

Bioorganiskās vielas Ogļhidrāti

<http://aris.gusc.lv/NutritionBioChem/35Ogl45Hidr150211.pdf>

Atslēgas termini. Organiskā viela glikoze, fruktoze, klasifikācija, uzbūve, funkcionālās grupas.

Heksozes, pentozes. Aldozes un ketozes. Izomeri, optiskie izomēri, ketonu enolu tautomērija.

Atvērtas virknes un cikliski hemiacetāli.

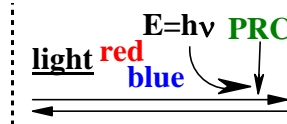
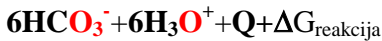
Enzīmu E.1 klases virzītā oksidēšana, reducēšana, E.2 klases kināzes esterifikācija-fosforilēšana.

Glikozes un $O_{2\text{aqua}}$ **fotosintēze** zaļajos augos ar gaismas **zilo sarkano** fotonu enerģiju $E=h\nu$

Fotosintēze =>

<= Glikolīze + Krebsa cikls

Bikarbonāts + Hidronija jons



glikoze skābeklis ūdens



$$\Delta H_{\text{reakcija}} = (\Delta H^\circ_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} + 6\Delta H^\circ_{\text{O}_2} + 6\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}}) - (6\Delta H^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} + 6\Delta H^\circ_{\text{HCO}_3^-}) = +2805,3 \dots \text{kJ/mol}$$

$$= -1263,78 - 6 \cdot 11,715 - 6 \cdot 285,85 - (6 \cdot -689,93 + 6 \cdot -285,81) = -3049,17 + 5854,44 = 2805,27 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{\text{reakcija}} = (\Delta S^\circ_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} + 6\Delta S^\circ_{\text{O}_2} + 6\Delta S^\circ_{\text{H}_2\text{O}}) - (6\Delta S^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} + 6\Delta S^\circ_{\text{HCO}_3^-}) = 787,6 \dots \text{J/mol/K}$$

$$= 269,45 + 6 \cdot 110,876 + 6 \cdot 69,9565 - (6 \cdot 98,324 + 6 \cdot -3,854) = 1354,45 - 566,82 = 787,6 \dots \text{J/mol/K}$$

$$\Delta S_{\text{izkļiede}} = -\Delta H_{\text{reakcija}} / T = -2805,27 \cdot 1000 / 298,15 = -9408,9 \dots \text{J/mol/K}$$

$$\Delta S_{\text{kopēja}} = \Delta S_r + \Delta S_{\text{izkļiede}} = 787,625 - 9408,9217 = -8621,3 \dots \text{J/mol/K}$$

$$\Delta G_{\text{reakcija}} = \Delta H_{\text{reakcija}} - T \cdot \Delta S_{\text{reakcija}} = 2805,27 - 298,15 \cdot 0,787625 = 2805,27 - 234,83 = 2570,4 \dots \text{kJ/mol}$$

Produktos $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_{2\text{aqua}} + 6\text{H}_2\text{O}$ akumulēta brīvā enerģija $-2570,4 \text{ kJ/mol} = T \cdot \Delta S_{\text{kopēja}}$

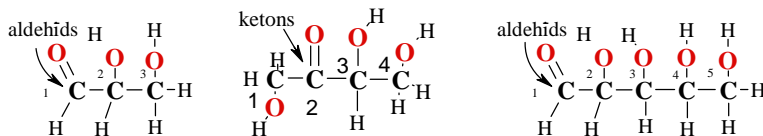
Organiskas vielas ir oglekļa-oglekļa savienojumi C-C-C-C-C-C-C-C

Organiskas molekulas veido oglekļa ķēdes.

Funkcionālās grupas veidojas oglekļa atomu savienojumos ar skābekli C-O-, slāpekli C-N< un sēru C-S-.

Ogļhidrātu oglekļa atomu ķēdes -C-C-C-C-C-C-

Triozes -C-C-C-; Tetrozes -C-C-C-C-; Pentozes -C-C-C-C-C-



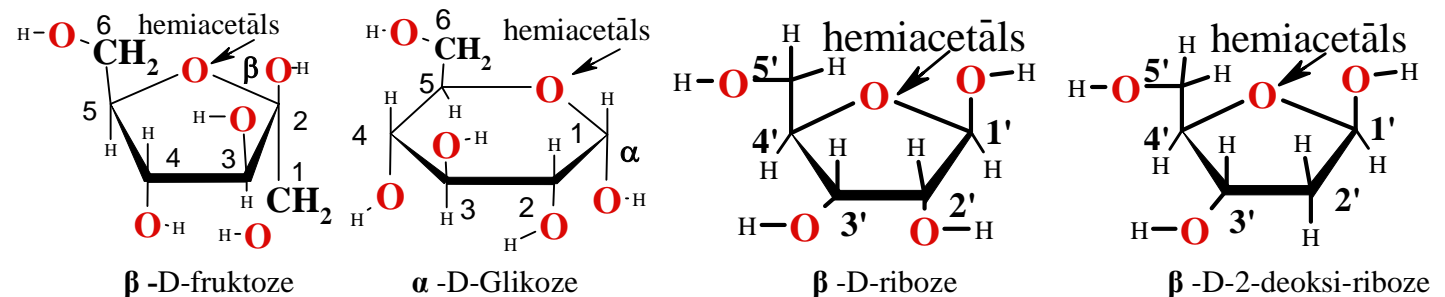
D-gliceraldehīds; ketotetroze D-eritruoze; aldotenozoze D-riboze;

Trīs veidu funkcionālās grupas oglekļa atoma savienojumā ar skābekli C-O-

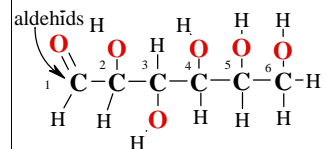
1) Aldehīda grupa HC=O galā; Keto grupa >C=O virknē pie C2

2) Poli spirtu hidroksila grupas -CHOH-CHOH-;

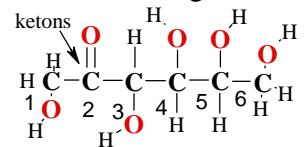
3) Hemiacetāls - pusacetāls oglekļa atomu cikliskā ķēde ar -O-.



Heksozes -C-C-C-C-C-C-

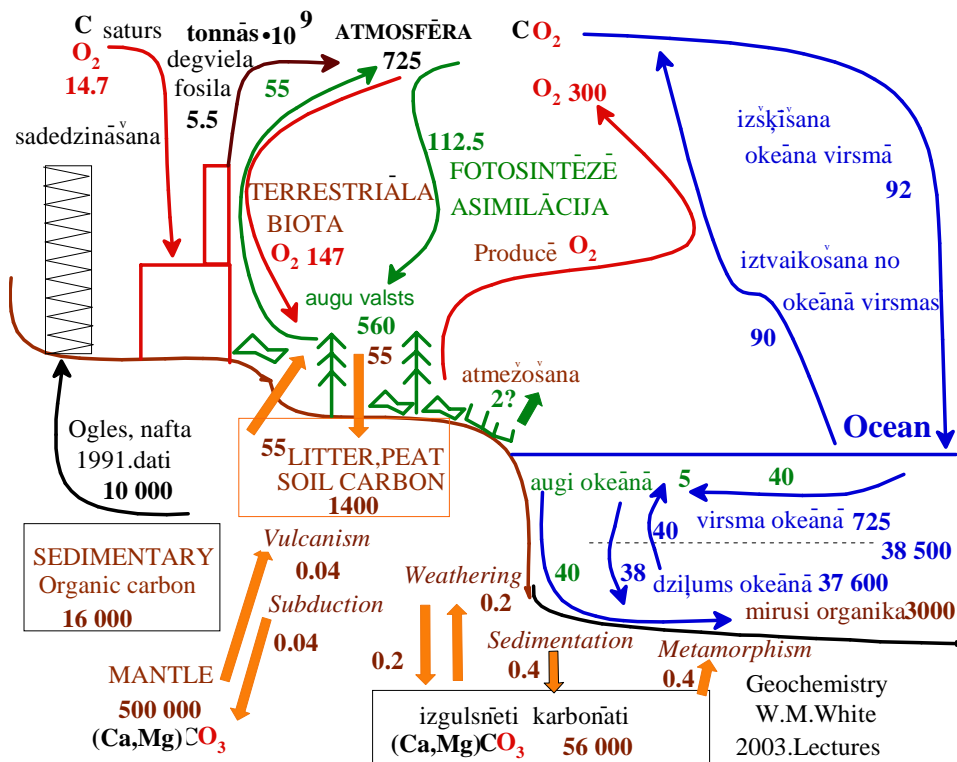


aldoheksoze D-glikoze



ketoheksoze D-fruktoze

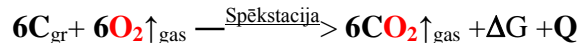
Oglekļa atomu savienojums glikoze plus 6 ūdens molekulas ir degviela



Ogle ir cieta viela, kurā oglekļa atomi ir saistīti savā starpā ar kovalentām saitēm C-C-C-C-C-C. Ogļu spēkstacijas enerģijas iegūšanai darbojas visās ekonomiski attīstītajās valstīs, piegādājot patērētājiem elektroenerģiju, siltuma enerģiju. Cilvēce ar kurināmā izmešiem papildina atmosfēras CO₂↑_{gas} saturu 100% par plus 0,76% no kopējiem globāliem un kosmiskiem procesiem uz Zemes. Okeānos visos Zemes ūdeņos ir izšķīdis 53 reizes lielāks CO₂↑_{aqua} daudzums kā atmosfērā 100%, bet karbonātu (Ca,Mg)CO₃↑_{ciets} izgulsnējumi Zemes garozā satur 77 reizes vairāk CO₂ kā atmosfērā 100%. Zaļo augu fotosintēze katru gadu asimilē CO₂ daudzumu 15,5% no atmosfēras 100% un ūdens 53*100%, producējot glikozi

C₆H₁₂O₆ ar oglekļa masu 112,5*10⁹ tonnas. Fotosintēzē izdalītais skābekļa daudzums atmosfērā 300*10⁹ tonnas stabilizē globālo O₂ koncentrāciju atmosfērā 20,95%.

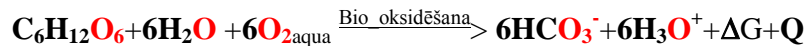
Sešu oglekļa atomu C-C-C-C-C-C degviela sadegot ar sešām skābekļa molekulām producē sešas CO₂ molekulas..



Reakcija ir $\Delta G_{\text{react}} = -2366,35 \text{ kJ/mol}$ eksoerģiska; $\Delta H_{\text{react}} = -2361,05 \text{ kJ/mol}$ eksotermiska izdalās siltums Q.

1. Ogle nešķīst ūdenī tā pēc nešķīst šūnās un starpšūnu telpā.
2. Gāzveida skābeklis un ogļskābā gāze ir nāvējoši šūnu organismiem (medicīniskis simptoms embolija), saplēšot un nosprostojojot transportu membrānās.

Glikoze C₆H₁₂O₆ ar sešām ūdens molekulām 6H₂O ir bio degviela sadegot ar sešām skābekļa molekulām.



Reakcija ir $\Delta G_{\text{react}} = -3040,1 \text{ kJ/mol}$ eksoerģiska; $\Delta H_{\text{react}} = -2805,27 \text{ kJ/mol}$ eksotermiska izdalās siltums Q.

1. Glikoze šķīst šūnās un starpšūnu telpā.
2. Skābeklis un ūdens osmozē cauri akvaporīniem nokļūst šūnās un mitohondrijā. Glikolīzes un Krebsa cikla produkti ģenerē koncentrācijas gradientu 6HCO₃⁻, 6H₃O⁺ virzienā ārā no šūnas izvadīšanai cauri protonu un bikarbonāta kanāliem. Skābekļa un ūdens osmoze cauri akvaporīniem norisinās pretēji osmolārās koncentrācijas gradientam ΔC_{osm} <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/ColigativePropertiesL.pdf> virzienā uz šūnu Bio_ oksidēšanas virzienā. Ja glikozes koncentrācija asinīs ir normā 5 mM ± 2mM , tad glikozes nodrošināts transports uztur homeostāzi organismā.

Piezīme:

Izdevīgāk ir iegūt enerģiju no glikozes un sešām ūdens molekulām nevis no ogles.

Āris Kaksis 2018.gadā Rīgas Stradiņa universitātē Ar Aivara Grīnberga atļauju!
Kiralitāte (hiralitāte)

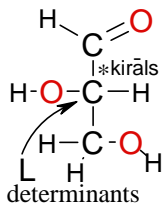
Adresē: <http://aris.gusc.lv/ChemFiles/Saharidss/SSViewer/SSVFrameset.htm>.

Molekulas, kuras nav identiski ar to spoguļa attēliem, tiek apzīmētas par **kirālām** vai **hirālām** no *Grieķiskā cheir* (keir - roka), piemēram, ķirurģija ir ārstēšana ar rokām.

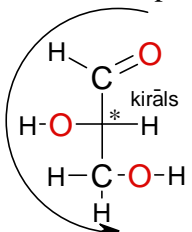
Oglekļa atoms ar četrām atšķirīgām piesaistēm ir **kirāls** divu optisko izomēru formā.

Glicerāldehīds ir ar vienu **kirālo** oglekli un var pastāvēt kā spoguļa attēlu pāris
L- un D- **enantiomēri**. **Uzdevums:** uzzīmēt **Fišera** projekcijas kreisā un labā pusē!

L-glicerāldehīds - Levos L



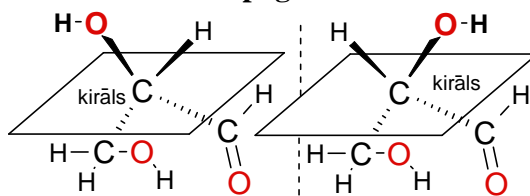
Fišera projekcija



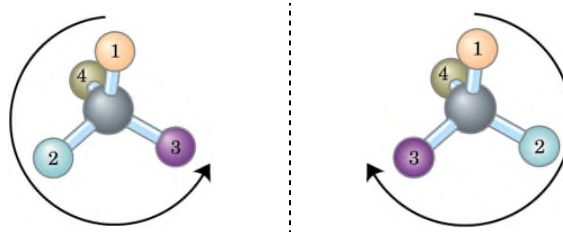
Pretēji pulksteņa rādītāja virzienam
Counter Clockwise rotation CCW

Pa kreisi (Latīniski, *laevus*) **L -**

spogulis

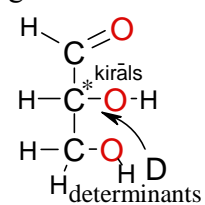


enantiomēri

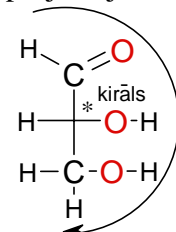


spogulis
spogulis
un

D-glicerāldehīds -Dexter D



Fišera projekcija

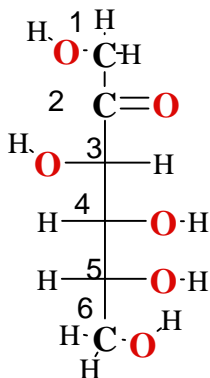


pulksteņa rādītāja virzienā
Clockwise rotation CW

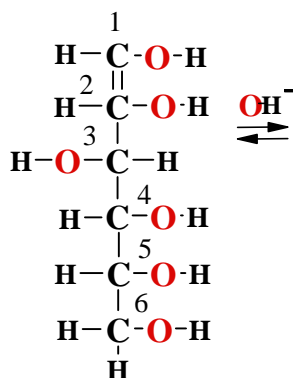
pa labi (Latīniski, *dexter*) **D -**

Uzdevums: pabeigt **Fišera projekcijas** dotajām atvērtajām **monosaharīdu virknēm**

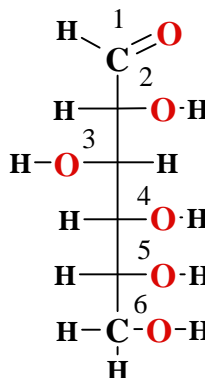
D-fruktozei



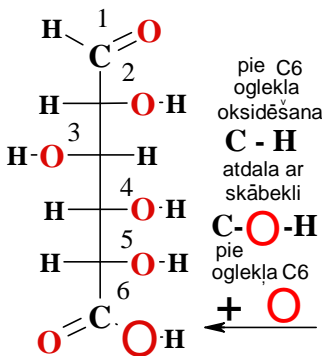
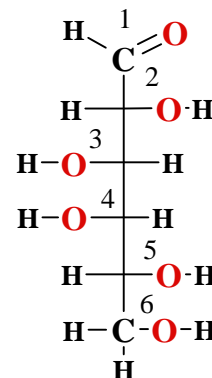
glikoenols



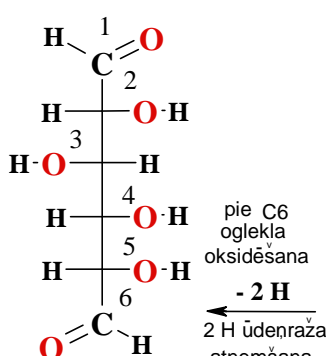
D-glikozei



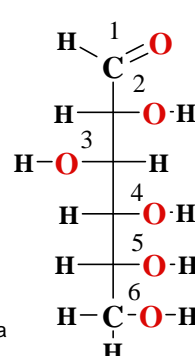
D-galaktozei



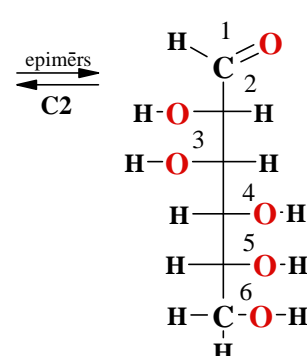
D-glikuronskābei



D-glikuronāls



D-glikozei

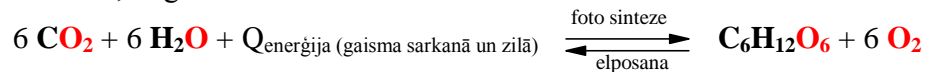


D-mannozei

5. Ogļhidrāti un glikoze

<http://aris.gusc.lv/NutritionBioChem/35Ogl45Hidr150211.pdf>

Glikoze rodas planētas Zemes zaļo augu fotosintēzes reakcijā, ar kuru zaļie augi globāli apgādā Zemeslodes dzīvo dabu, tātad arī mūs cilvēkus, ar glikozi un skābekli:



No glikozes dzīvajos organismos veidojas pārējie ogļhidrāti, piemēram, fruktoze, ciete, celuloze, pektīns u.c., bet skābekli dzīvie organismi patērē ieelpojot, lai pretreakcijās ar glikozi un ieelpoto skābekli dzīvajās šūnās iegūtu enerģiju dzīvības procesu uzturēšanai. Tādā veidā no gaismas zilās un sarkanās daļas uzkrātā enerģija Q šūnās elpojot tiek izmantota dzīvības procesu uzturēšanai. Ir izpētīts, ka elpojot organismā, ja „sadedzina” 1 gramu glikozes, izdalās 17 kJ vai 4 kcal siltuma Q.

Ogļhidrāti savu nosaukumu ir ieguvuši 1844.gadā, ko ieteica Tērbatas universitātes profesors K.Šmits, jo glikozes molekulas sastāvu var uzrakstīt divos veidos $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ un $\text{C}_6(\text{H}_2\text{O})_6$ no kurienes redzams, ka uz sešiem oglekļa atomiem ir sešas ūdens molekulas, un tas nozīmē, ka uz katru oglekļa atomu ogļhidrātā ir viena ūdens molekula, ko var aprakstīt ar vispārīgo molekulas formula $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$.

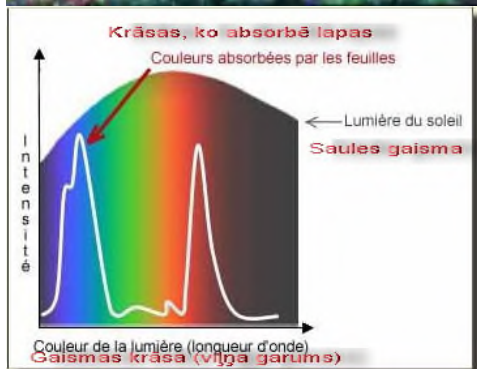
Šāda sastāva oglekļa un ūdens klātbūtni var pārbaudīt eksperimentāli. Mēģenē ieberot mazliet cukura un karsējot cukurs kūst, tad kļūst brūns kā grauzdēta karamele un visbeidzot pārdeg, bet mēģenes aukstajā daļā sakrājas ūdens pilieniņi. Tātad ogle un ūdens ataino ogļhidrātu sastāvu, kuru vispārīgā formula ir $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ parādot molekulas sastāvu ar **n** oglekļa **C** atomiem un **m** ūdens H_2O molekulām.

Ogļhidrāti dzīvajās šūnās veido savstarpējus savienojumus un uzkrājas polimēru savienojumu veidā. Tādēļ ogļhidrātus iedala monosaharīdos, disaharīdos un polisaharīdos.

3.1. tab. Monosaharīdi, disaharīdi un polisaharīdi.

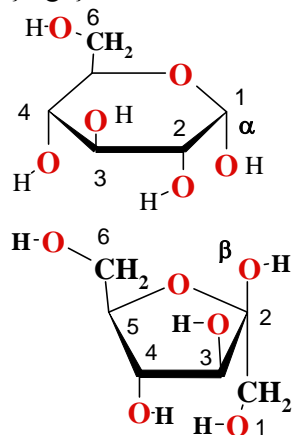
Ogļhidrāti	Nosaukums	Formula
Monosaharīdi	glikoze	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
	fruktoze	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
	riboze	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$
Disaharīdi	saharoze	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$
	laktoze	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$
Polisaharīdi	ciete	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$
	celuloze	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$

fotosintēzes reakcijās.

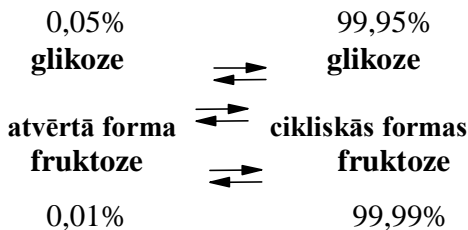


8. att. Augu valsts foto ar dažādas intensitātes zaļuma nokrāsām no gaiši zaļas līdz tumši zaļai. Baltā saules gaisma satur trīs krāsas gaismu sarkano, zaļo un zilo. Zaļie augi fotosintēzes reakcijās izlieto saules baltās gaismas sarkano un zilo gaismu, kā rezultātā mēs redzam pāri palikušo zaļo gaismu. Jo tumšāka ir augu zaļā krāsa, jo vairāk sarkanās un zilās gaismas tiek absorbēts

Glikoze bāziskā vidē maisījumā ar vara(II) hidroksīdu veido intensīvi zilu šķīdumu, jo gaiši zilās vara(II) hidroksīda nogulsnes izšķīst ogļhidrāta daudzvērtīgā spirta reakcijā (skat, glicerīnu). Ja intensīvi zilo šķīdumu karsē, tad glikozes aldehīda grupa oksidējas par glukonskābi un rodas dzeltenas vienvērtīgā vara(I) hidroksīda CuOH nogulsnes. Karsējot ūdenī nešķīstošā bāze sadalās par vara(I) oksīdu Cu_2O ķieģeļsarkanā krāsā un ūdeni:



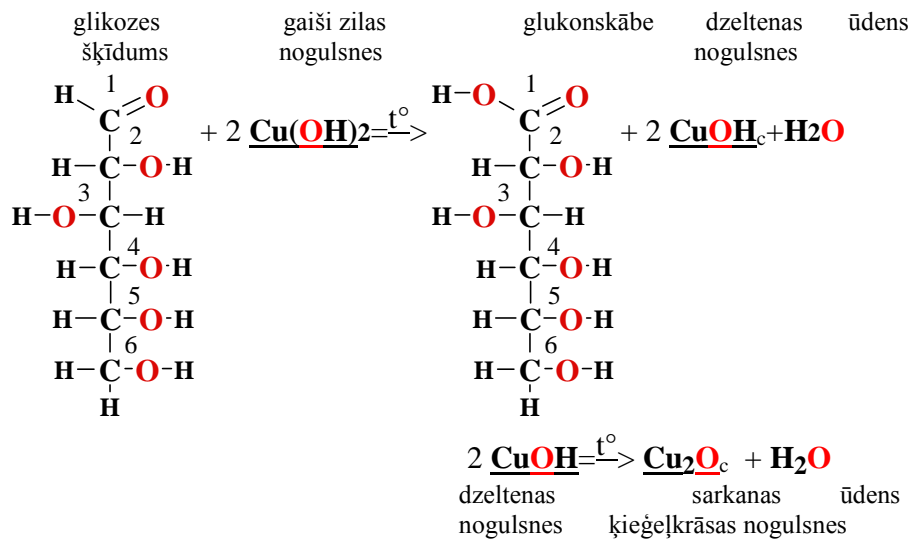
9. att. Cikliskā glikozes forma un cikliskā fruktozes forma veidojas ūdens polārās molekulas dēļ.



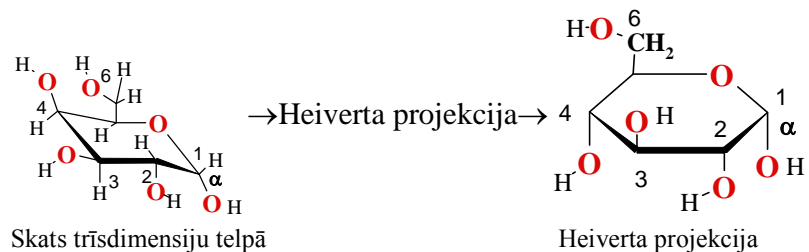
No visām glikozes cikliskajām formām un vienīgās atvārtās formas ūdenī līdzsvarā ir tikai 0,05% atvārtā forma ar brīvu aldehīda grupu. Fruktozes vienīgās atvārtās formas ketona daudzuma daļa ir vēl mazāka 0,01% no visām iespējamām formām gan cikliskajām gan atvārtās formas. Šāda līdzsvara attiecība ūdens vidē starp atvārtā un cikliskām formām pastāv visiem ogļhidrātiem.

6. Glikozes reakcijas

Glikozei ir zināmi astoņi raksturīgi reakciju tipi: aldehīda oksidēšanās reakcijas, aldehīdu glikozes molekulas ciklizēšanās reakcijas, aldehīda reducēšanas reakcija par spirtu, daudzvērtīgo spirtu reakcija ar vara hidroksīdu, spirtu esterificēšanās reakcijas ar skābēm, polikondensēšanās reakcijas (veidojot disaharīdus un polisaharīdus) rūgšanas reakcijas un bioloģiska oksidēšanās reakciju kaskāde līdz sadegšanas gala produktiem ūdens H_2O un oglekļa(IV) oksīds CO_2 enerģijas iegūšanai dzīvības procesu uzturēšanai dzīvajos organismos, kura ir pretēja reakcija zaļo augu fotosintēzes reakcijai veidojoties glikozei $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ un skābeklim O_2 (skat, iepriekšējā nodaļā), un, kura, patērējot gaismas sarkanās un zilās krāsas absorbēto enerģiju Q.



Ūdens vidē visiem monosaharīdiem ir raksturīgas ciklizēšanās reakcijas. Attēlojot ciklisko molekulu no trīsdimensiju attēla uz papīra visiem ogļhidrātiem zīmē Heiverta projekcijas. Heiverta projekcijā uzzīmē plakanu sešstūri vai piecstūri 45 grādu leņķī pret z asi (pret sevi vērsta no papīra plaknes) un skābekli ciklā iezīmē augšā pa labi. Heiverta projekcijā norāda vertikāli hidroksil grupu virzienu attiecībā pret sešstūra plakni uz augšu vai uz leju Oglekļa atomi ciklā atrodas taisņņu krustpunktos: 1,2,3,4,5 un pēdējais vai sestais ogleklis HOCH_2 grupas sastāvā atrodas virs sešstūra plaknes :



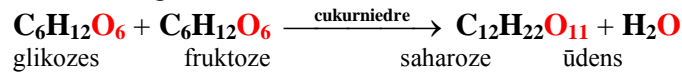


11. att. Cukurniedru zaļās lapas plantācijās Brazīlijā vai Indijas okeānu salās saules gaismas apspīdētas pārvērš CO_2 un H_2O par cukuru un skābekli.

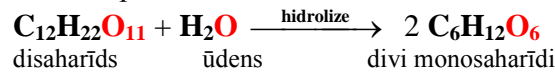


12. att. Ciete uzkrājas kartupeļu bumbuļos pie saknēm zem zaļajām kartupeļu lapām, kurās fotosintēzes reakcijās no ogļskābās gāzes, ūdens un gaismas zilās un sarkanās krāsas veidojas glikoze, kura uzkrājas kartupeļu bumbuļos pie saknēm cietes polimēru formā.

Ogļhidrāti poli kondensācijas reakcijās veido disaharīdus vai polisaharīdus un ūdeni. Glikozei polikondensējoties ar fruktozi rodas saharoze – galda cukurs un ūdens:

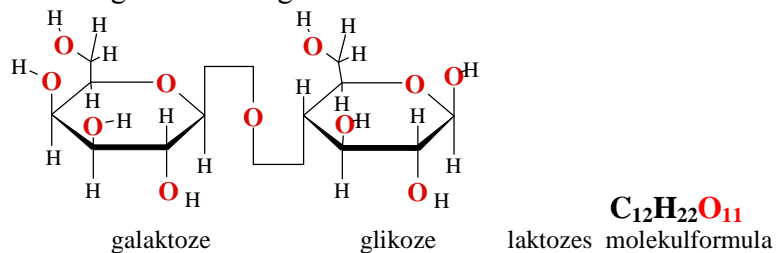


Pretēja reakcija ir hidrolīzes reakcija, kurā saharozes disaharīds sadalās atpakaļ par monosaharīdiem divām glikozes molekulām bāziskā vidē vai par divām fruktozes molekulām skābā vidē.



Augsts saharozes saturs ir cukurbietēs 16-20% un cukurniedrēs 14-26%. Ar to šīs kultūras izmanto cukura iegūšanai rūpnieciski. Cukura cenas veikalos ir stipri atkarīgas no laika apstākļiem audzējot cukurniedres vai cukurbietes. Vai ir pietiekams saulaino dienu skaits un vai ir pietiekams mitruma saturs augsnē, jo zaļo augu fotosintēze notiek pietiekami siltā laikā, saules gaismā un nepieciešams ir ūdens (sk. 3.6 nodaļas sākumā).

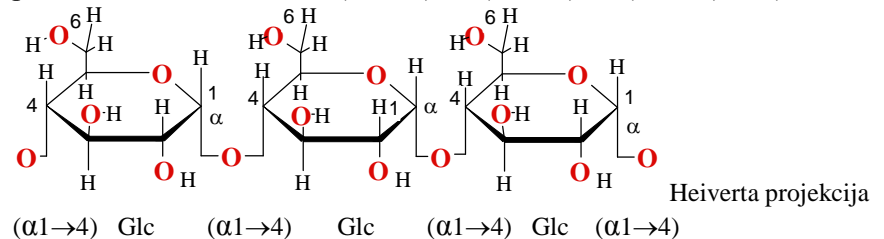
Laktoze ir otrs dabā sastopamais disaharīds, kura sastāvu veido divi monosaharīdi galaktoze un glikoze:



Laktoze ir govs pienā 5% un mātes pienā 7%

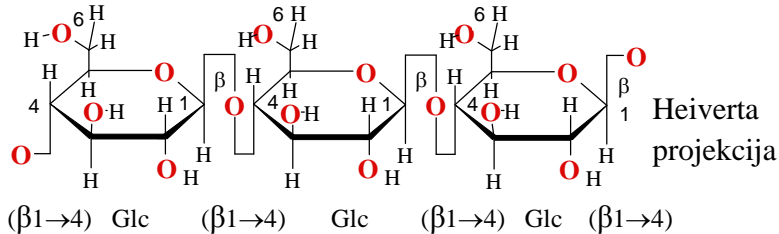
Polisaharīdi ciete, celuloze

Augi uzkrāj fotosintēzes reakcijā iegūto glikozi cietes polimēru veidā $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, kurā monosaharīda glikozes mono mēra vienību skaits n var sasniegt $n=1000000$ vienu miljonu glikozes vienību. Tā kā mikroskopā var saskatīt šo molekulu sakopojumu sīku, cietu graudiņu veidā, tad tos sauc par cieti. Glikozi saīsināti apzīmē ar Glc un saistoties kopā daudzām α -glikozes molekulām izveidojas garas polimēru virknes. Trīs struktūrvienību secību attēlo struktūrformula Heiverta projekcijā un parāda tekstā šādu secību $(\alpha 1 \rightarrow 4)\text{Glc}(\alpha 1 \rightarrow 4)\text{Glc}(\alpha 1 \rightarrow 4)\text{Glc}(\alpha 1 \rightarrow 4)$



Cietes ūdens šķīdums ar jodu krāsojas intensīvi zilā krāsā, tādēļ šo reakciju izmanto joda vai cieti pierādīšanai ūdens šķīdumā.

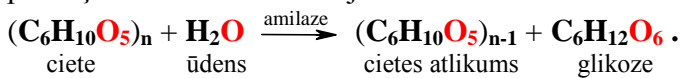
Augu fotosintēzes reakcijā iegūto glikozi izmanto apjomīga celulozes ($C_6H_{10}O_5$)_n polimēra virkņu ietvara veidošanai. Celuloze kalpo augu šūnām kā ķermeņa ietvars jeb matrica, piešķirot augu stublājiem struktūru un mehānisko izturību visā auga ķermenī kopumā.



Cietes un celulozes polimēru molekulās ir atšķirīga glikozes saistīšanās struktūra:

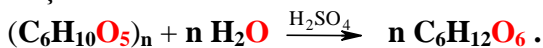
- cietes struktūrā β1→4 skābekļa -O- glikozīda tiltiņš starp glikozes monosaharīda molekulām, bet
- celulozes struktūrā β1→4 skābekļa tiltiņš -O- starp glikozes monosaharīda molekulām.

Cilvēka gremošanas traktā jau siekalās mutē ir biokatalizators - enzīms amilāze, kura viegli hidrolizē tikai α1→4 skābekļa tiltiņus -O- starp glikozes monosaharīda molekulām, atdalot no polimēru virknes brīvu glikozes molekulu organisma patēriņam - dzīvības funkciju uzturēšanai:

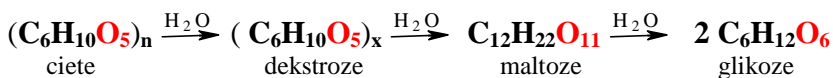


Celulozes β1→4 skābekļa tiltiņus -O- starp glikozes monosaharīda molekulām amilāze hidrolizēt nespēj atšķirīgās struktūras dēļ. Tādēļ zāli, augu celulozes saturošās daļas cilvēks uzturā nevar lietot. Zālēdājiem dzīvniekiem īpašas baktērijas, kuras mājo dzīvnieku priekškuņģī, atdala brīvas glikozes molekulas no celulozes polimēra. Atgremojošas brīvas glikozes saturošo barības masu dzīvnieks barību nogādā kuņģī un barības traktā glikoze uzsūcās audos.

Rūpnieciski celulozes hidrolīzi veic karsējot celulozi ar atšķaidītu sērskābi:



Rūpnieciski cietes hidrolīzi veic pakāpeniski sadalot mazākās molekulās:



Kā katalizatoru lieto atšķaidītu sērskābi.



13 Att. Saskaldīt malku var viegli celulozes šķiedru virzienā un ļoti grūti celulozes šķiedrā perpendikulāri.

Āris Kaksis 2018.gadā Rīgas Stradiņa universitāte Ar Aivara Grīnberga atļauju!
Cukura diabēts un glikozes līmenis asinīs, aptaukošanās un badošanās

Glikozes (asins cukura) koncentrācija asinīs ir 5 milimoli litrā (5mM). Glikozes (asins cukura) satura pazemināšanās vai paaugstināšanās asinīs ir slimība ar nosaukumu **diabēts**.

Vārds **diabēts** satur prievārdu **dia** grieķiski nozīmē starp un vārdu **bēta** latīniski ir cukurbiete. **Diabēts**, kas norāda uz to, kas ir starpā, aptverot vienu un otru pusi. **Diabēts** ir stāvoklis, kas aptver divus kaitīgus glikozes līmeņus asinīs:

hipoglikēmija – glikozes koncentrācija asinīs vairākas reizes mazāka par 5 mM un

hiperglikēmija – glikozes koncentrācija asinīs vairākas reizes lielāka par 5 mM.

Normāla glikozes koncentrācija cilvēka asinīs ir no 4 mM līdz 8 mM. Uzņemot uzturvielas gremošanas traktā brīvās glikozes molekulas jau mūsu mutē cauri glotādei nokļūst asinīs nedaudz palielinot glikozes koncentrāciju virs 5 mM.

Koncentrācijas palielināšanās līdz 8 mM ieslēdz divus glikozes uzkrāšanas mehānismus aknās. Pirmajā veidojas glikozes polimērs glikogēns, kurš pēc uzbūves līdzīgs cietei augos, bet ir mazāka izmēra. Otrajā mehānismā aknas metabolizē glikozi par taukiem, kuri lipoproteīnu lodīšu veidā (skat. Aptaukošanās un holesterīns) asinīs transportējas uz visām organisma šūnām.

Pirmais ceļš labi paēduša cilvēka aknās uzkrājas līdz 300 gramiem glikozes glikogēna polimēra formā, kurš līdzīgs cietes glikozes polimēram kartupeļos un maizes graudos un arī kukurūzā. Uzkrātās glikozes 300 grami ir pietiekams daudzums, kurš iztērējas 8 līdz 12 stundu ilgā miega periodā cilvēkam guļot naktī. Nakts laikā 300 g uzkrātā glikoze pilnīgi izlietojas uzturot glikozes koncentrāciju asinīs 5 mM.

Otrs ceļš uzturā uzņemtās glikozes enerģijas apjoma uzkrāšanai aknās ir tās metabolizēšana par taukiem. Aknas tauku lodītes lipoproteīnus izdala asinīs (skat. Aptaukošanās un holesterīns) un lipoproteīnu lodītes nokļūst pie visām organisma šūnām un tai skaitā tauku šūnās uzkrājas tauki palielinot tauku šūnas izmērus.

Pārmērīga ogļhidrātu lietošana uzturā var novest pie aptaukošanās, bet badošanās noārda muskuļu olbaltumvielas arī sirds muskulatūrā, lai uzturētu glikozes koncentrāciju cilvēka asinīs 5 mM. Tas vājina muskulatūras šūnas arī sirdi.

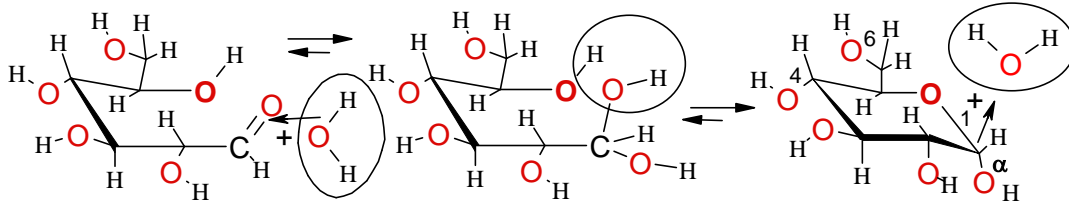
Ja novājinātai muskulatūrai uzliek fizisku pārslodzi, tad muskuļu šūnas iet bojā, un šo slimību apzīmē ar vārdu miokarda infarkts vai tautas valodā sirds trieka. Visos gadījumos iemesli ir nepietiekama glikozes koncentrācijas piegāde zem 4 mM sirds muskuļu šūnām vai arī sirds asinsvadu nosprostošanās, holesterīna izgulsnēšanās dažādu ārēju faktoru iespaidā vai arī organisma badošanās dēļ. Mums jāiegaumē, ka badošanās bremzē smadzeņu darbību, attīstību un vājina cilvēka prāta spējas, kas īpaši nelabvēlīgi iespaido bērna augšanu un attīstību.



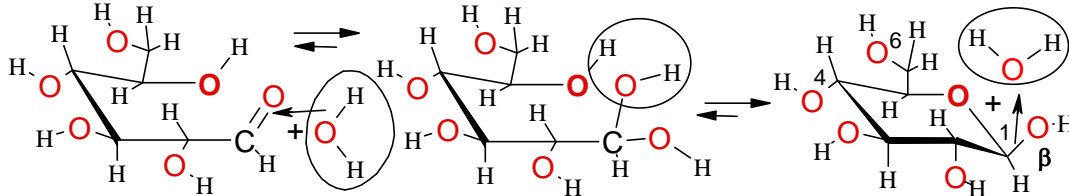
15 att. Glikozi uzturā uzņem ar saldiem augļiem, ar kartupeļiem, ar cukurbiešu vai cukurniedru cukuru, ko sauc par galda cukuru, ar maizi un miltu ēdieniem, piemēram, putraini, mannas, makaronu u.c. ēdieniem.

Ūdens koncentrācijas 55,3 M virzīta cikliskas glikozes un fruktozes veidošanās

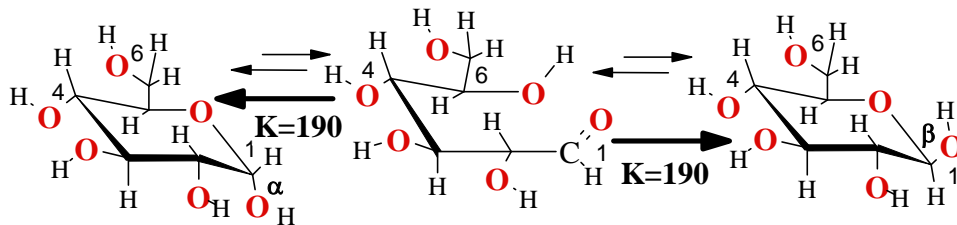
Lekcija 6. lpp: <http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/CarbohydratesProteins.pdf>



Ūdens skābekļa atoms pievelkas oglekļa atomam un pēc ciklizēšanās ūdens atgriežas



Atvērtā virknes $K \geq 190$ $K_{eq} = \frac{[\text{cikliska } _]}{[\text{atverta } _]} = 190$ masas daļa w% = $1/191 * 100\% = 0.05\% \dots$



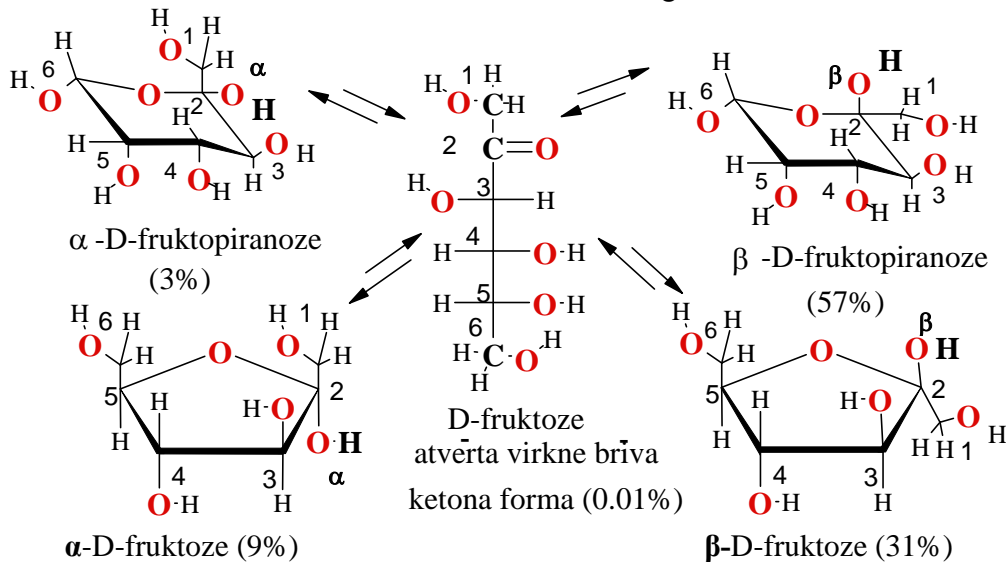
α -D-glikoze kušana 146°C $[\alpha] = +112^\circ$, β -D-glikoze kušana 190°C $[\alpha] = +19^\circ$

Hemiacetāla cikliskās alfa α - un beta β - formas.

Alfa un beta glikozes formas ir biokīmiski un fizioloģiski atšķirīgas.

Alfa glikoze ir struktūrvienība cietes, amilozes polimērā.

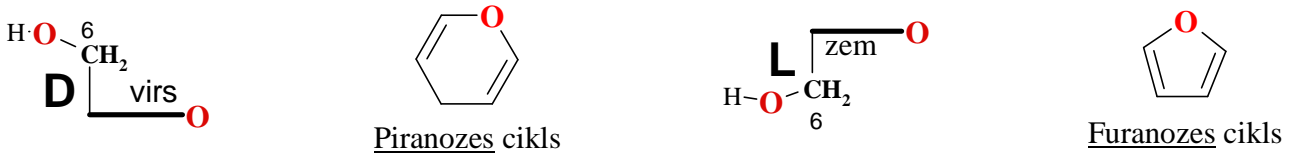
Beta glikoze ir struktūrvienība celulozes polimērā.



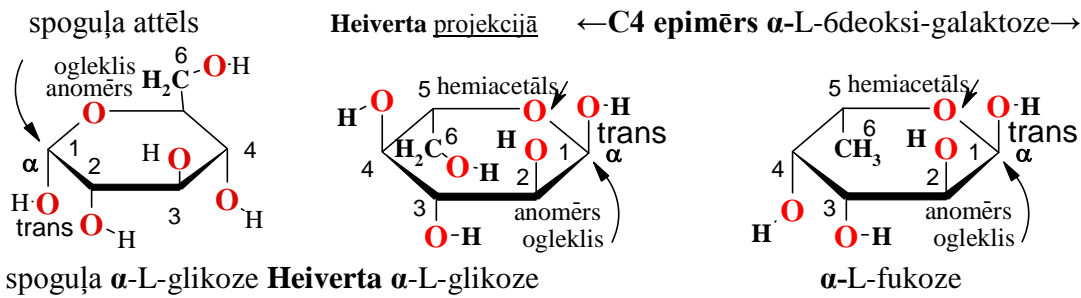
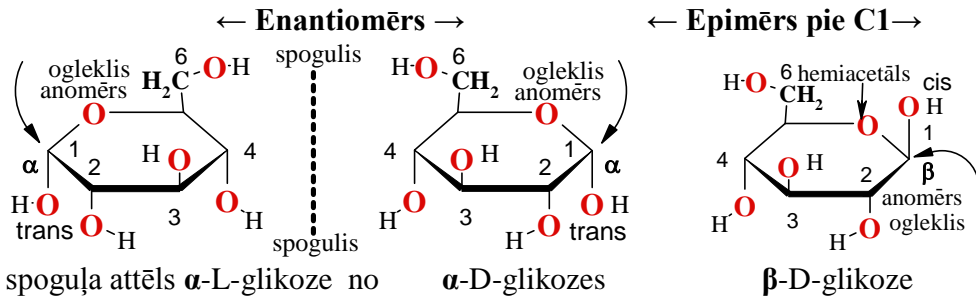
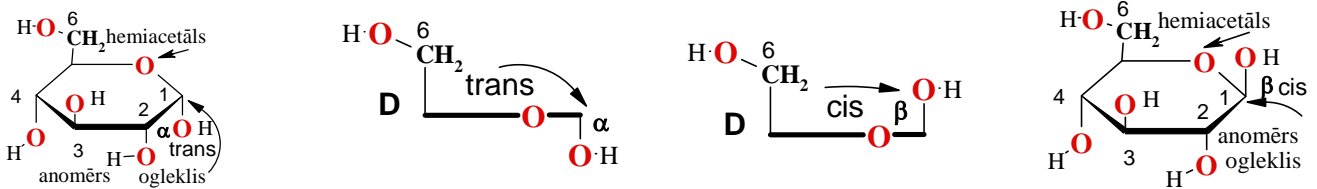
Vienīgā biokīmiski un fizioloģiski nozīmīga cikliskā forma metabolismā-vielmaiņā ir β -D-fruktoze (31%) ūdens šķīduma līdzsvarā ar atvērto D-fruktozes C6 virkni.

$K_{indz} = \frac{[\text{cikliska } _]}{[\text{atverta } _]} = 9999$ atvērtas virknes masas daļa w% = $1/10000 * 100\% = 0.01\% \dots$

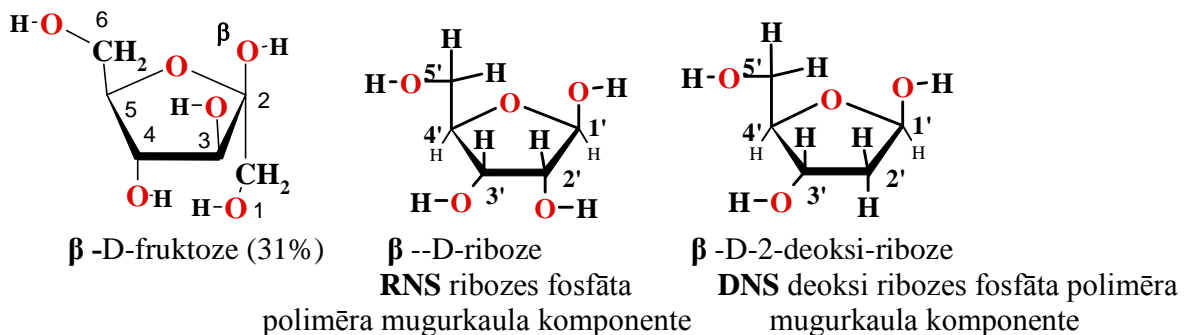
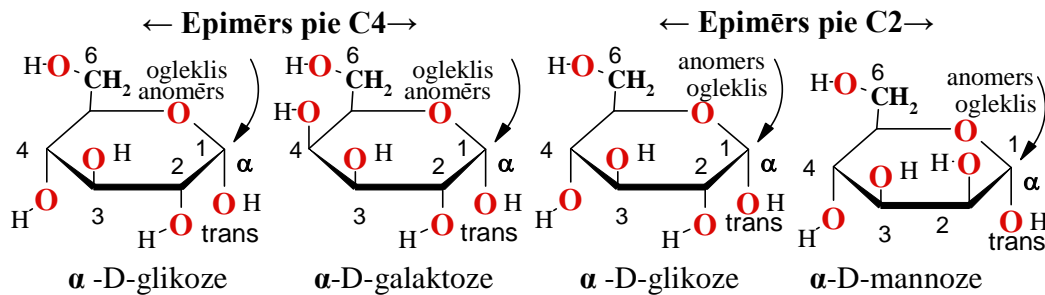
Ciklisko hemiacetāla vai hemiketāla D- (bet vienīgi fukoze L-) Heiverta projekcijas



Furanozes un piranozes, α - un β - (*trans* - un *cis* - izomēri) monosaharīdi.

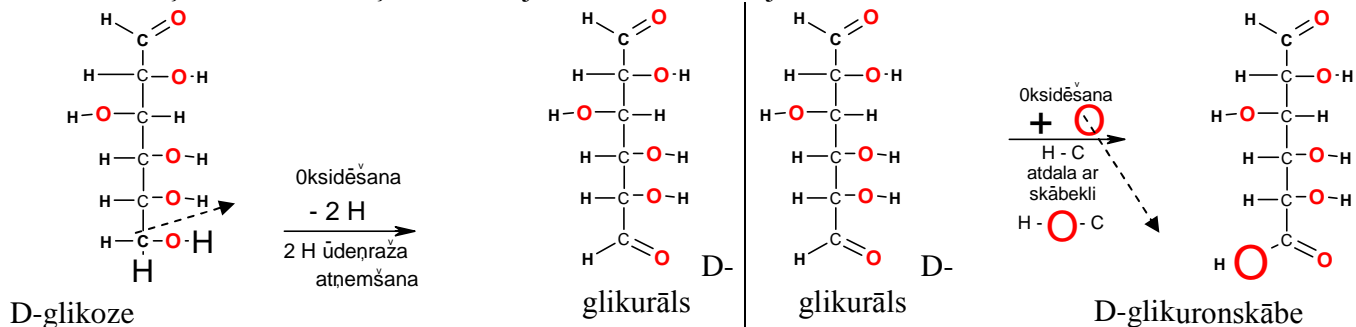


α -L-fucose vienība ir saistīta ($\alpha 1 \rightarrow$) kā sānu grupa pie oligosaharīdu virknēm ekstra celulārā telpā cilvēka organismā kā **imunoloģiskais marķieris** saimnieka molekulāro vielu atpazīšanai vai svešķermeņu vielu - antigēnu saistīšanu un aizvākšanu.

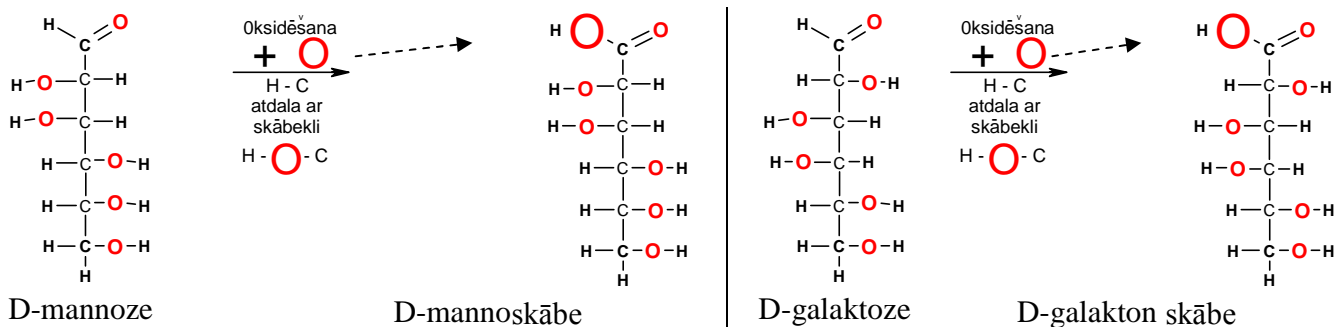


Reakcijas produkti ogļhidrātu atvērtajās virknēs!
 Glikozes sestā oglekļa C6 hidroksila divpakāpju oksidēšanas reakcijas:

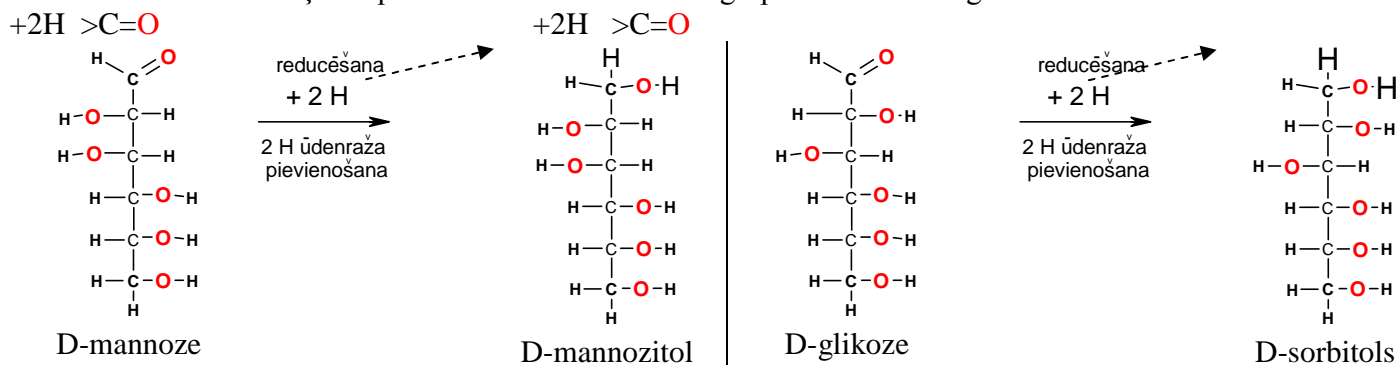
C6 oksidēšana atņemot divus ūdeņražus. Otrajā oksidēšanā veidojot -COOH skābi:



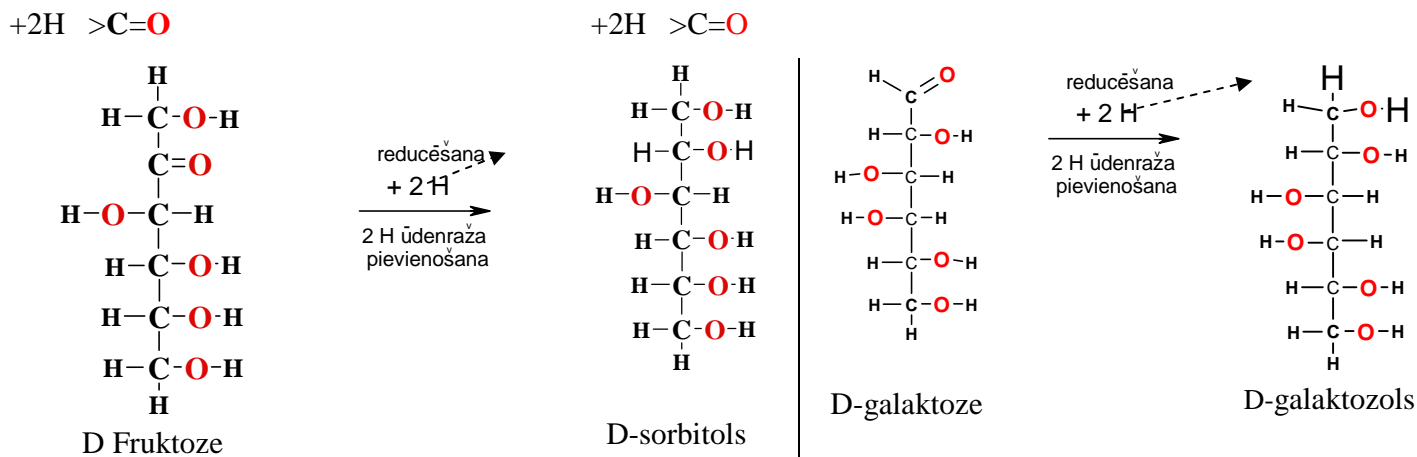
Aldehīda oksidēšana ar skābekli O atdala $H - C$ ūdeņradi no oglekļa $H - \text{O} - C$



Reducēšana ir divu ūdeņražu pievienošana $2H$ karbonila grupai mannozē un glikozē

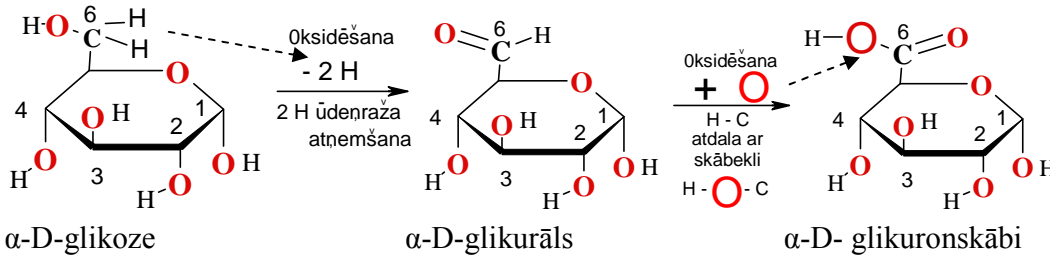


Fruktozē un galaktozē reducēšana ir divu ūdeņražu pievienošana $2H$ karbonila grupai



Oksidēšanas, skābes bāzes un fosforilēšanas reakcijas !

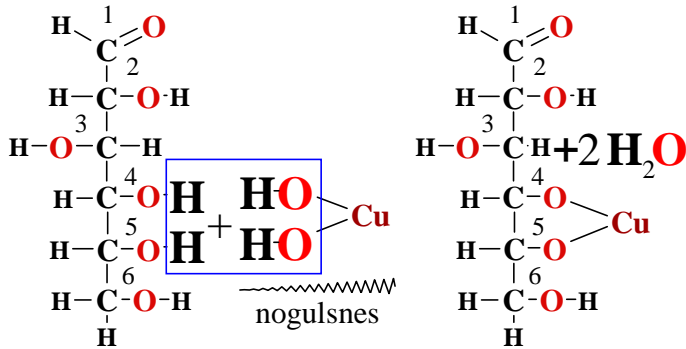
1. Atņemot divus ūdeņražus no glikozes 2. glikurāla oksidēšana veido glikuronskābi



Pierādīt hidroksila grupas glikozē ($C_6H_{12}O_6$) vara glikolāts un fosfāta esteri

Divu vai vairāku blakus oglekļu atomu hidroksila grupas **-CHOH-CHOH** piešķir aldo- un keto-heksozēm daudzvērtīgu spirtu īpašības, kuras šķīdina **vara(II)** hidroksīda nogulsnes **Cu(OH)₂**↓. Iegūtais **vara(II)** glikolāta savienojums ir kompleksais savienojums un tā pēc šķīstošs ūdenī. Tam piemīt intensīvi zila krāsa: **CuSO₄** + 2 **NaOH** → **Cu(OH)₂** ↓ + **Na₂SO₄**

vara sulfāts nātrijs hidroksīds **vara** hidroksīda nogulsnes nātrijs sulfāta šķīdums



Aprakstiet novērojumus!

Kā pēc krāsas izmainās?

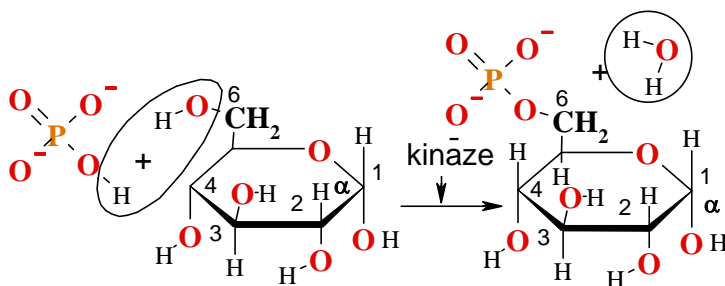
Kāds pamatojums izmaiņām?
Kas izraisa šādas pārvērtības?

D-glikoze **vara(II)** hidroksīds **vara** glikolāts zils šķīdums ūdenī

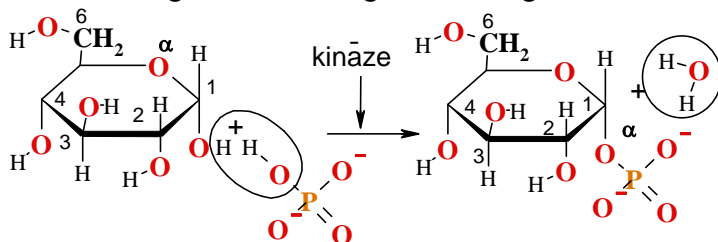
Darba gaita. Mēģenē samaisa vienu 1 pilieni **vara(II)** sulfāta **CuSO₄** šķīdumu ar sešiem 6 pilieniem nātrijs hidroksīda **NaOH** šķīdumu. **Vara(II)** hidroksīda nogulsnēm **Cu(OH)₂** ↓ piepilina vienu-divus 1-2 pilienus glikozes **C₆H₁₂O₆** šķīdumu. Labi samaisa pagatavoto šķīdumu!

Vai jūsu novērojumi atbilst aprakstītajam tekstā? Atzīmēt kas sakrīt un kas nesakrīt!

Hidrolāzes E.2 klases **enzīmi kināzes** esterificē-fosforilē hidroksila grupu **>HC-OH**



HPO_4^{2-} hidrogenfosfāts α -D-glikoze α -D-glikozes-6-fosfāts²⁻



HPO_4^{2-} hidrogenfosfāts α -D-glikoze-1-fosfāts²⁻ Glc1P²⁻ un ūdens

Fizioloģiskais pH=7,36
protolītiskajā līdzsvarā nosaka
-2 lādiņu pie fosfāta
D-Glc6P²⁻
Neitrāla glikoze D-Glc iegūst
negatīvu lādiņu -2
ar fosfāta grupu.

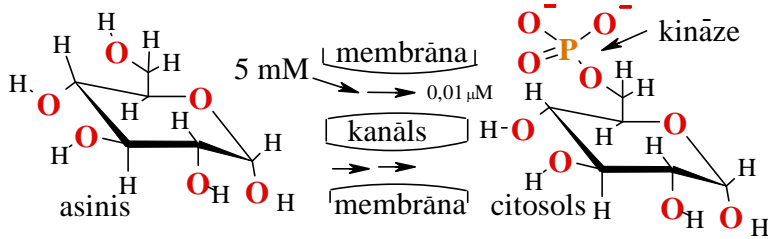
Uzzīmēt esterifikācijas reakcijas
E.2 klases enzīmu
Kināzes-Hidrolāzes
virzītus produktus
 α -D-glikozes-1-fosfātu²⁻ un
ūdeni!

Aprakstiet fosforilēšanas nozīmi koncentrācijas gradienta veidošanai glikozei iekļūstot šūnā!

Glikoze transportu cauri šūnu membrānām no asinīm uzņemot šūnā virza

koncentrācijas gradients $[Glc_{asinis}] = 5 \text{ mM} > [Glc_{citosols}] = 0.01 \text{ } \mu\text{M}$.

↓ Ārpus šūnas $[Glc_{asinis}] = 5 \text{ mM}$ iekļuvušo šūnā glikozi fosforilē heksokināze tā pēc

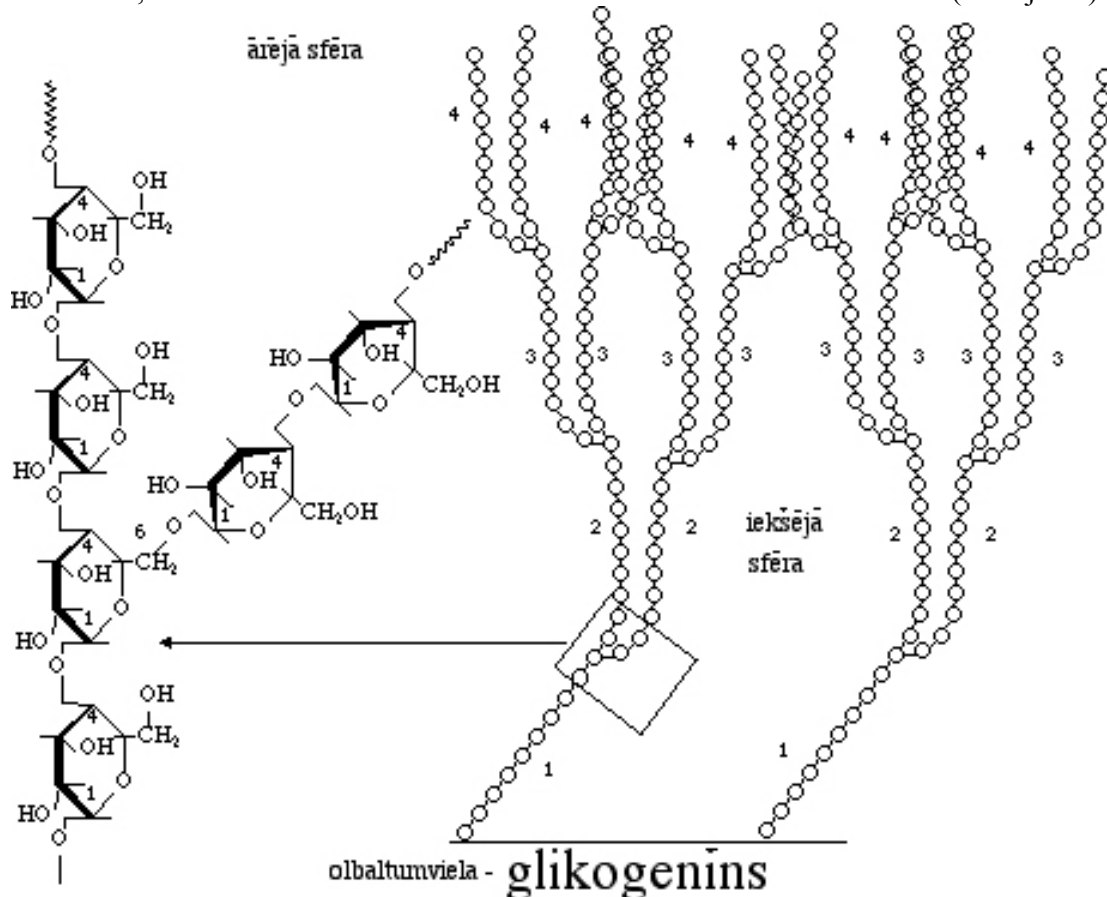


koncentrācija samazinās no 5 mM līdz $[Glc_{citosols}] = 0.01 \text{ } \mu\text{M}$ vērtībai, jo fosforilētās glikozes $[Glc6P^{2-}]$ koncentrācija neietekmē glikozes gradientu abpus membrānai.

Polimērs glikogēns uzkrāj šūnu citosolā $[Glc] = 0.4 \text{ M}$ glikozes vienības.

Glikogēna kopējais daudzums labi barotā pieaugušā ķermenī ir 350 g, gandrīz līdzvērtīgi sadalās starp aknām un muskuļiem. Cilvēka muskuļu un aknu šūnas uzkrāj 350g glikozi uz nakti. Hidrolīzē no glikogēna glikozes molekulas cilvēka organisms patērē nakts miera 8 stundu laikā, lai uzturētu asins glikozes normālu koncentrāciju $[Glc] = 5 \text{ mM}$. Glikogēns ir ogļhidrātu rezerve dzīvniekos.

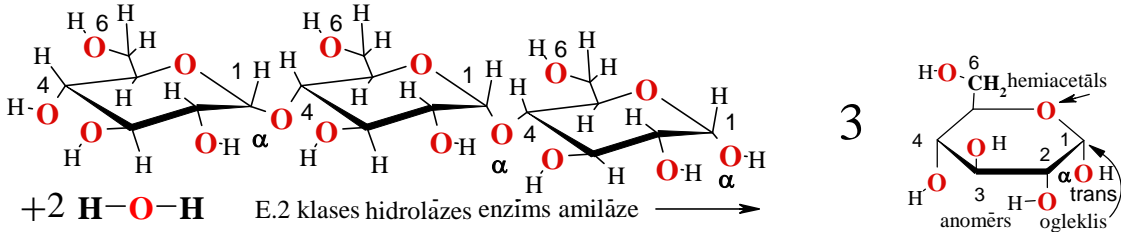
Līdzīgi amilopektīnam augos, glikogēns ir nelineārs-sazarots polimērs D-glikozes saistīšanai ar α -1,4- un α -1,6-glikozīdisko saitēm, bet tam ir mazāka mola masa un ar izteiktāki sazarotu struktūru (Zīmējums).



Zīmējums Glikogēns ir izteikti sazarots polimērs ar D-glikozi saistītu α -1,4-glikozīdu saitēm 10-18 vienībām virknē. Sazarošanās pozīcijā divas glikozes vienības saistītas ar α -1,6-glikozīdisko saiti.

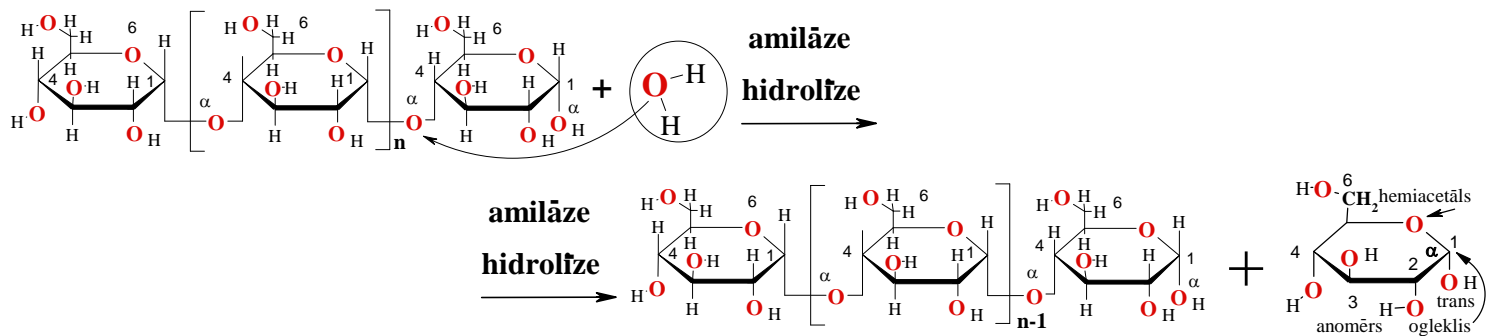
Augi uzkrāj fotosintēzes reakcijā iegūto **cietes** polimēru ($C_6H_{10}O_5$)_n, kur skaitlis **n** var sasniegt **n=1000000** vienu miljonu glikozes vienību. Mikroskopā var redzēt veidotus molekulu agregātus sīkus, cietus graudus, kas tiek saukti latviski par “cieti”- cietes graudi. Glikozes saīsinātais apzīmējums ir Glc. Alfa α-glikozes molekulas saistītas kopā polimēra virknē.

Uzrakstīt produktus **cietes** triozes α1—4 divu glikozīdu **-O-** saišu hidrolīzē ar E.2 klases hidrolāzes enzīmu amilāzi un attēlot Heiverta projekcijās 3 α-D-glikozi pēc hidrolīzes $C_6H_{12}O_6$ ūdens šķīdumā! Attēlot!

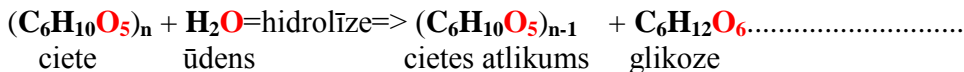


Trīs struktūras vienību secību attēlot Heiverta projekcijās struktūras formulu **cietei**. **Cietē**

Glc[(α1→4)Glc]_n(α1→4)Glc **Cietes** hidrolīzē α1→4 glikozīda **-O-** tiltiņam starp glikozes struktūras vienībām Glc(α1→4)Glc noārda polimēra virkni atbrīvojot glikozes molekulu Glc atlikums Glc[(α1→4)Glc]_{n-1}(α1→4)Glc:



Cietes hidrolīzes produkts mono saharīds Cilvēka gremošanas traktā jau mutes siekalās ir enzīms amilāze.

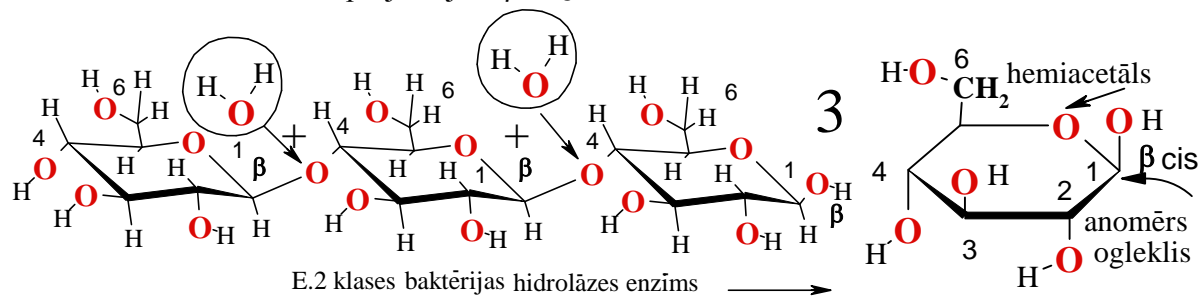


Augš fotosintēzes reakcijā iegūtās glikozes vienības lieto saistīšanai rāmja struktūrā ar šķērss saitēm starp virknes šķiedrām **celulozē** ($C_6H_{10}O_5$)_n. **Celuloze** kalpo augu šūnās kā ķermeņa rāmis vai matrica un piešķir auga stiebram – organismam struktūru un mehānisku izturību.

Cilvēka gremošanas trakts nespēj hidrolizēt **celulozes** polimēra glikozīda **-O-** tiltus starp glikozes monosaharīdu struktūrvienībām β1→4 un β1→6.

Amilāze nespēj hidrolizēt **Celulozes** β1→4 un β1→6 skābekļa **-O-** glikozīda tiltus, jo atšķiras no struktūras skābekļa **-O-** glikozīdu tiltos α1→4 un α1→6. Tā pēc zāli un augu celulozi saturošas daļas pārtikā nevar lietot cilvēk gremošanas sistēma.

Atgremotāj dzīvniekos ir īpašas baktērijas, kuras mājo priekškuņģī, atdalot brīvas glikozes molekulas no celulozes polimēra. Celulozes triozes divu β1—4 glikozīdu **-O-** saišu hidrolīzi ar baktērijas Hidrolāzes E.2 klases enzīmu un attēlot Heiverta projekciju 3 β-D-glikozes vienībai

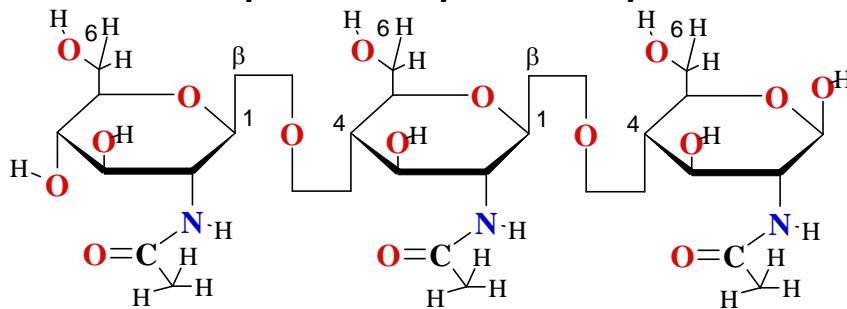


Brīvās glikozes satura barības masu dzīvnieki nogādā kuņģī un gremošanas traktā absorbē glikozi audos.

Adrese: <http://aris.gusc.lv/ChemFiles/Saharides/SSViewer/SSVFrameset.htm>

<http://aris.gusc.lv/ChemFiles/Saharids/PolySaharids/HyalurChondroitHeparKeratMucHTM/0GlycoProteinKomponentes.html>

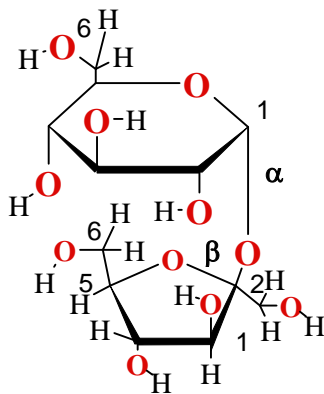
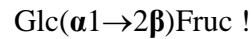
Pabeigt Heiverta projekcijas divām glikozīdu **-O-** sasaistēm savienojot trīs vienības GlcNA **hitīna triozē!**



β -NAcetil-D-glikozamīns β -NAcetil-D-glikozamīns β -NAcetil-D-glikozamīns

Pabeigt Heiverta projekciju glikozīda sasaistei

-O- ar glikozi un fruktozi **saharozē**

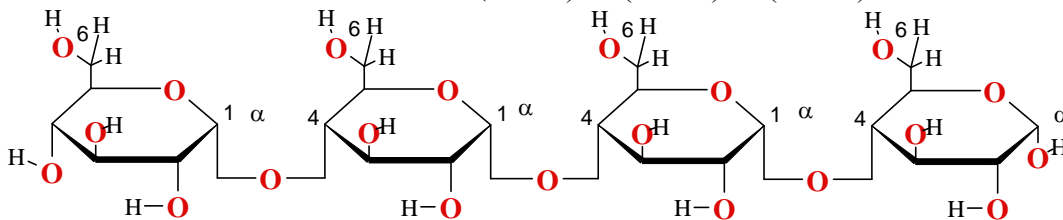
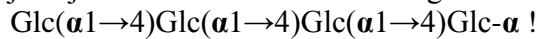


α -D-glikozes vienība

($\alpha 1 \rightarrow 2\beta$) **-O-** glikozīda saite (acetāls)

β -D-Fruktozes vienība

Pabeigt Heiverta projekcijas četru vienību sasaistei ar glikozīdu **-O-** saitēm **amilozē**

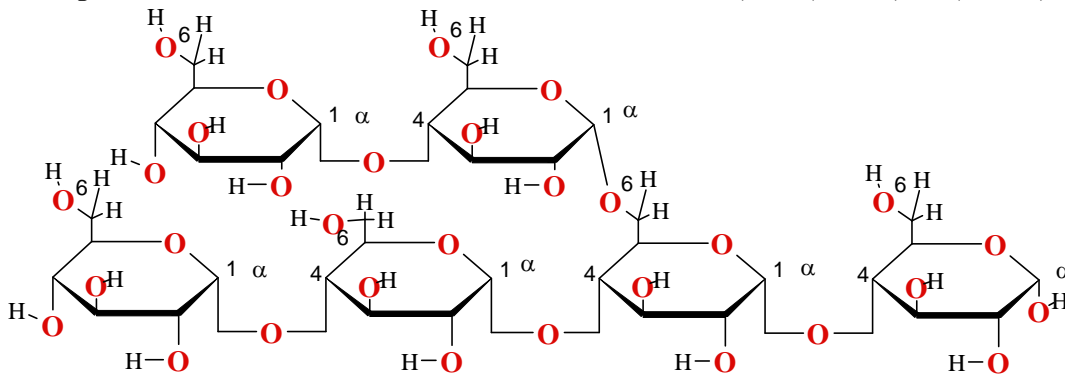
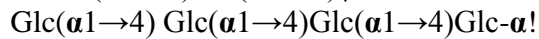


α -D-glikozes vienība α -D-

glikozes vienība α -D-glikozes vienība α -D-glikozes vienība

Pabeigt Heiverta projekcijas sazarotā sasaistē **-O-** $\text{Glc}(\alpha 1 \rightarrow 4) \text{Glc}(\alpha 1 \rightarrow 6) \downarrow$

amilopektīnā

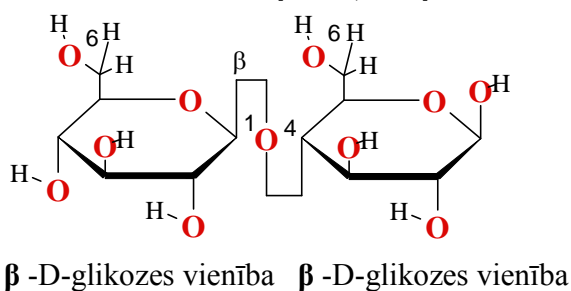


α -D-glikozes vienība α -D-glikozes vienība α -D-glikozes vienība α -D-glikozes vienība

Pabeigt Heiverta projekcijas glikozīda **-O-β1→4** sasaistē!

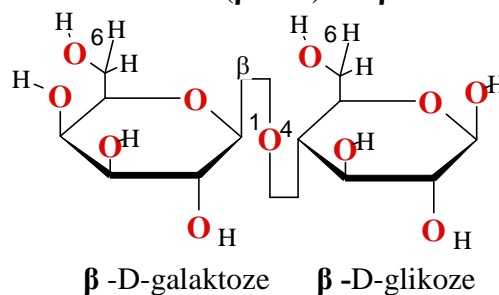
Celbioze

Glc(β1→4)Glc-β



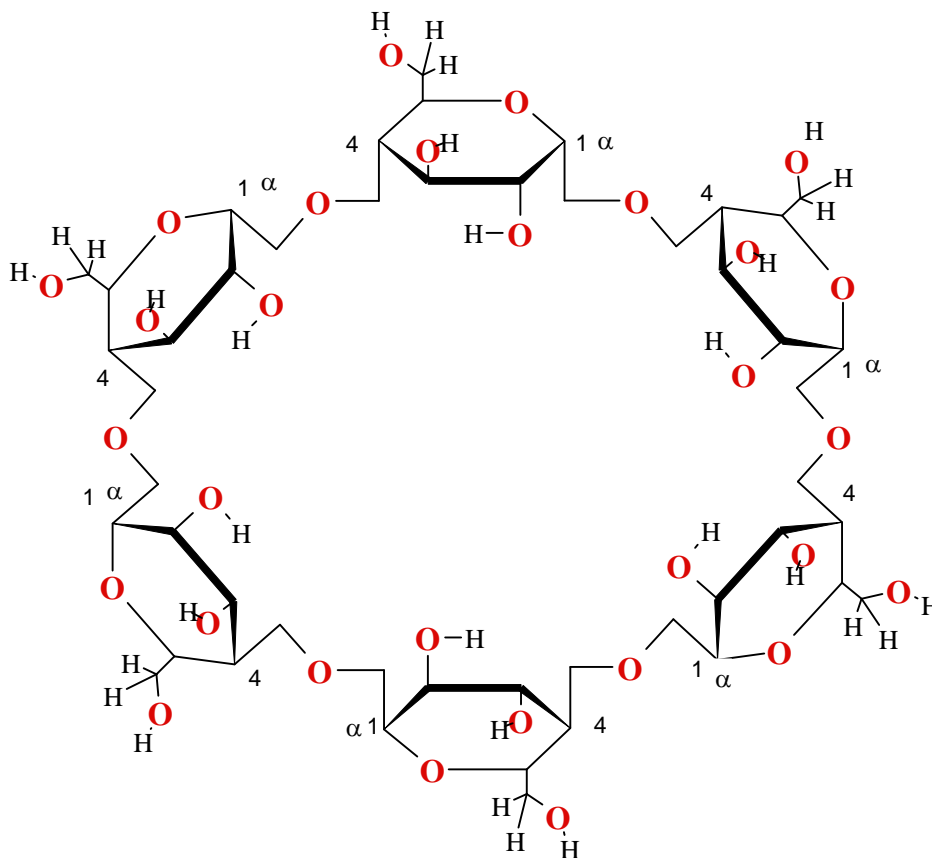
Laktoze!

Gal(β1→4)Glc-β



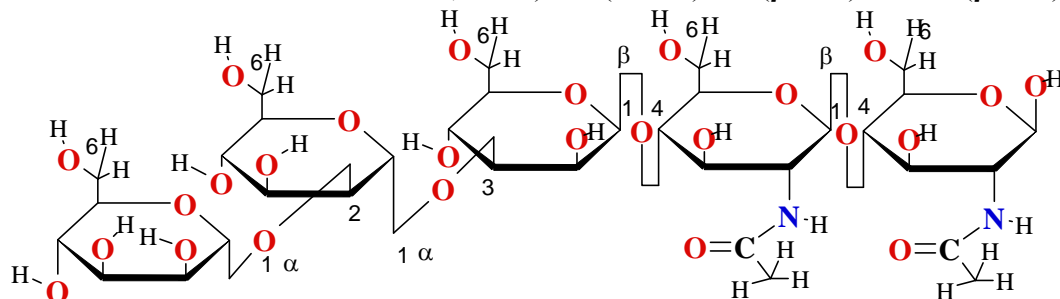
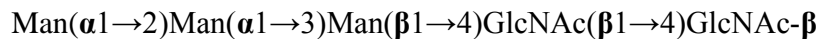
Pabeigt Heiverta projekcijas glikozīda **-O-α 1→4** sasaistē! **Ciklo Heksa Amilozē!**

Glc(α1→4)Glc(α1→4)Glc(α1→4) Glc(α1→4)Glc(α1→4)Glc(α1→4) ciklā



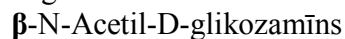
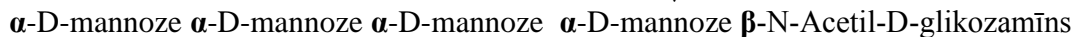
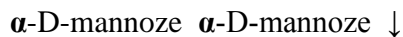
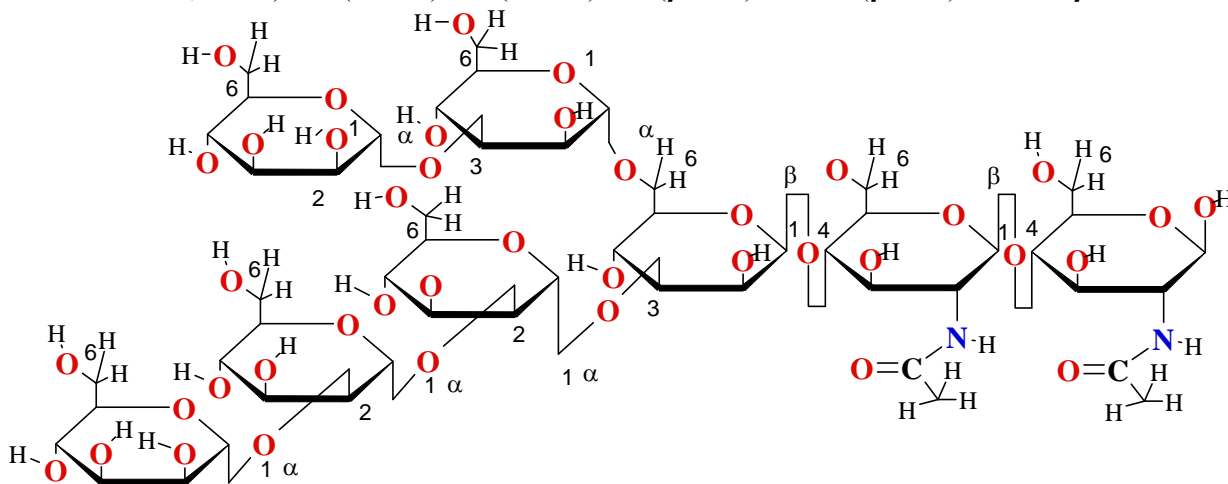
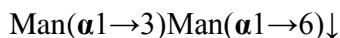
Pabeigt Heiverta projekcijas glikozīda **-O-** sasaistē !

Mucīns lineārs !



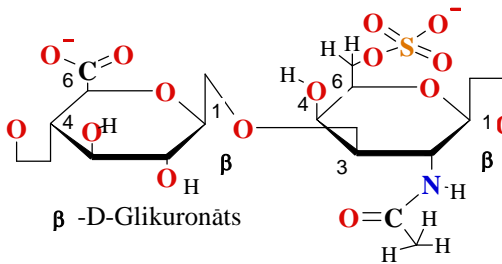
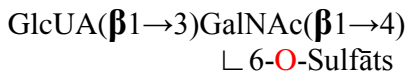
Pabeigt Heiverta projekcijas glikozīda **-O-** sasaistē !

Mucīns sazarots (žāklis) !



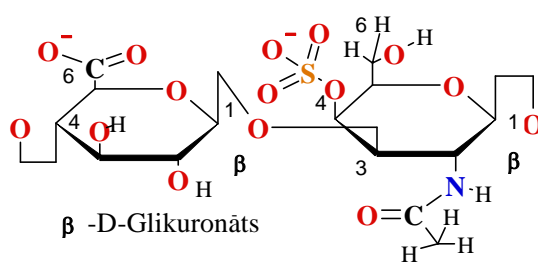
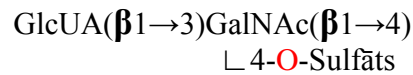
Pabeigt proteoglikānu komponentu astoņu disaharīdu struktūrvienības Heiverta projekcijās!

Hondroitīna 6-sulfāts



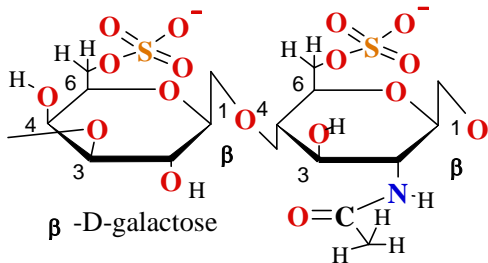
β -N-Acetil-D-galaktozamīns-6-sulfāts

hondroitīna 4-sulfāts



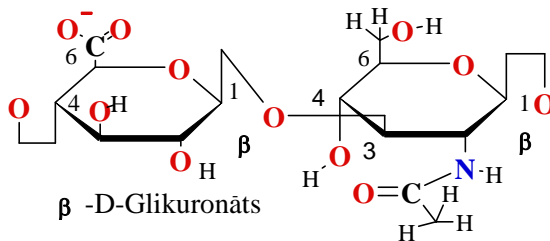
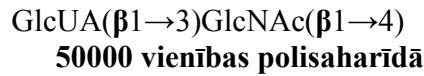
β -N-Acetil-D-galaktozamīns-4-Sulfāts

Keratāns (6-sulfāts)



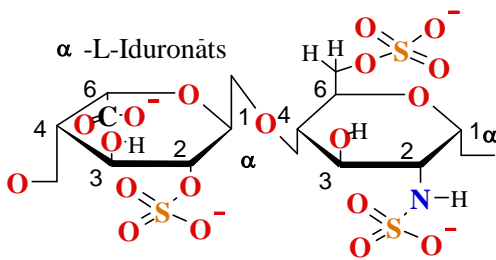
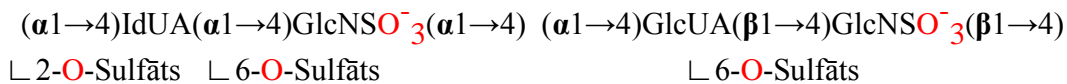
β -N-Acetil-D-glikozamīns (-6-Sulfāts)

Hialuronāts



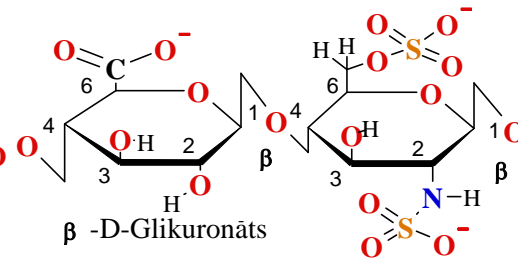
β -N-Acetil-D-glikozamīns

Heparīns

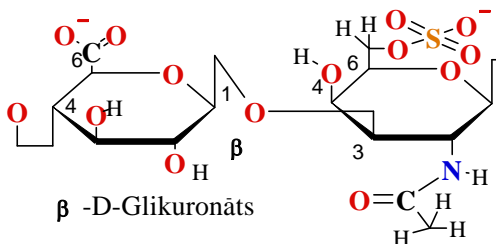
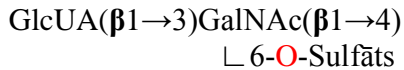


α -N-Acetil vai N-sulfo-D-glikozamīns β -N-Acetil vai N-sulfo-D-glikozamīns

heparāna sulfāts

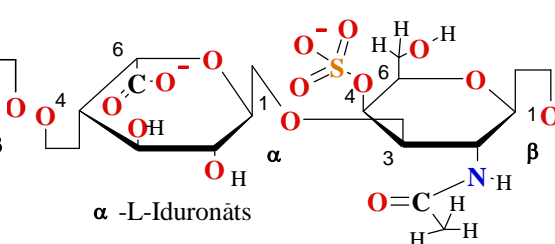


Dermatāna sulfāts 6-O-Sulfāts



β -N-Acetil-D-galaktozamīns-6-sulfāts

dermatāna sulfāts 4-O-Sulfāts



β -N-Acetil-D-galaktozamīns-4-sulfāts