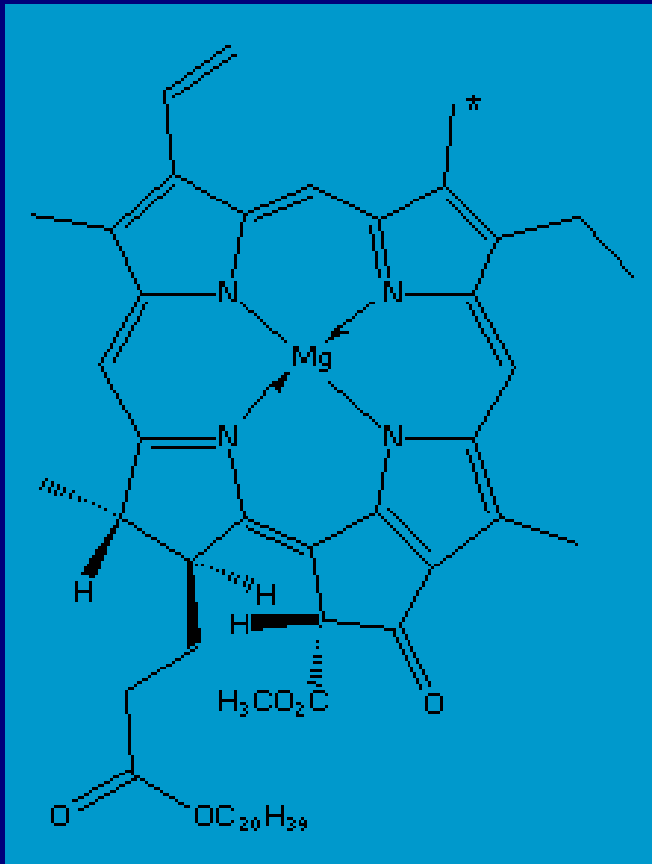
Poglavlje 24: ugljeni hidrati



α -D-glukopiranoza

Fotosinteza: skladištenje energije





hlorofil

3% do 6% sunčevog zračenja je iskorišćeno za hemijsku konverziju H₂O (oksidacija do O₂) i CO₂ (redukcija do glukoze).

Ugljeni hidrati = $C_n(H_2O)_n$

Hidratisani ugljenik

Ugljeni hidrati u prirodi:

Struktura: celuloza

Energija: skrob

Informacija: nukleinske
kiseline

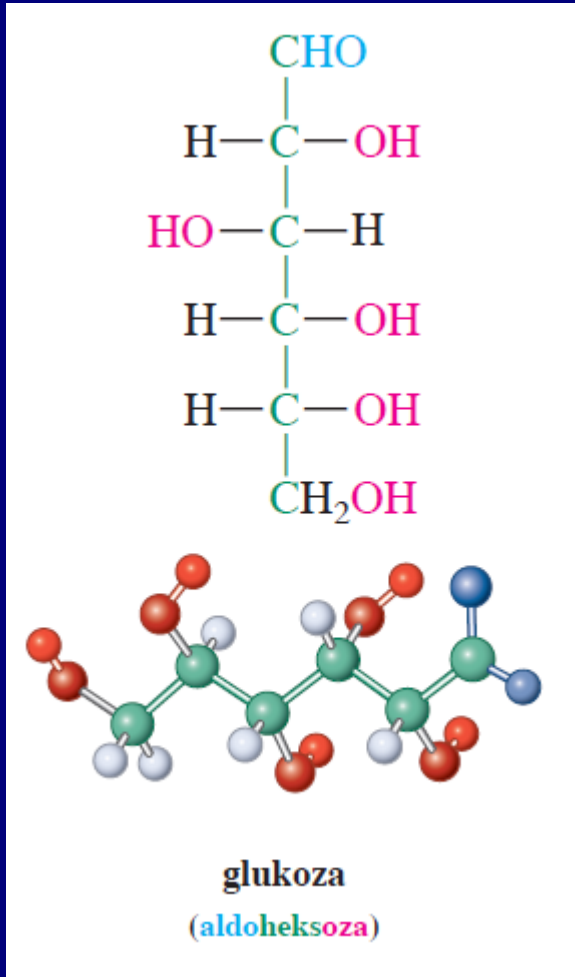
Slatkoća-subjektivno merilo ukusa

Lestvica slatkoće

laktoza	0.2
maltoza	0.4
D-glukoza	0.7
saharoza	1
D-fruktoza	1.7
Na-saharin	500



saharin



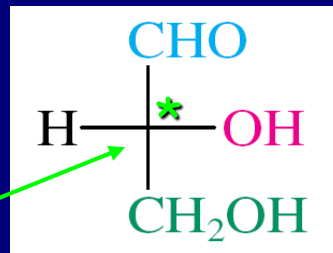
D-glukoza

(2R,3S,4R,5R)-2,3,4,5,6-pentahidroksiheksanal

Nomenklatura

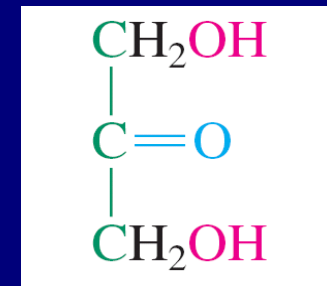
Najjednostavniji ugljeni hidrati su šećeri ili saharidi. Monosaharid ili prosti šećer je neki aldehid i keton koji sadrži najmanje dve hidroksilne grupe (polihidroksialdehidi i polihidroksiketoni). Kompleksni šećeri (oligomeri) nastaju vezivanjem prostih šećera etarskim vezama.

Najjednostavniji
šećeri $C_3(H_2O)_3$:



hiralan

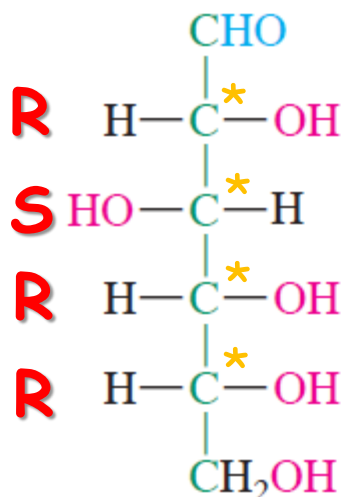
2,3-Dihidroksipropanal
(Gliceraldehid)
aldotrioza



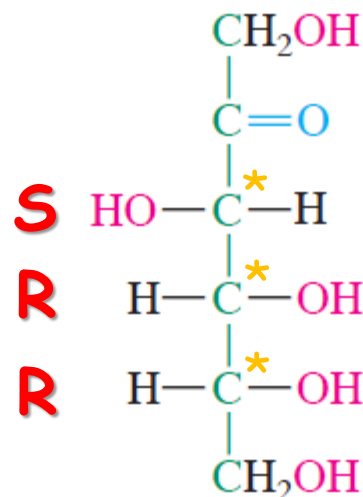
1,3-Dihidroksiaceton
ketotrioza

Dužina lanca: Trioze, tetroze, pentoze, heksoze etc.

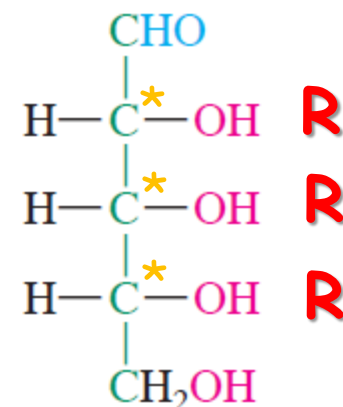
Značajni monosaharidi:



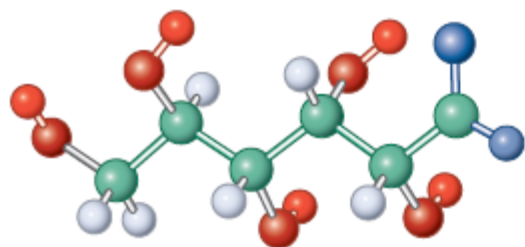
4 Stereo-centra



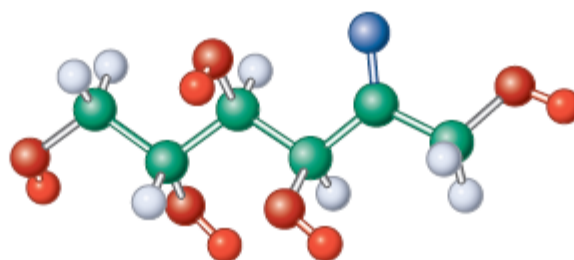
3 Stereo-centra



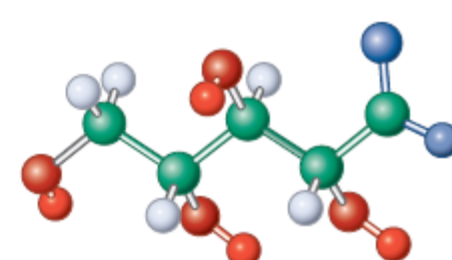
1,5-C
(1,3)



glukoza
(aldohekszoza)



fruktoza
(ketohekszoza)



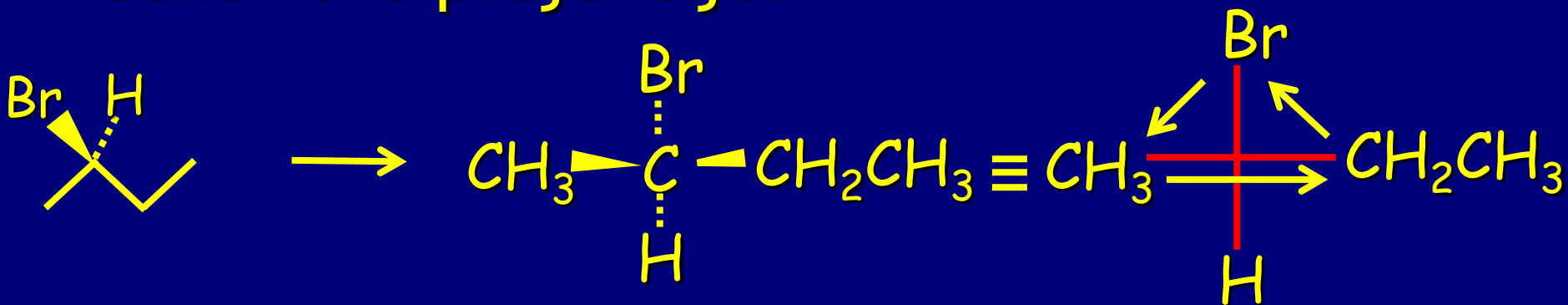
riboza
(aldopentoza)

dekstroza, krvni šećer,
groždani šećer

Najslađi prirodni šećer;
nalazi se u voću i medu

ulazi u sastav
ribonukleinska kiselina

Fischer-ove projekcije:



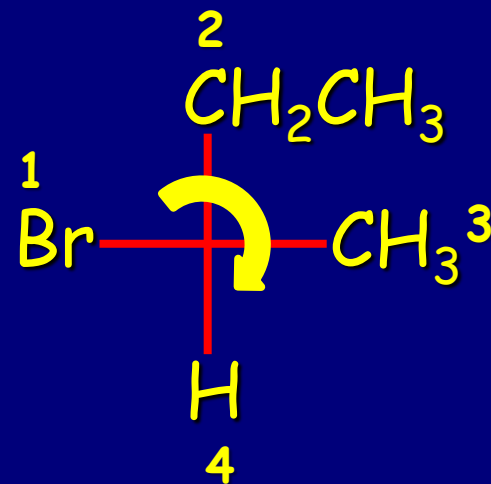
Podsećanje na pravila:

nema promene stereochemije

a) rotacijom molekula za 180° ,

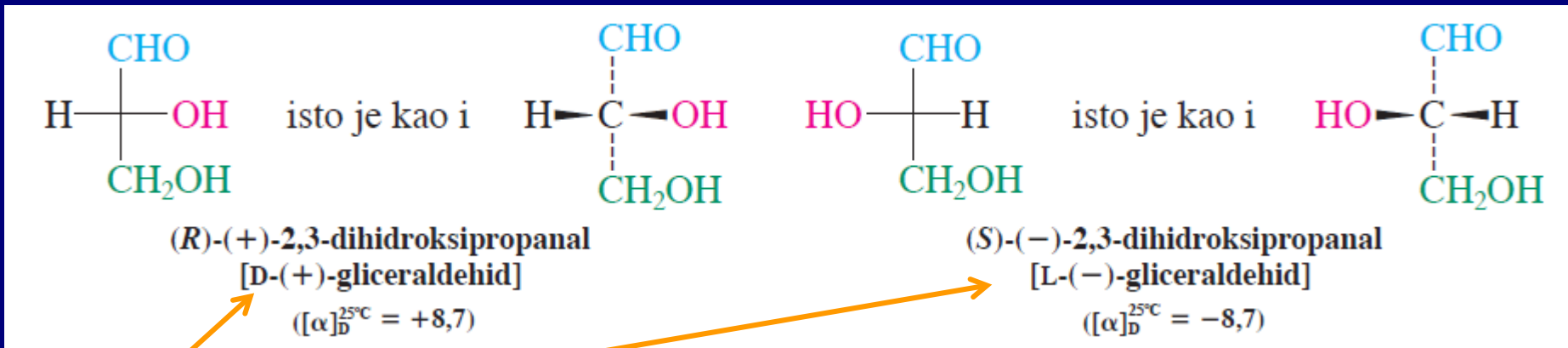
b) kada tri supstituenta međusobno zamene mesta

c) kada dva supstituenta u paru zamene mesta.



Isti molekul može se prikazatu pomoću više Fischer-ovih projekcionih formula

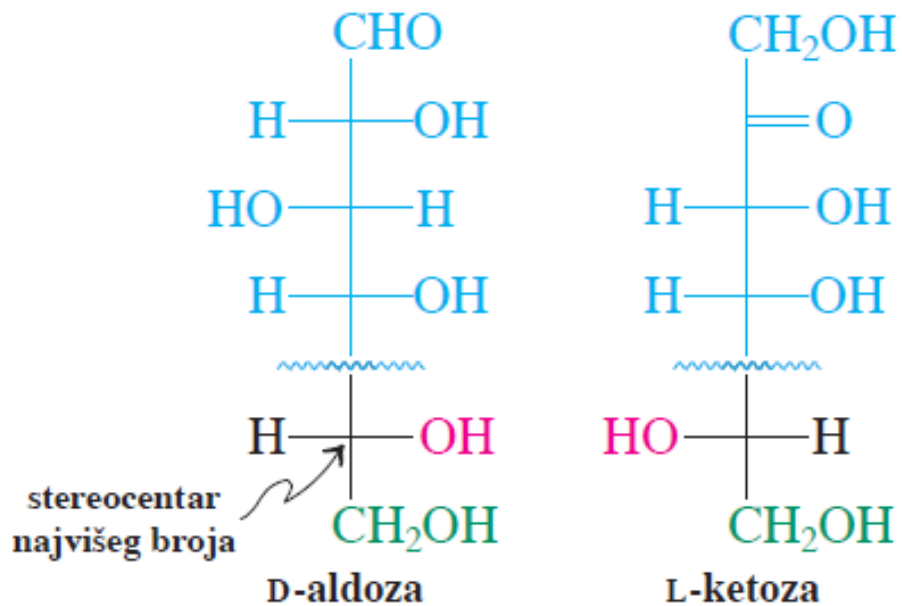
Skoro svi šećeri su hiralni i optički aktivni.
 Najjednostavniji slučaj je sa jednim asimetričnim ugljenikovim atomom:



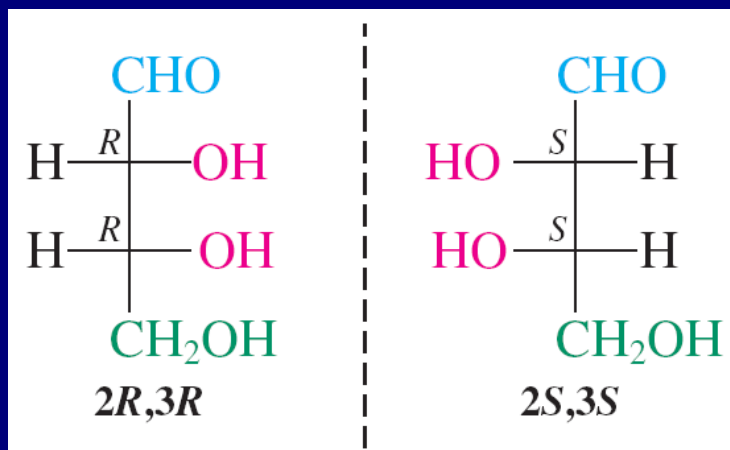
D i L je starija nomenklatura (relativna konfiguracija u odnosu na gliceraldehid). Dekstrotatorni enantiomer je D a levorotatorni je L. D odgovara R, a L odgovara S apsolutnoj konfiguraciji.

Skoro svi prirodni šećeri imaju apsolutnu konfiguraciju na stereocentru najudaljenijem od karbonila kao D-gliceraldehid: “D-šećeri”

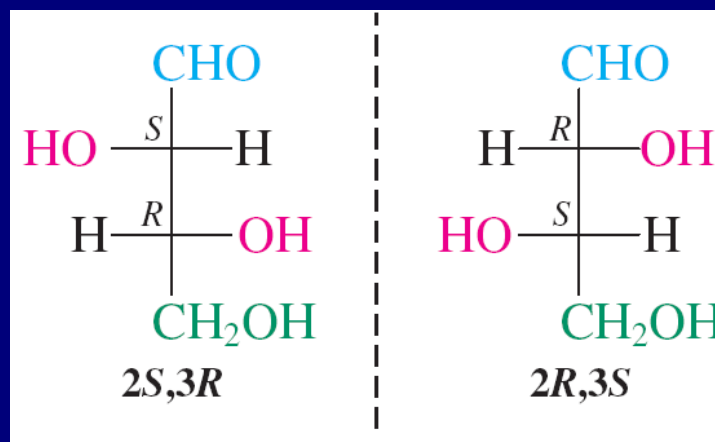
Obeležavanje D-i L-šećera



Standardno prikazivanje Fischer-ovih struktura: Karbonilna grupa je navrhu, a OH grupa na najudaljenijem hiralnom ugljeniku kod D šećera se nalazi sa desne strane.

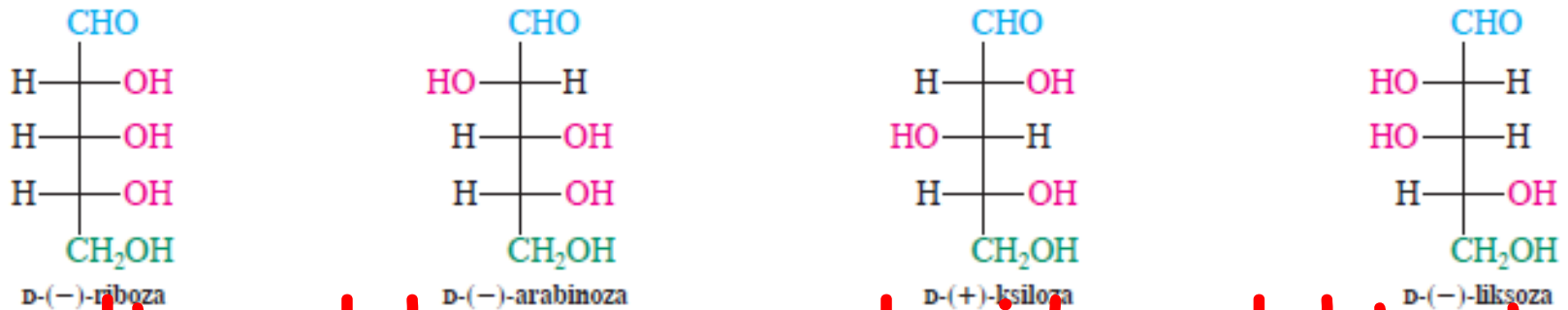
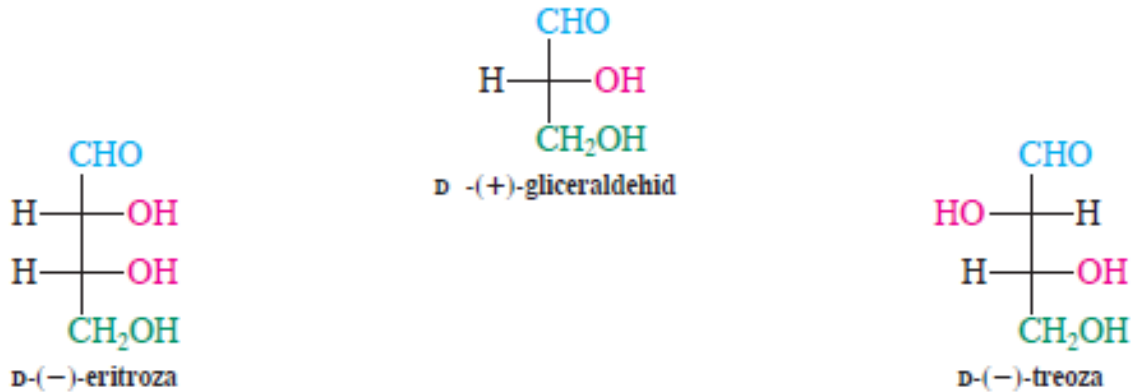


D-Eritroza L-Eritroza
Hemijski fakultet

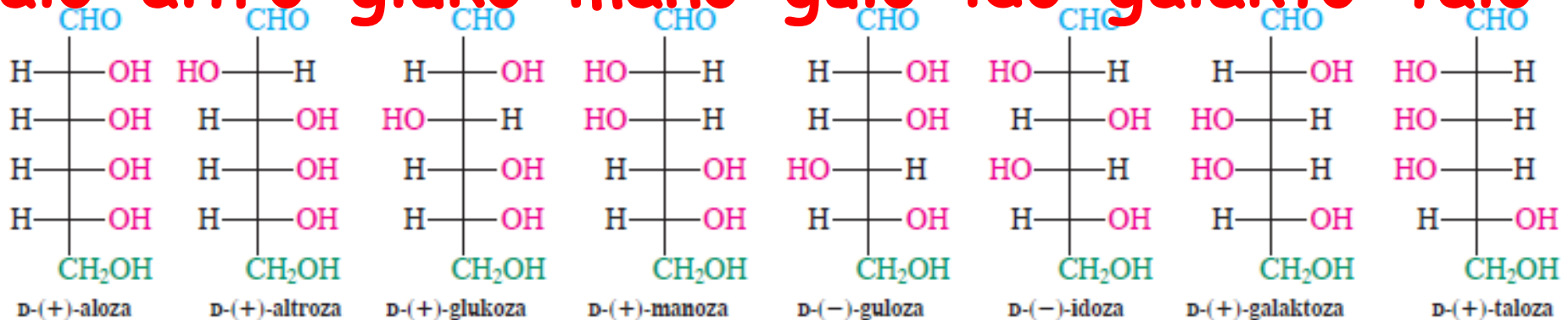


D-Treoza L-Treoza

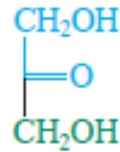
Familija prirodnih aldoza



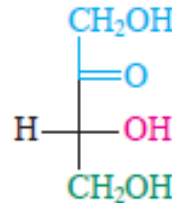
alo - altro - gluko - mano - gulo - ido - galakto - talo



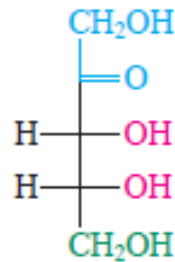
Familija prirodnih ketoza



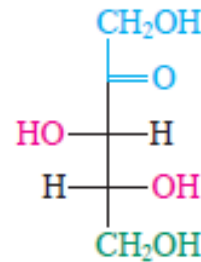
1,3-dihidroksipropanon



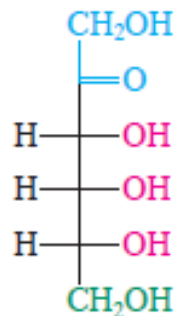
D-(-)-eritruloza



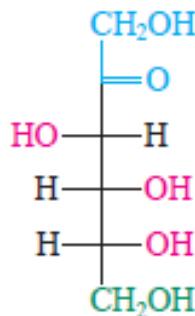
D-(+)-ribuloza



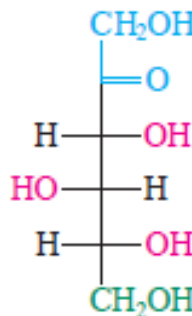
D-(+)-ksiluloza



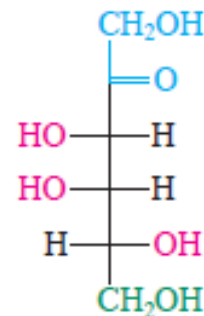
D-(+)-psikoza



D-(-)-fruktoza



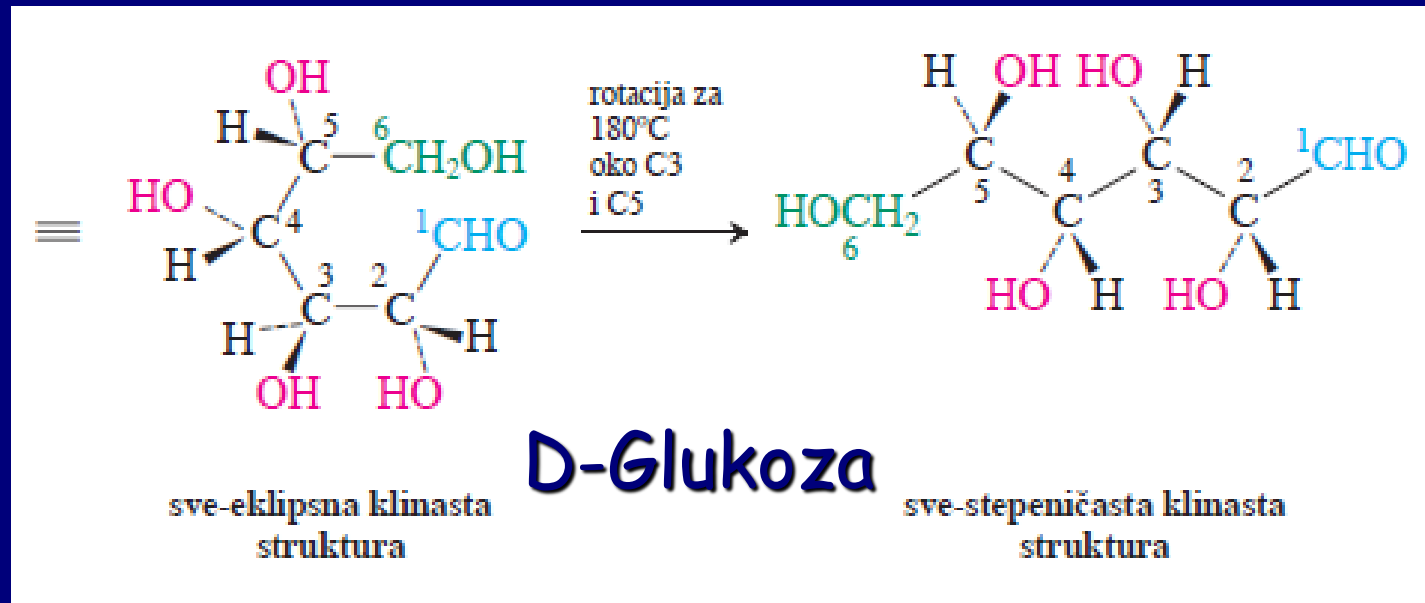
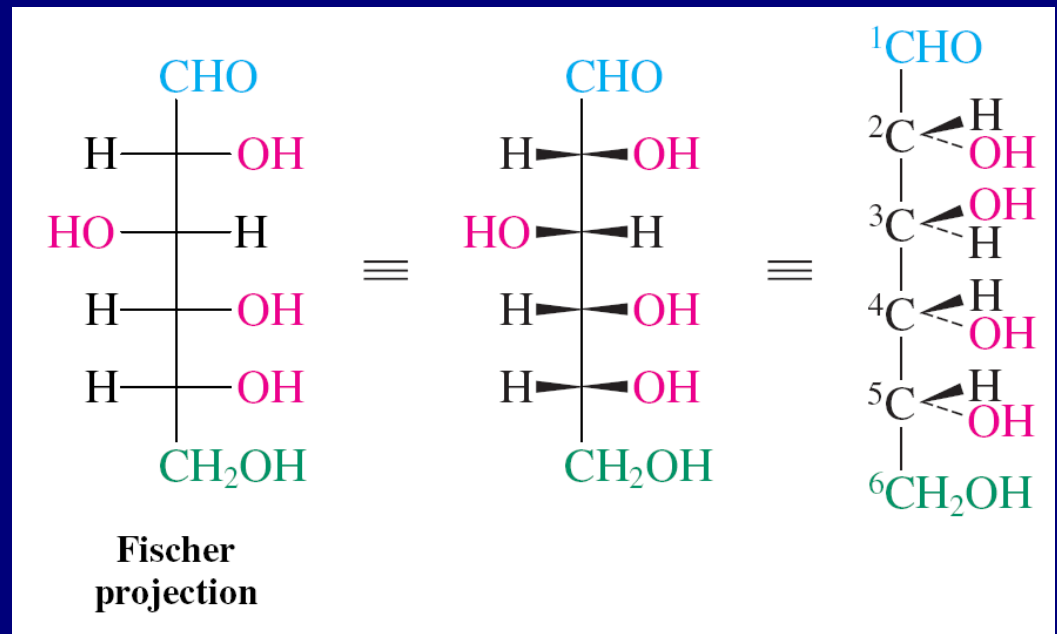
D-(+)-sorboza



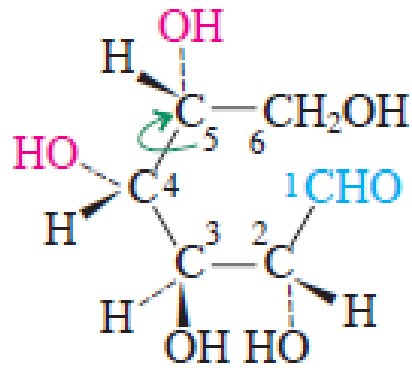
D-(-)-tagatoza

Fischer-ove projekcije formule naspram klinastih formula

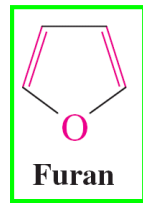
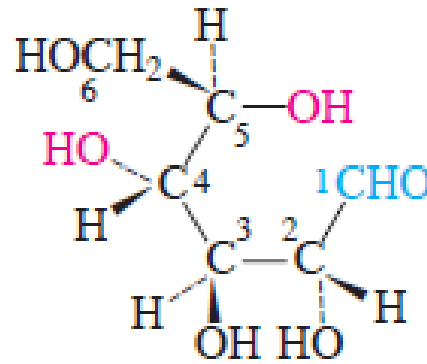
Podsećanje: Fischer-ove projekcije su nerealni molekulski modeli: molekul je predstavljen u sve-eklipsnoj konformaciji. Ugljenični lanac je zakrivljen.



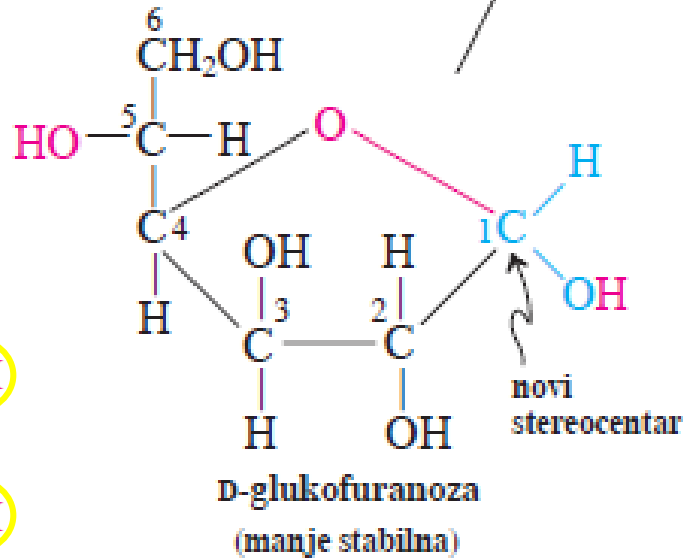
Nastajanje cikličnih hemiacetala glukoze



rotirati C5 za 120° oko C4-C5 veze

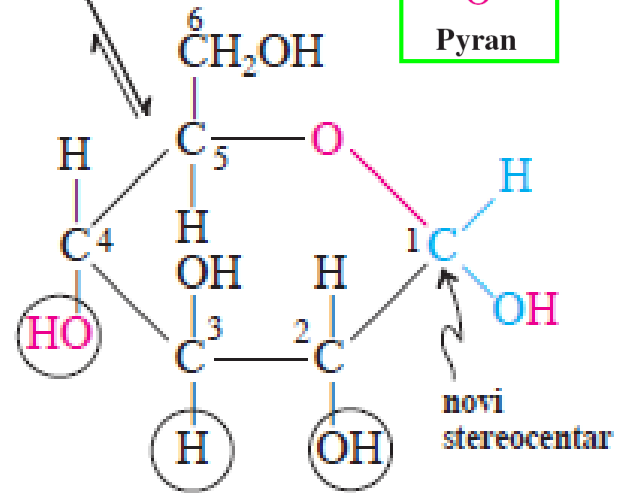
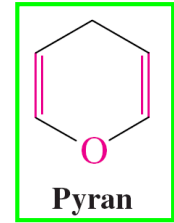


Petočlani prsten

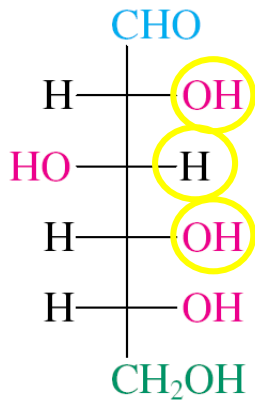


D-glukofuranoza (manje stabilna)

Šestočlani prsten



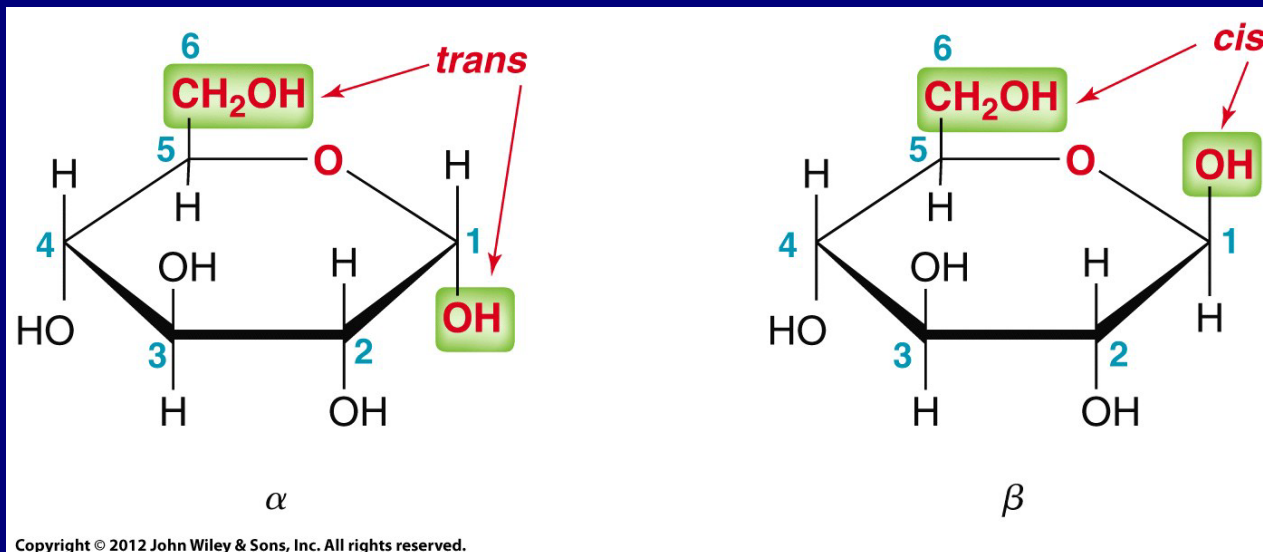
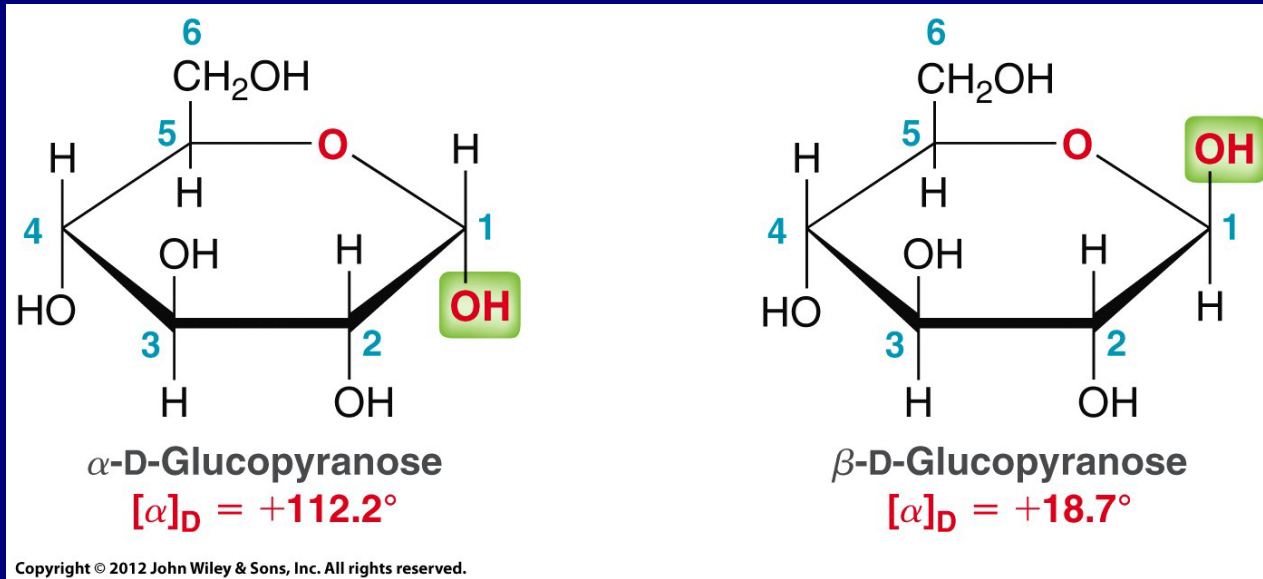
D-glukopiranoza (stabilnija)



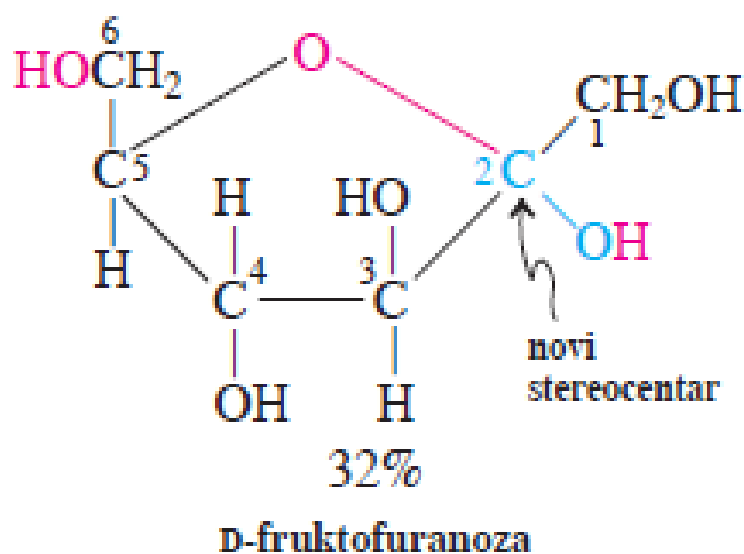
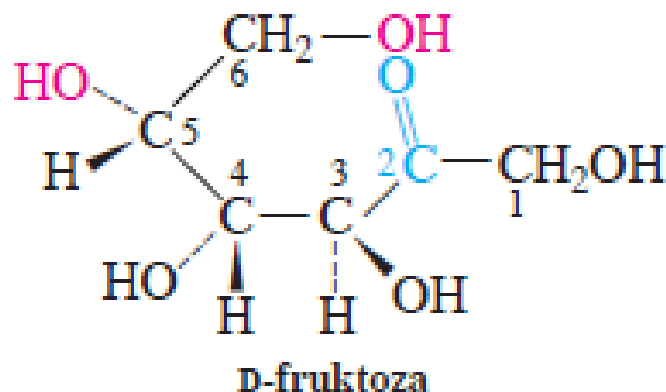
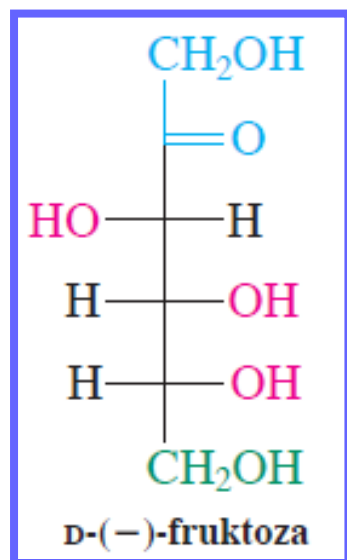
Hemijski fakultet

(Grupe na desnoj strani početnih Fischer-ovih projekcionih formula (zaokružene) nalaze se dalje u u tekstu, u cikličnom hemiacetalnom obliku.)

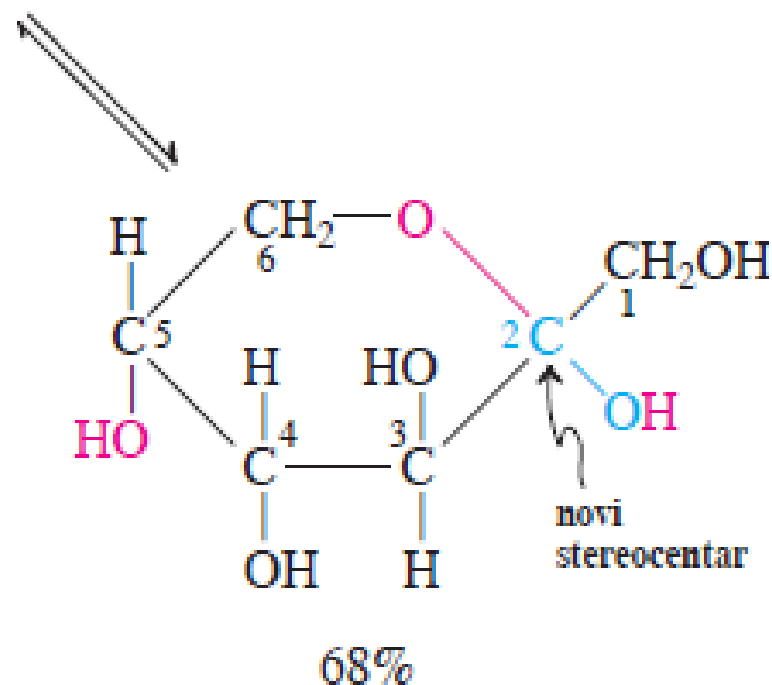
Izomerija na anomernom ugljeniku



Nastajanje cikličnih hemiacetala fruktoze



D-fruktofuranoza

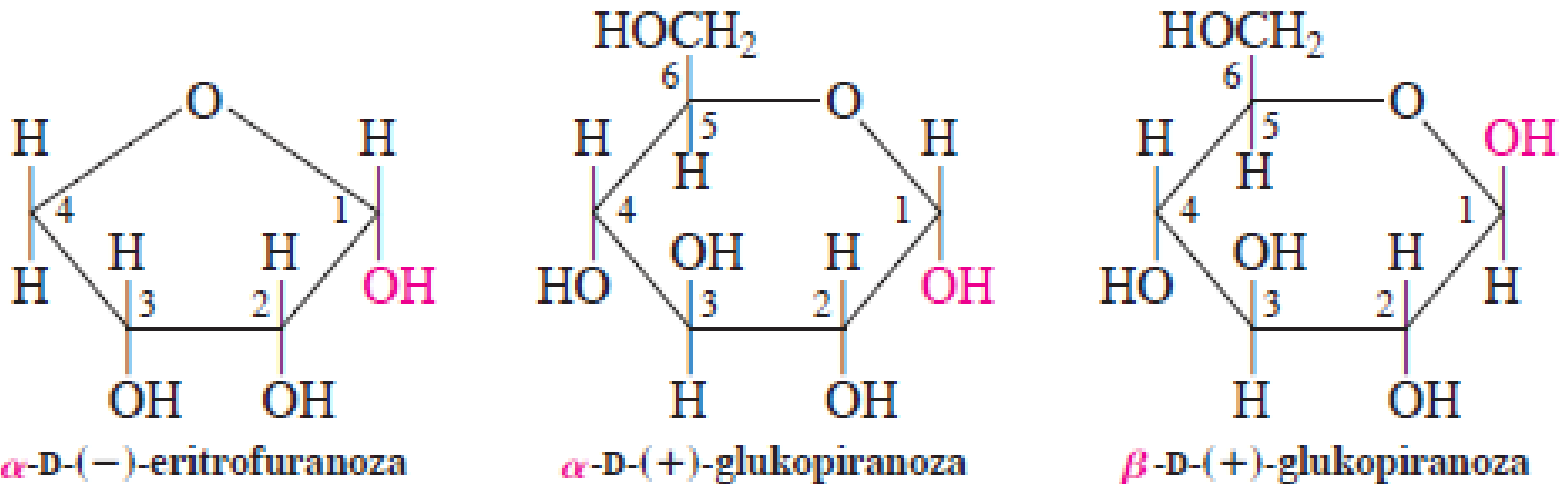


D-fruktopiranoza

Haworth-ove strukture

Grupe koje se nalaze desno u Fischer-ovoj projekcionoj formuli, u Haworth-ovoj formuli usmerene su na dole.

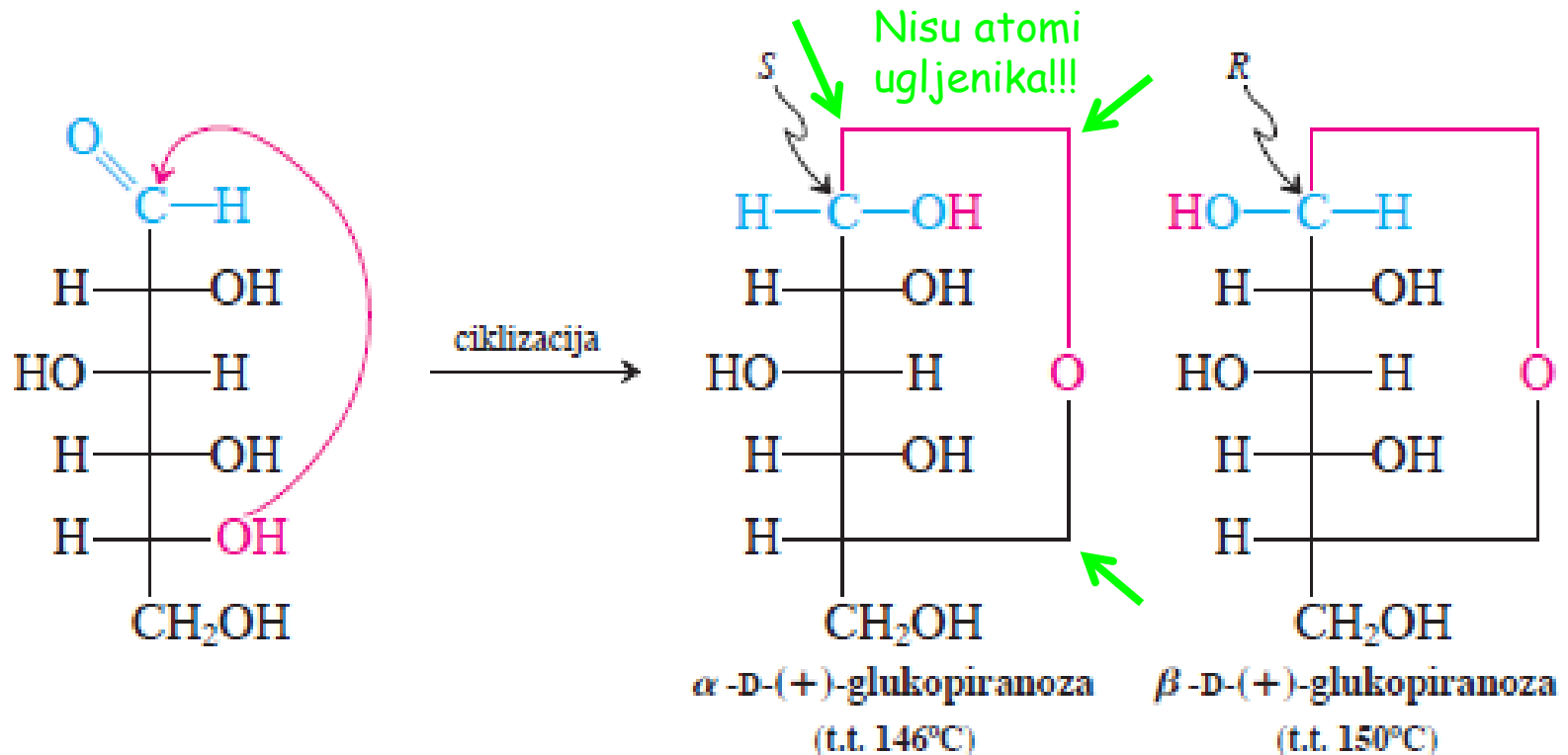
Haworth-ove projekcione formule



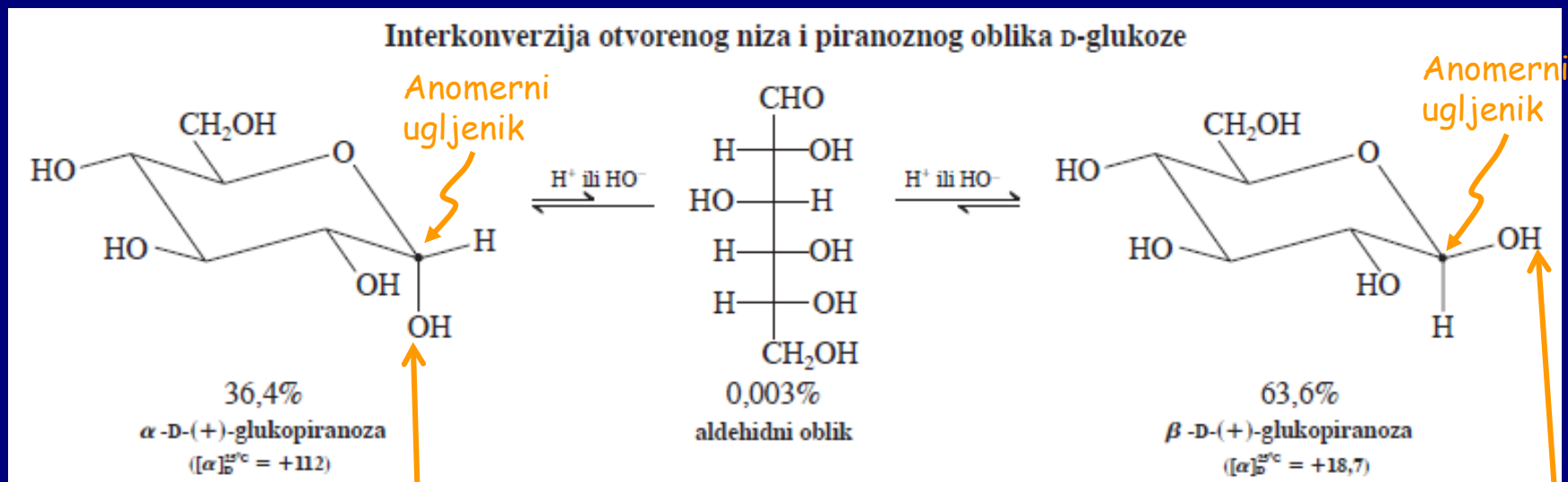
Anomerni ugljenik: kod α -anomera OH grupa je usmerena na dole, kod β -anomera OH grupa je usmerena na gore.

Ostali načini za prikazivanje cikličnih struktura:

Prilagođene Fischer-ove projekcije formule glukopiranoza



Konformacije koverte i stolice:



OH na dole: α -anomer;

OH na gore: β -anomer;
stabilniji jer su svi supstituenti u
ekvatorijalnom položaju

α -D-glukopiranoza

(2S,3R,4S,5S,6R)-6-(hidroksimetil)-tetrahidro-2H-piran-2,3,4,5-tetraol

β -D-glukopiranoza

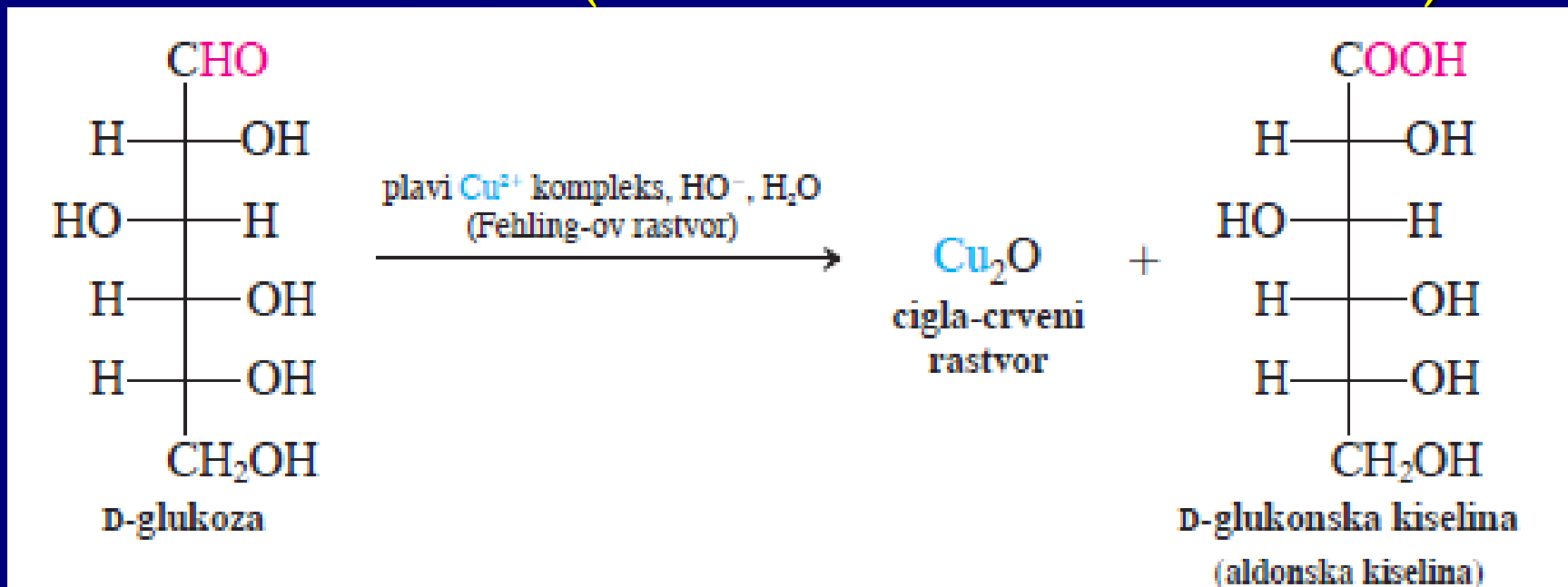
(2R,3R,4S,5S,6R)-6-(hidroksimetil)-tetrahidro-2H-piran-2,3,4,5-tetraol

Mutarotacija: Promena optičke rotacije do koje dolazi kada se šećer uravnotežuje sa svojim anomerom.

Reakcije šećera

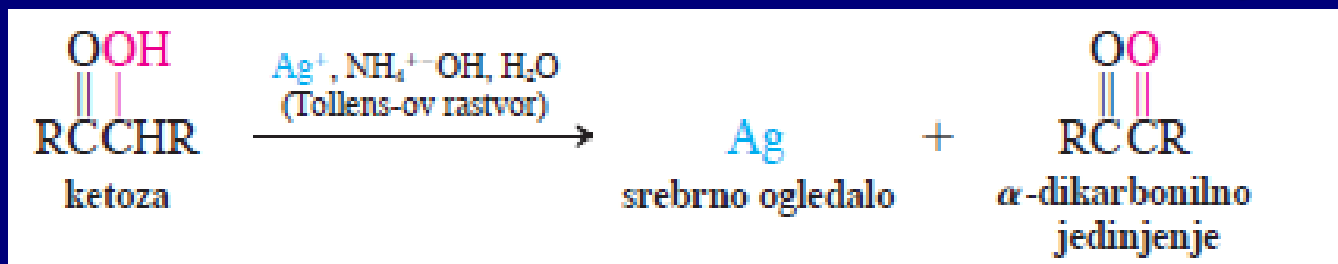
1. Oksidacija

a. CHO \rightarrow COOH (aldoza \rightarrow aldonska kiselina)



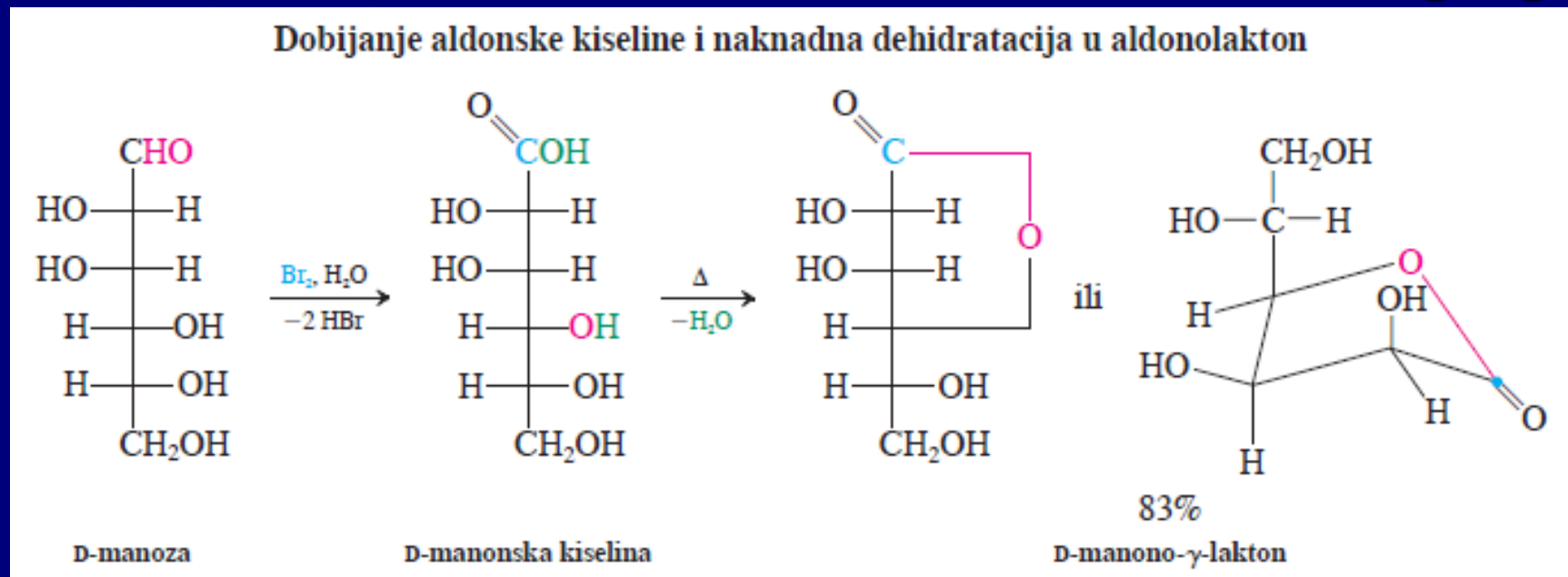
b. α -Hidroksi grupa ketoza \rightarrow

α -dikarbonilna jedinjenja



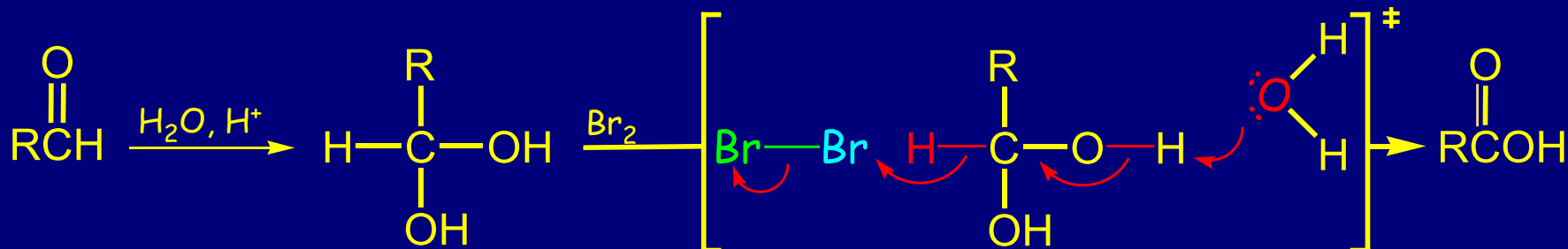
Hemijski fakultet **Test za redukujuće šećere; svi monosaharidi su redukujući šećeri!**

Dobijanje preparativnih količina aldonskih kiselina: Br₂, H₂O

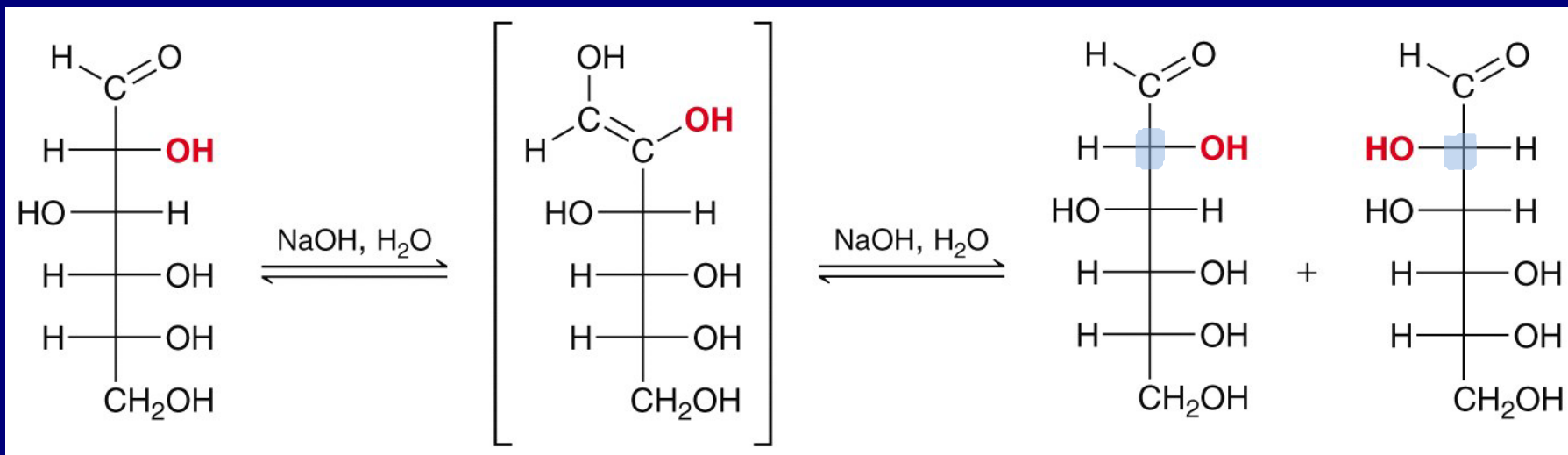


Dehidratacijom dolazi do laktonizacije (obično se dobijaju petočlani γ -laktoni).

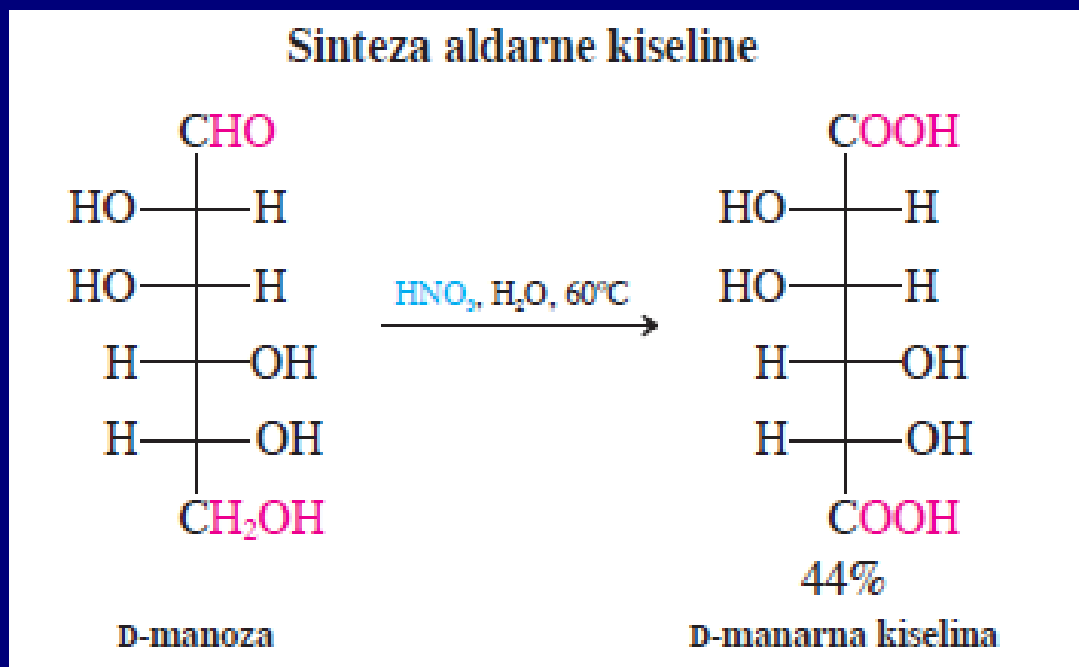
Mehanizam oksidacije sa bromom:



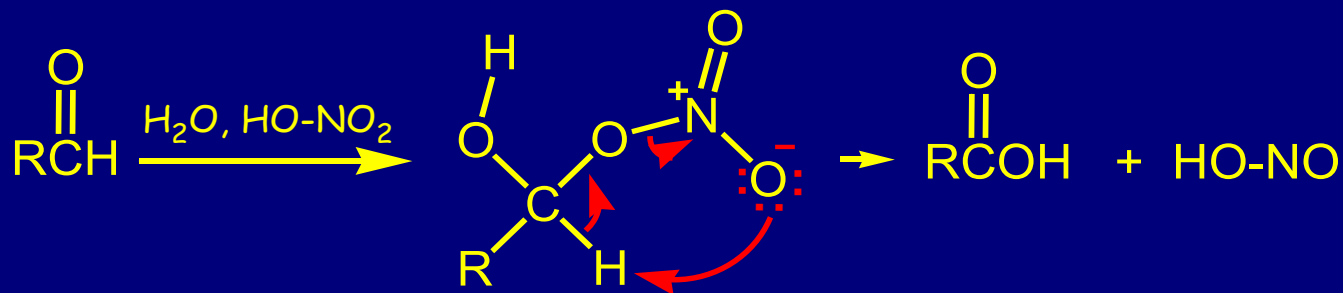
Epimerizacija glukoze u baznoj sredini



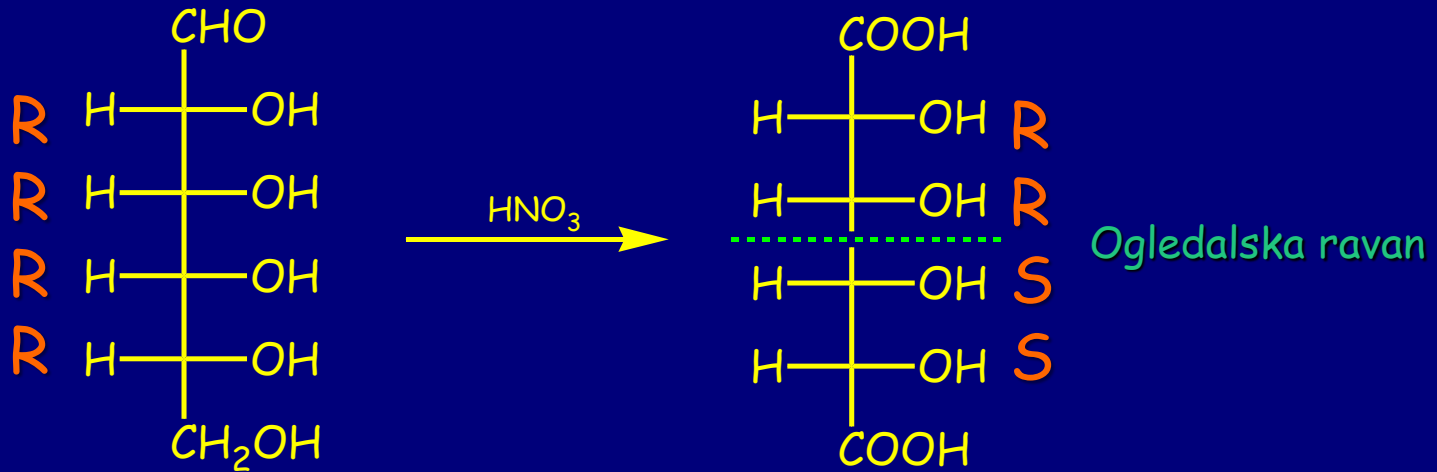
c. Oksidacijom oba kraja aldoza nastaje aldarna kiselina



Mehanizam:



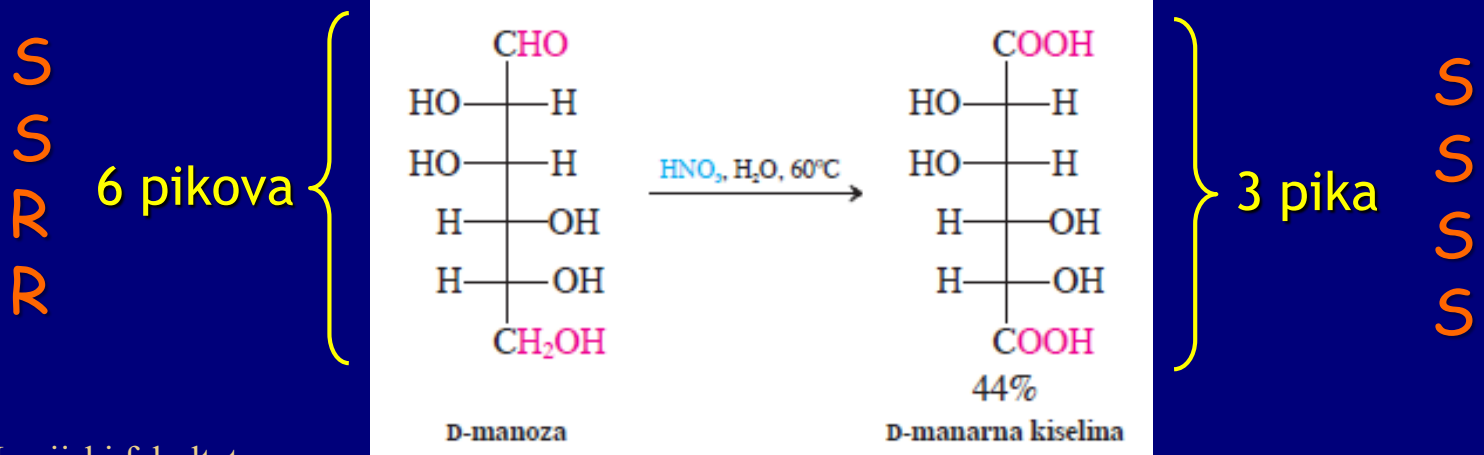
Oksidacijom nekih šećera dobijaju se mezo (ahiralne) aldarne kiseline. To se može iskoristiti za utvrđivanje stereochemije.



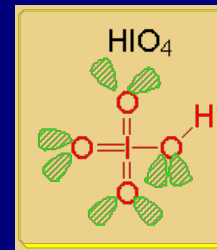
D-(+)-Aloza

Aldarna kiselina (mezo)

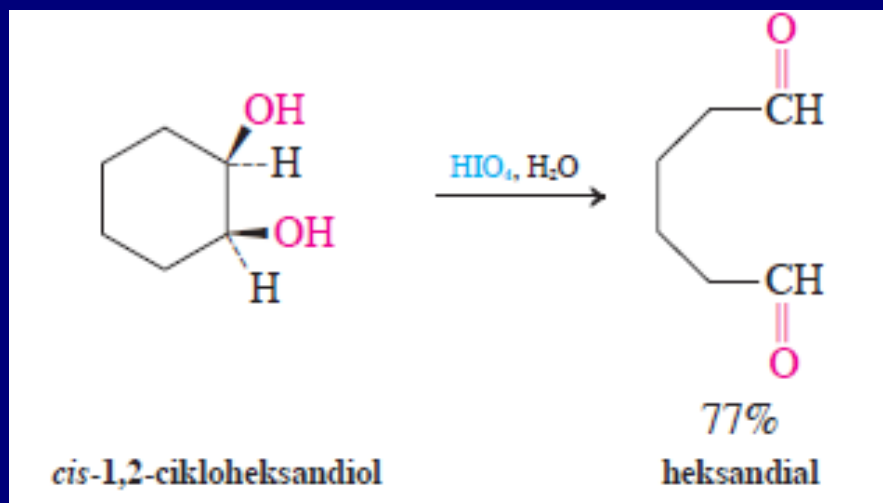
Jasna simetrija u ^{13}C NMR-u:



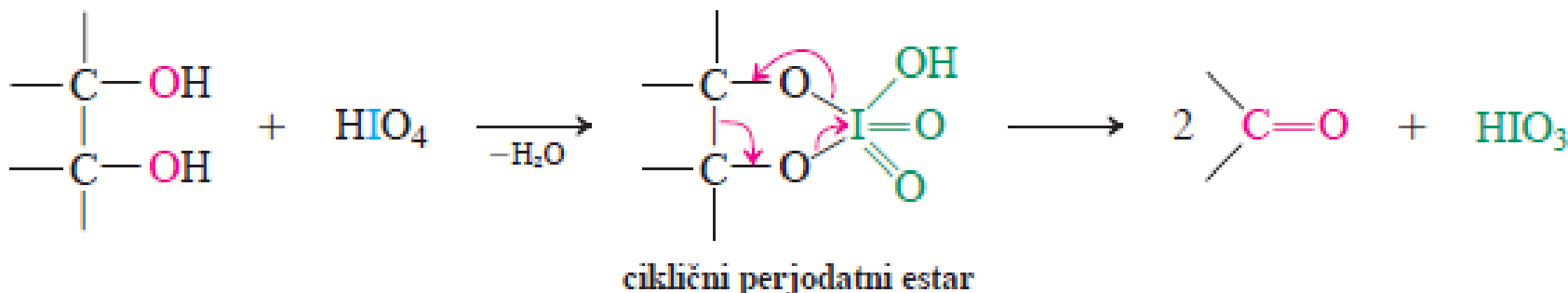
d. Oksidativno raskidanje šećera sa HIO_4



Pomoću ovog reagensa vicinalni dioli se raskidaju i nastaju dve karbonilne grupe

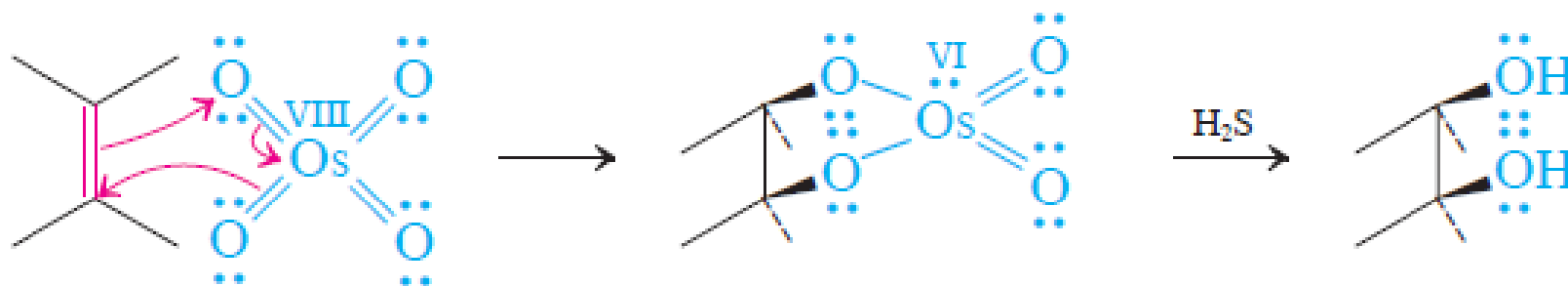


Mehanizam raskidanja vicinalnih diola pomoću perjordne kiseline



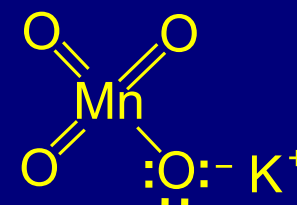
Podsećanje: oksidacija alkena sa OsO_4 pri čemu nastaju vicinalni dioli (cepa se „pola“ dvostruke veze).

Mehanizam oksidacije alkena pomoću osmijum-tetroksida

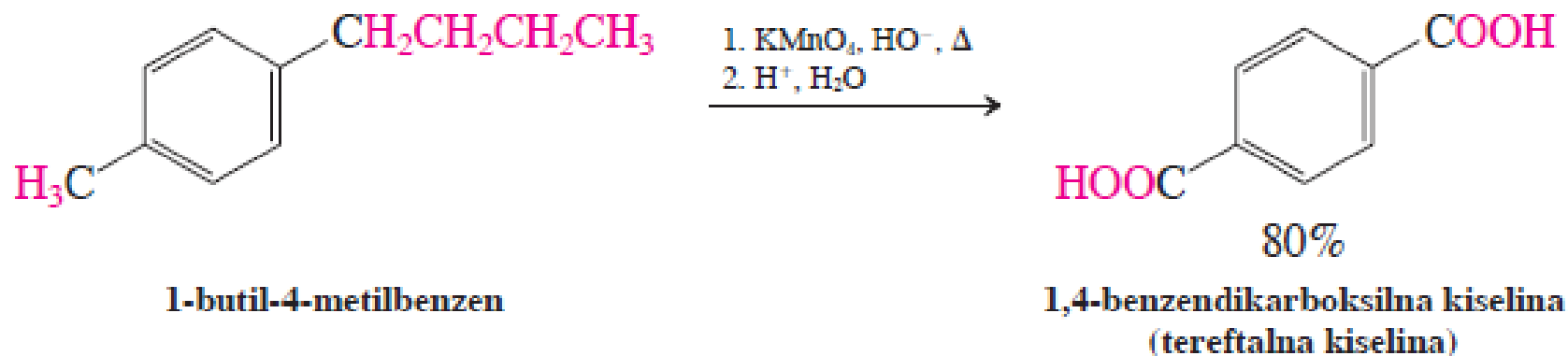


HIO_4 radi isto samo na prostoj vezi (koja sadrži OH-grupe)

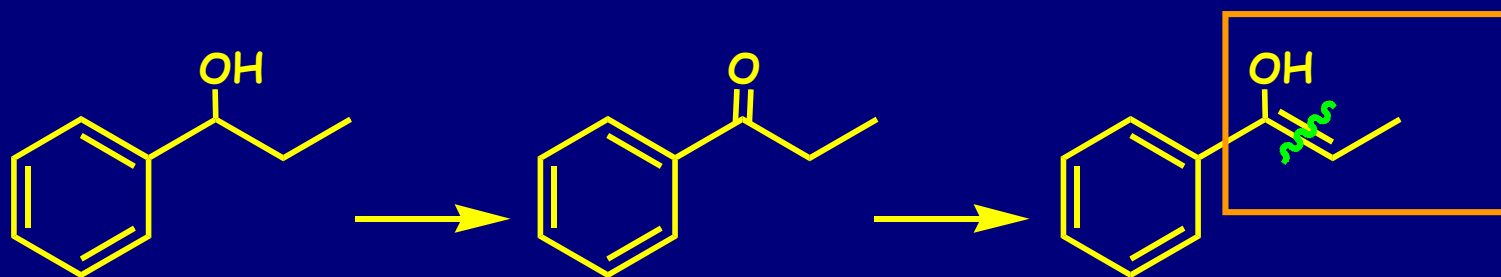
Slično je i benzilna oksidacija alkilbenzena do benzen-karboksilnih kiselina pomoću baznog KMnO_4 .



Potpuna benzilna oksidacija alkil-niza

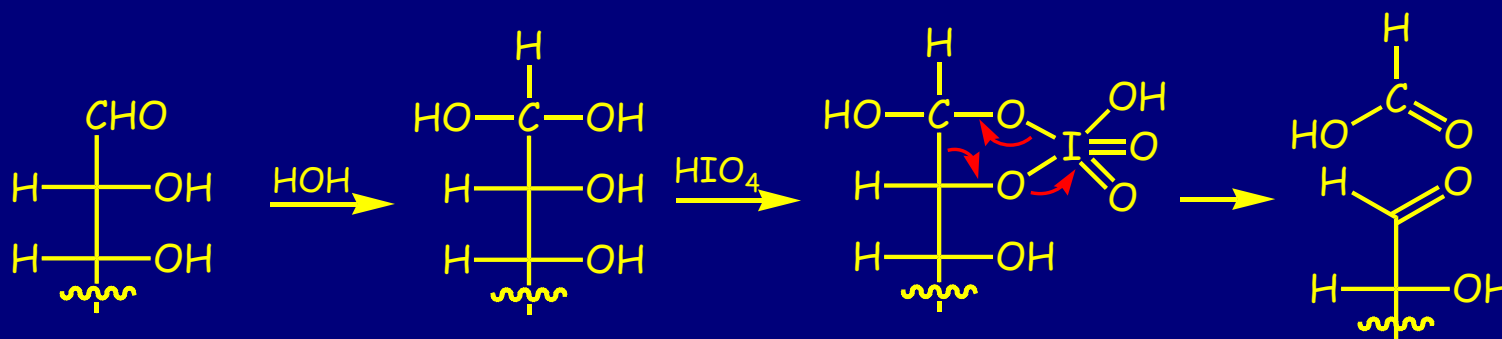
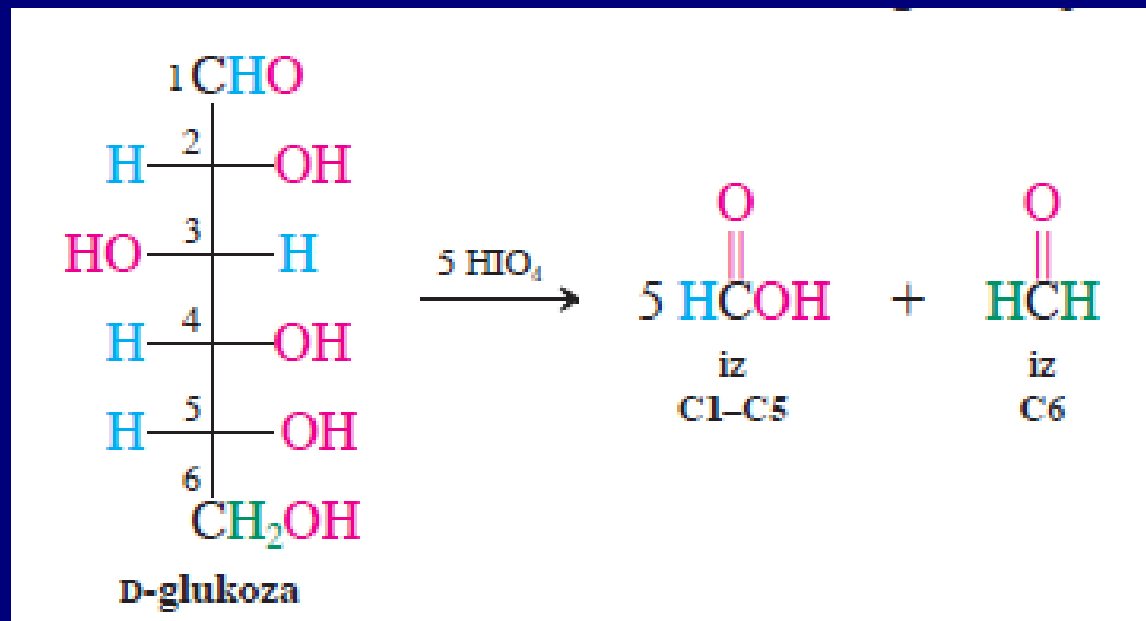


- raskidanje C-C veze:



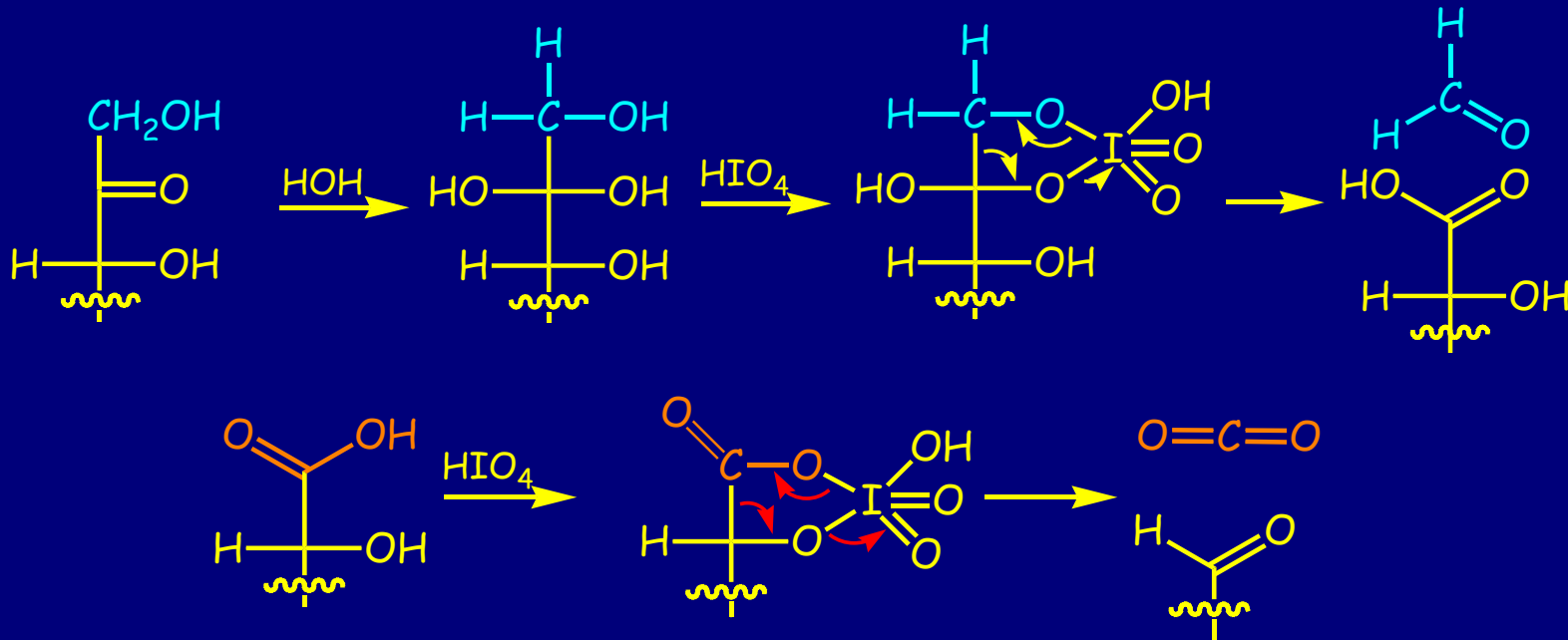
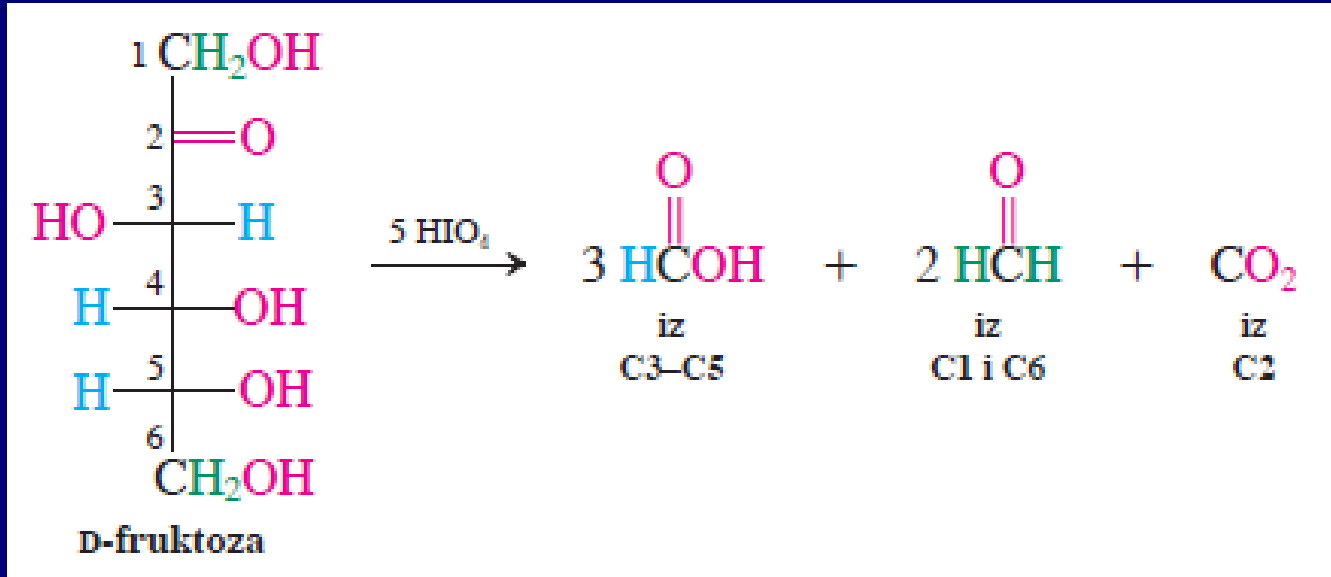
KMnO_4 radi odjednom i OsO_4 -tip i HIO_4 -tip oksidacije

Potpuna degradacija šećera na jedinjenja sa jednim ugljenikovim atomom.

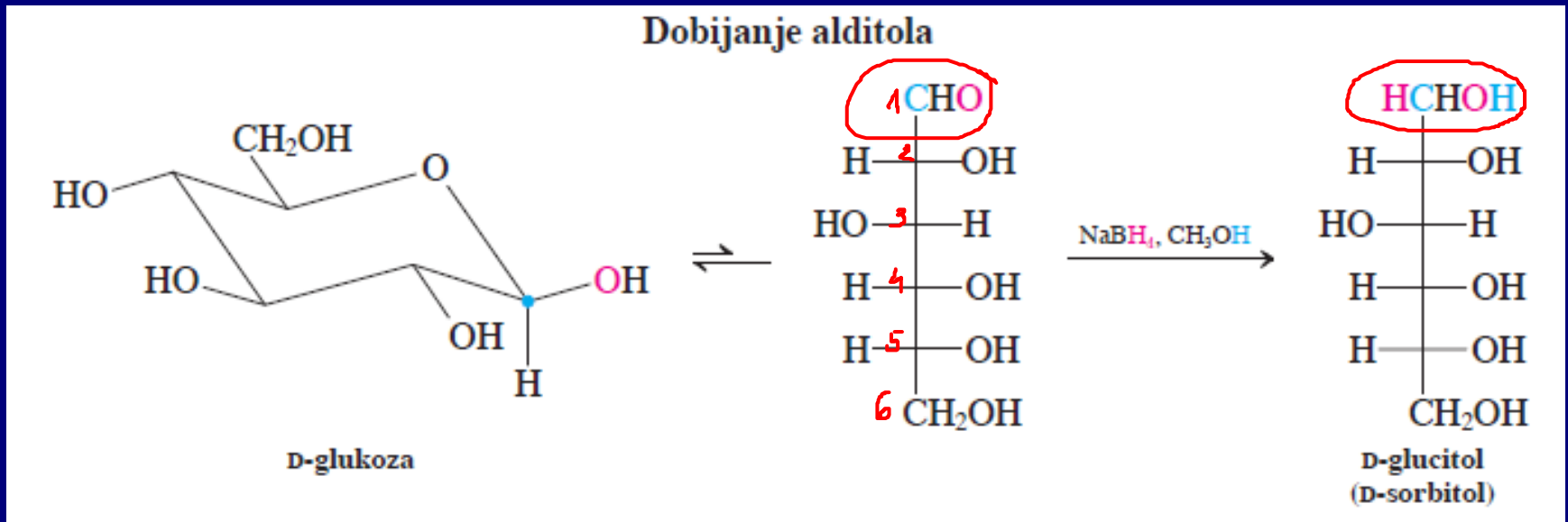


Važno: Svaki ugljenični fragment zadržava isti broj atoma vodonika kao u polaznom šećeru.

Oksidacija fruktoze sa perjodnom kiselinom:



2. Redukcija u alditole



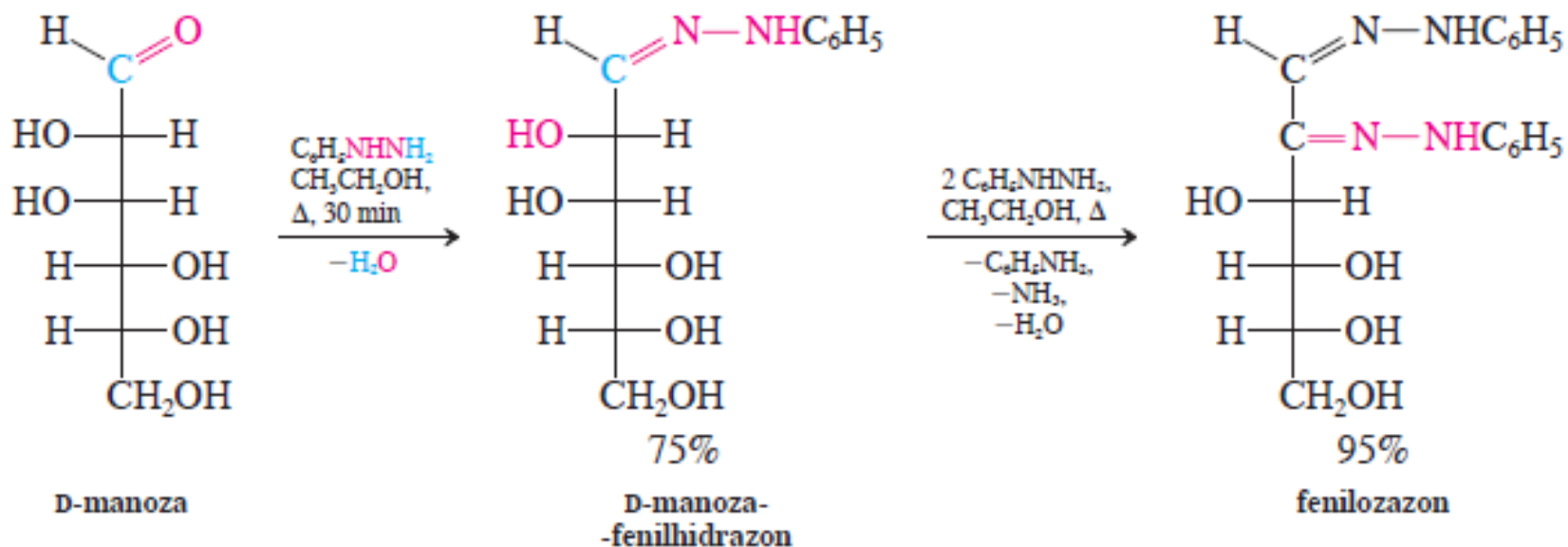
Kao i prilikom oksidacije minosaharida do aldarnih kiselina, i prilikom redukcije mogu se dobiti simetrični proizvodi

Sorbitol ("sugar alcohol") se koristi kao veštački zaslađivač: energetska vrednost 2.6 cal/g za glucitol naspram 4 cal/g za obični šećer. Sorbitol se nalazi i u voću.



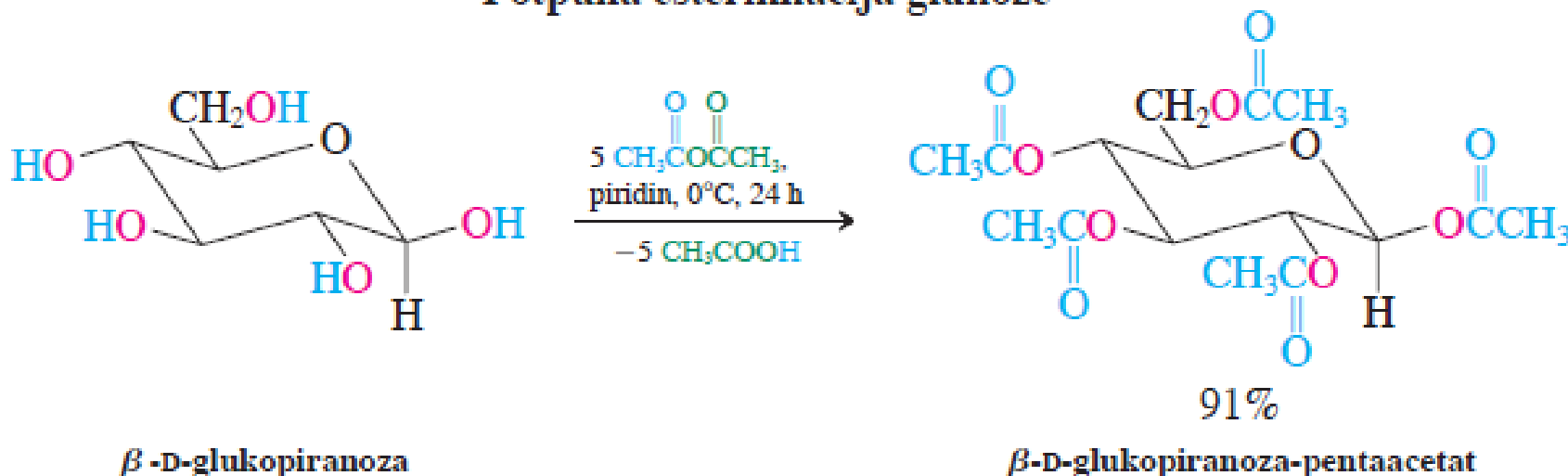
3. Kondenzacija karbonilne grupe sa derivatima amina

Nastajanje fenilhidrazona i fenilozazona

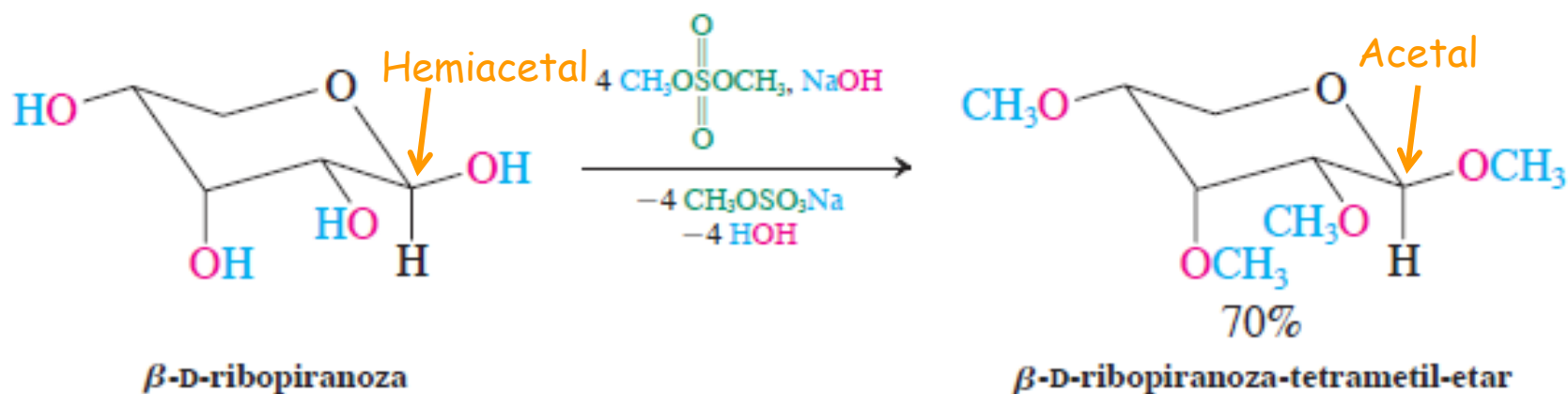


3. Sinteza estara i etara: glikozidi

Potpuna esterifikacija glukoze

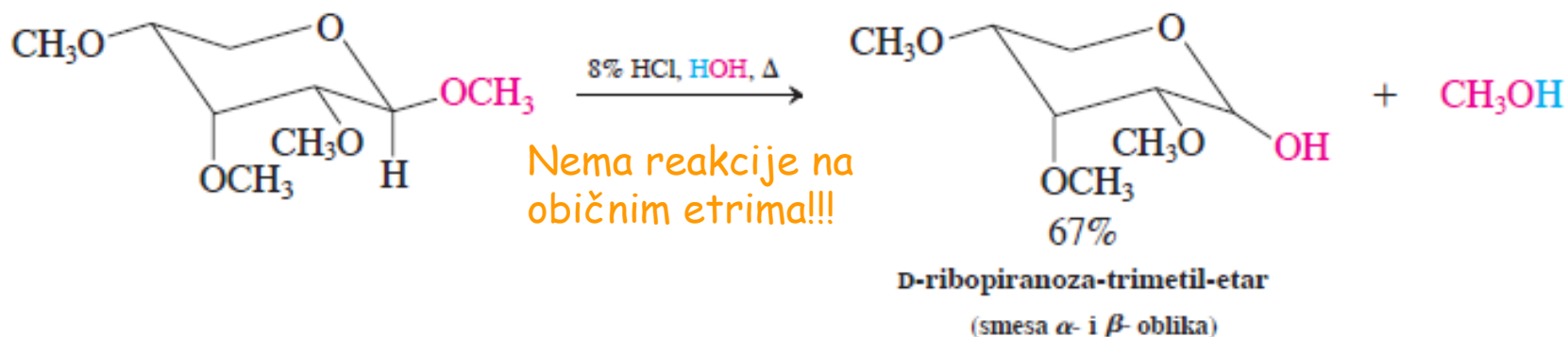


Potpuno metilovanje piranoze



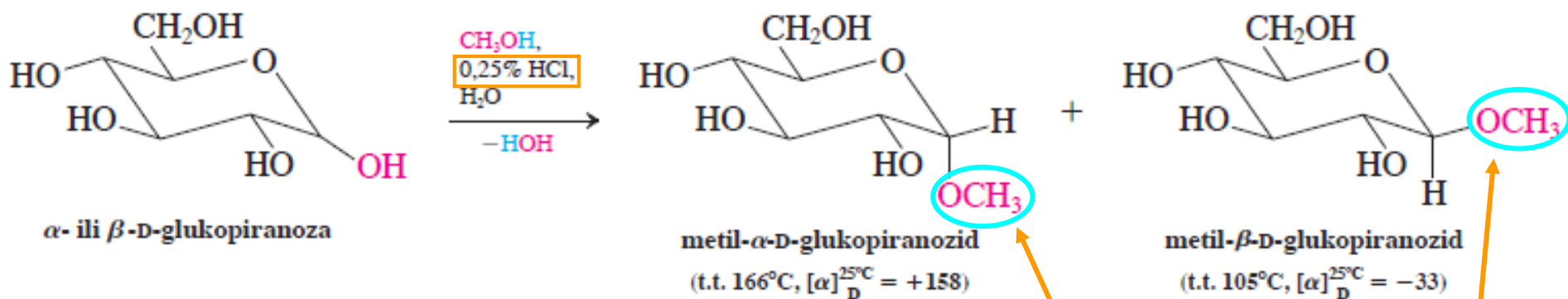
Moguća je selektivna hidroliza acetala!!!

Selektivna hidroliza acetala u prisustvu etarskih grupa



Specifična reaktivnost hemiacetalne i acetalne grupe u hemiji šećera:
a) selektivna hidroliza acetala i b) selektivno dobijanje acetala-glikozida

Selektivna sinteza glikozida (acetala šećera)

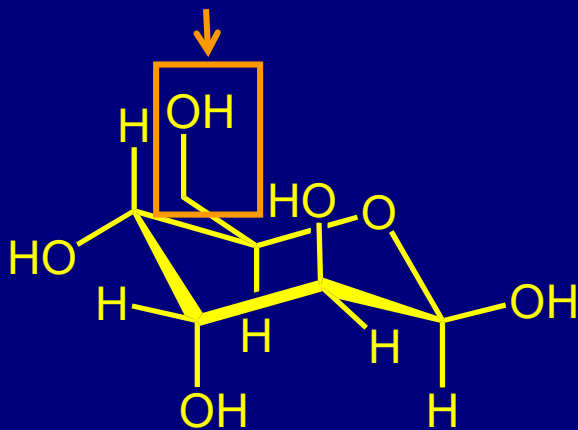
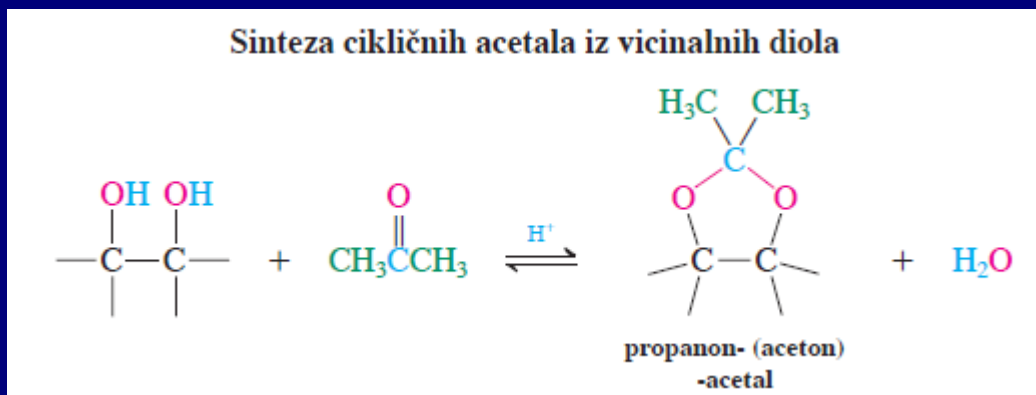


Zaštitom anomernog ugljenika nema mutarotacije, nema oksidacije i nema redukcije.

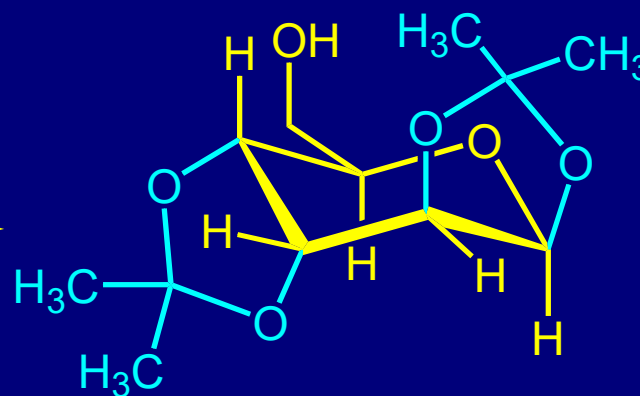
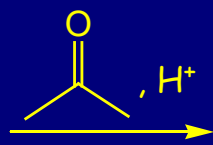
Susedne hidrosilne grupe grade ciklične acetale

Podsećanje:

-CH₂OH nije obuhvaćena:
zbog fleksibilnosti
formiranje acetala je
entropijski nepovoljno



β -D-Altroza

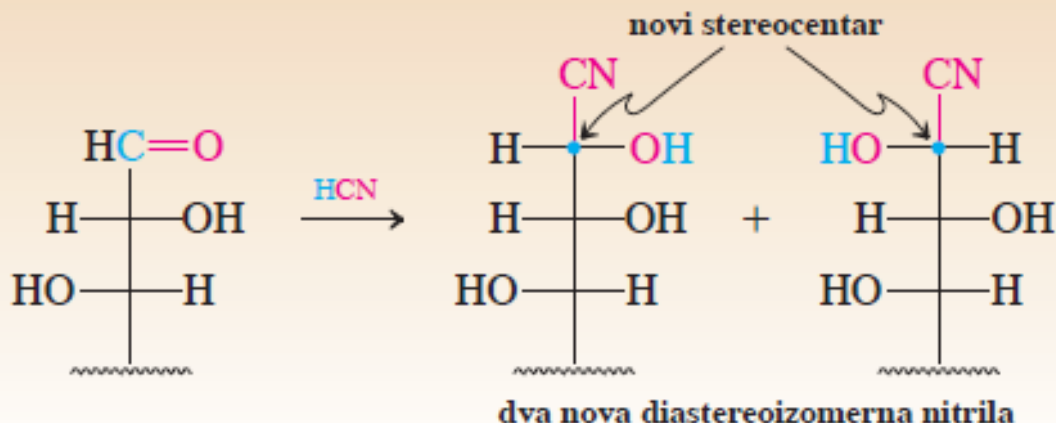


bisacetonid β -D-altroze

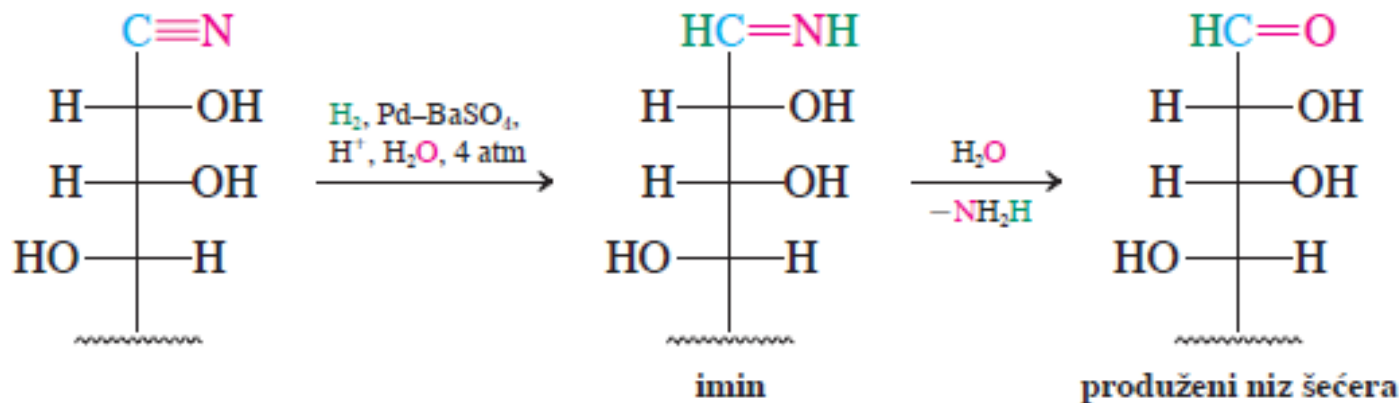
4. Kiliani-Fischer produživanje lanca

Produžavanje niza šećera preko cijanohidrina

FAZA 1. Formiranje cijanohidrina



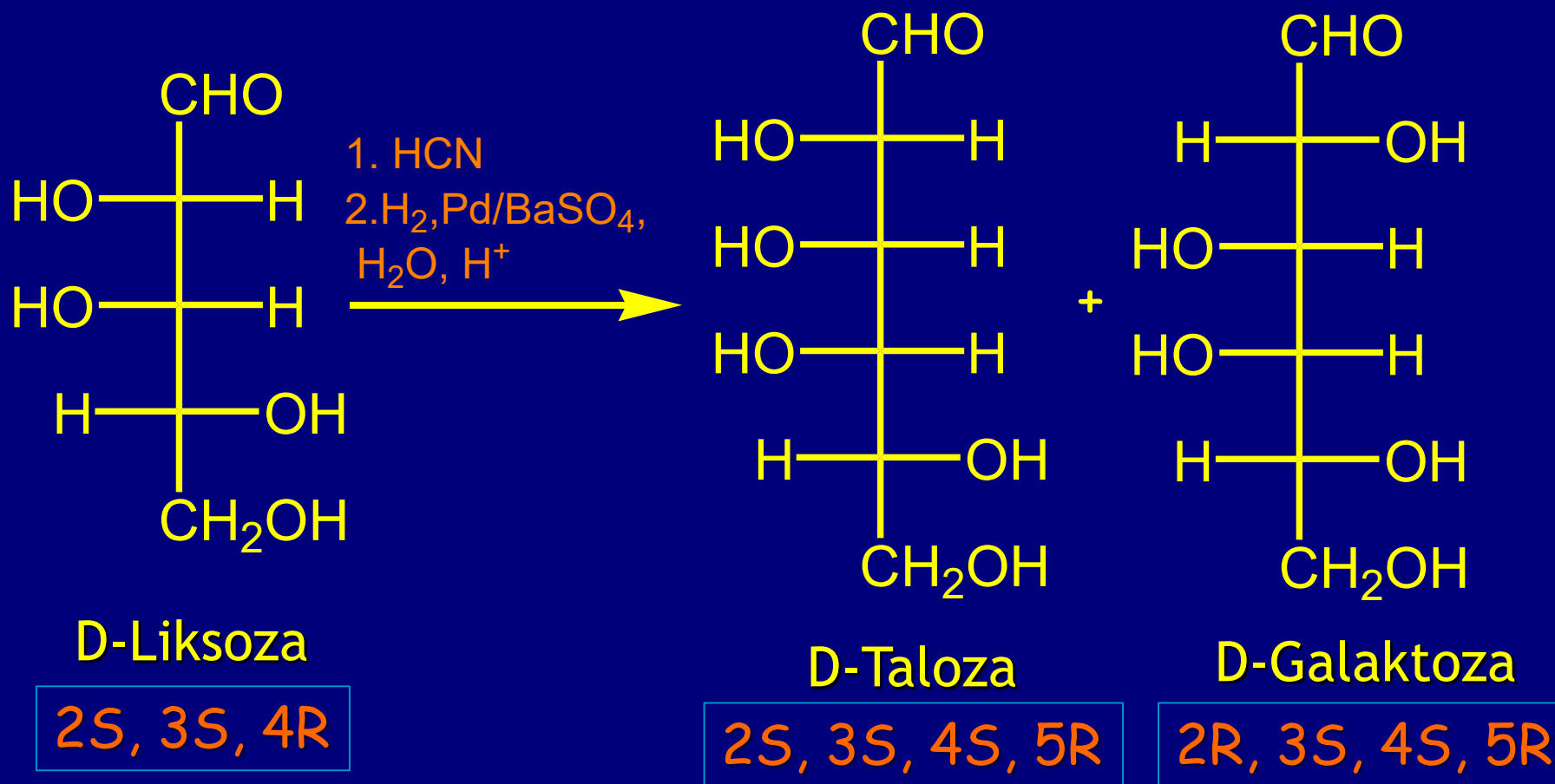
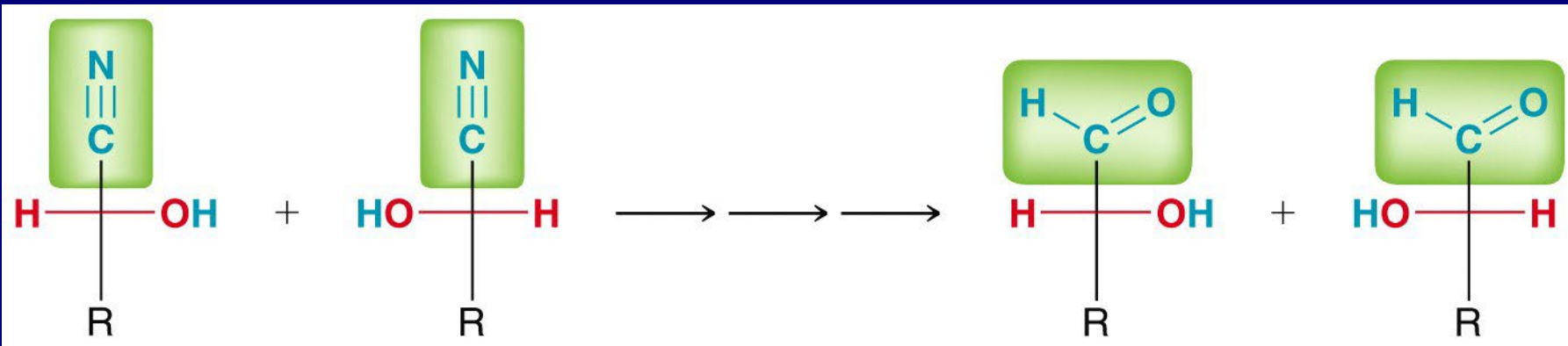
FAZA 2. Redukcija i hidroliza (prikazan je samo jedan diastereomer)



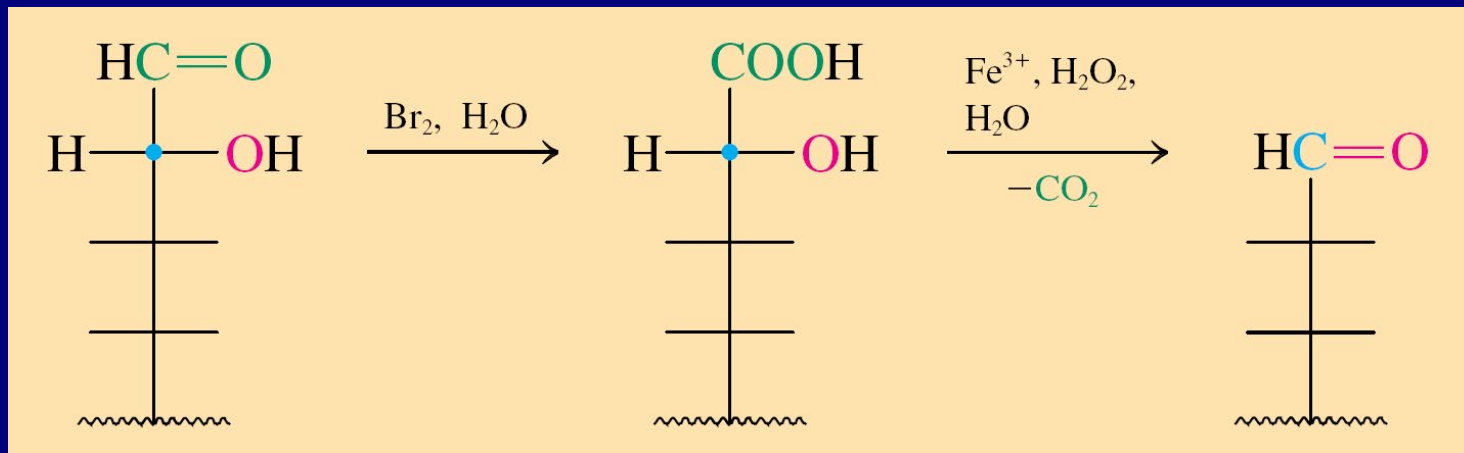
Heinrich Kiliani
1855 - 1945



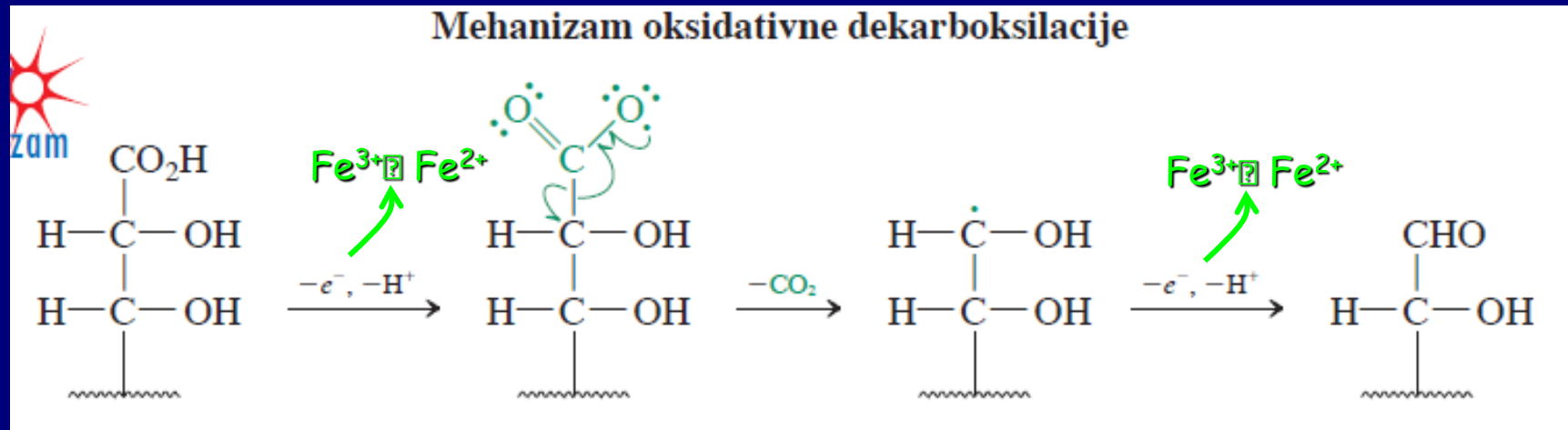
Emil Fischer
1852-1919



5. Ruff-ova degradacija



Mehanizam oksidativne dekarboksilacije



Određivanje strukture šećera- Fischer-ov postupak

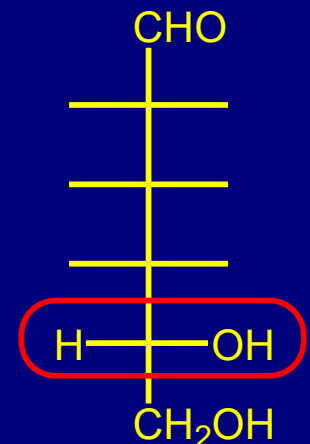
1. Produženjem niza nastaju 2 diastereomera
2. Degradacija šećera: 2 diastereomera daju isti šećer)
3. Simetrizacija šećera preko aldarnih kiselina ili alditola
4. Prepoznavanje stereochemije

Fischer-ov postupak za određivanje strukture (+)-glukoze

Poznate činjenice:

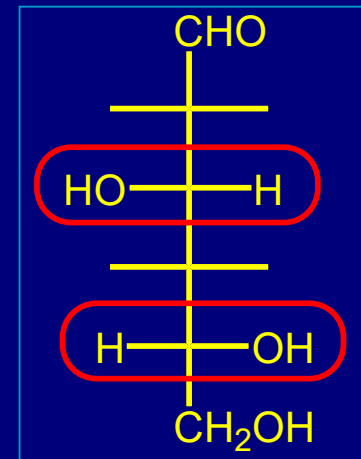
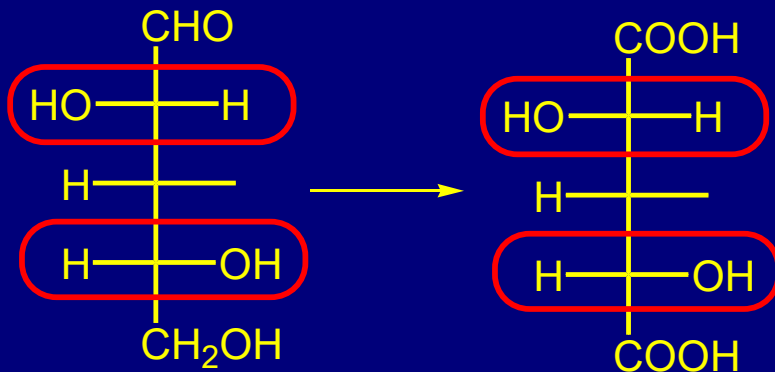
- Redukcija aldoza u alditole
- Oksidacija monosaharida do aldonskih i aldarnih kiselina
- Teorija o stereochemiji i optičkoj aktivnosti
- Metode za razdvajanje stereoizomera
- Mogla se meriti optička aktivnost
- (+)-Glukoza je jedna od 16 aldoheksoza

A. Od 16 mogućih konfiguracija = 8 enantiomernih parova PROIZVOLJNO je zadržao osam konfiguracija u kojima C-5 ima OH na desnoj strani



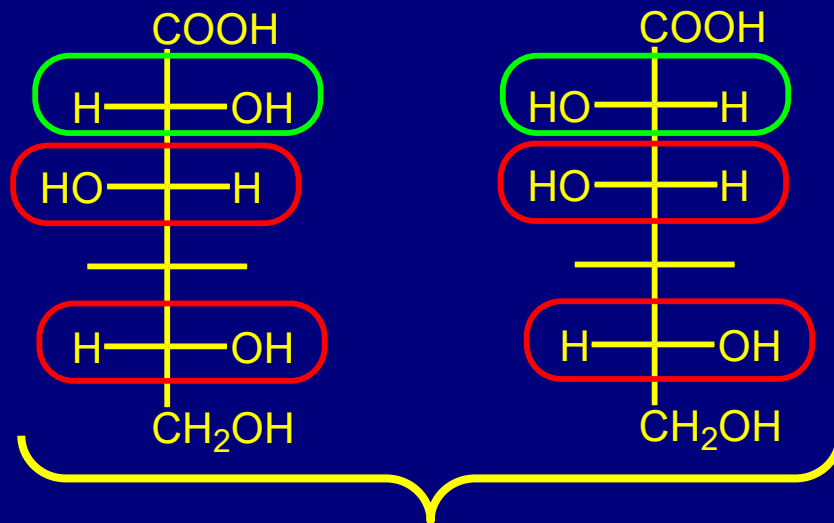
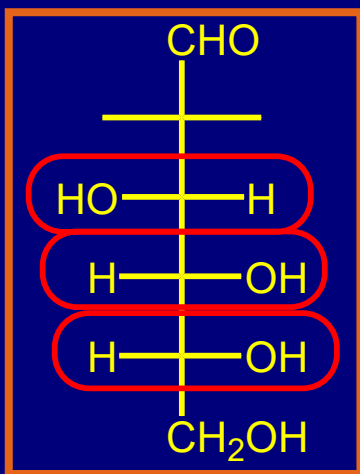
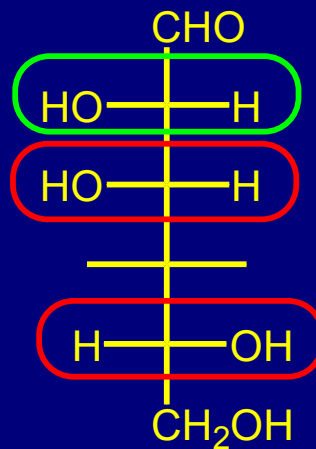
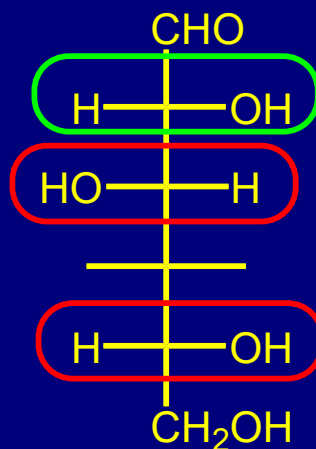
B. Srodnost između (–)-arabinoze i (+)-glukoze

(–)-arabinoza je jedna od 4 D-aldopentoze, koja oksidacijom daje optički aktivnu aldarnu kiselinu



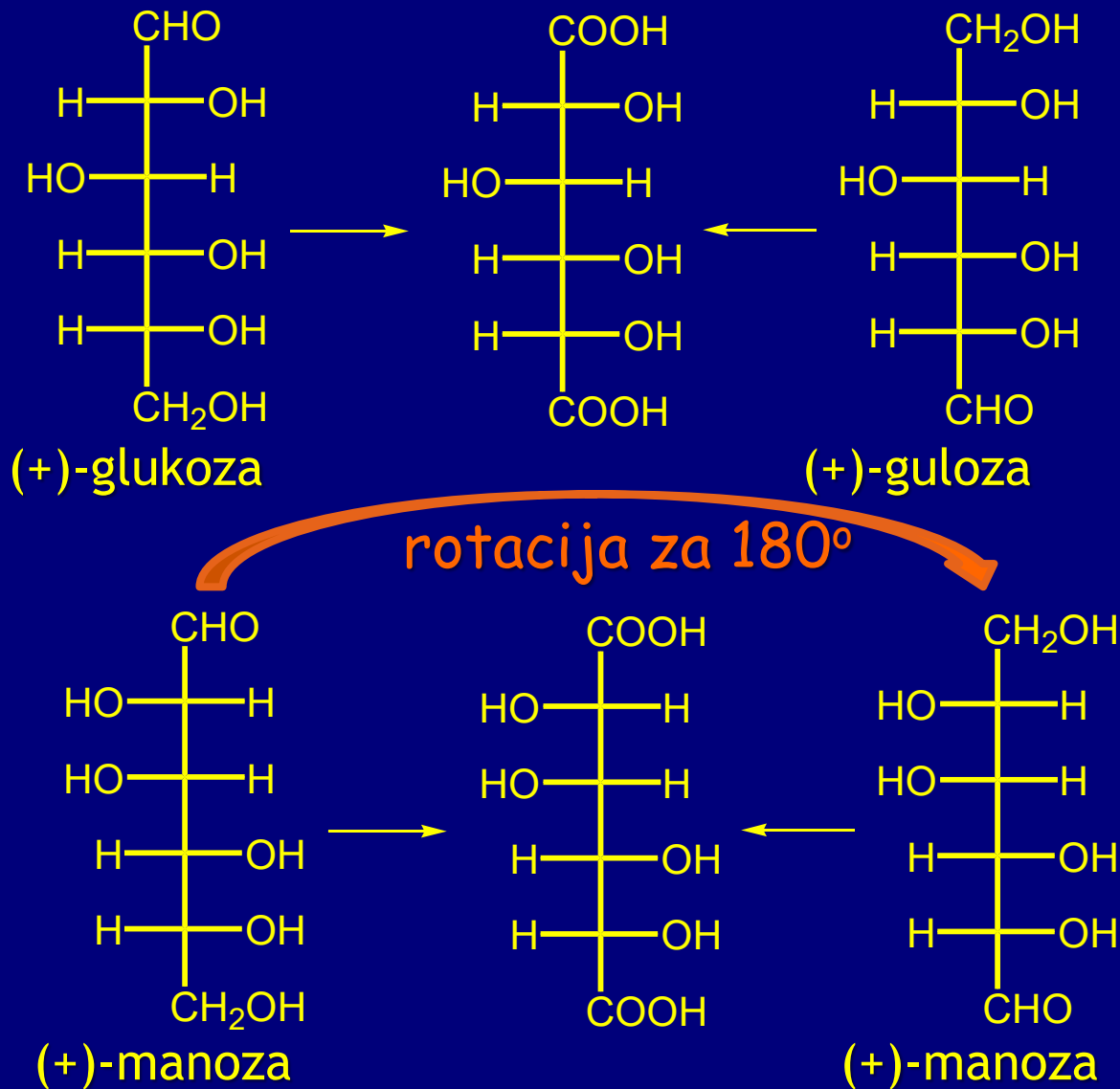
C. Kiliani Fischer-ovom sintezom dobijaju se epimeri (+)-glukoza i (+)-manoza, koje se razlikuju po konfiguraciji na C-2. Oksidacijom ovih šećera dobijaju se optički aktivne dikiseline

Epimeri
glukoza i manozna

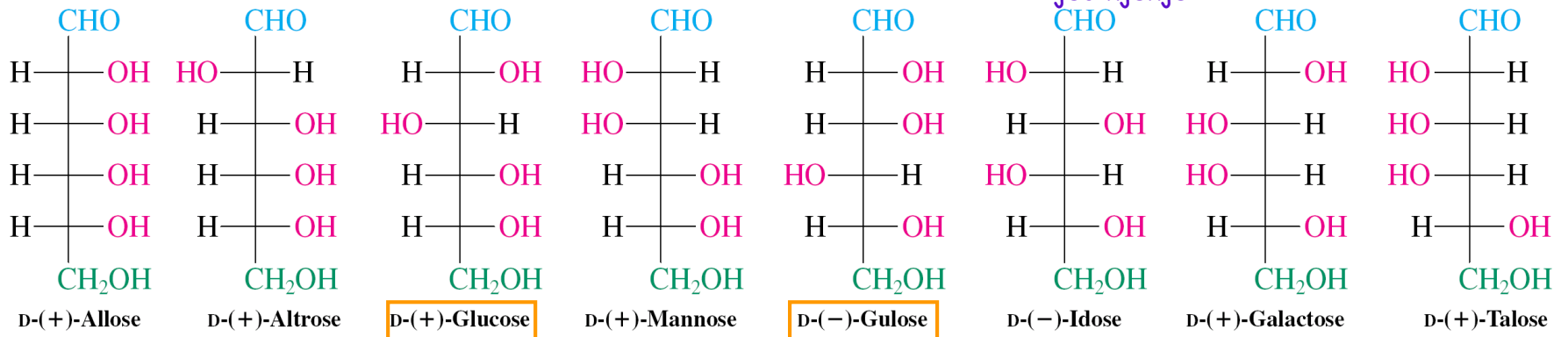
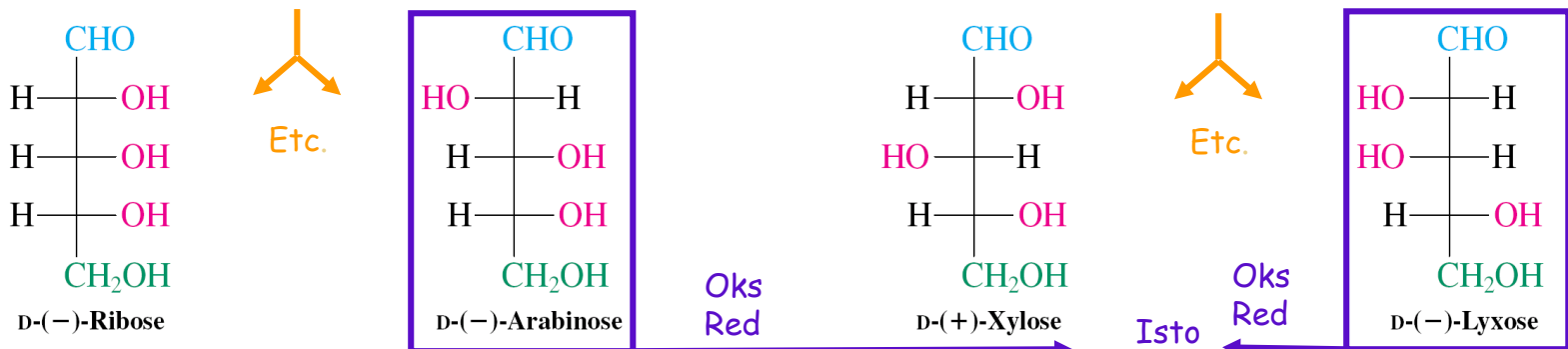
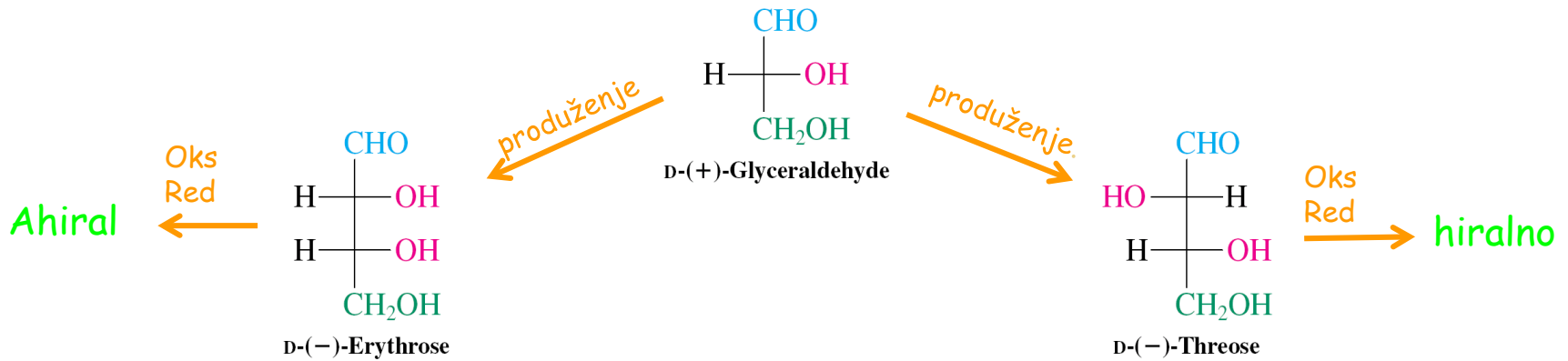


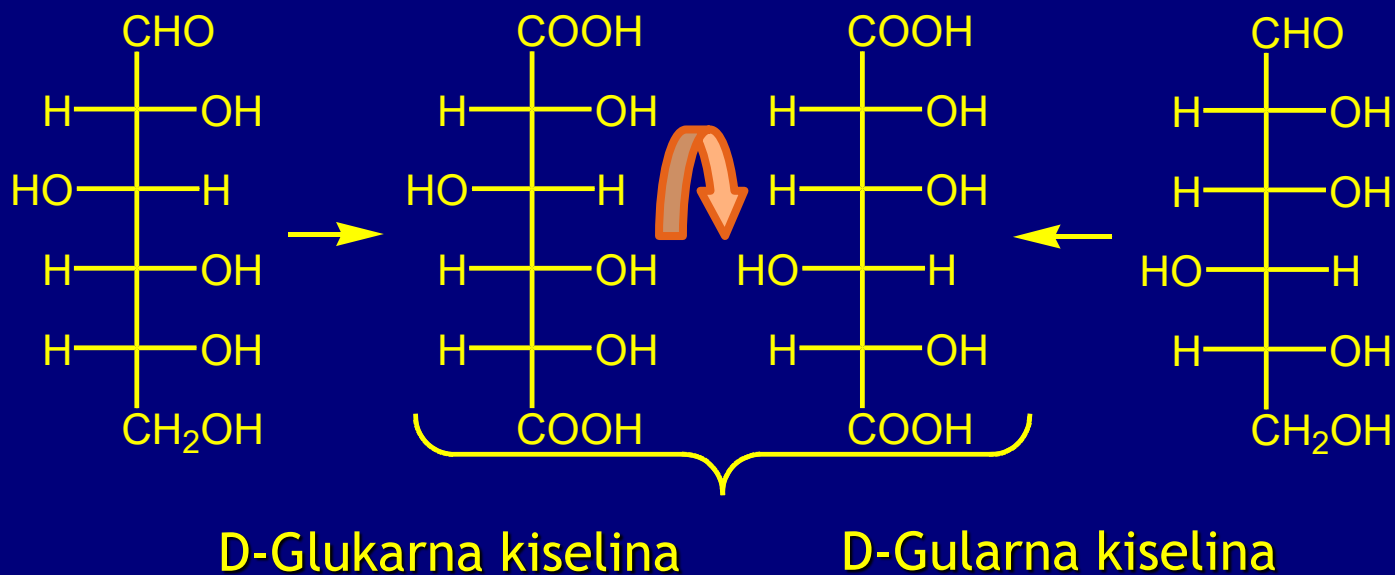
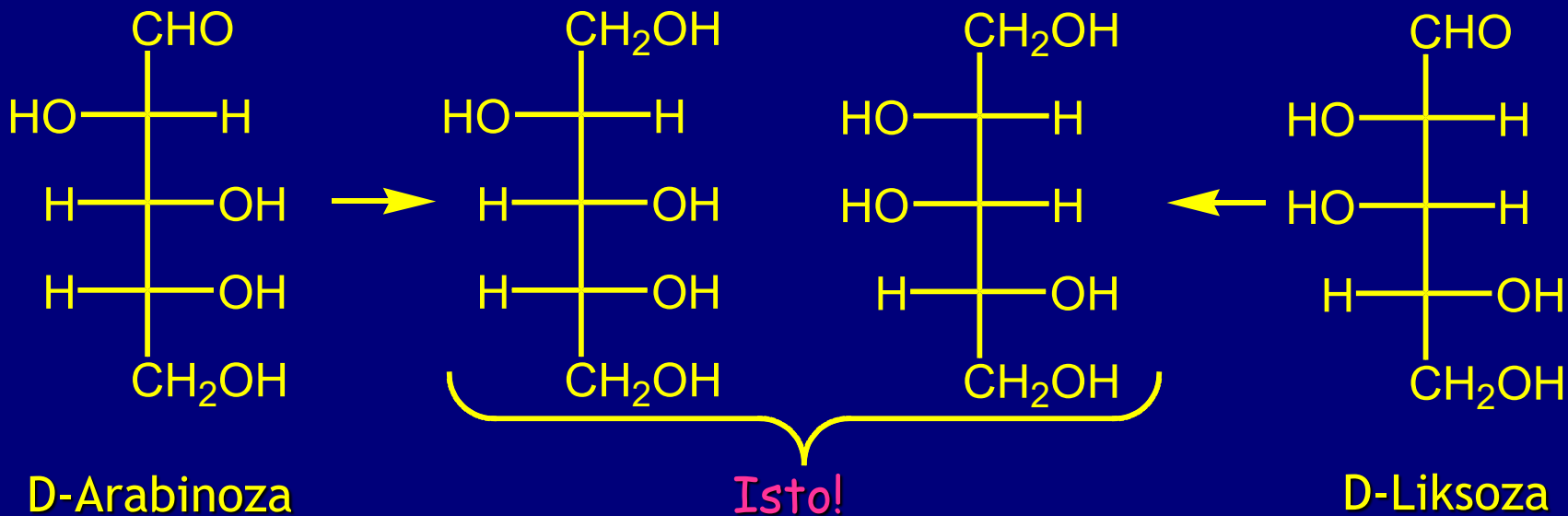
optički aktivne dikiseline

D. (+)-glukoza i još samo jedna od 16 aldoza daje istu dikarboksilnu kiselinu a to je (+)-guloza



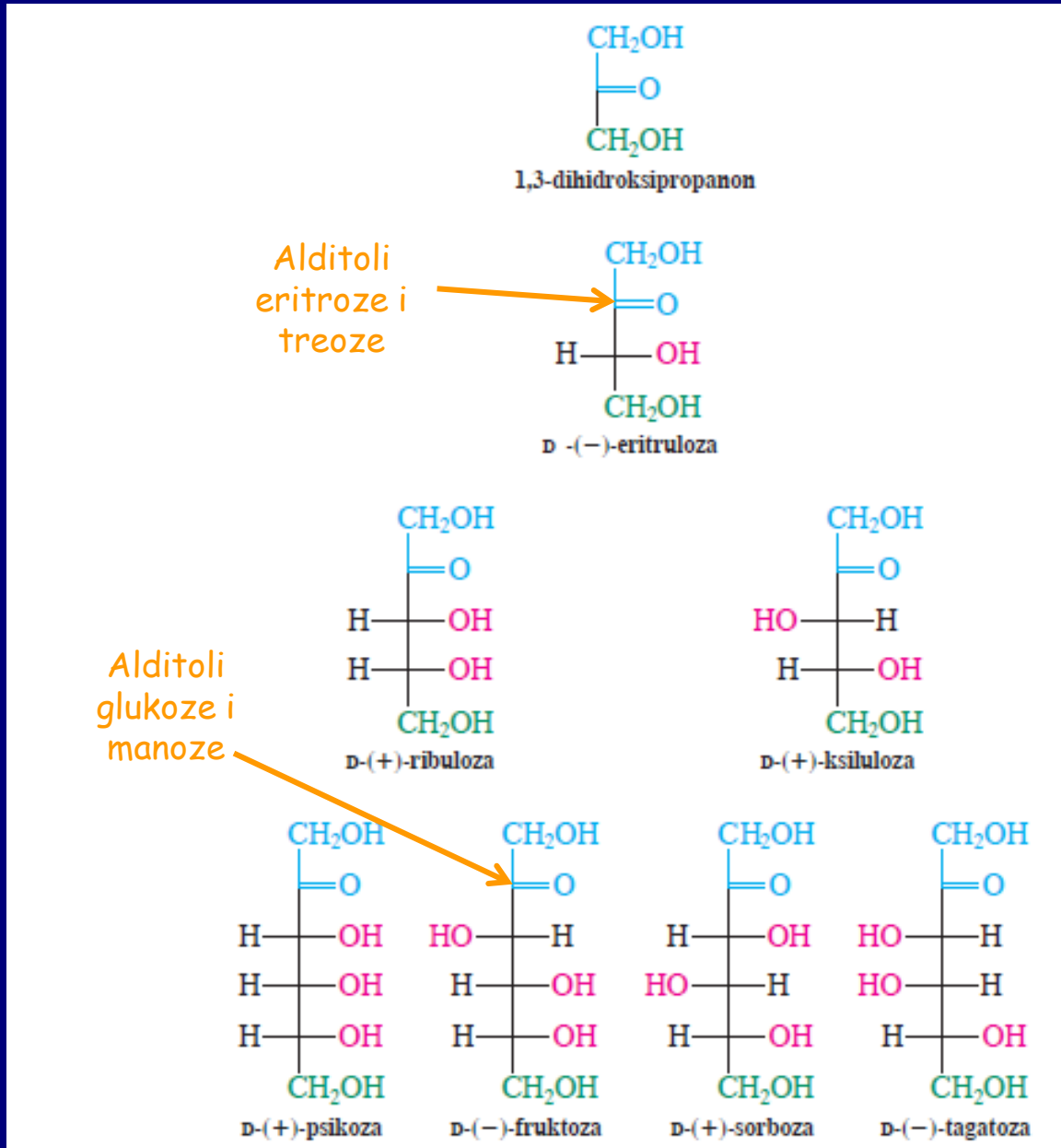
Logičko razmišljanje:





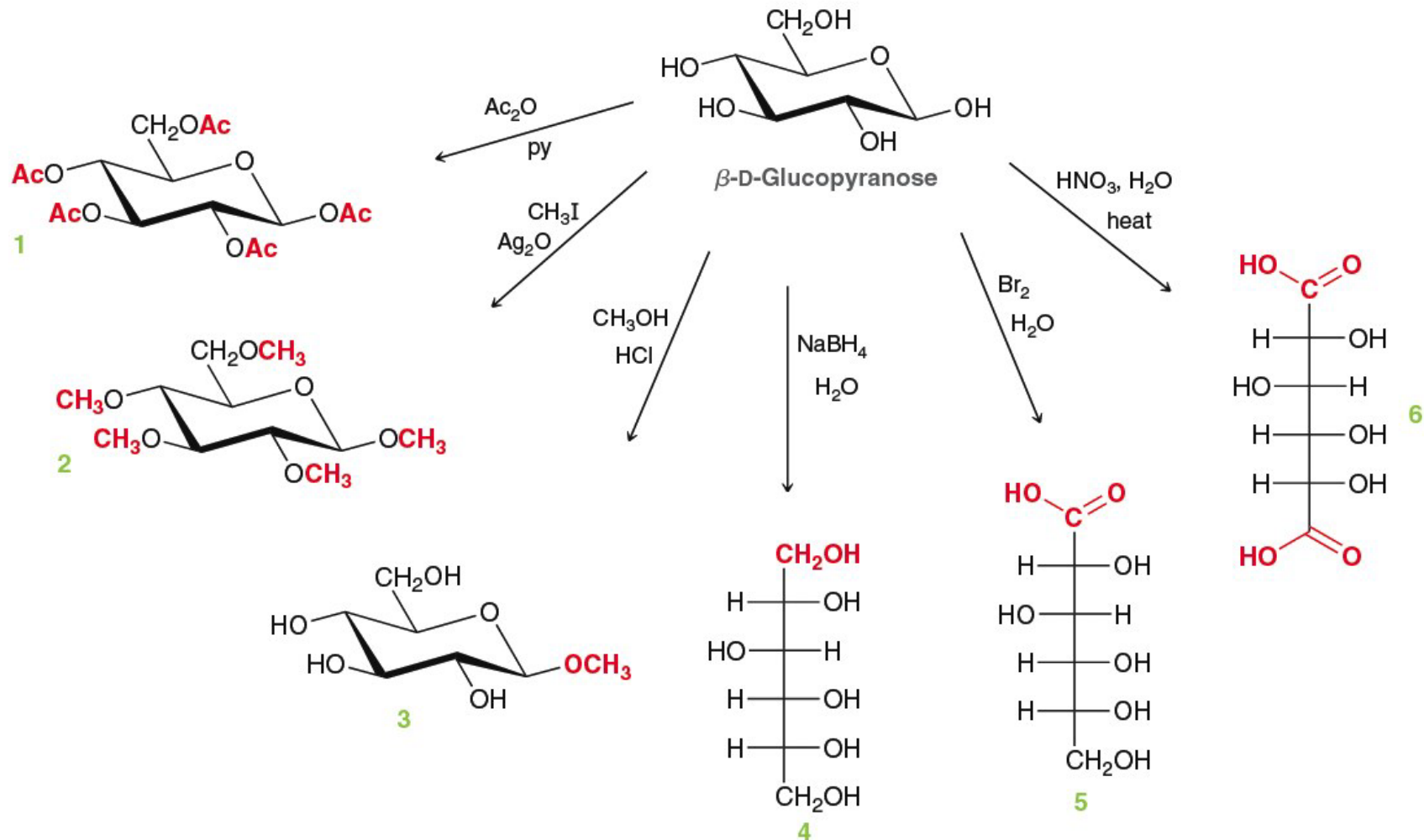
Enantiomeri

Korekcija D-ketoza preko alditola



Potencijalna simetrizacija pomaže u određivanju strukture

Reakcije monosaharida



1. Acetilovanje

2. Alkilovanje [$\text{CH}_3\text{I}/\text{Ag}_2\text{O}$; $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$]

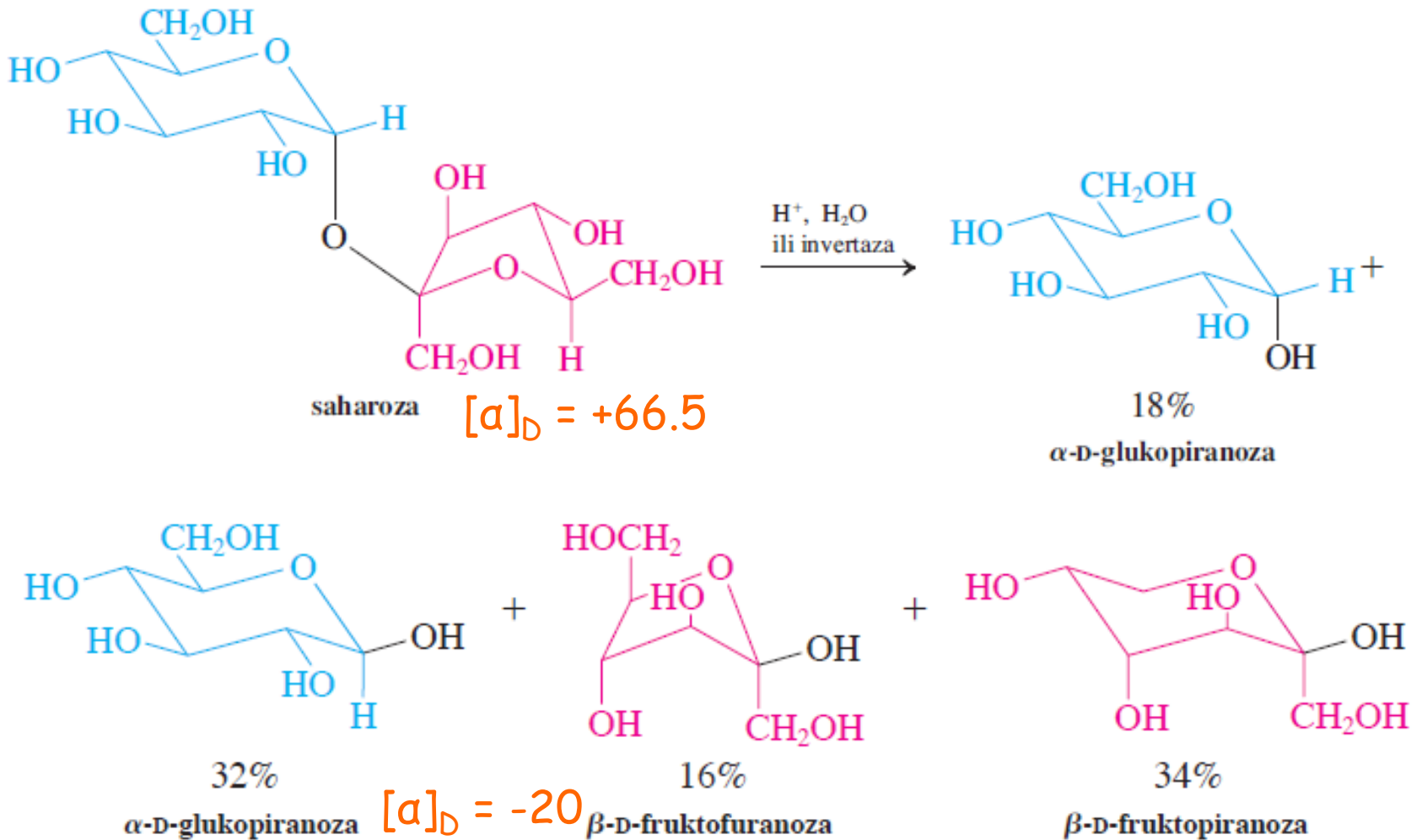
3. Formiranje glikozida

4. Redukcija

5. Oksidacija do aldonskih kiselina

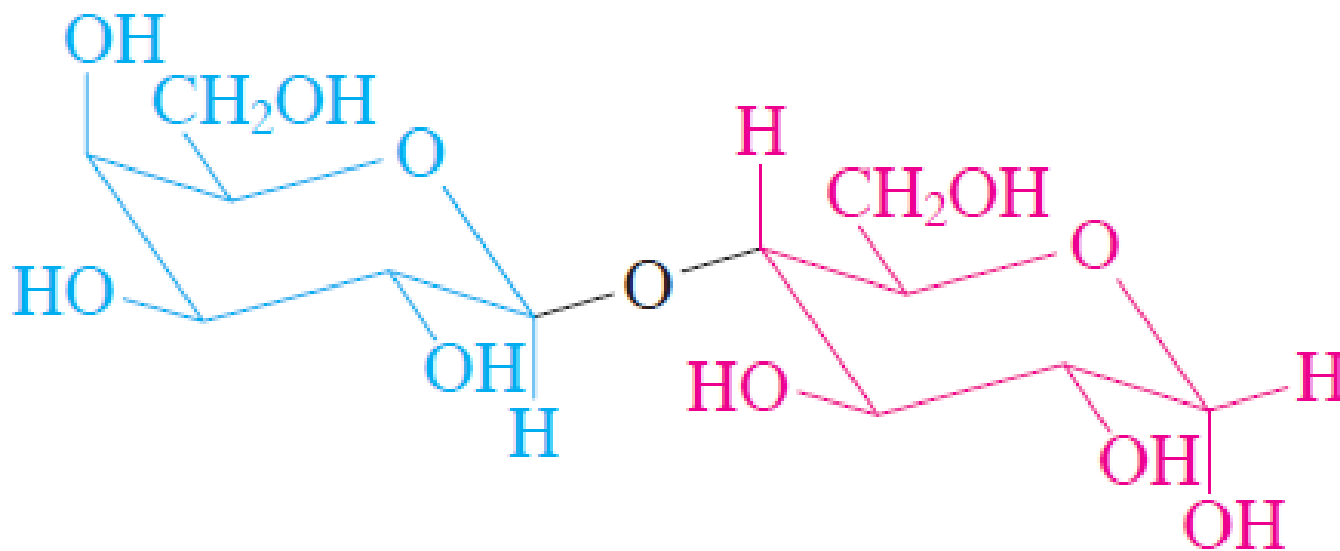
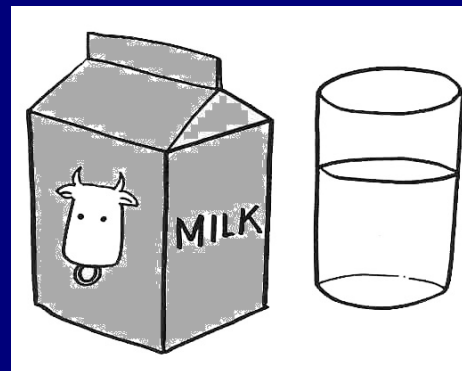
6. Oksidacija do aldarnih kiselina

Inverzija saharoze



Laktoza (mlečni šećer)

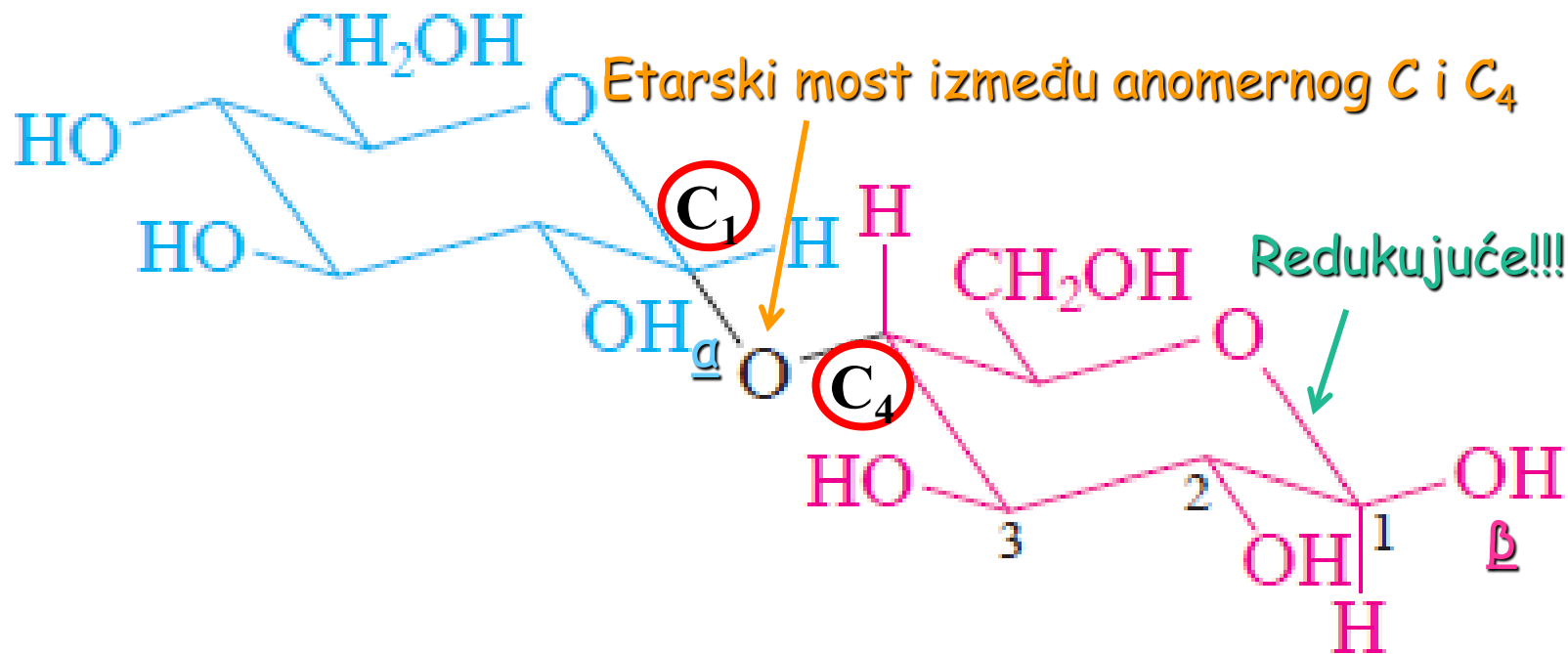
Nalazi se u ljudskom mleku i mleku najvećeg broja životinja



kristalna α -laktoza, ~~β -D-galaktopiranozil- α -D-glukopiranozil~~

4-O-(β -D-galaktopiranozil)- α -D-glukopiranoza

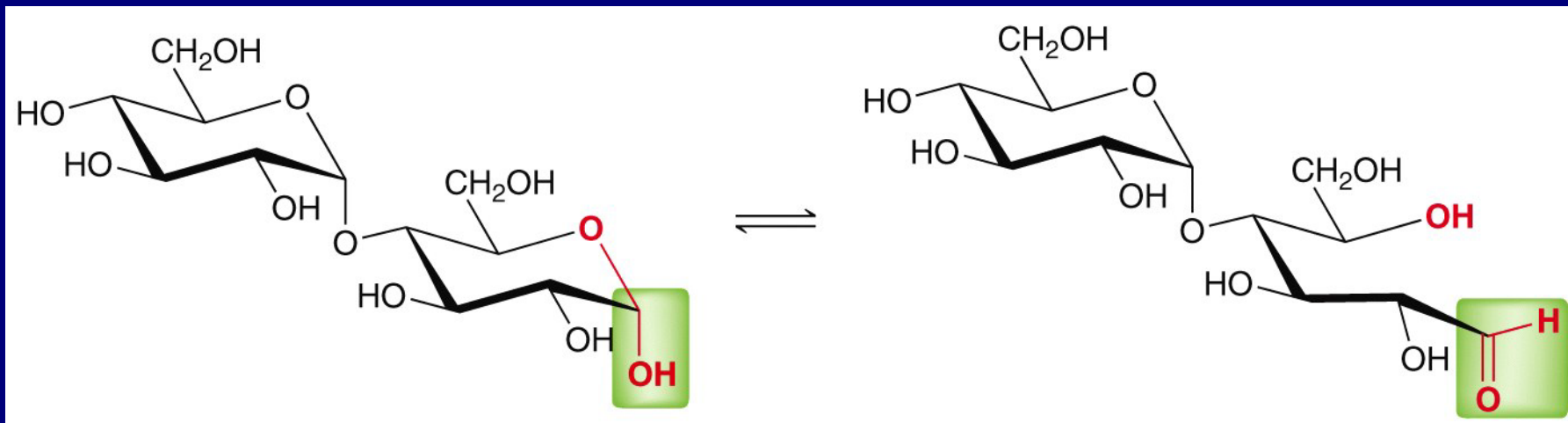
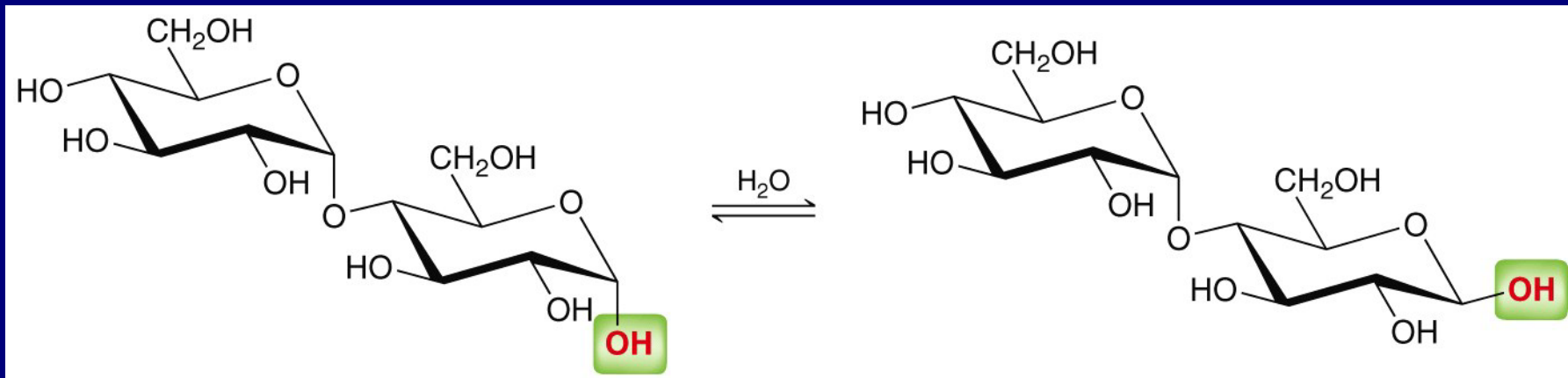
Maltoza: sladni šećer



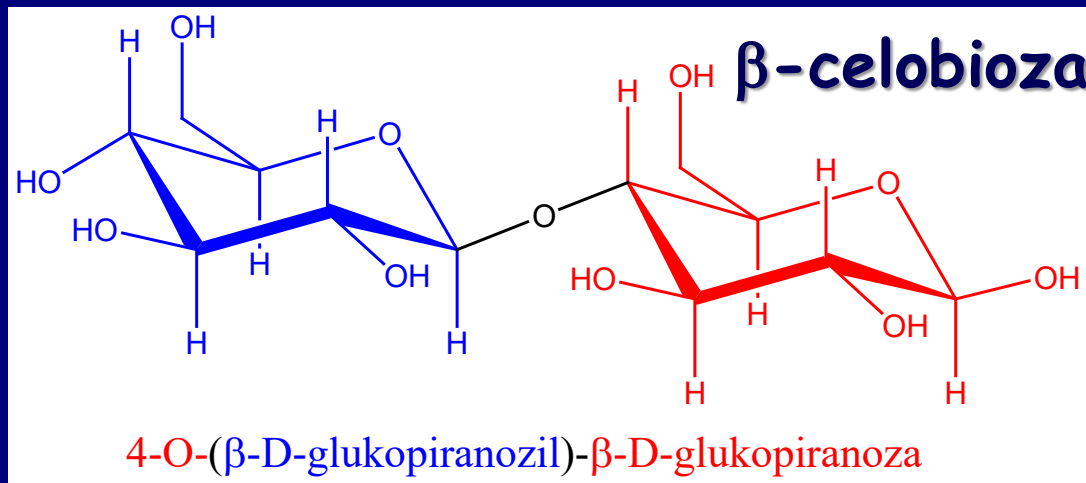
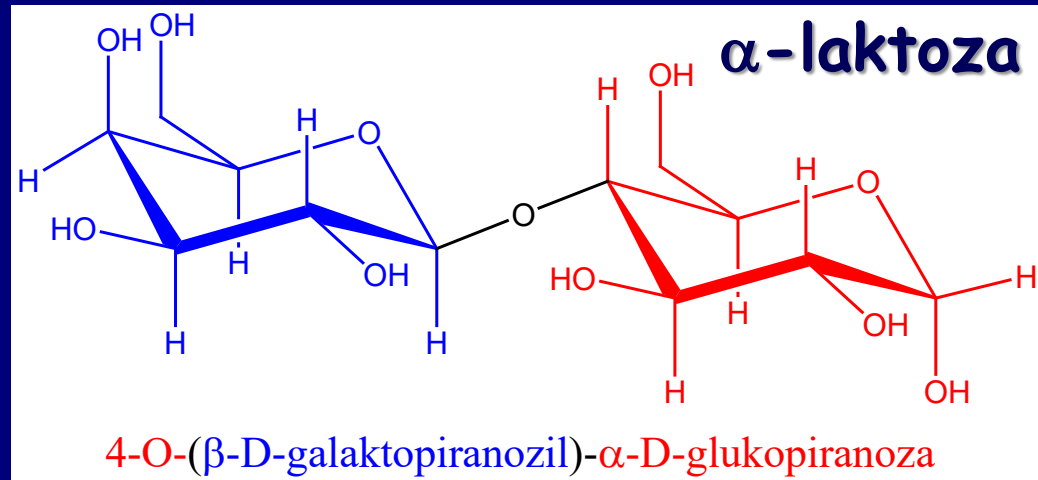
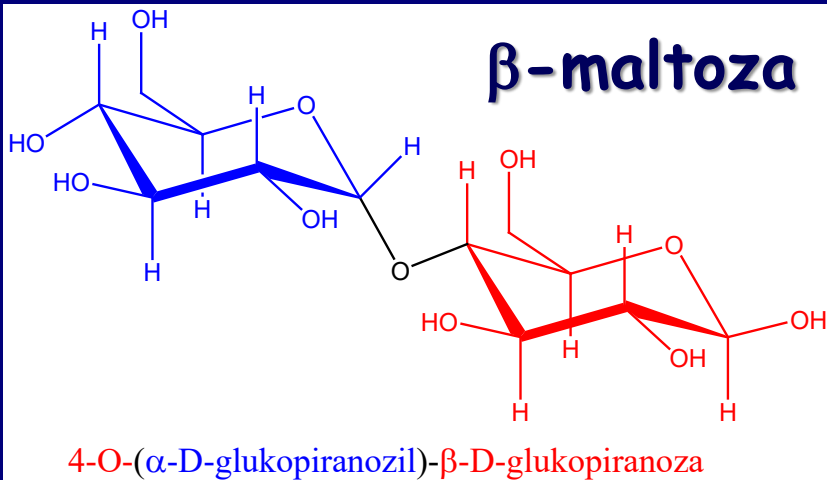
~~β-maltoza, α-D-glukopiranozil β-D-glukopiranozid~~

4-O-(α-D-glukopiranozil)-β-D-glukopiranoza

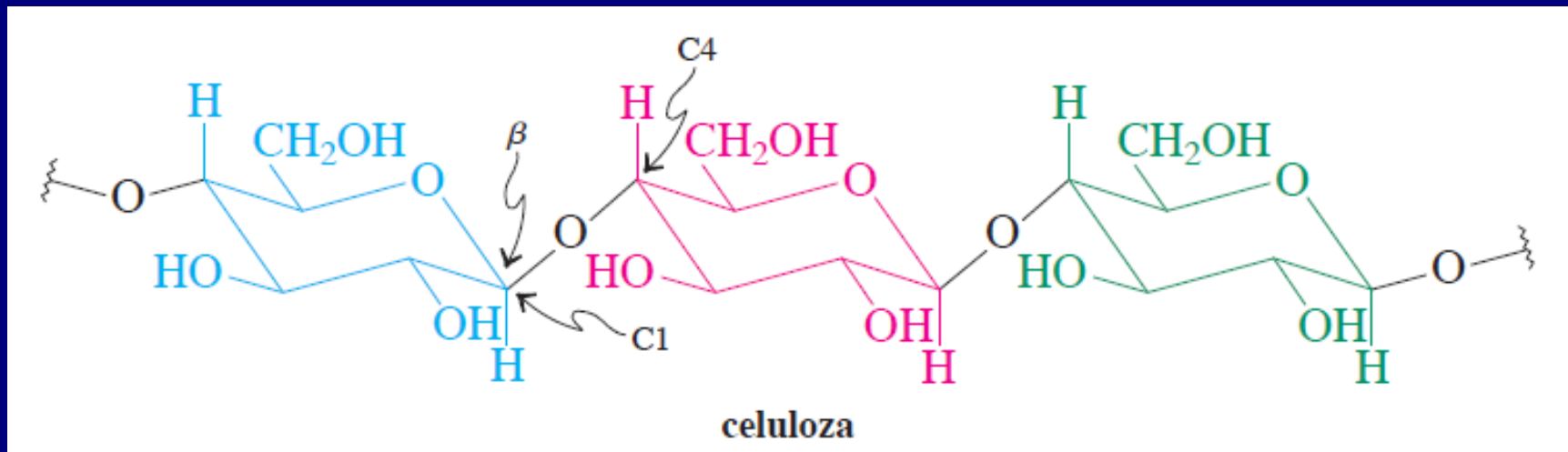
Mutarotacija maltoze



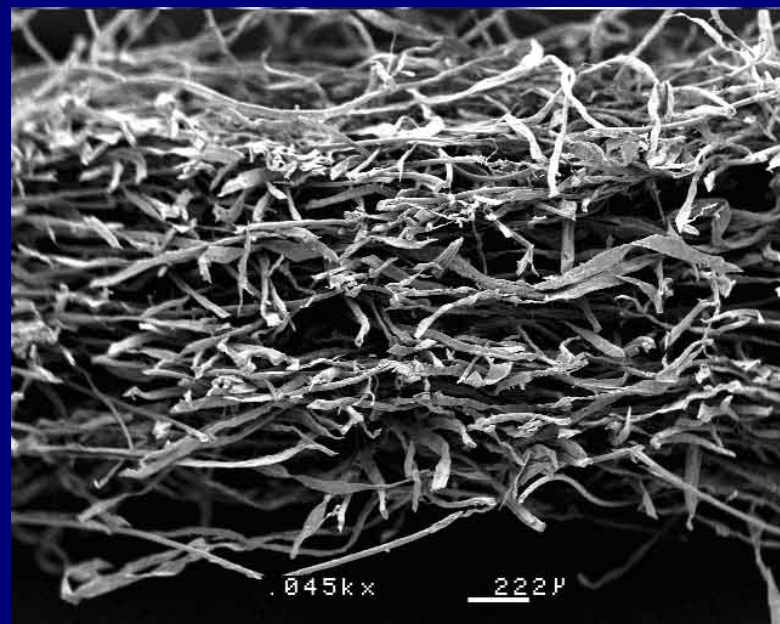
DISAHARIDI



Celuloza: poli β -glukopiranozid



Molekulska težina 500,000 (~3000 monomernih jedinica)
1 jedinica = 178 molekulska težina.
Materijala iskorišćen u izgradnji ćelijskog zida: kruta struktura usled velikog broja vodoničnih veza.

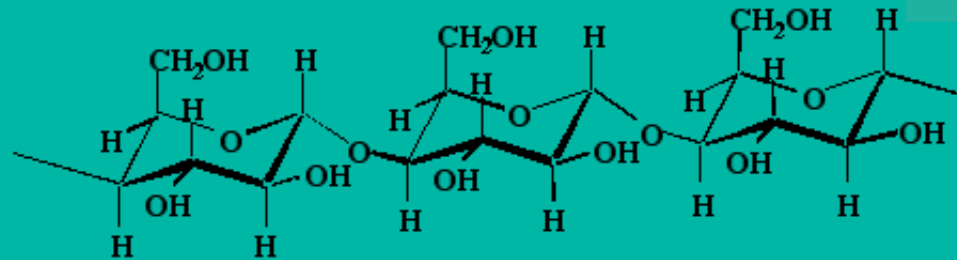


Nitroceluloza: Eksploziv

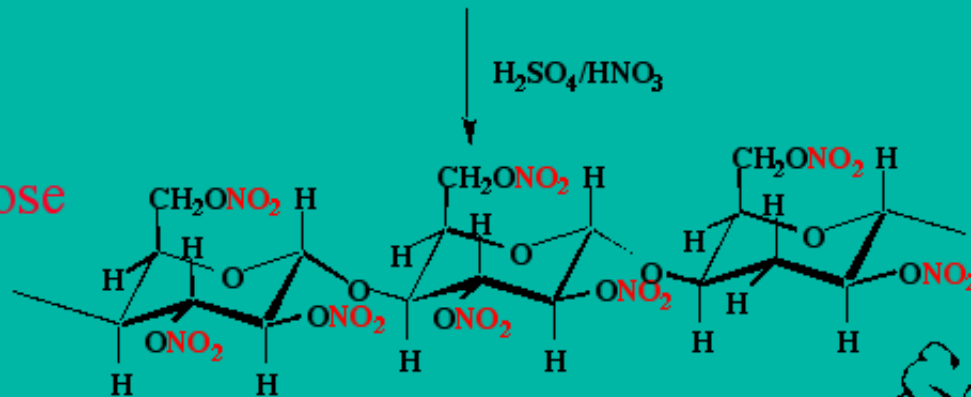
Glavna komponenta bezdimnog baruta (guncotton); korišćen u fotografiji za filmove.

Nitrocellulose

Cellulose



Nitrocellulose



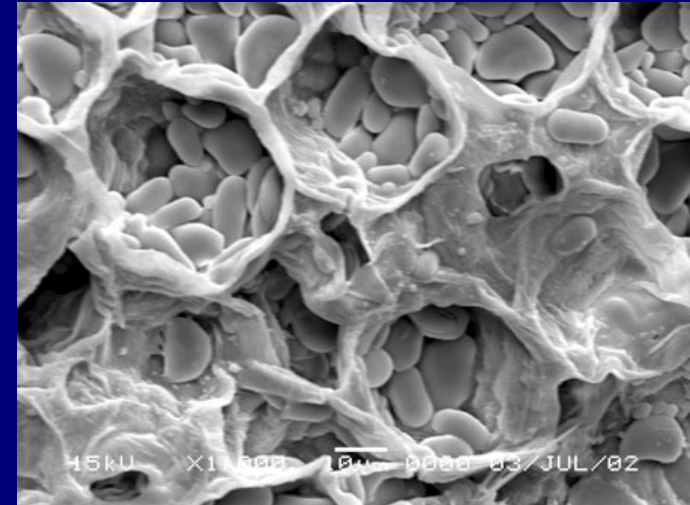
Christian F. Schönbein
1799-1868

Henri Braconnot:
1832: HNO_3 +
štirak
Théophile-Jules
Pelouze:
1838: HNO_3 +
papier

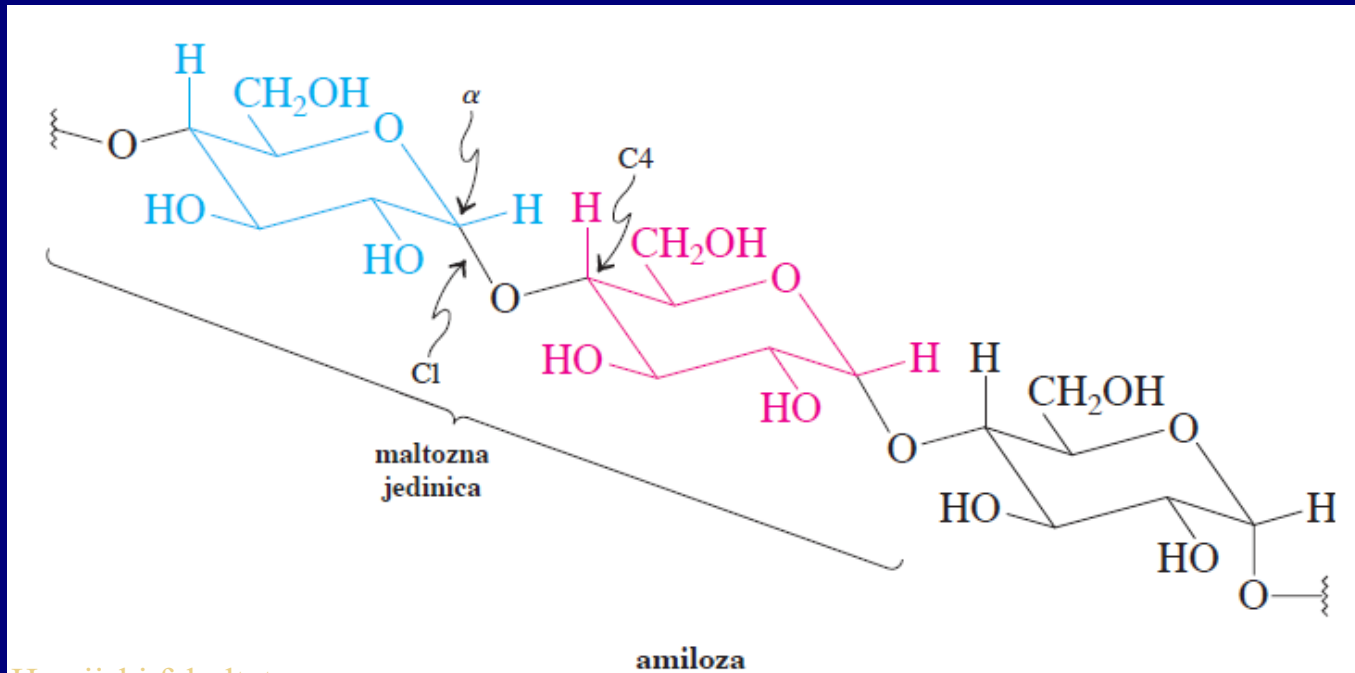


Skrob: Poliglukoza sa α -acetalnim vezama

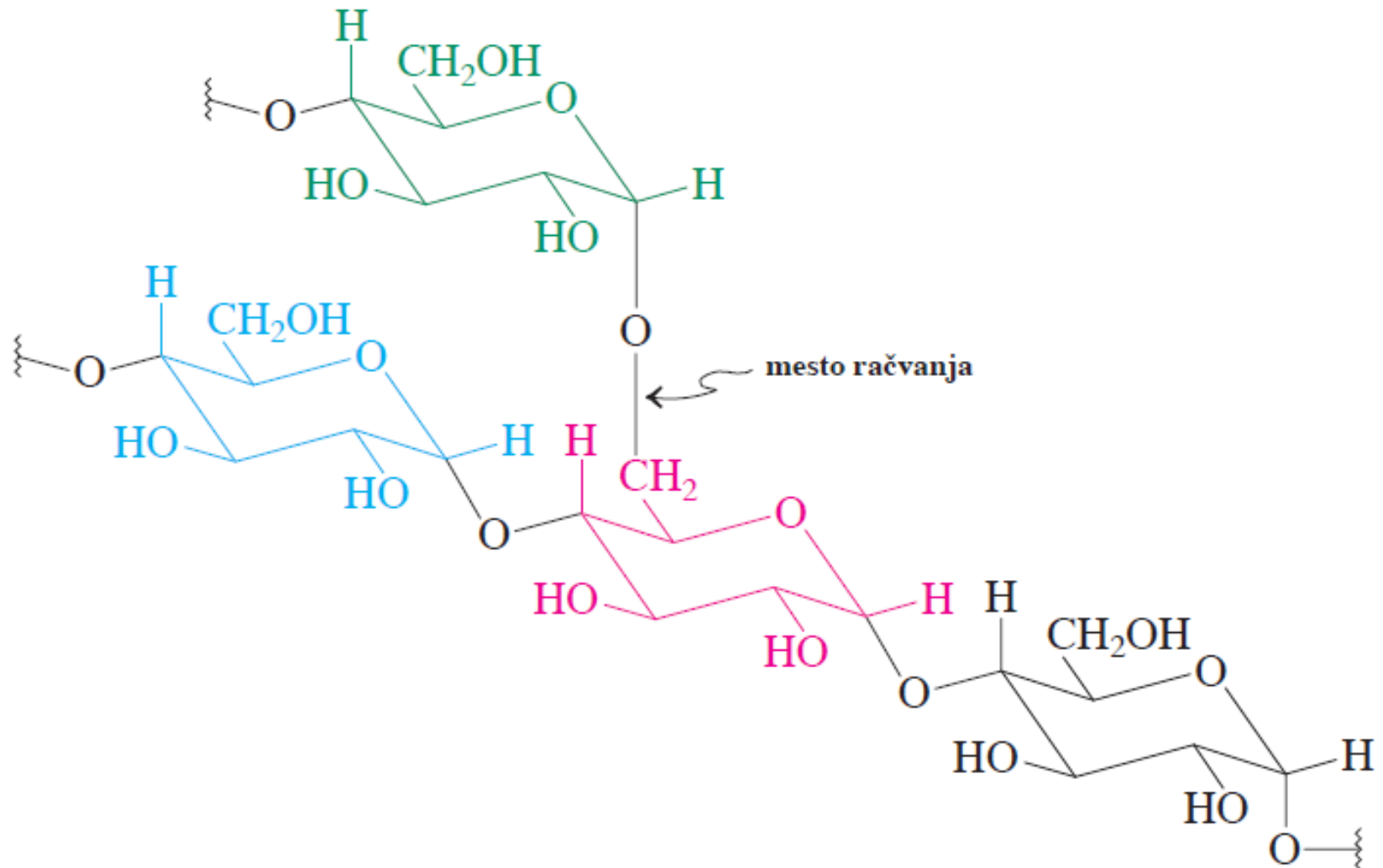
Rezerva hrane u biljkama: kukuruz, krompir, pšenica, pirinač.
Hidrolizuje u glukozu (sladak ukus hleba u ustima). Dve glavne komponente:



Amiloza

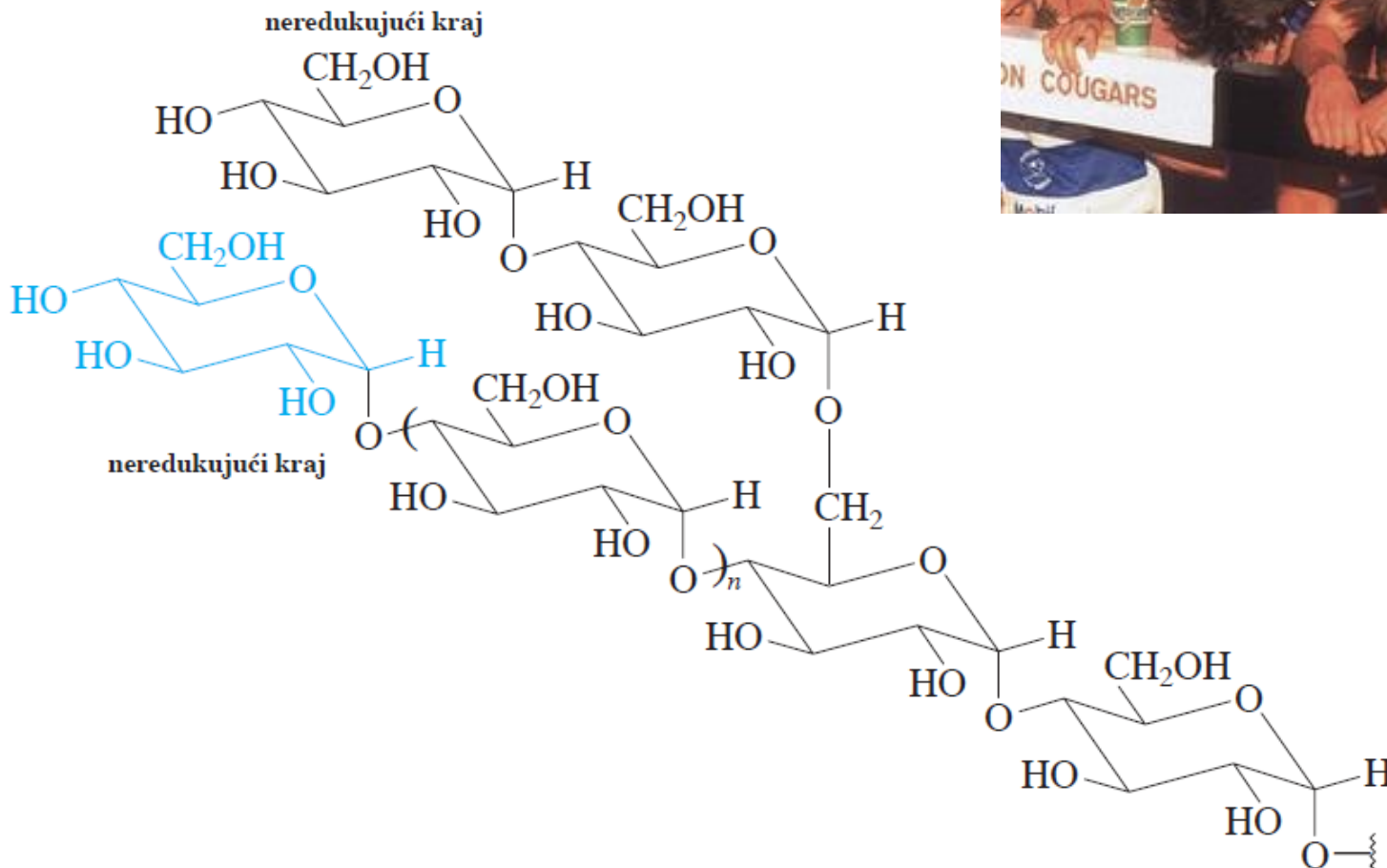


Amilopektin (račvast uglavnom na C-6)



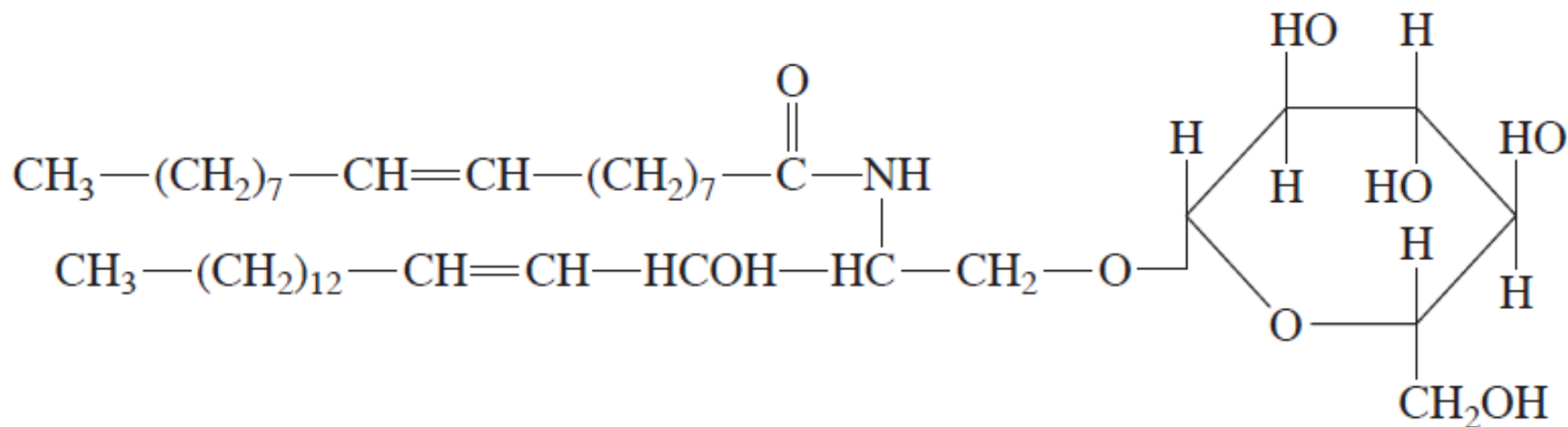
Glikogen -izvor energije

Sličan amilopektinu, ali je razgranatiji i veći. Služi za deponovanje energije kod ljudi i životinja.



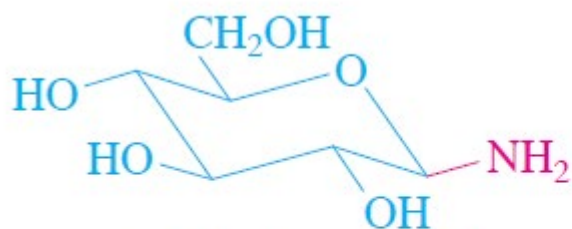
MW = 100 miliona

Ugljeni hidrati ćelijskih membrana učestvuju u procesima ćelijskog prepoznavanja

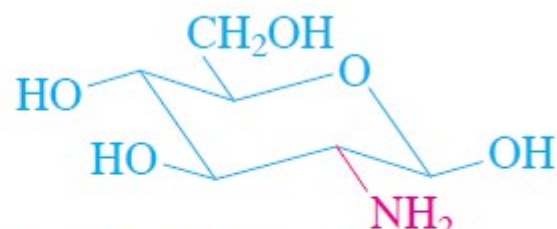


glukozil-cerebrozid

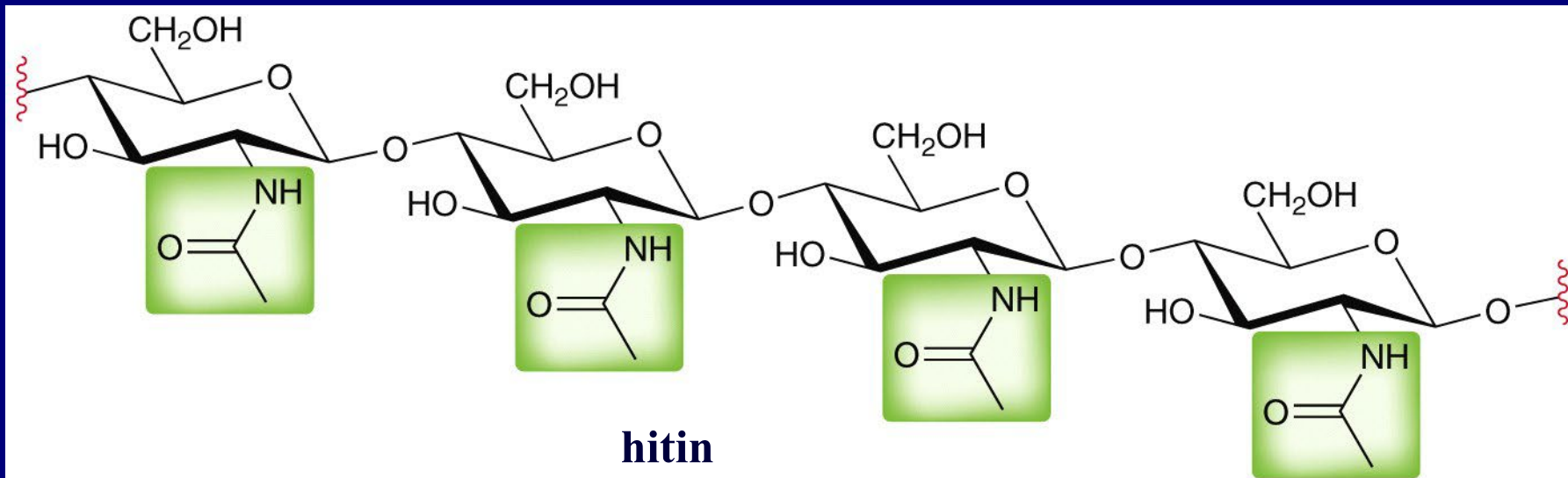
Modifikovani šećeri sa azotom



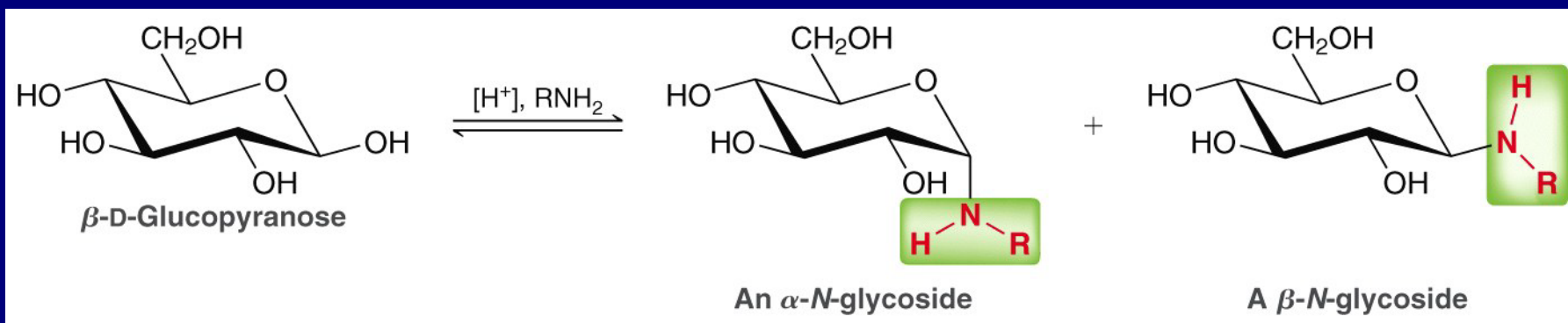
β-D-glukopiranozilamin
(glukozilamin)

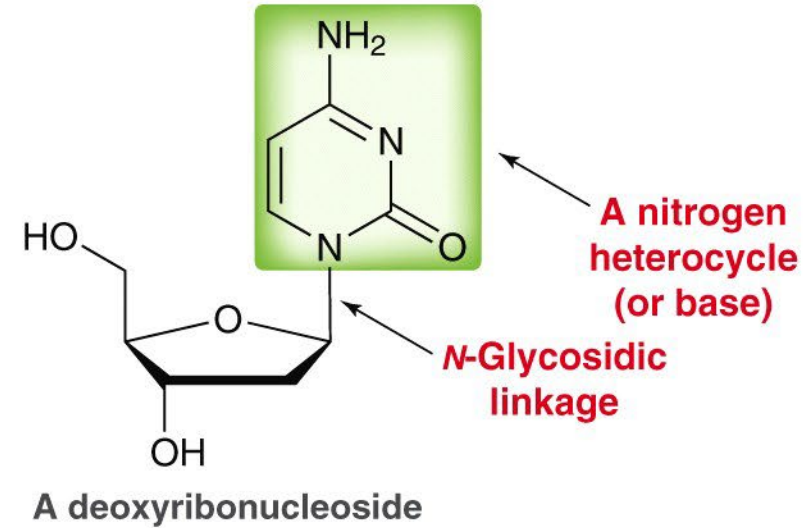
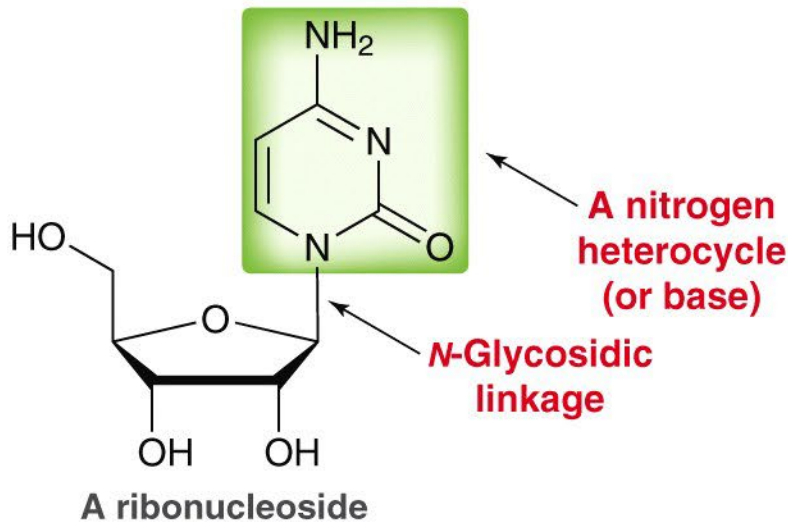
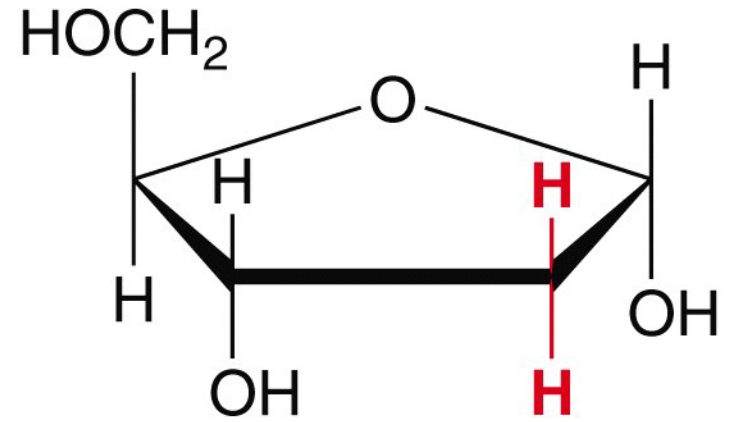
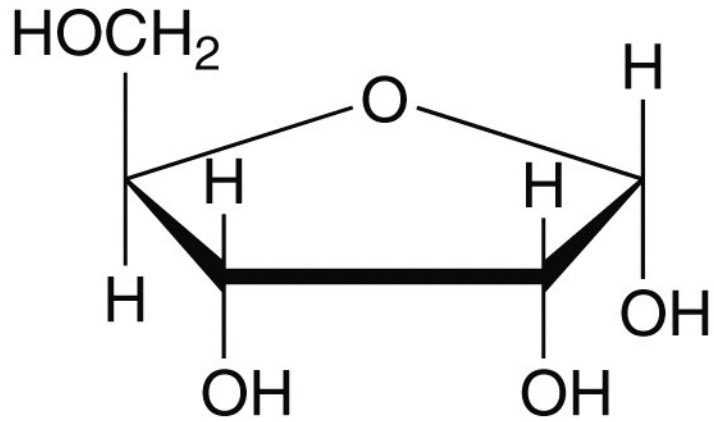


2-amino-2-deoksi-D-glukopiranoza
(amino-deoksi-šećer)

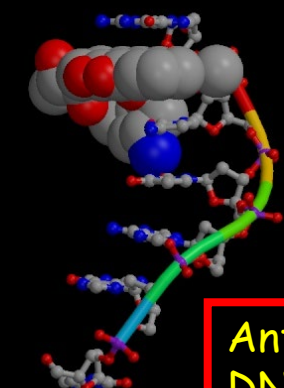
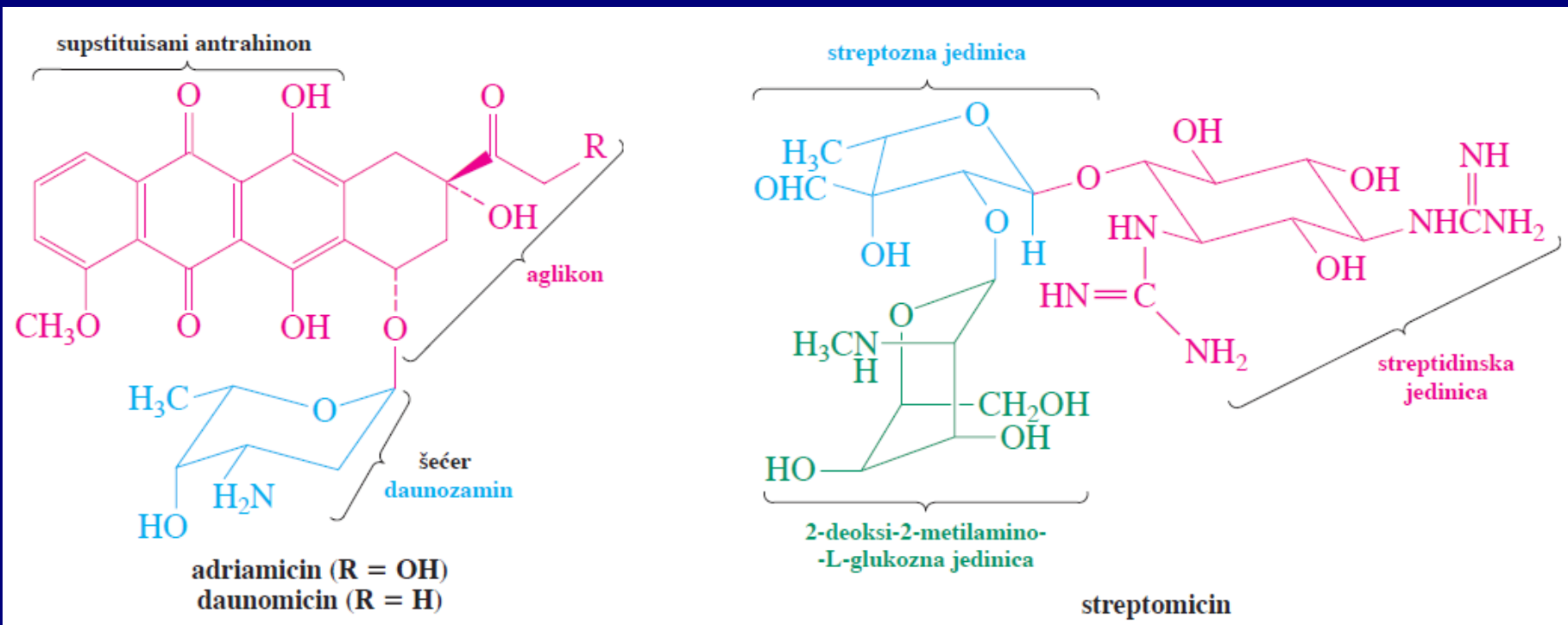


**Hitin: 2-acetamido-2-dezoksi-D-glukoza
 poli- β -glukozid, 1,4-glikozidne veze
 Ulazi u sastav oklopa insekata i morskih životinja**

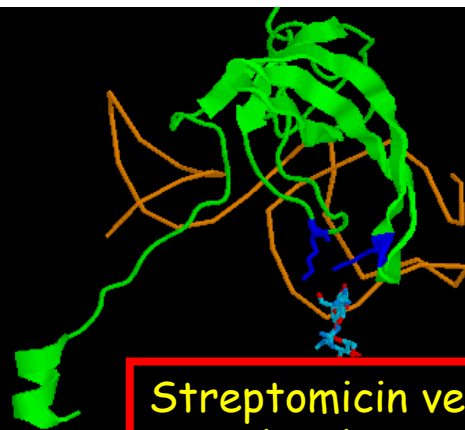




Šećeri značajni za rastvorljivost u vodi: Antraciklin za lečenje raka i kao antibiotik



Antraciklin interkalacija u DNA: ubija ćelije tumora

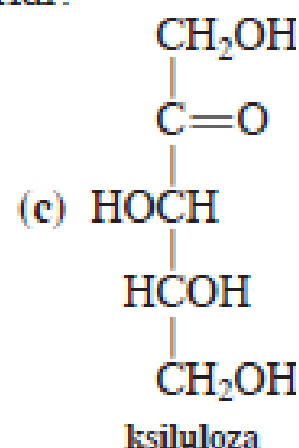
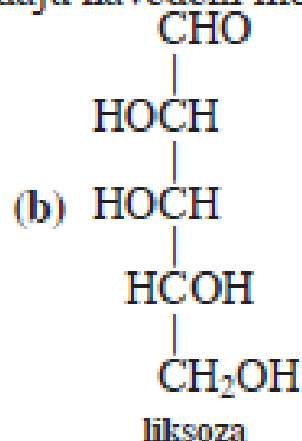
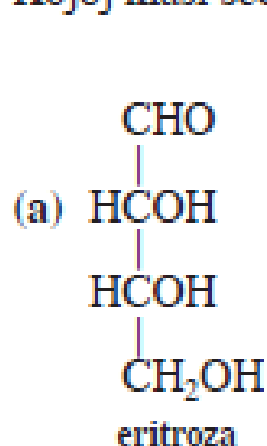


Streptomicin veže se za ribosome, pogrešno čitanje genetskih informacija

Vežbanja za kolokvijum

Vežba 24-1

Kojoj klasi šećera pripadaju navedeni monosaharidi?



Vežba 24-2

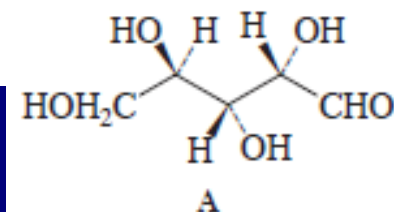
Navedite sistematska imena: (a) D-(-)-riboze i (b) D-(+)-glukoze. Ne zaboravite da odredite R- i S-konfiguraciju svakog stereocentra.

2R,3R,4R

2R,3S,4R,5R

Vežba 24-3

Ponovo nacrtajte klinastu strukturu šećera A (na margini) Fischer-ovom projekcionom formulom i nađite uobičajeno ime na slici 24-1.



Vežba 24-4

Nacrtajte Fischer-ovu projekcionu formulu L-(-)-glukoze i prikažite njenu transformaciju u odgovarajući šestočlani ciklični hemiacetal.

Vežba 24-5

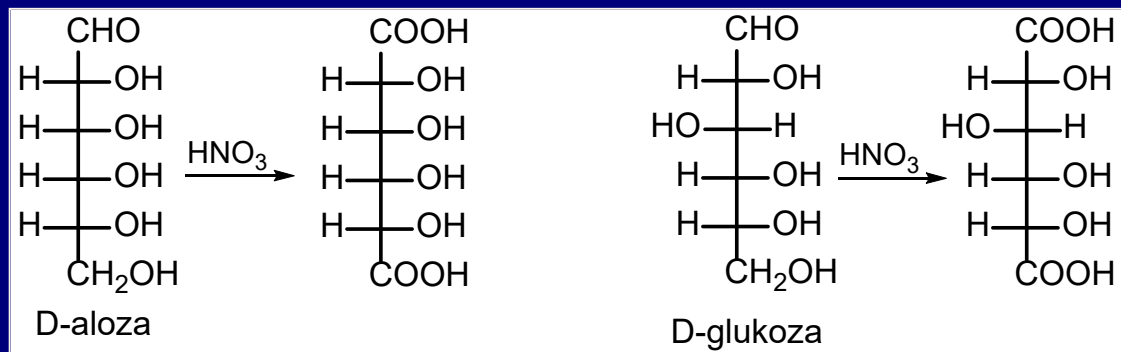
Anomeri α - i β -glukopiranoze trebalo bi da nastaju u istim količinama jer su enantiomerni. Tačno ili pogrešno? Objasnite vaš odgovor.

Vežba 24-6

Nacrtajte strukturu: (a) α -D-fruktofuranoze, (b) β -D-glukofuranoze, i (c) β -D-arabino-piranoze.

Vežba 24-13

Dva šećera, D-aloza i D-glukoza (slika 24-1) razlikuju se samo po konfiguraciji na C3. Ukoliko ne znate koji je koji, a imate na raspolaganju uzorke oba, polarimetar, i azotnu kiselinu, kako biste ih razlikovali? (Pomoć: napišite proizvode oksidacije.)



Vežba 24-14

Napišite očekivane proizvode (i njihove odnose), ukoliko ih uopšte ima, dobijene dejstvom HIO_4 na sledeća jedinjenja: (a) 1,2-etandiol (etilen-glikol); (b) 1,2-propandiol; (c) 1,2,3-propantriol; (d) 1,3-propandiol; (e) 2,4-dihidroksi-3,3-dimetileciklobutanon; (f) D-treozu.

Vežba 24-15

Da li bi degradacija pomoću HIO_4 pomogla da se razlikuju sledeći šećeri? Objasnite. (Njihove strukture videti na slikama 24-1 i 24-2). (a) D-arabinoza i D-glukoza; (b) D-eritroza i D-eritruuloza; (c) D-glukoza i D-manoza.

Vežba 24-16

(a) Redukcijom D-riboze pomoću natrijum-borhidrida dobija se proizvod bez optičke aktivnosti. Objasnite.

(b) Sličnom redukcijom D-fruktoze dobijaju se dva optički aktivna proizvoda. Objasnite.

Vežba 24-17

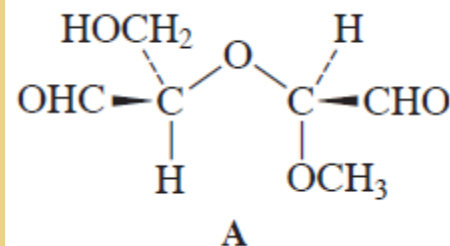
Uporedite strukture fenilozazona D-glukoze, D-manoze, i D-fruktoze. Da li zapažate nešto neobično?

Vežba 24-18

Metilovanjem D-glukoze pomoću metanola, u prisustvu kiseline, nastaje ista smesa glukozida, nezavisno da li polazimo od α - ili β -oblika. Zašto?

Vežba 24-19

Nacrtajte strukturu metil- α -D-arabinofuranozida.



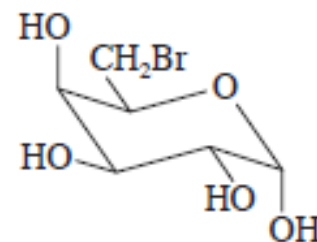
Vežba 24-18

Vežba 24-20

Metil- α -D-glukopiranozid troši dva ekvivalenta HIO_4 , pri čemu se dobija po jedan ekvivalent mravlje kiseline i dialdehida A (prikazan na margini). Nepoznata aldopentoza-metil-furanoza reaguje s jednim ekvivalentom HIO_4 i nastaje A bez nastajanja mravlje kiseline. Predložite strukturu nepoznatog jedinjenja. Postoji li više od jednog rešenja ovog problema?

Vežba 24-21

Predložite moguću sintezu jedinjenja prikazanog na margini iz D-galaktoze. (Pomoć: razmotrite upotrebu zaštitnih grupa.)



Vežba 24-22

Koji se proizvodi dobijaju produžavanjem niza (a) D-eritroze i (b) D-arabinoze?

Vežba 24-23

Ruff-ovom degradacijom dve D-pentoze, A i B, dobijaju se dva nova šećera- C i D. Oksidacija jedinjenja C pomoću HNO_3 daje *mezo*-2,3-dihidroksibutan-dikiselinu (vinsku), a oksidacija jedinjenja D daje optički aktivnu kiselinu. Oksidacija šećera A ili B pomoću HNO_3 daje optički aktivnu aldarnu kiselinu. Šta su jedinjenja A, B, C, i D?

Vežba 24-24

Da li je guloza koju je sintetisao Fischer bila D- ili L-šećer? (Pazite! Fischer je omaškom prvo pogrešno odredio seriju, što je *sve godinama* zbunjivalo.)

Vežba 24-25

Ispravnost svog rasuđivanja Fischer je dokazao poredeći oksidacione proizvode D-glukoze i sintetičke guloze. Šta nastaje u tim reakcijama ako se kao oksidaciono sredstvo koristi azotna kiselina?

Vežba 24-27

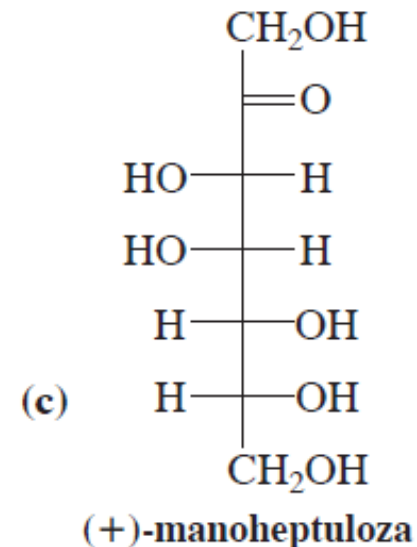
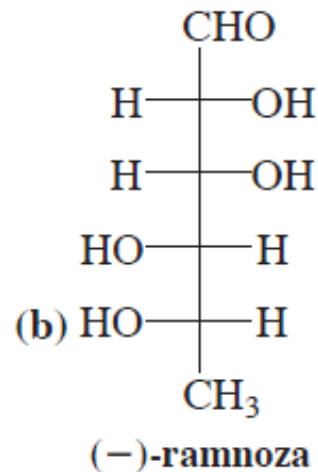
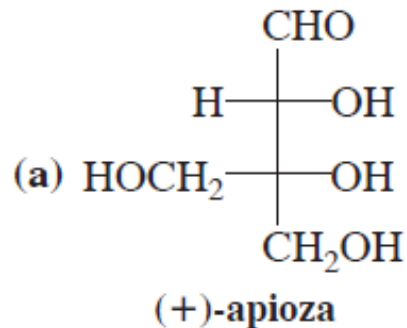
Napišite proizvode (ukoliko se uopšte dobijaju) reakcije saharoze sa: (a) viškom $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, NaOH; (b) 1. H^+ , H_2O , 2. NaBH_4 ; i (c) NH_2OH .

Vežba 24-28

Nacrtajte strukturu prvobitnog proizvoda β -maltoze kada se podvrgne (a) oksidaciji pomoću Br_2 ; (b) dejstvu fehilhidrazina (3 ekvivalenta); (c) uslovima pod kojima dolazi do mutarotacije.

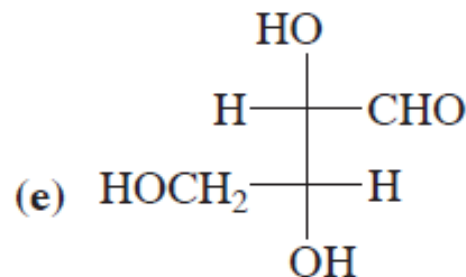
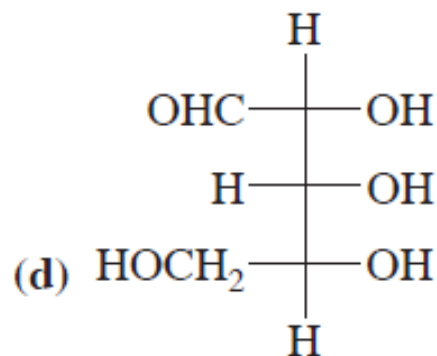
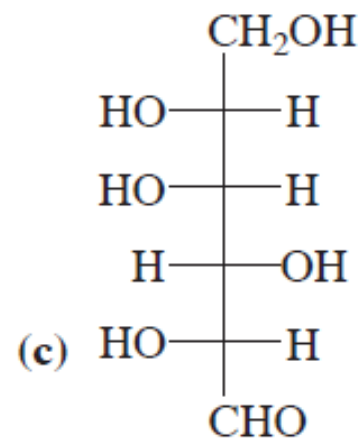
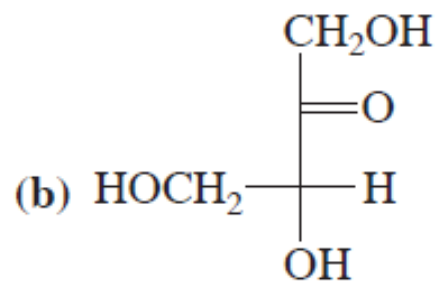
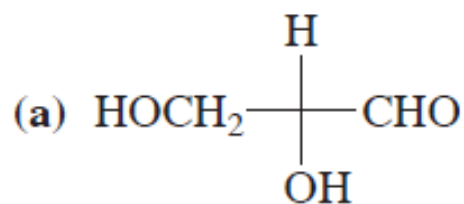
Zadaci za ispit

30. Deskriptori D i L, primenjeni na šećere, odnose se na konfiguraciju stereocentra najvišeg broja. Da li se promenom konfiguracije stereocentra najvišeg broja D-riboze (slika 24-1), iz D u L, dobija L-riboza? Ukoliko to nije slučaj, šta se dobija? U kakvom je on odnosu sa L-ribozom (tj., kakvi su oni izomeri)?
31. Kojim klasama šećera pripadaju navedeni monosaharidi? Koji su D, a koji L?

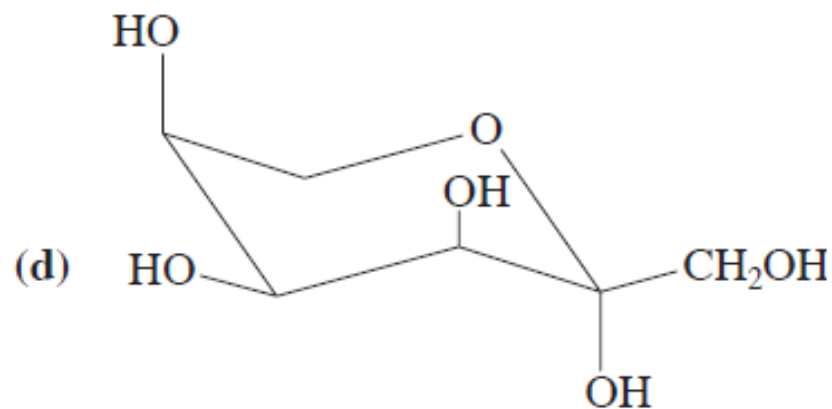
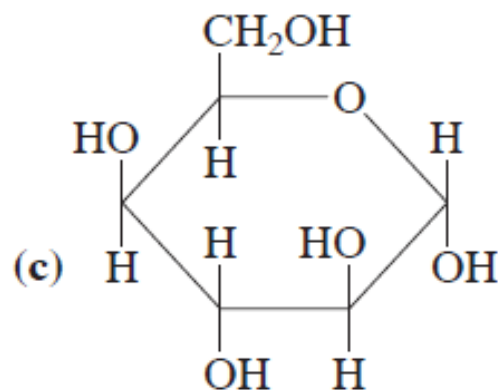
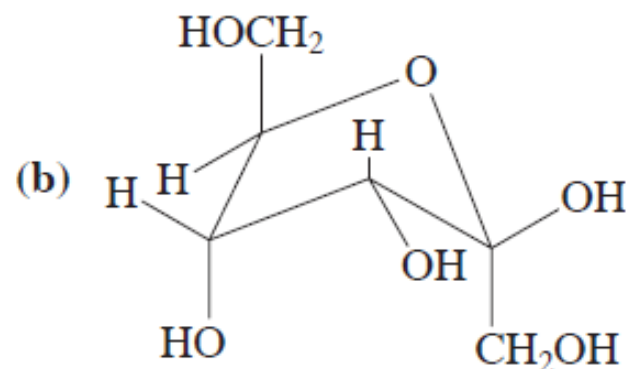
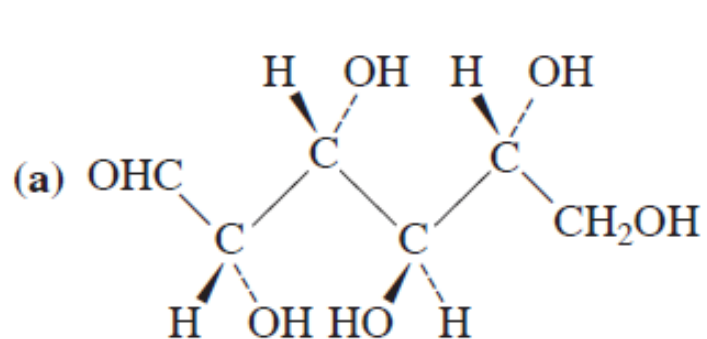


32. Nacrtajte strukture otvorenog niza (Fischer-ove projekcije) L-(+)-riboze i L-(-)-glukoze (videti vežbu 24-2). Kakva su njihova sistematska imena?

33. Identifikujte sledeće šećere predstavljene nekonvencionalno nacrtanim Fischer-ovim projekcijama. (Pomoć: potrebno je da ih pretvorite u konvencionalne oblike *bez* inverzije ijednog stereocentra.)

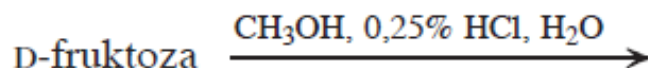


34. Ponovo nacrtajte date šećere Fischer-ovim projekcijama, u otvorenom obliku, i navedite njihova uobičajena imena.



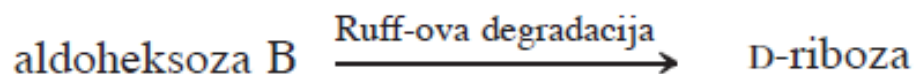
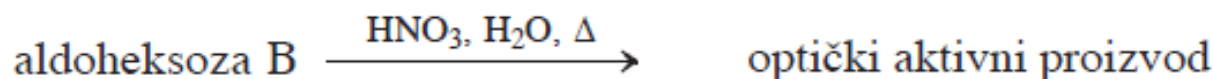
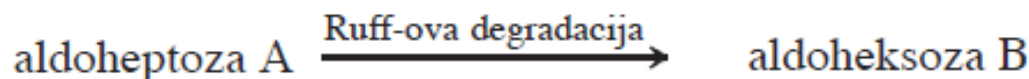
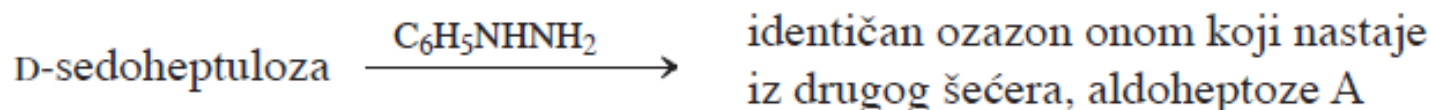
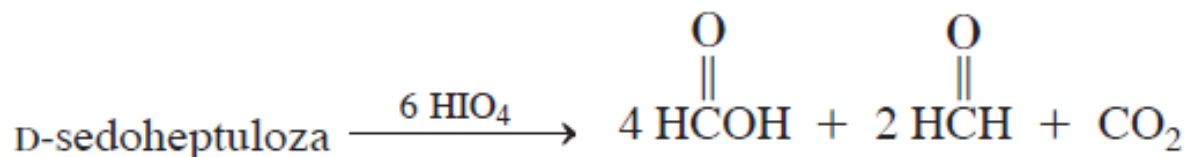
35. Za svaki od datih šećera, nacrtajte sve logične ciklične strukture, koristeći Haworth-ove ili konformacione formule; naznačite koje su strukture piranozne, a koje furanozne; i označite α - i β -anomere.
(a) (-)-treoza; (b) (-)-aloza; (c) (-)-ribuloza; (d) (+)-sorboza;
(e) (+)-manoheptuloza (zadatak 31).
36. Da li neki od šećera iz zadatka 35 ne podležu mutarotaciji? Objasnite odgovor.
37. Nacrtajte najstabilniju piranoznu konformaciju svakog zadatog šećera. (a) α -D-arabinoza; (b) β -D-galaktoza; (c) β -D-manoza; (d) α -D-idoza.
38. Napišite očekivane proizvode reakcija svakog od sledećih šećera sa (i) Br_2 , H_2O ; (ii) HNO_3 , H_2O , 60°C ; (iii) NaBH_4 ; CH_3OH i (iv) viškom $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, Δ . Navedite uobičajena imena svih proizvoda.
(a) D-(-)-treoza; (b) D-(+)-ksiloza; (c) D-(+)-galaktoza.
39. Nacrtajte Fischer-ove projekcije aldoheksoze koja daje isti ozazon kao (a) D-(-)-idoza i (b) L-(-)-altroza.
40. (a) Koja bi aldopentoza (slika 24-1) dala optički aktivne alditole posle redukcije pomoću NaBH_4 ? (b) Rezultate redukcije ketoze pomoću NaBH_4 ilustrujte na D-fruktozi. Da li je situacija komplikovanija nego prilikom redukcije aldoza? Objasnite.

41. Koja od datih glukoza i derivata glukoze podleže mutarotaciji? (a) α -D-glukopiranoza; (b) metil- α -D-glukopiranozid; (c) metil- α -2,3,4,6-tetra-*O*-metil-D-glukopiranozid (tj., tetrametil-etar na ugljenikovim atomima 2,3,4 i 6); (d) α -2,3,4,6-tetra-*O*-metil-D-glukopiranoza; (e) α -D-glukopiranoza-1,2-propanon-acetal.
42. (a) Objasnite zašto se kiseonikov atom sa C1 neke aldopentoze može metilovati toliko lakše od drugih kiseonikovih atoma u molekulu. (b) Objasnite zašto se etarska metil-grupa na C1 potpuno metilovane aldopentoze može znatno lakše hidrolizovati od drugih etarskih metil-grupa u molekulu. (c) Navedite očekivani proizvod (očekivane proizvode) sledeće reakcije:



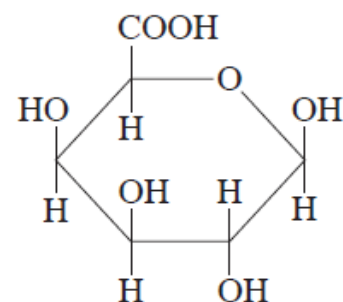
43. Od četiri aldopentoze, dve lako grade diacetale kada se tretiraju viškom zakišelenog propanona (acetona), ali druge dve daju samo monoacetale. Objasnite.

44. D-sedoheptuloza je šećer važan u metaboličkom ciklusu (*ciklus oksidacije pentoza*) kojim se glukoza prevodi u 2,3-dihidroksipropanal (gliceraldehid) i tri ekvivalenta CO₂. Odredite strukturu D-sedoheptuloze na osnovu navedenih podataka.



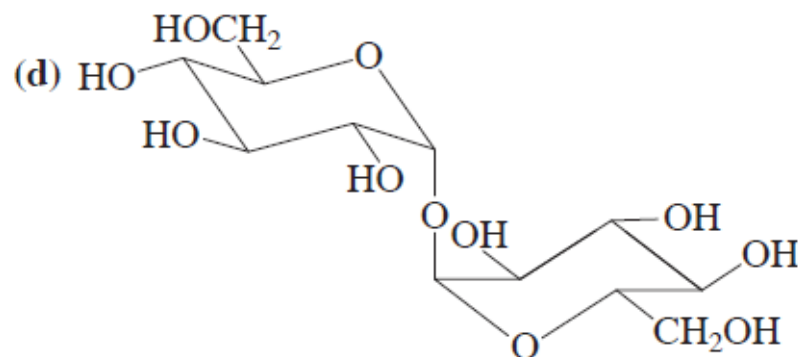
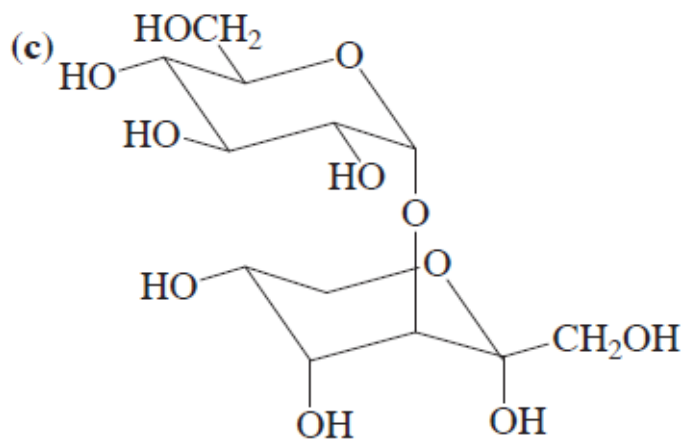
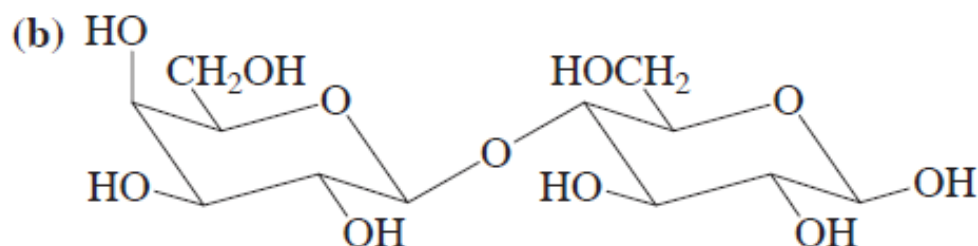
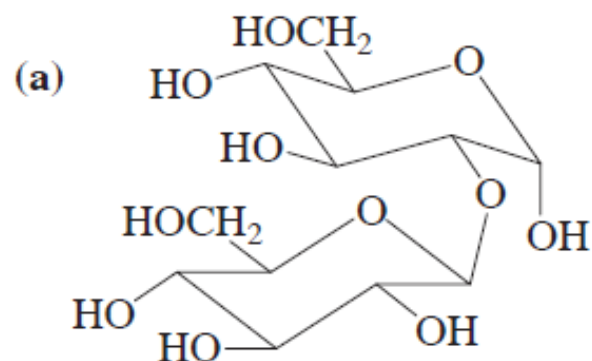
45. Prikažite rezultate produžavanja niza D-taloze preko cijanohidrina. Koliko proizvoda nastaje? Nacrtajte ga (ih). Da li se dejstvom tople HNO_3 na proizvode dobijaju optički aktivne ili neaktivne dikarboksilne kiseline?
46. (a) Napišite detaljan mehanizam izomerizacije β -D-fruktofuranoze dobijene hidrolizom saharoze u ravnotežnu smesu β -piranoznog i β -furanoznog oblika. (b) Iako se fruktoza, kada je deo polisaharida, obično javlja kao furanoza, u čistom kristalnom obliku ona ima β -piranoznu strukturu. Nacrtajte β -D-fruktopiranozu u najstabilnijoj konformaciji. U vodi na 20°C , u ravnotežnoj smesi nalazi se oko 68% β -D-piranoze i 32% β -D-furanoze. (c) Kolika je razlika slobodnih energija piranoznog i furanoznog oblika na ovoj temperaturi? (d) Čista β -D-fruktopiranoza ima $[\alpha]_{\text{D}}^{20^\circ\text{C}} = -132$. Ravnotežna smesa piranoznog i furanoznog oblika ima $[\alpha]_{\text{D}}^{20^\circ\text{C}} = -92$. Izračunajte $[\alpha]_{\text{D}}^{20^\circ\text{C}}$ čiste β -D-fruktofuranoze.
47. Klasifikujte svaki od navedenih šećera i derivata šećera prema tome da li su redukujući ili neredukujući. (a) D-gliceraldehid; (b) D-arabinoza; (c) β -D-arabinopiranoza-3,4-propanon-acetal; (d) propanon diacetal β -D-arabinopiranoze; (e) D-ribuloza; (f) D-galaktoza; (g) metil- β -D-galaktopiranozid; (h) β -D-galakturonska kiselina (prikazana na margini); (i) β -celobioza; (j) α -laktoza.

48. Da li α -laktoza podleže mutarotaciji? Ilustrujte jednačinom.

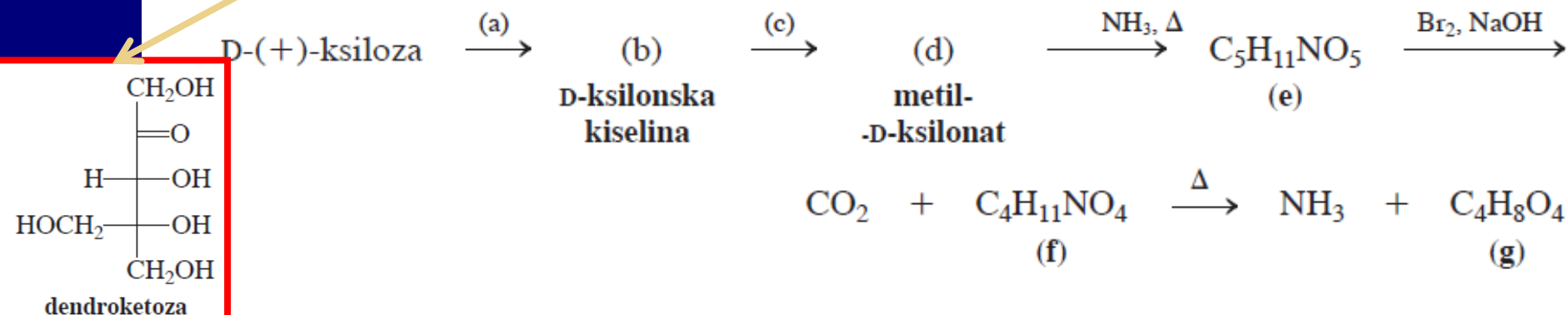


β -D-galakturonska kiselina

49. Trehaloza, soforoza i turanoza su disaharidi. Trehaloza se nalazi u čaurama nekih insekata, soforoza se javlja kod nekoliko vrsta pasulja, a turanoza je sastojak meda niskog kvaliteta koji pčele prave od borovog biljnog soka. Na osnovu sledeće informacije, identifikujte strukture koje odgovaraju trehalozi, soforozi i turanozi: (i) turanoza i soforoza su redukujući šećeri. Trehaloza je neredukujući šećer. (ii) hidrolizom soforoza i trehaloza daju po dva molekula aldoze. Turanoza daje jedan molekul aldoze i jedan molekul ketoze. (iii) dve aldoze koje čine soforozu su anomerne.



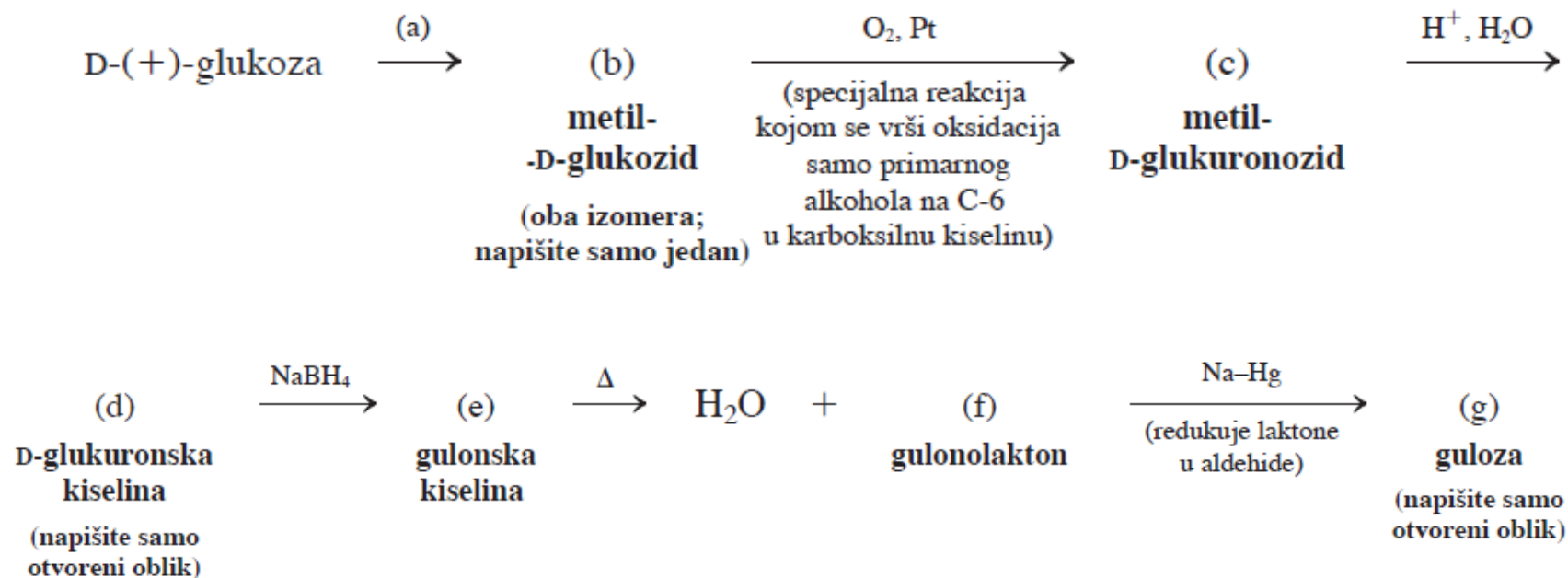
51. U reakciji glukoze i amonijaka, u prisustvu tragova kiseline, kao glavni proizvod nastaje β -D-glukopiranozilamin (odjeljak 24-12). Predložite mehanizam ove transformacije. Zašto dolazi do zamene samo hidrokiselne grupe na C1?
52. (a) Smesa (*R*)-2,3-dihidroksipropanala (D-gliceraldehida) i 1,3-dihidroksipropanona (1,3-dihidroksiacetona) tretiranjem vodenim rastvorom NaOH brzo daje smesu tri šećera: D-fruktozu, D-sorbozu i racemsku dendroketozu (prikazan je samo jedan enantiomer). Objasnite ovaj rezultat detaljno predstavljajući mehanizam. (b) Ista smesa proizvoda dobija se i kada se *samo* aldehid ili keton tretiraju bazom. Objasnite. [Pomoć: detaljno ispitajte intermedijere mehanizma koji ste predložili u delu (a).]
53. Napišite ili nacrtajte reagense ili strukture, od (a) do (g), koji nedostaju. Kakvo je uobičajeno ime jedinjenja (g)?



Datom sekvencom reakcija (zove se *Weerman-ova* (Verman) *degradacija*) dolazi se do istog rezultata kao i jednim postupkom već opisanim u ovom poglavlju. Koji je to postupak?

54. Fischer-ovo rešenje struktura šećera bilo je, u stvari, mnogo teže eksperimentalno izvršiti nego što se može zaključiti iz odeljka 24-10. Jedan od razloga bio je taj što su jedini šećeri koji su se lako mogli dobiti iz prirodnih izvora bili glukoza, manosa i arabinoza. (Tada se eritroza i treoza nisu mogle uopšte dobiti iz prirodnih izvora niti sintetički.) Za njegovo genijalno rešenje neophodan je bio izvor guloze da bi se mogle uporediti dikarboksilne kiseline opisane na kraju odeljka. Na nesreću, guloza se ne nalazi u prirodi, tako da ju je Fischer morao sintetizovati. Njegova sinteza, koja polazi iz glukoze, bila je komplikovana, jer je u ključnoj fazi dobio smesu proizvoda, što je komplikovalo situaciju. Danas se sledeća sinteza može upotrebiti u ovu svrhu.

Napišite ili nacrtajte reagense i strukture koje nedostaju od (a) do (g). Za pisanje svih struktura koristite Fischer-ove projekcije. Sledite instrukcije i uputstva u zagradama.

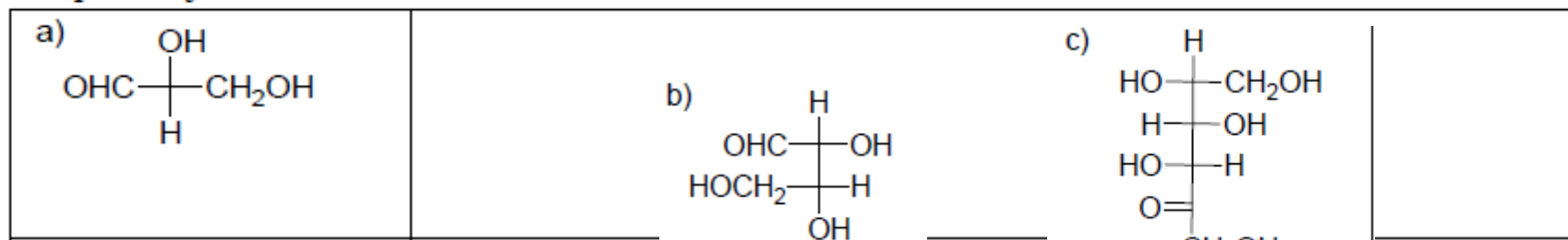


Primeri zadataka sa ispita

9. Napišite očekivane proizvode reakcija svakog od sledećih šećera sa: a) Br_2 , H_2O ; b) HNO_3 , H_2O , 60°C ; c) NaBH_4 , CH_3OH ; d) Tollens-ovim reagensom;

I) D-arabinoza; II) D-manoza; III) L-eritroza;

10. Identifikujte sledeće šećere predstavljene nekonvencionalnim Fischer-ovim projekcijama. Napišite njihova sistematska imena.

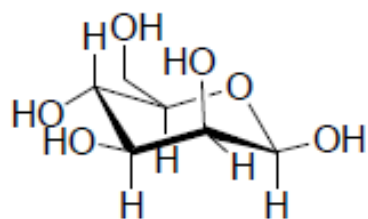


12. Napišite proizvode (ukoliko se uopšte dobijaju) reakcije saharoze sa $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, NaOH ; b) 1. H^+ , H_2O , 2. NaBH_4 ; i c) NH_2OH

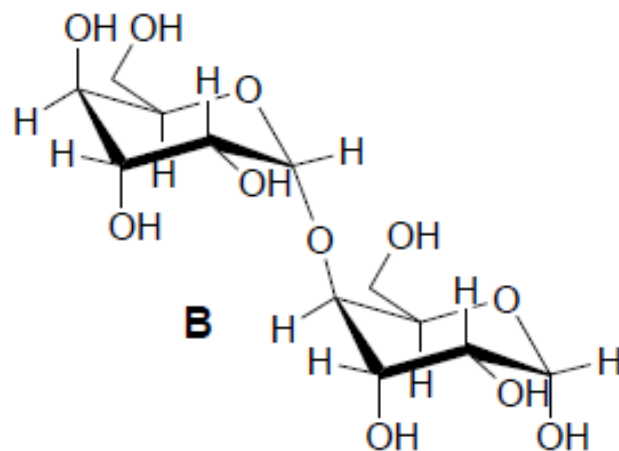
13. D-Arabinoza i D-riboza su epimerni šećeri (razlikuju se po konfiguraciji na C-2 atomu. Ukoliko ne znate koji je koji, a imate na raspolaganju uzorke oba, polarimetar i NaBH_4 (kao reagens), kako biste ih razlikovali? Napišite proizvode redukcije i objašnjenje za razlikovanje.

15. Fišerovim formulama prikažite sve L-aldopentoze koje u reakciji sa azotnom kiselinom daju optički aktivno jedinjenje. Napisati nazive ovih proizvoda po IUPAC nomenklaturi. Napisati reakciju oksidativnog razlaganja proizvoda sa HIO_4 .

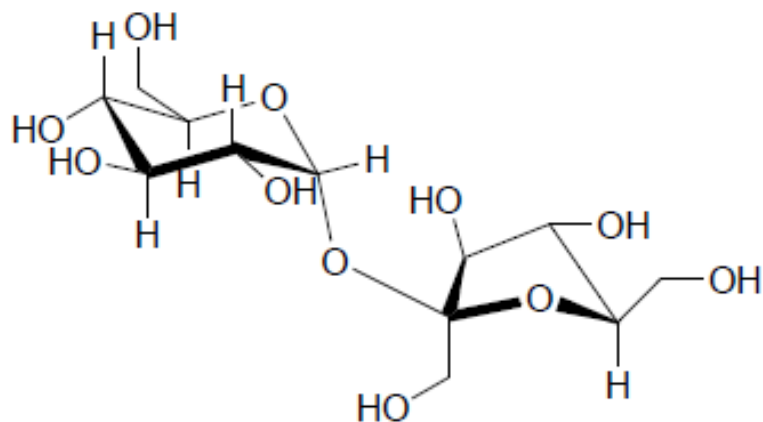
13. a) Zaokružite ugljene hidrate koji reaguju sa Tollens-ovim reagensom:



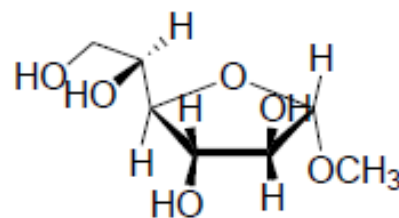
A



B



C



D

b) Zaokružite tačne tvrdnje:

- 1) manosa i fruktoza sa fenilhidrazinom daju isti ozazon i zato su epimeri
- 2) aldarna kiselina koja se dobija iz arabinoze je optički aktivna
- 3) reakcija sa perjodnom kiselinom se može iskoristiti za razlikovanje arabinoze i ksiluloze
- 4) skrob je heteropolisaharid koji se sastoji od glukoze i galaktoze

12. Nacrtajte strukture otvorenog niza (Fišerove projekcije) L-riboze i L-glukoze. Navedite sistematska imena ovih jedinjenja. Napišite očekivane proizvode reakcija svakog od navedenih šećera sa: a) HIO_4 (oksidativno razlaganje); b) višak $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, D; c) NaBH_4 , CH_3OH ; d) Tollens-ovim reagensom;

12. Dve D-aldopentoze, A i B, daju isti ozazon. Šećer B, oksidacijom pomoću azotne kiseline, daje optički neaktivan proizvod C. Šećeri A i B se dobijaju Kiliani-Fischer-ovom sintezom polazći od D-aldotetroze M. D-aldotetroza M redukcijom pomoću NaBH_4 daje optički aktivan proizvod. Odredite strukture A, B, C i M i odgovor obrazložite jednačinama reakcija.

11. Nacrtajte strukture otvorenog niza (Fišerove projekcije) L-riboze i D-fruktoze. a) Navedite sistematska imena ovih jedinjenja. Napišite očekivane proizvode reakcija svakog od navedenih šećera sa: b) HIO_4 (oksidativno razlaganje); c) višak $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, D; d) NaBH_4 , CH_3OH ; e) Tollens-ovim reagensom;

13. Napišite očekivane proizvode reakcija šećera D-idoze sa (i) Br_2 , H_2O ; (ii) NaBH_4 ; CH_3OH i (iii) viškom $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, Δ .

14. Predložite detaljni mehanizam nastajanja β -D-ribopiranoze polazeći od odgovarajućeg acikličnog tetrahidroksialdehida. Prikažite proizvode reakcije β -D-ribopiranoze sa: a) $\text{Me}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}$; b) $\text{CH}_3\text{OH}/0,25\% \text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$;

14. Prikažite strukturu β -D-manopiranoze u najstabilnijoj konformaciji stolice. Prikažite proizvode reakcije β -D-manopiranoze sa: a) $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$; b) NaBH_4 , CH_3OH ; c) Tolensovim reagensom.

15. Prikažite strukturu α -laktose odnosno 4-O-(α -D-galaktopiranozil)- α -D-glukopiranoze. Napišite proizvode reakcija (ukoliko se uopšte dobijaju) α -laktose sa: a) $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$; b) NaBH_4 , CH_3OH ; c) Fehling-ovim reagensom; d) fenilhidrazinom;

13. Koja L-aldotetroza u reakciji sa NaBH_4 daje optički aktivan alditol. Prikazati Fischer-ovu projekcionu formulu ovog šećera i njegove reakcije sa: a) HIO_4 (oksidativno razlaganje); b) višak $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$; c) Tollens-ovim reagensom;

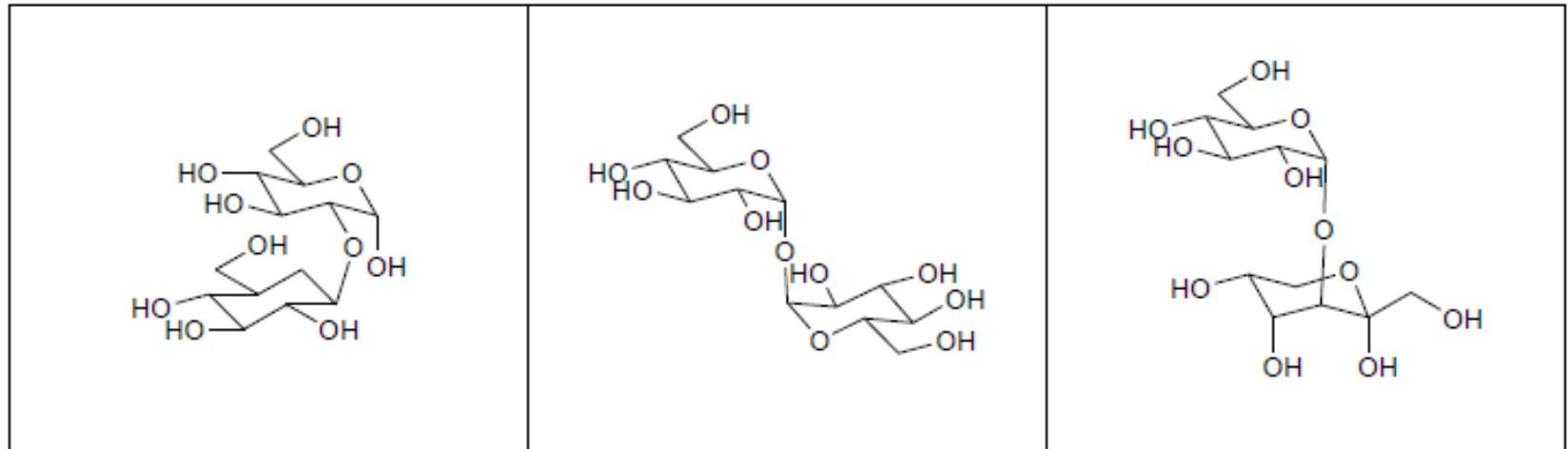
13. Napišite proizvode reakcija (ukoliko se uopšte dobijaju) svakog od sledećih šećera sa (i) Br_2 , H_2O ; (ii) $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, NaOH ; i (iii) viškom $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, Δ .

12. Prikažite postupno sled reakcija poznatog pod imenom Kiliani-Fischer-ova sinteza šećera produženog niza na primeru (D)-eritroze. Koji od dva krajnja proizvoda, u ovim reakcijama, sa NaBH_4 daje optički aktivan proizvod?

10. Prikažite strukture sledećih jedinjenja: a) β -D-galaktopiranoza; b) metil- α -D-galaktopiranozid; c) α -2,3,4,6-tetra-O-metil-D-galaktopiranoza. Predložite postupak za dobijanje metil- α -D-galaktopiranozida. Koja od datih galaktoza i derivata galaktoze ne podleže(u) mutarotaciji.

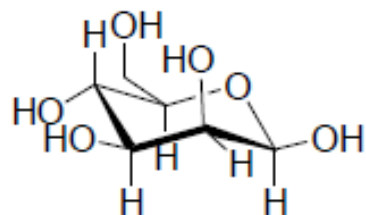
11. Nacrtajte strukturu β anomera celobioze. Drugi naziva za ovaj disaharid je 4-O-(β -D-glukopiranozil)-D-glukopiranoza. Prikažite proizvode: a) oksidacija β -celobioze sa bromnom vodom; b) dejstvo fenilhidrazina (3 ekvivalenta) na β -celobiozu.

11. Trehaloza, soforoza i turanoza su disaharidi. Trehaloza se nalazi u čaurama nekih insekata, soforoza se javlja kod nekoliko vrsta pasulja, a turanoza je sastojak meda niskog kvaliteta koji pčele prave od borovog biljnog soka. Na osnovu sledeće informacije, identifikujte strukture koje odgovaraju trehalozi, soforozi i turanozi: (i) turanoza i soforoza su redukujući šećeri. Trehaloza je neredukujući šećer. (ii) hidrolizom soforoza i trehaloza daju po dva molekula aldoze. Turanoza daje jedan molekul aldoze i jedan molekul ketoze. (iii) dve aldoze koje čine soforozu su anomerne.

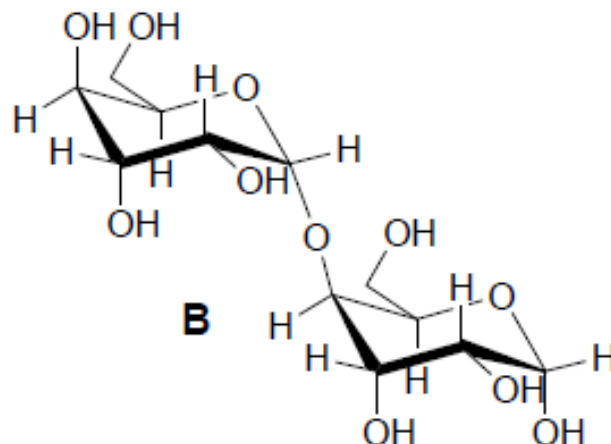


12. Koja D-aldotetroza u reakciji sa NaBH_4 daje **optički aktivan** alditol. Prikazati Fischer-ovu projekcionu formulu ovog šećera i njegove reakcije sa: a) HIO_4 (oksidativno razlaganje); b) višak fenilhidrazina; c) Tollens-ovim reagensom.

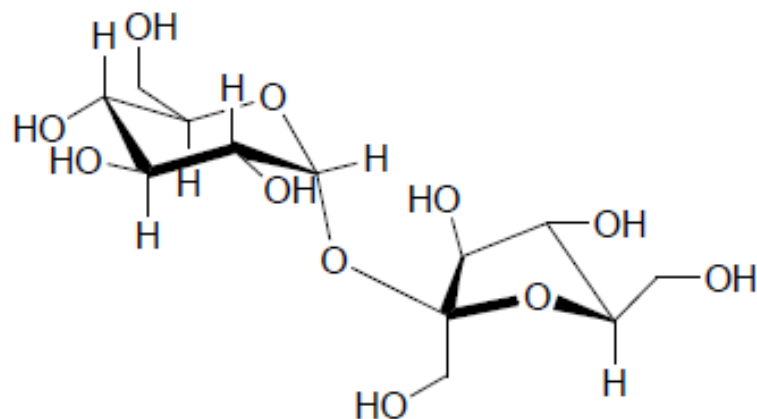
12. a) Zaokružite ugljene hidrate koji reaguju sa Tollens-ovim reagensom:



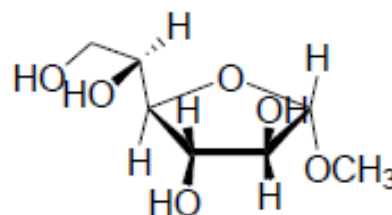
A



B



C



D

b) Zaokružite tačne tvrdnje:

- glukoza i fruktoza sa fenilhidrazinom daju isti ozazon i zato su epimeri
- aldarna kiselina koja se dobija iz arabinoze je optički aktivna
- reakcija sa perjodnom kiselinom se može iskoristiti za razlikovanje ksiloze i ksiluloze
- skrob je heteropolisaharid koji se sastoji od glukoze i galaktoze