

A szénhidrátkémia kishőzár:

akirális: királis tulajdonággal nem rendelkező molekula

anomer C-atom: a ciklofélacetál gyűrűben a heteroatom melletti C-atom, amelyhez a glikozidos OH kapcsolódik.

antipód: enantiomer

aszimmetriás C-atom: A molekula egy olyan sp^3 -as szénatomja amelyhez 4 különböző atom vagy atomcsoport kapcsolódik.

ciklofélacetál gyűrű: akkor képződik addíció útján, ha a CHO vagy CO csoport és egy alkoholos OH térben közel kerülnek

diszacharid: két monoszachariddá hidrolizálható

diasztereomer(ek): nem enantiomer tulajdonságú sztereoisomerek.

enantiomer: egymással fedésbe nem hozható tükörképi pár térszerkezetek

epimer: egy másik molekula olyan sztereoisomerja, amelynek bár több sztereocentruma van, de a köztük lévő sztereokémiai különbség mindössze egy sztereocentrumra vonatkozik.

furanóz gyűrű: ötagú furán gyűrűt tartalmazó molekuláris rendszer.

homokirális molekulák: molekulák, amelyek azonos királitással rendelkeznek.

konstitúció: a molekulát alkotó atomok összessége, amely figyelembe veszi az atomok közötti kötések, de nem azok térbeli elrendeződését.

konstitúciós izomerek: szerkezeti izomerek

konfiguráció: egy központi atomhoz kémiai kötéssel közvetlenül kapcsolódó atomok térbeli elrendeződése, ami jellemzi a molekula térszerkezetét

királis (kiralitás): az a molekula, amelyik saját tükörképi párjától különbözik, azaz tükörképi párjával fedésbe nem hozható.

laktolgyűrű: ciklofélacetál gyűrű

mezo-forma: olyan molekula, amely bár 2 vagy több aszimmetria-centrumot tartalmaz mégis belső kompenzáció folytán optikailag inaktívvá vagy akirálissá válik.

monoszacharid: nem hidrolizálható további cukrokká

mutarotáció: az a folyamat, amely során a cukrok félacetáljainak tiszta anomerjei azok egyensúlyi keverékét hozzák létre.

oligoszacharid: 2-10 monoszacharid építi fel

piranózok: olyan monoszacharidok, amelyek hattagú, egy heteroatomos gyűrűt tartalmaznak.

poliszacharid: >10 monoszacharid építi fel

pszeudo aszimmetriás C-atom: hamis-, ál-, látszólagosan aszimmetriás C-atom

sztereoiszomerek: olyan izomer molekulák, amelyekben rendre azonos kötések kötik össze az azonos atomokat, noha azok térbeli elrendeződése különböző.

szerkezeti izoméria: az izoméria egy formája, ahol az azonos összegképletű molekulák atomjai eltérő módon kapcsolódnak egymáshoz.

triszacharid: három monoszachariddá hidrolizálható

A cukorkémia koronázatlan királyai, kémiai Nobel-díjak:



Emil Fischer

1902 Nobel-díj

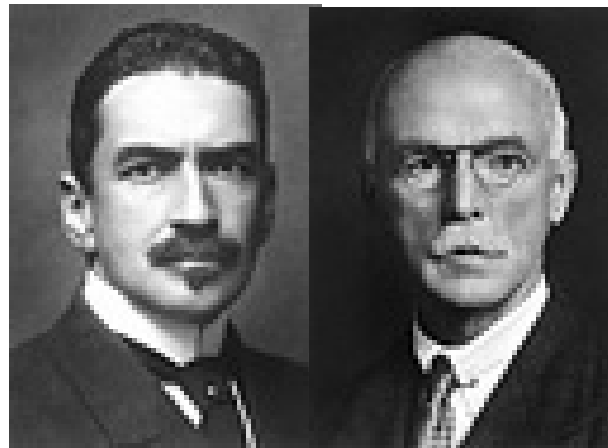
molecular structures of fructose, glucose, and many other sugars



Eduard Buchner

1907 Nobel-díj

enzyme causes sugar to break up into carbon dioxide and alcohol.



Hans von Euler-Chelpin

1929 Nobel-díj
fermentation of sugar

Sir Arthur Harden

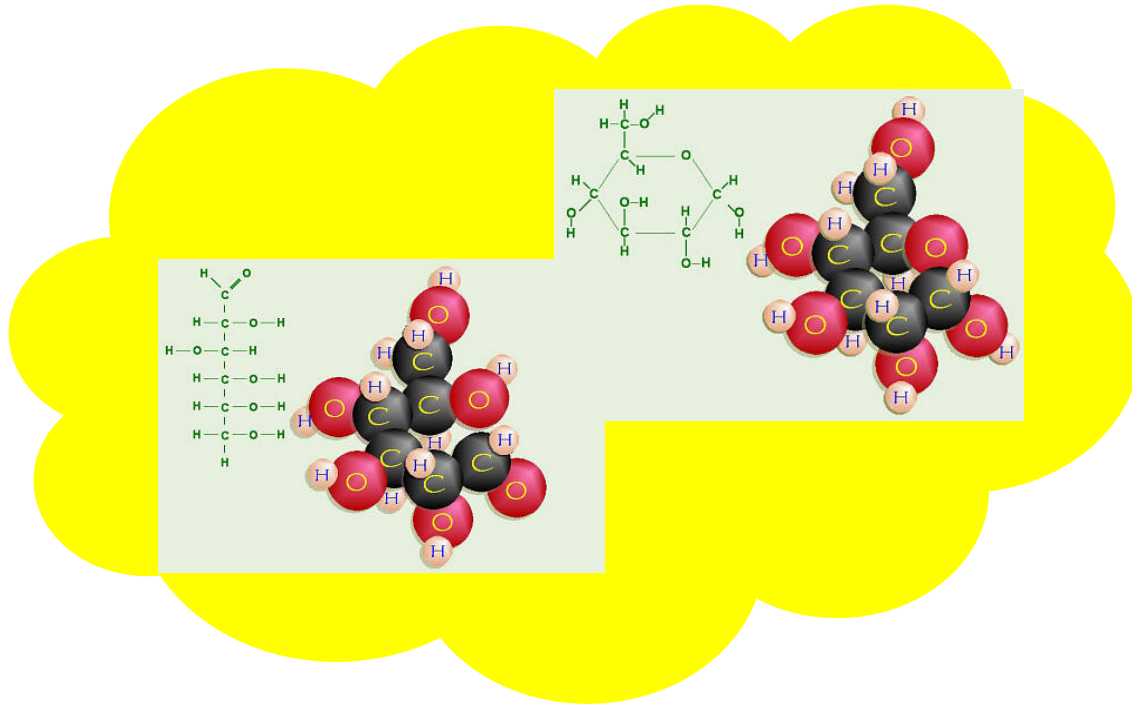


Sir Norman.W Haworth

1937 Nobel-díj
succeeded in synthesizing vitamin C

Szent-Györgyi Albert
Orvosi Nobel-díj 1937





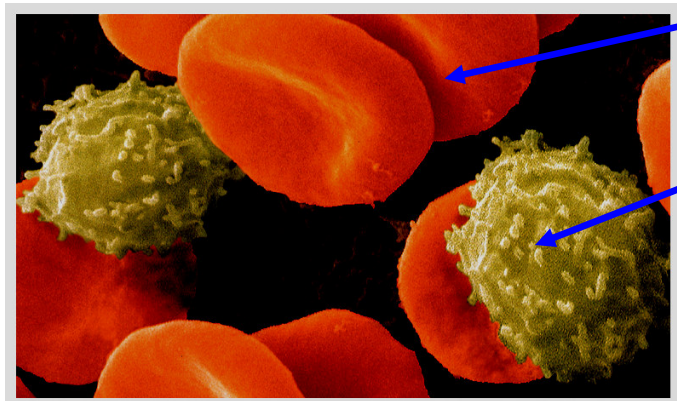
monoszacharidok



A **méz** kb. 82%-a szénhidrát. Monoszacharidok közül fruktózt (38,2%) és glükózt (31%), diszacharidok közül (~9%) szacharózt, maltózt, izomaltózt, maltulózt, turanózt és kojibiózt tartalmaz. Oligoszacharid tartalma (4.2%) viszonylag alacsony.

A szénhidrát, mint a felismerés eszköze I:

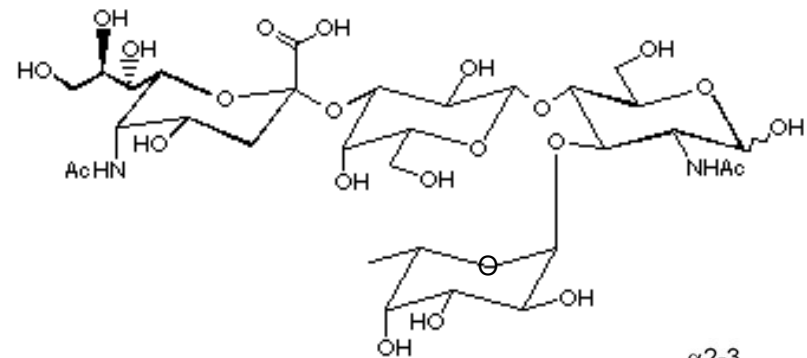
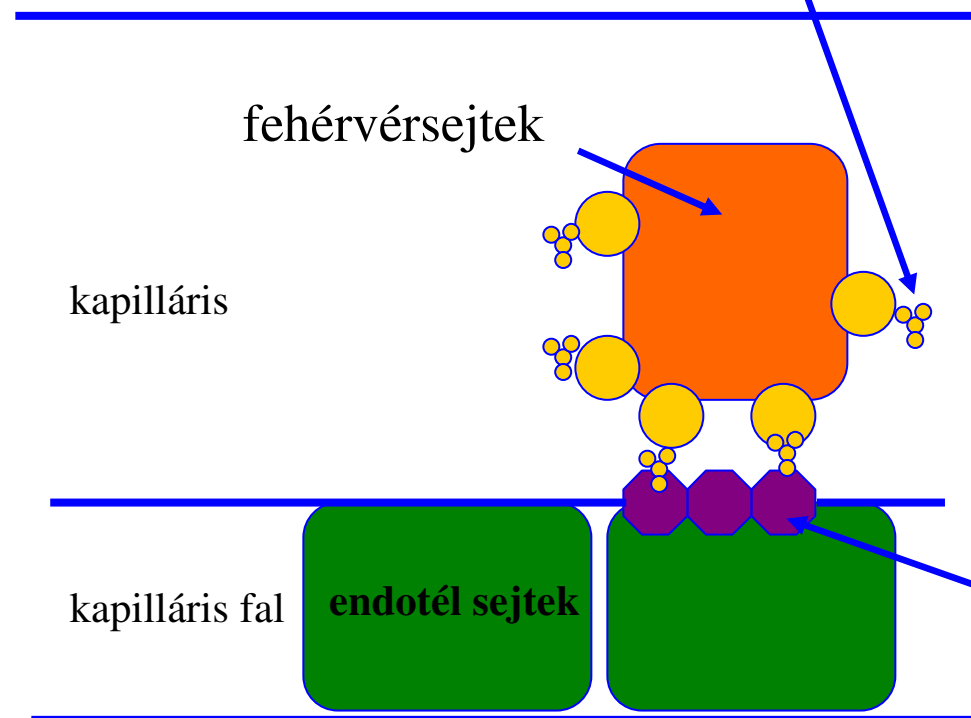
a sejtközi térben lévő fehérvérséjtek „szolgálat” közben.



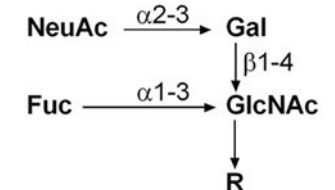
vörösvértest

fehérvérsejtek
felületén lévő
szialil Lewis-X
glikopeptidek

Sérülés esetén a helyszínen megjelenő szelektin nevű fehérjék a Lewis-X glikopeptidek segítségével fehérvérsejteket (leukocitákat) kötnek meg. E felületre adhézió során kötődő és az érfalon kilépő leukociták fontos szerephez jutnak a további védekezésben.

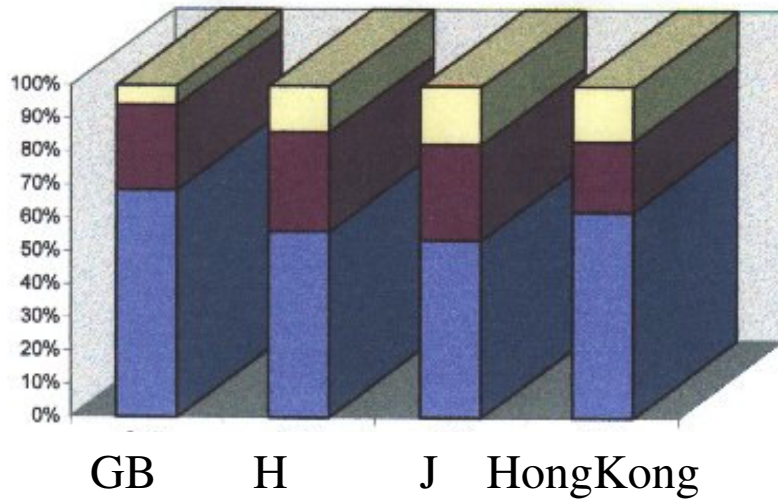


szelektin
(fehérje)

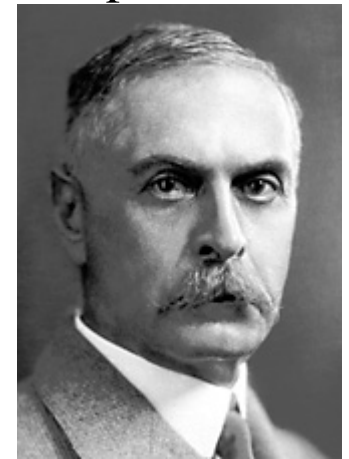


A szénhidrát, mint a felismerés eszköze II: Az A, B és 0 vércsoportok

A B, A és 0 gén gyakorisága 4 etnikum esetében:

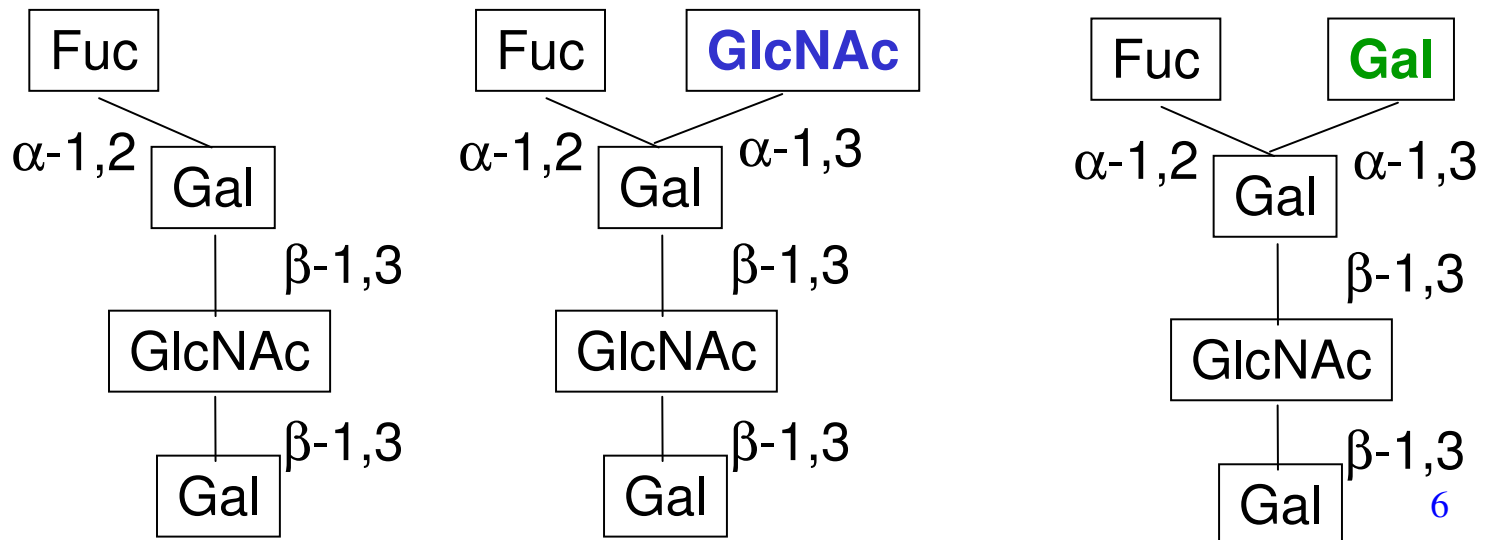


Vértranszfúzió során sokan meghaltak addig, míg 1901-ben Landsteiner meg nem fejtette a agglutináció rejtélyét.



*Karl Landsteiner
Orvosi Nobel-díj
(1930)*

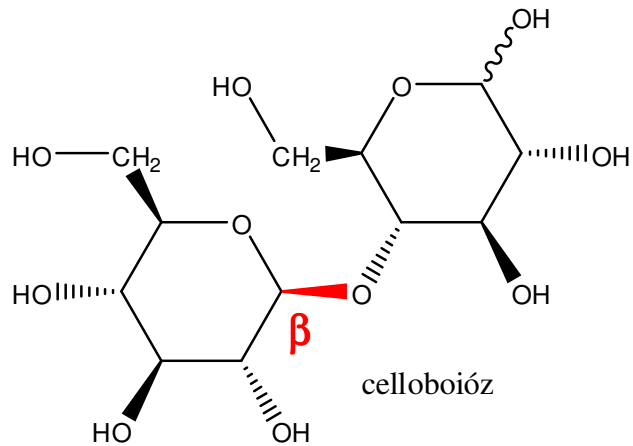
Eltérő konstitúciójú sejt felszíni glikoproteinek:



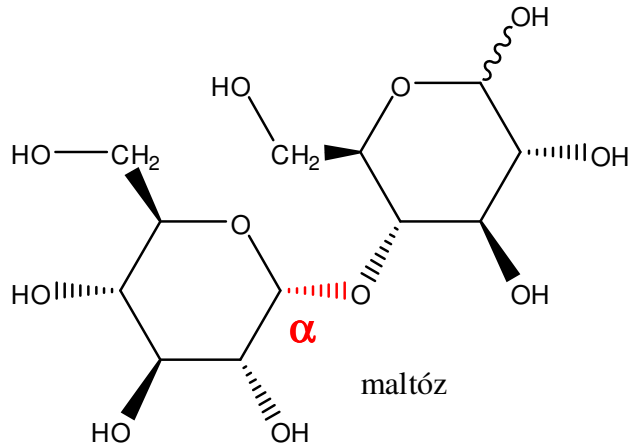
A sztereokémia nagy hatása.

cellulóz (lineáris)
keményítő (spirális)

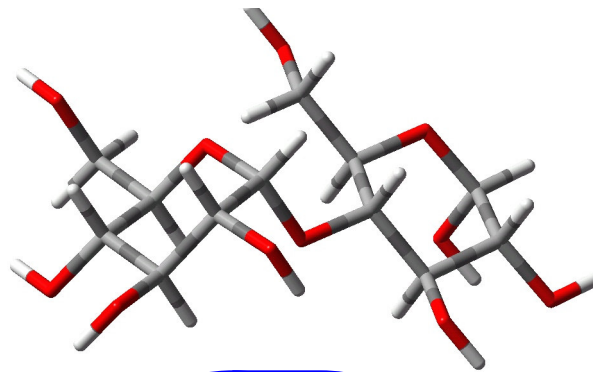
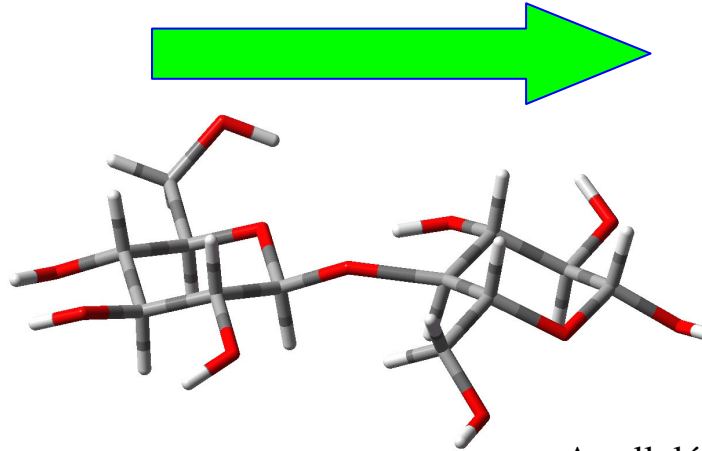
hidrolízis \Rightarrow cellobióz (β -forma)
hidrolízis \Rightarrow maltóz (α -forma)



cellobióz = 4-(β -D-glükózil<1,5>)-
-D-glükóz <1,5>



maltóz = 4-(α -D-glükózil<1,5>)-
D-glükóz <1,5> (maláta cukor)



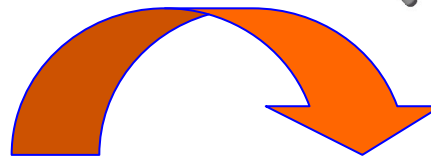
A cellulóz (Földünk legelterjedtebb
szénvegyülete):

- minden -OH H-kötés akceptor és donor,
ezért nem oldódik vízben a cellulóz

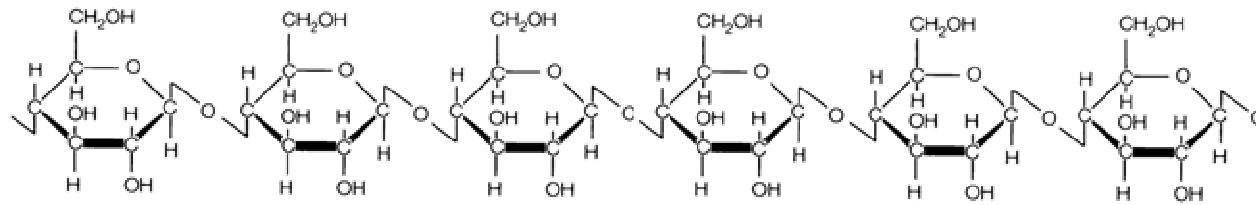


A keményítő hélixében:

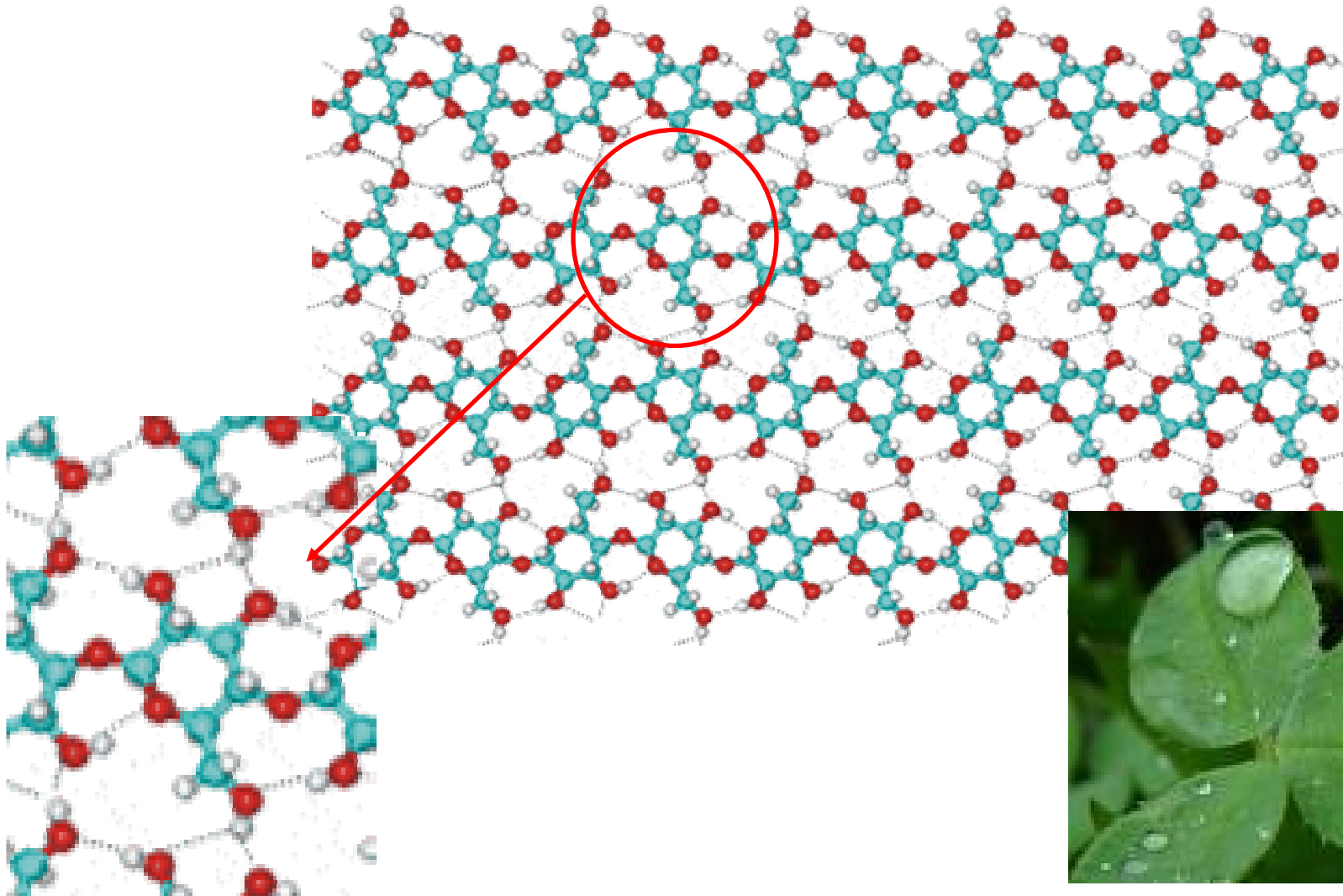
- vannak szabad -OH-k, ezért
vízben oldható a keményítő,
- a hidrofób részek vannak befelé (I₂)



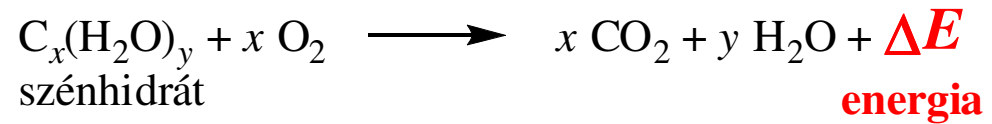
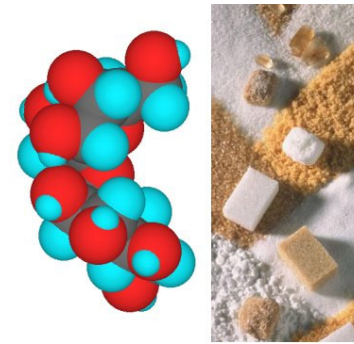
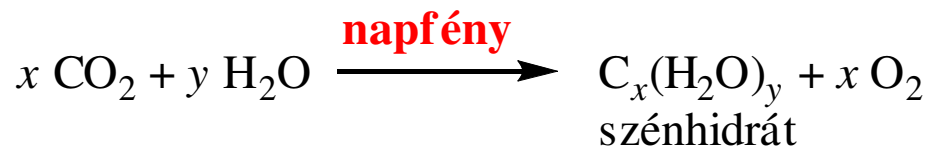
A vízdhatatlanság titka: vízdható di- és oligomer, de vízdhatóatlan polimer



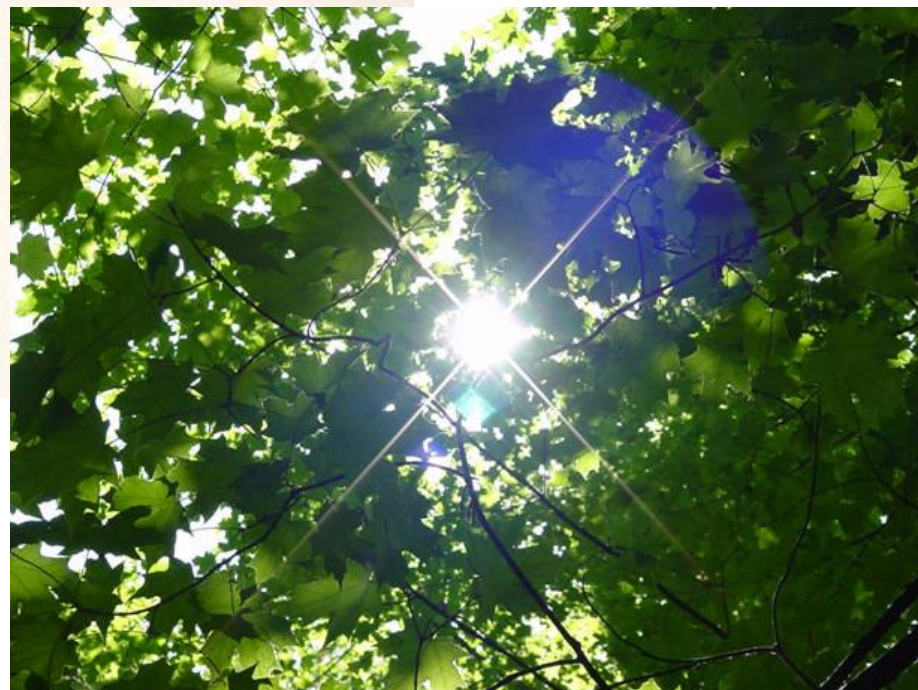
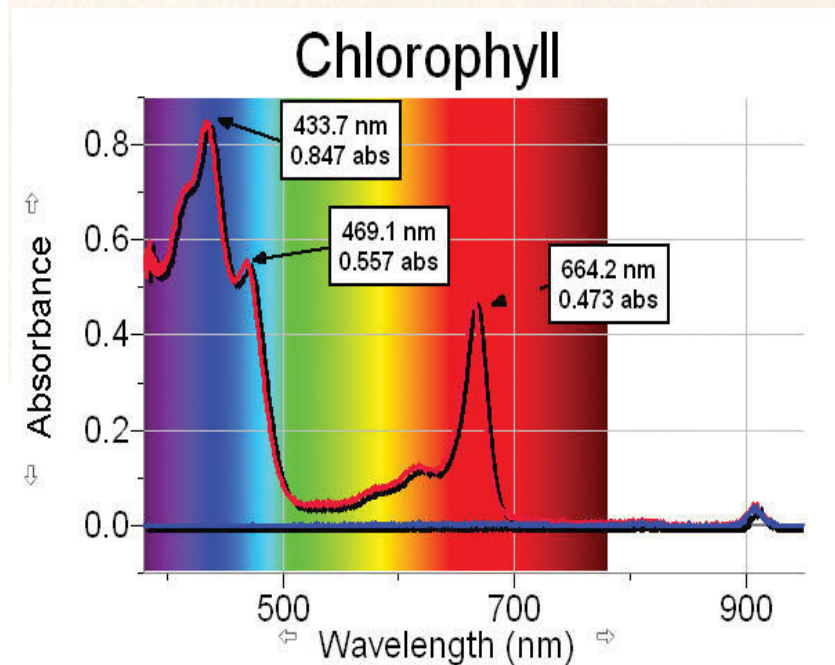
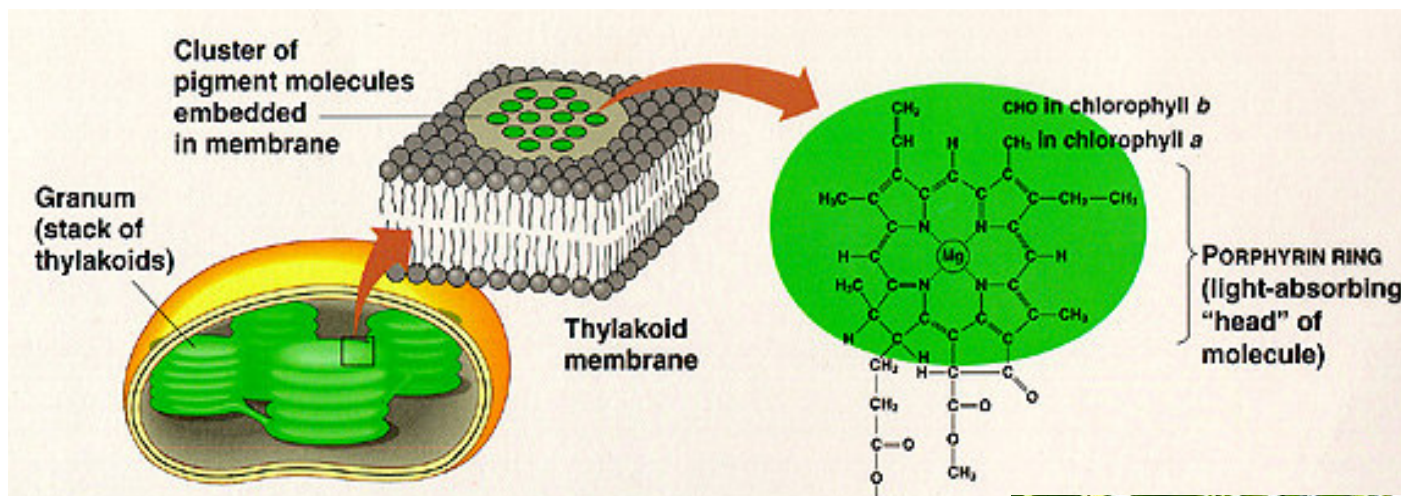
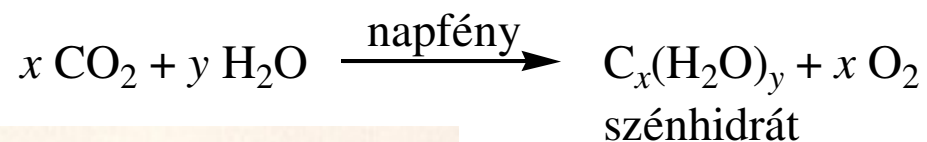
$[\beta\text{-D-glükózil}\langle 1,5\rangle]_n$



Életünk alapja: a fotoszintézis során előállított energia és annak felhasználása



Életünk alapja a fotoszintézis során előállított energia



A szénhidrátok sokrétű biológiai szerepe:

Tartalék tápanyag

(az energia molekuláris tárolása):

- keményítő (növények)
- glikogén (állatvilág)

Energiaforrás (prekursorok):

pl. ATP

Genetikai információ (építőelemek):

DNS, RNS

Szerkezeti elemek:

peptidoglikán (bakteriális sejtfal)
cellulóz (növényi sejtfal, váz)
exoszkeleton (gerinctelenek)

Glikokonjugátumok:

glikolipid

glikopeptid, glikoprotein

Glikolipidek:

foszfatidil-inozit (sejtmembrán)

Glikoproteidek:

sejt–sejt felismerés

célbajuttatás („targeting”)

szállítás

sejtmembrán

vércsoport

Szénhidrátok etimológiája $C_m(H_2O)_n$



cukor: - hétköznapi értelemben a cukor, az a szacharóz (Eng.: sucrose)

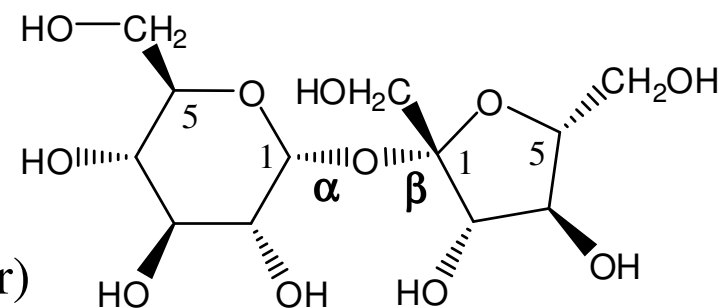
- tudományos értelemben a cukor vagy szacharid, az a monoszacharid

Szacharid — (lat. saccharum, <cukor>)

mono-, di-, tri-, ... oligo-, poliszacharid

szacharóz: egy nem redukáló diszacharid

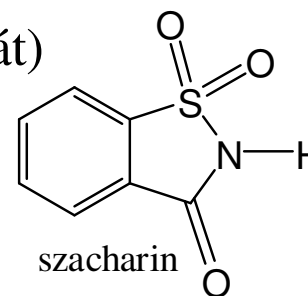
(szukróz, nádcukor, répacukor, asztali cukor)



α -D-Glükózil<1,5>- β -D-fruktozid<1,5>

szacharin: mesterséges édesítőszer

(megtévesztő név, mert bár édes nem szénhidrát)



szacharin



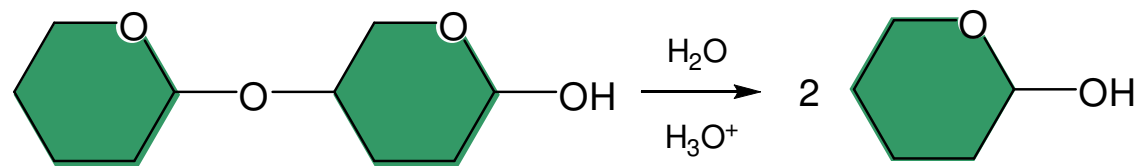
Gliko előtag — (gör. glükusz, <édes>)

glikolipid, glikopeptid, glikoprotein, glikokonjugátum, glikobiológia, stb.

Szénhidrátok (polihidroxi-aldehidek és polihidroxi-ke-tonok) méretszerinti osztályozása:

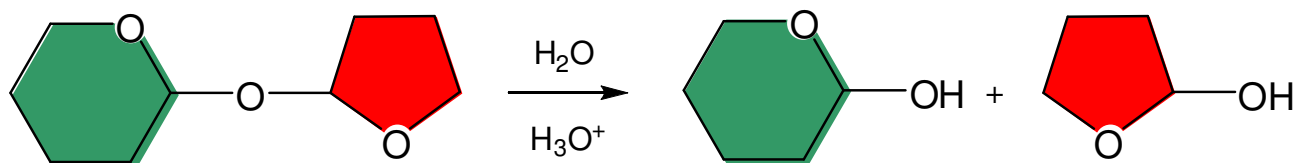
monoszacharid: nem hidrolizálható további cukrokká

diszacharid: két monoszachariddá hidrolizálható



1 mól maltóz
diszacharid

2 mól glükóz
monoszacharid



1 mól szacharóz
diszacharid

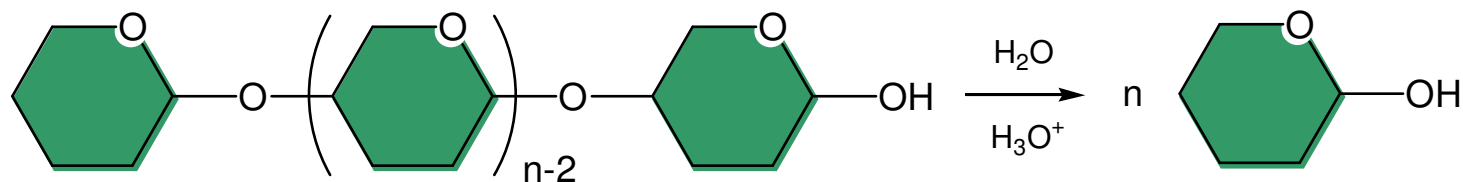
1 mól glükóz
monoszacharid

+

1 mól fruktóz
monoszacharid

triszacharid: három monoszachariddá hidrolizálható

oligoszacharid: 2-10 monoszacharid építi fel, **poliszacharid:** >10 monoszacharid építi fel



1 mól keményítő vagy
1 mól cellulóz
poliszacharid

sok mól glükóz
monoszacharid

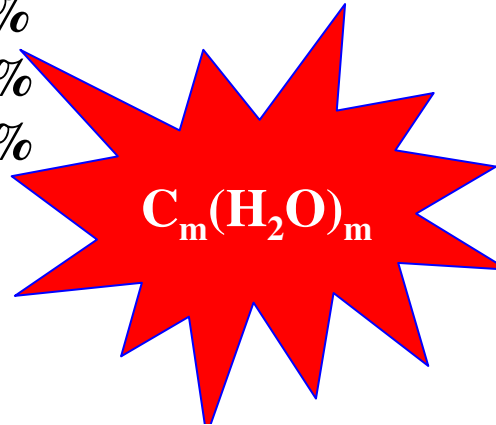
A glükóz konstitúciójának meghatározása

kvalitatív analízis:

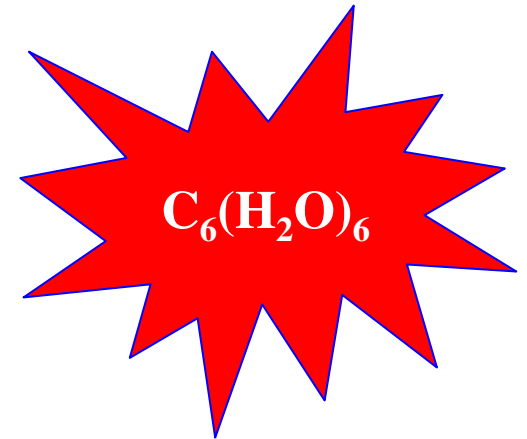


kvantitatív analízis:

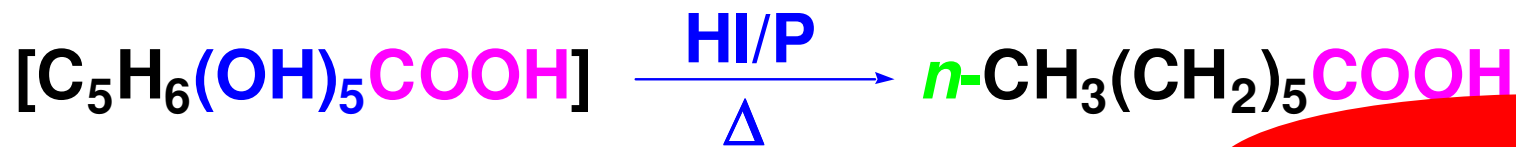
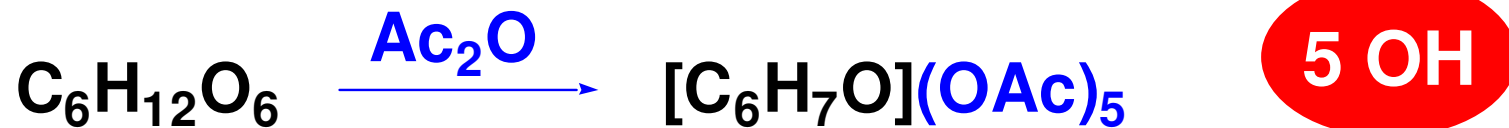
C: 40,0 %
H: 6,7 %
O: 53,3 %



molekulatömeg: 180 Da



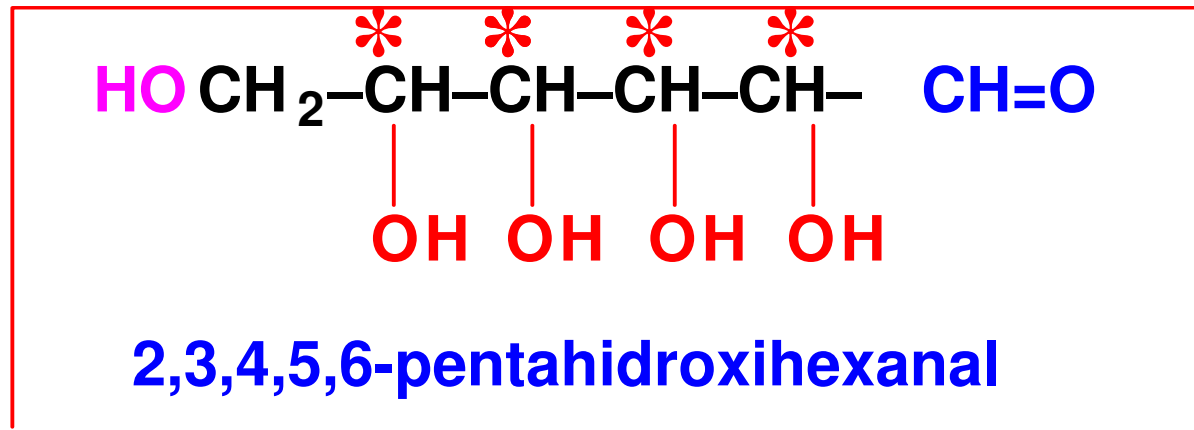
kérdés: milyen lehet az oxigénatom konstitúciós helyzete? C–O–H, C–O–C, C=O
tapasztalat:



válasz: tehát egyenes szénláncú polihidroxi-oxovegyület

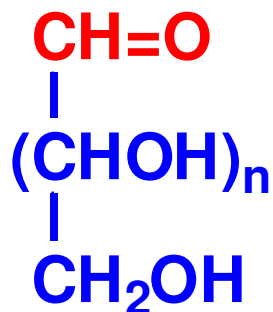
Egyenes szénlánc

A glükóz konfigurációjának és sztereoizomerjeinek meghatározása



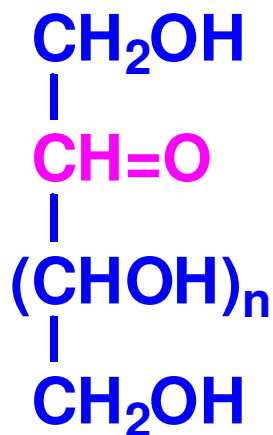
A monoszacharidok polihidroxiovegyületek

- szénatomok száma (trióz, tetróz, pentóz, hexóz, heptóz)
- aldehid \longleftrightarrow keton



Polihidroxialdehid

aldotetróz	n=2
aldopentóz	n=3
aldohexóz	n=4
aldoheptóz	n=5



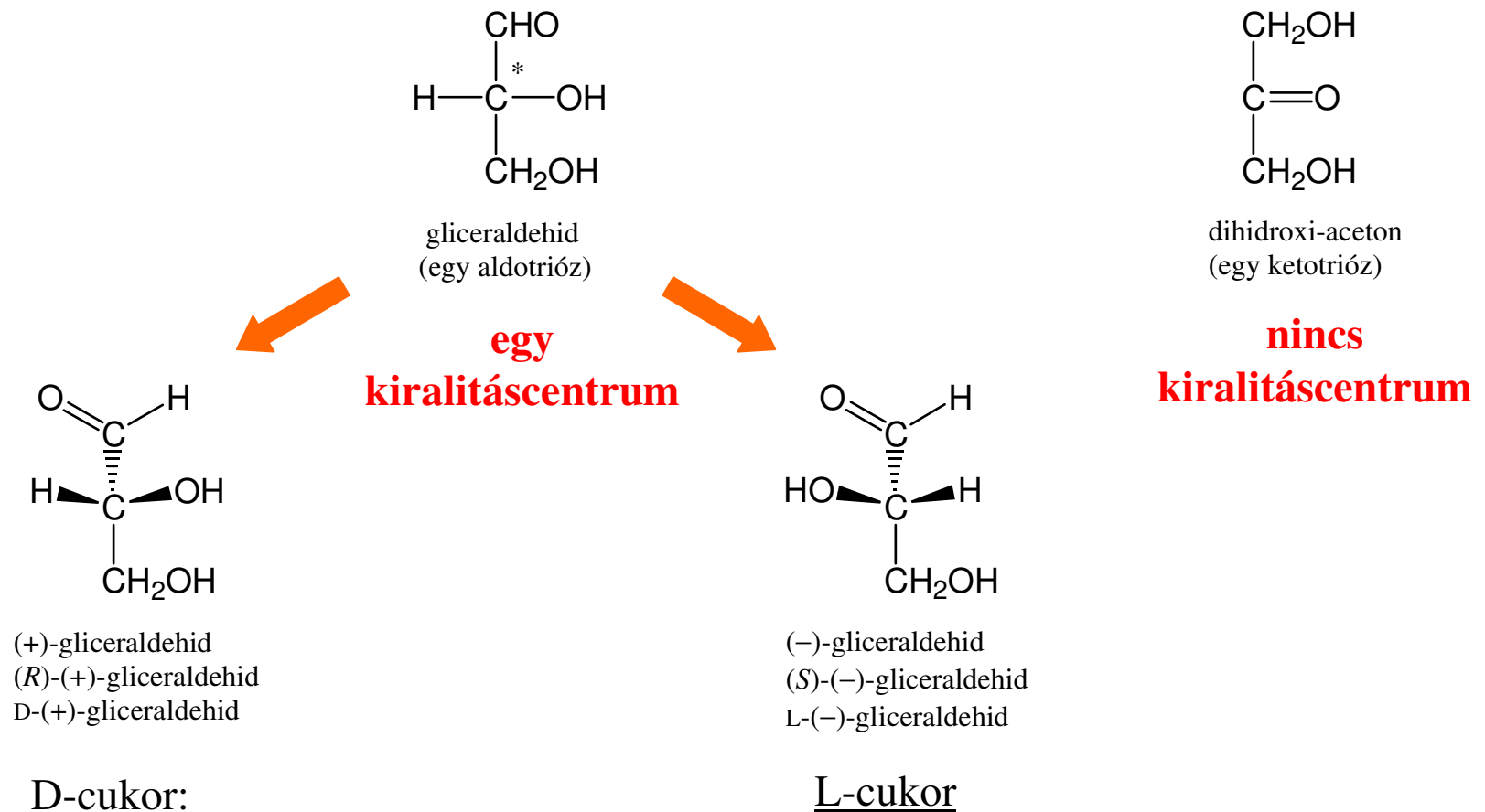
Polihidroxiketon

ketotetróz	n=1
ketopentóz	n=2
ketoheptóz	n=3

kérdés: Hány kiralitáscentrummal rendelkezik egy

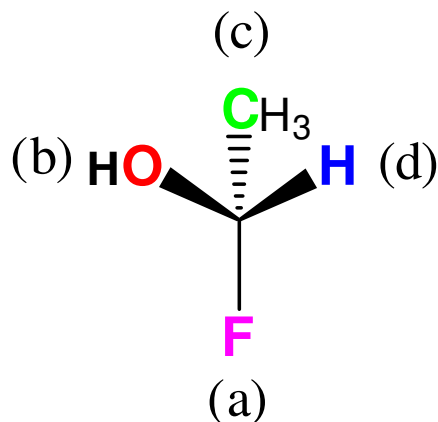
- aldotetróz,
- ketopentóz,
- n -atomos aldóz,
- n -atomos ketóz?

Konfiguráció, kiralitás, D/L-konvenció

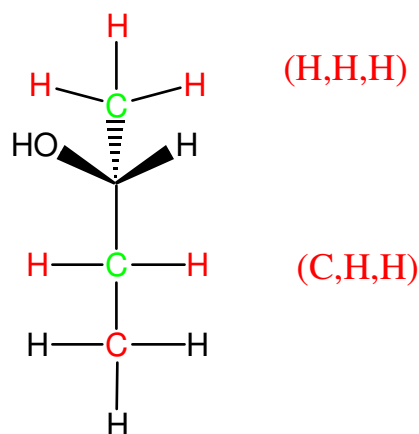


az a monoszacharid, amelyikben a legmagasabb sorszámú avagy a karbonil csoport legtávolabbi kiralitáscentrumsa (leggyakrabban az utolsó előtti szénatom), a D-(+)-gliceraldehiddel {L-(-)-gliceraldehiddel} azonos konfigurációjú.

Az abszolút konfiguráció meghatározása, CIP szabály:



1) a sztereocentrumhoz közvetlenül kapcsolódó atomok (szubsztituensek) rangsorának felállítása: az atomok rangja az atomszámmal nő ($\text{H} < \text{C} < \text{N} < \text{O} < \text{F} < \text{Cl} < \dots$)

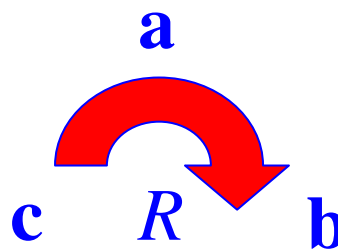
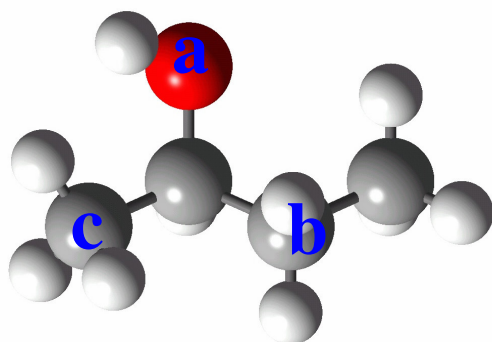


2) ha két szubsztituens királis szénhez kapcsolódó atomtípus azonos, akkor a konnektivitás mentén az első különbséget keressük (*szférák*)



Photo courtesy University College Library, Manuscripts & Rare Books, copyright University College London.

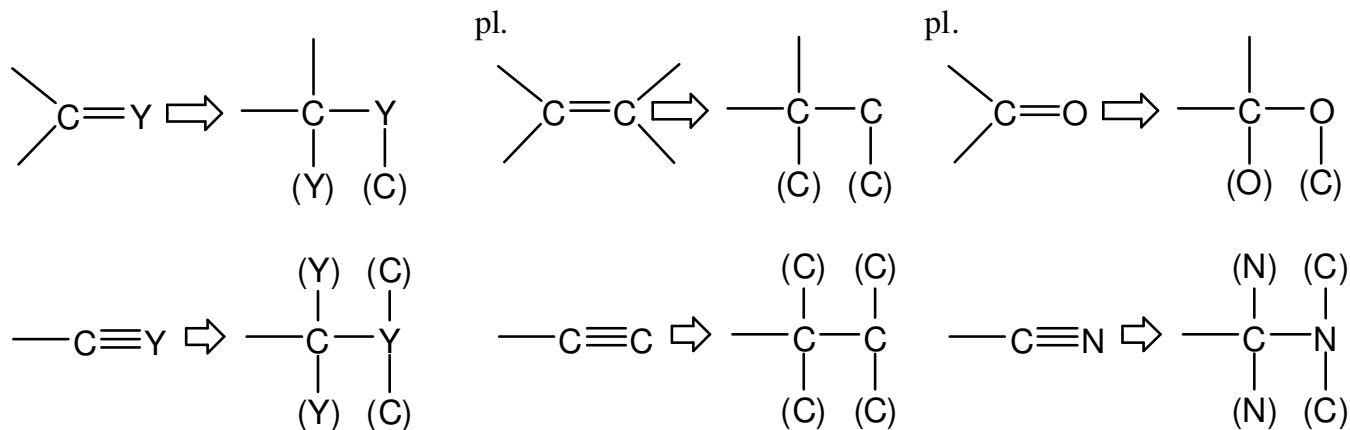
R.S.Cahn, C.K.Ingold és V.Prelog (1966)



R: rectus (egyenes)
 S: sinister (bal)

3) R vagy S meghatározása: úgy nézzük a királis szénre, hogy a legkisebb rangú szubsztituens „ne lássuk”: ha a rang az óramutató járása szerint növekszik akkor R, amúgy S

4) A **többszörös kötés** esetén duplikálás, triplikálás

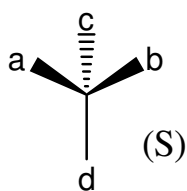
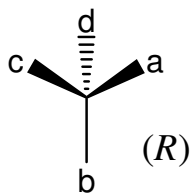
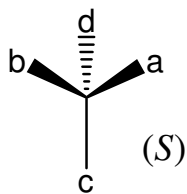
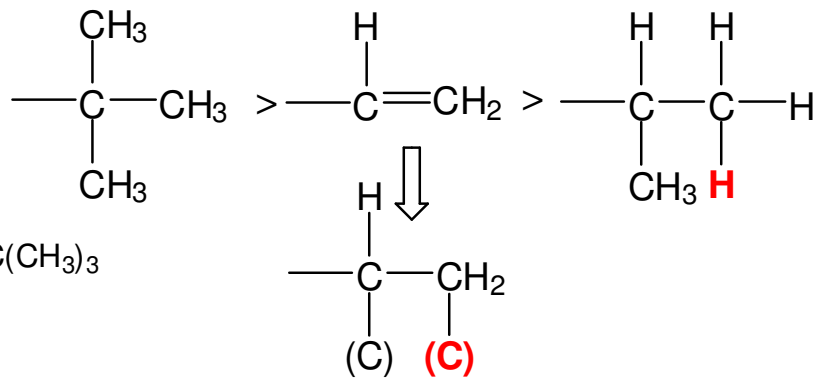
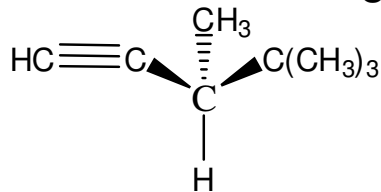
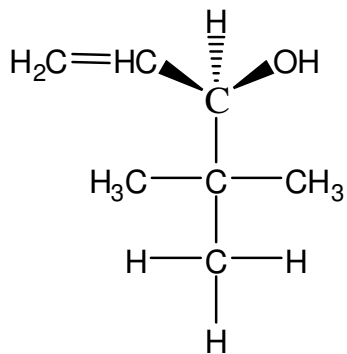
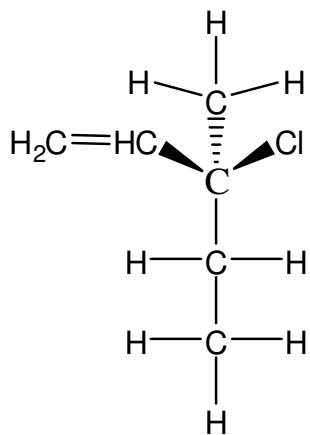


a () atomok "meztelen" atomok, azaz nincs "folytatás"

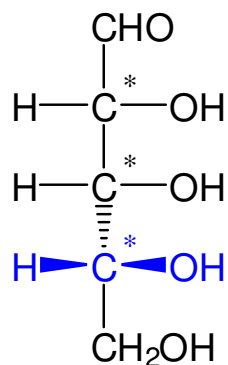
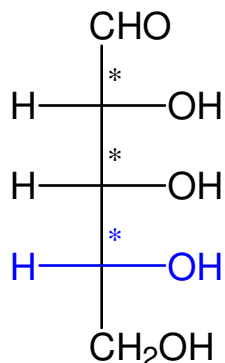
megjegyzés: prioritás sorrendek

- Cl > -SH > -OH > -H
- CH₂Br > -CH₂Cl > -CH₂OH > -CH₃
- OH > -CHO > -CH₃ > -H

példák:



A Fischer-projekció



egy **D**-aldopentóz
C₅

D-cukor:

A CO-tól legtávolabbi, most az utolsó előtti szénatom OH-csoportja jobbra áll.

Pozicionálás a síkban:

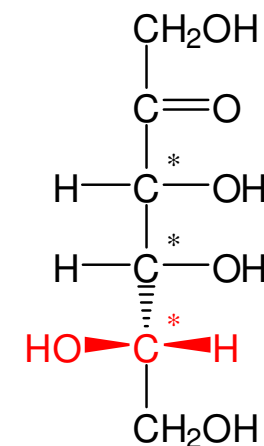
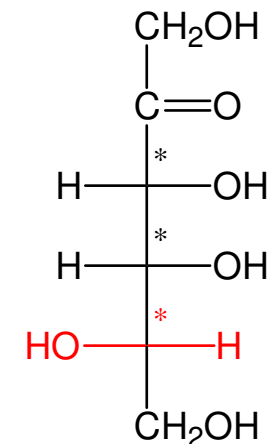
Az aciklusos mono-szacharidok gerince függőleges; a formil- vagy a karbonilcsoport mindig felül helyezkedik el.

Kódolási konvenció:

a függőleges vonal a papír síkjában elhelyezkedő vagy a sík mögé mutató kötést jelentik, míg a vízszintes a papír síkjából kiemelkedő kötésre utal.

Kiralitáscentrumok:

Értelmezésük és meghatározásuk külön-külön történik.

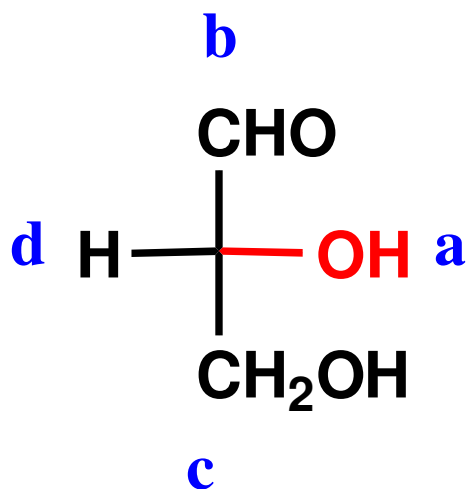


egy **L**-ketohehexóz
C₆

L-cukor

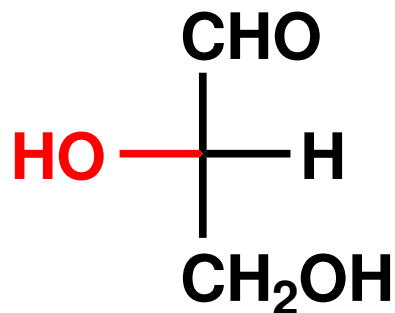
A CO-tól legtávolabbi, most az utolsó előtti szénatom OH-csoportja balra áll.

Aldotrióz abszolút konfigurációjának meghatározása:



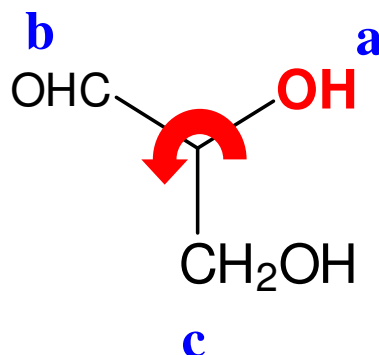
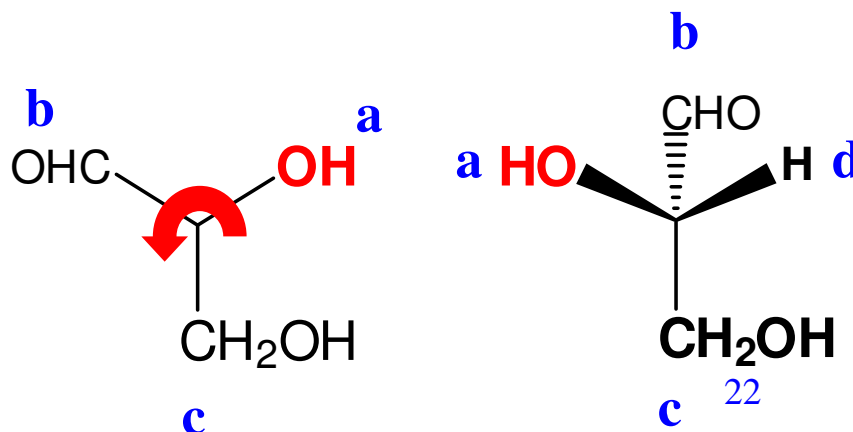
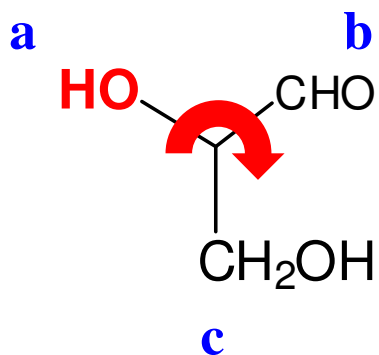
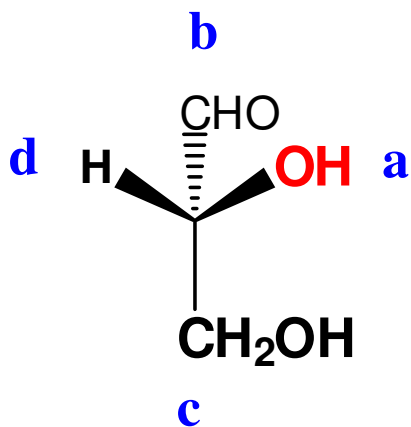
(R)-glicerinaldehid

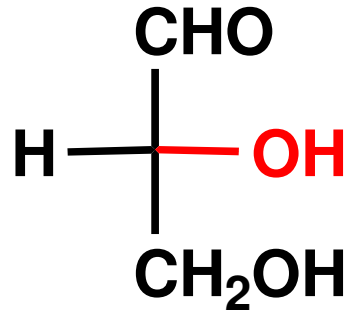
D-glicerinaldehid



(S)-glicerinaldehid

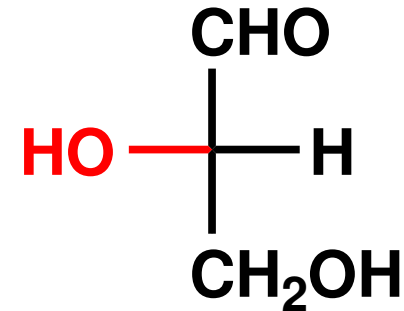
L-glicerinaldehid





(R)-glicerinaldehyd

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +13.5^\circ$$



(S)-glicerinaldehyd

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -13.5^\circ$$

M.A. Rosanoff, 1906: D/L

D-glicerinaldehyd

L-glicerinaldehyd

D-(+)-glicerinaldehyd

L-(-)-glicerinaldehyd

D-glicerinaldehyd

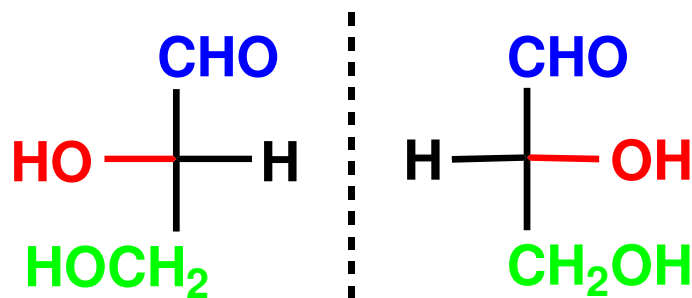
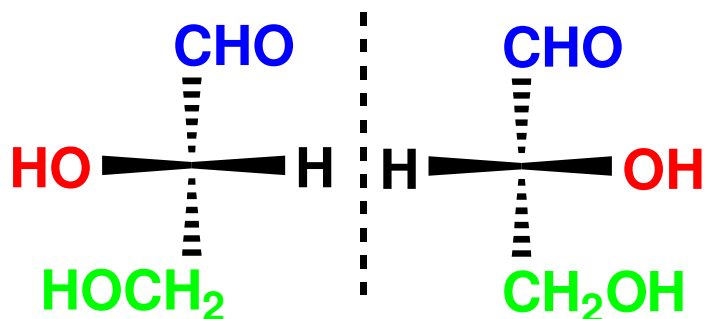
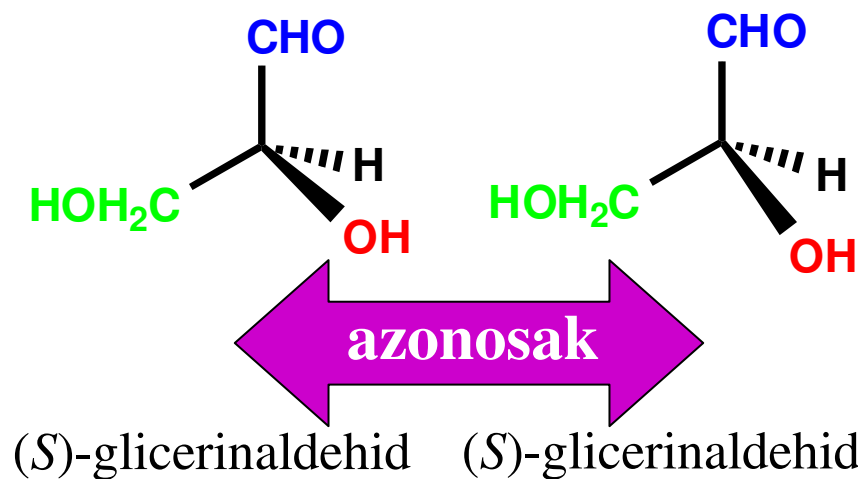
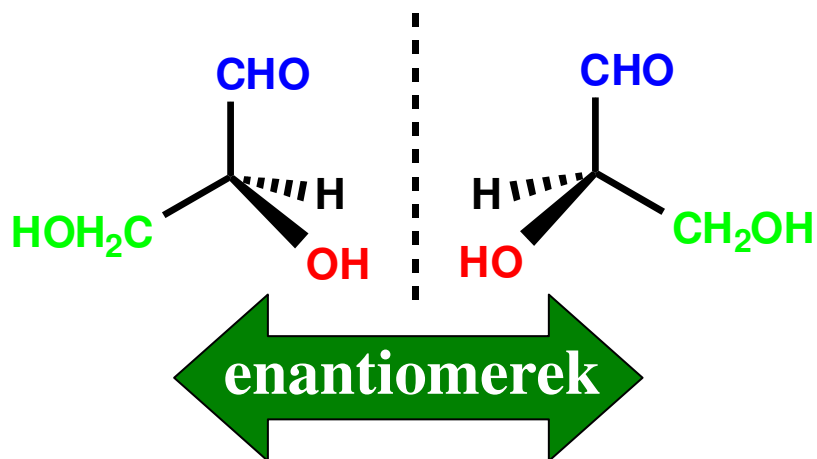
dextro (*d*) (+)

levo (*l*) (-)

mezo (*dl*) (\pm)

E. Fischer, 1906

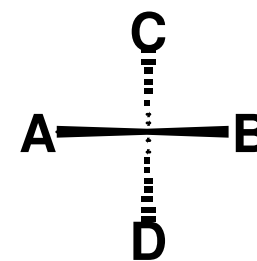
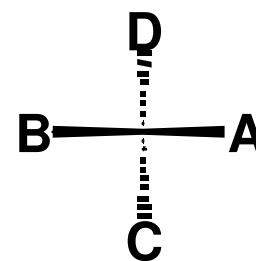
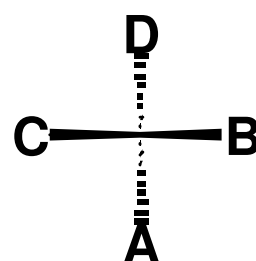
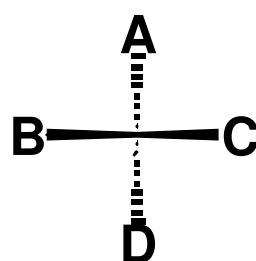
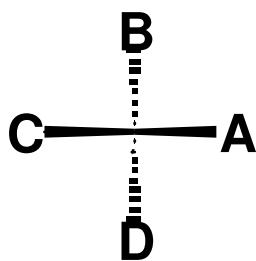
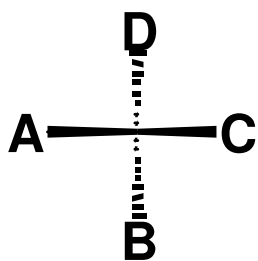
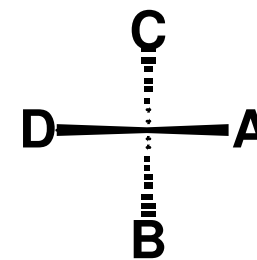
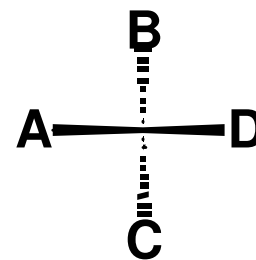
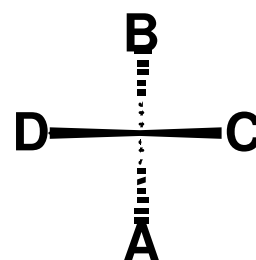
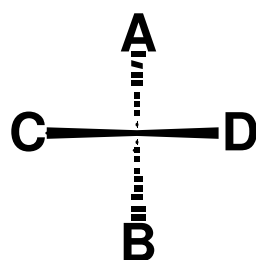
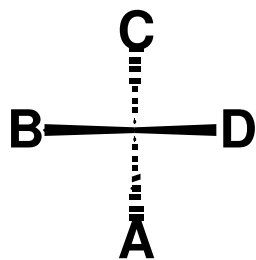
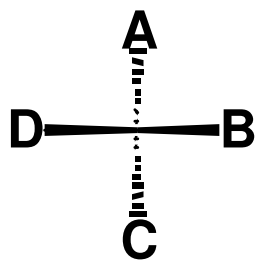
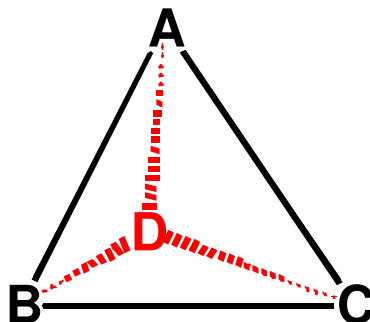
Aldotrióz (glicerinaldehid 1 királis C): enantiomer (antipód) térszerkezetek



(*S*)-glicerinaldehid

(*R*)-glicerinaldehid

A Fischer-projekció: konvencionálisan egy a 12 közül

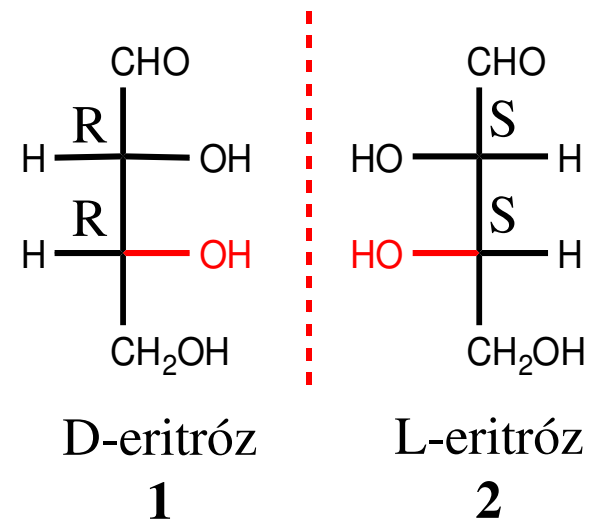


Aldotetróz (2 királis C): 4 diasztereomer térszerkezet

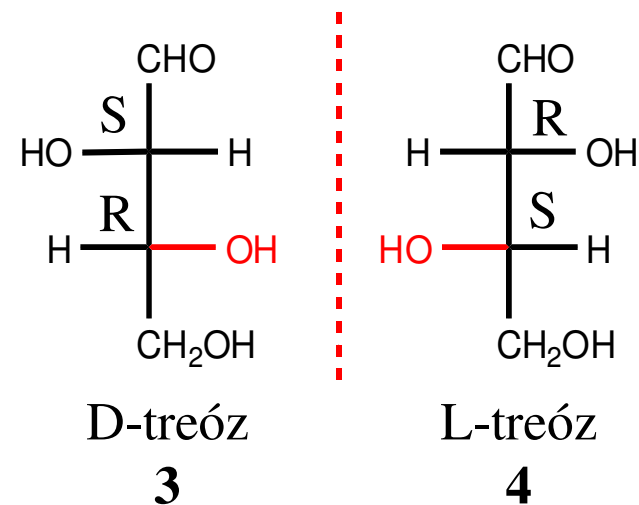
kérdés: milyen viszonyban vannak a sztereoizomerek egymással?

válasz: - D-erit. és L-erit. egymás tükörképi párja: azaz **enantiomerek**
 - D-treo. és L-treo. egymás tükörképi párja: azaz **enantiomerek**
 - 1 és 3 vagy 2 és 4 nem tükörképi párok, de sztereoizomerek azaz **diasztereomerek**:

	1	2	3	4
1	azonos	enant.	dia.(C2 epi)	dia.(C3 epi)
2		azonos	dia.(C3 epi)	dia.(C2 epi)
3			azonos	enant.
4				azonos



memo: Az 1-es és 3-as molekulák C3-as szénatomjainak konfigurációja azonos, míg a C2-szénatomok konfigurációja különböző: ezért ez a diasztereomer pár egymás C2-epimere.

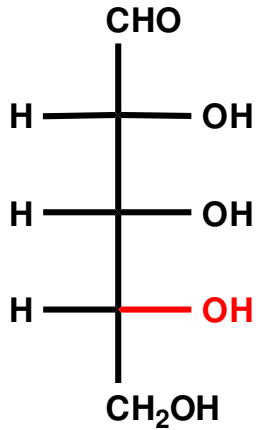


memo: A diasztereomer molekulák (fizikai tulajdonságaik) olvadás- és forráspontja eltérő, a törésmutatójuk különböző, az oldhatóságuk, az IR- és NMR-spektrumuk más és más.

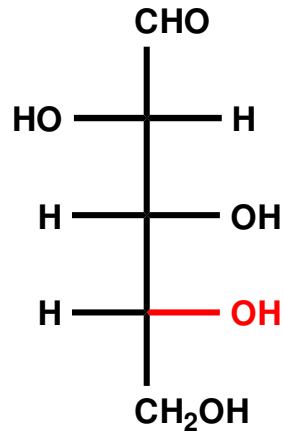
A két molekula **különböző** tulajdonságokkal rendelkezik.

Aldopentóz (3 királis C): 8 db diasztereomer térszerkezet

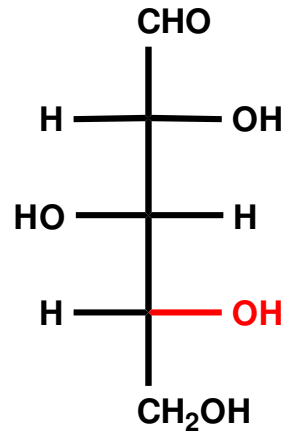
D-ribóz



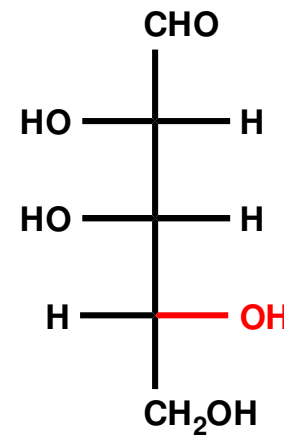
D-arabinóz



D-xilóz

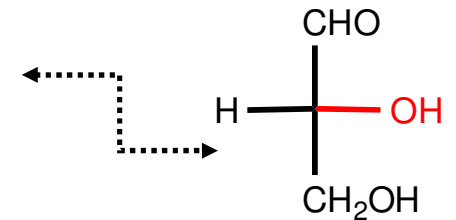


D-lixóz

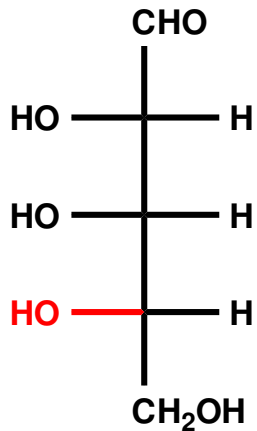


D- vagy L- ?

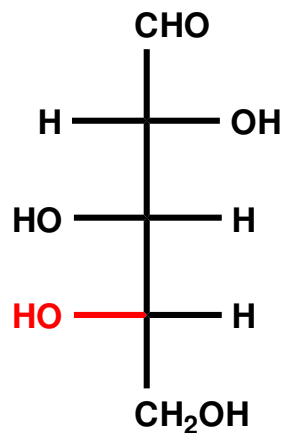
A legmagasabb sorszámú kiralitás-centrum és a glicerin aldehyd konfigurációja



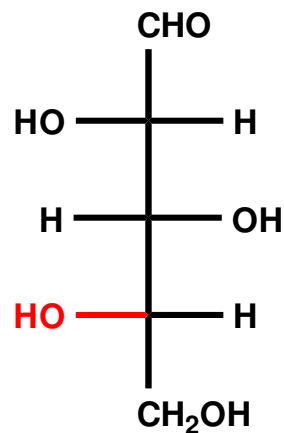
D-glicerin aldehyd



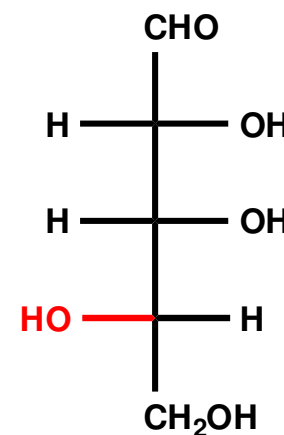
L-ribóz



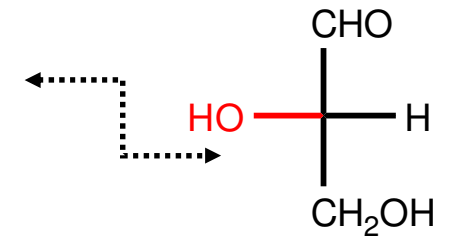
L-arabinóz



L-xilóz



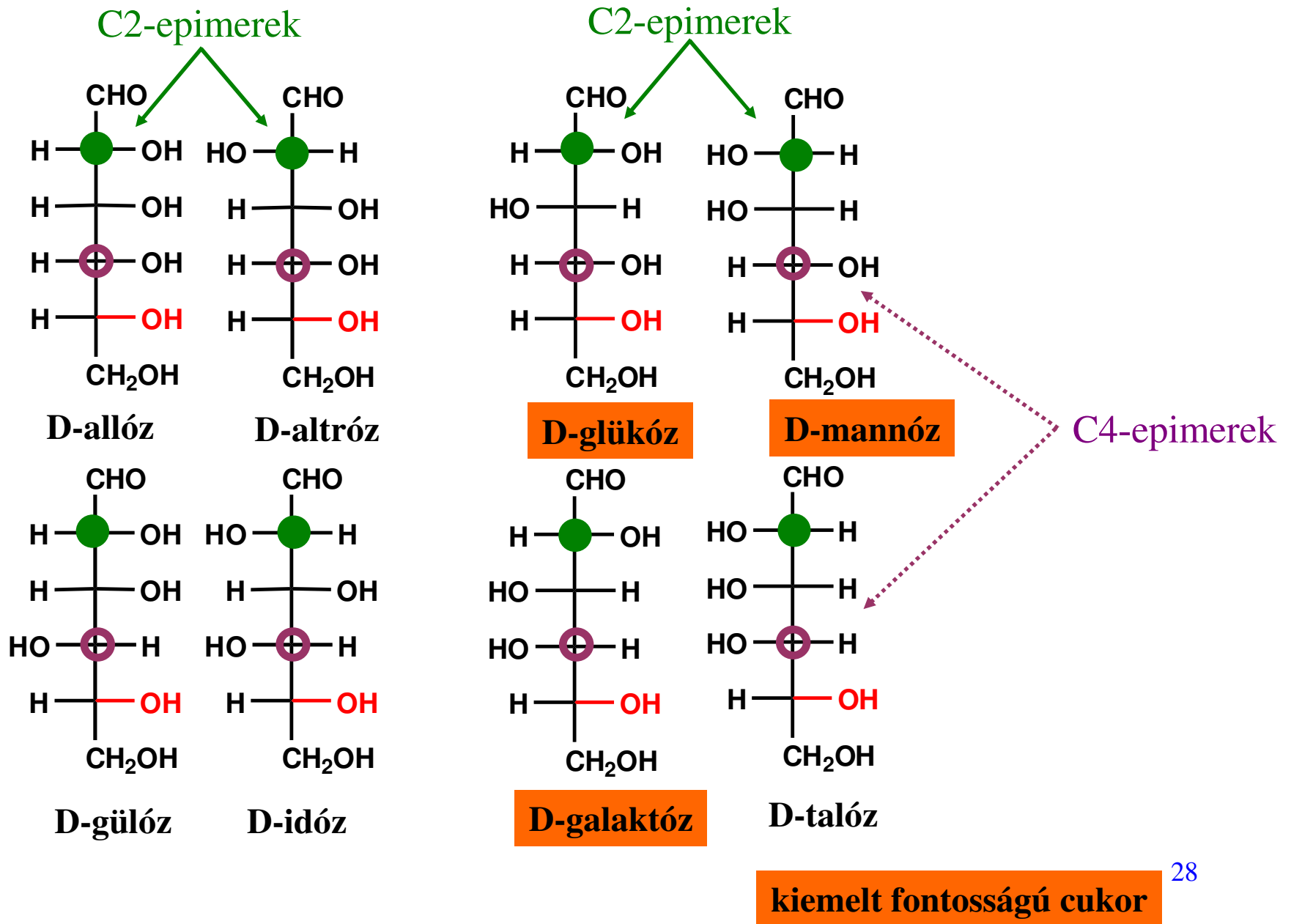
L-lixóz



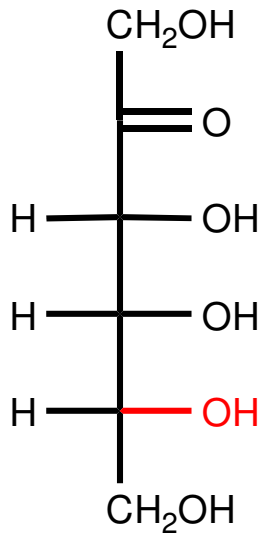
L-glicerin aldehyd

kiemelt fontosságú cukor

Aldohexóz (4 királis C): 16 diasztereomer térszerkezet
a 8 db D-sorozatbeli aldohexóz nyílt formája:

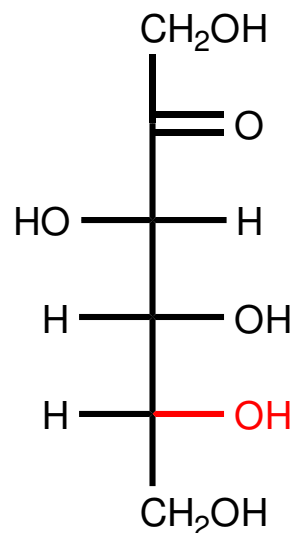


Ketohexóz (3 királis C): 8 diasztereomer térszerkezet
a 4 db D-sorozatbeli **hexulóz** nyílt formája:



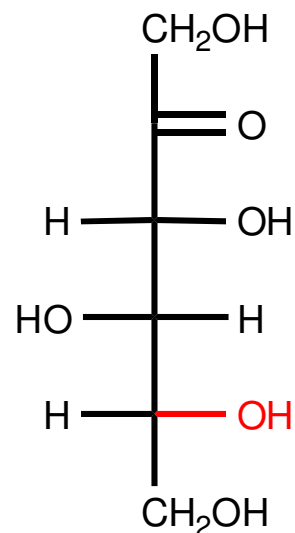
D-pszikóz

ribohexulóz



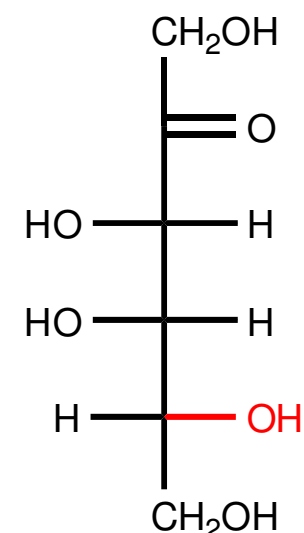
D-fruktóz

arabinohexulóz



D-szorbóz

xilohexulóz

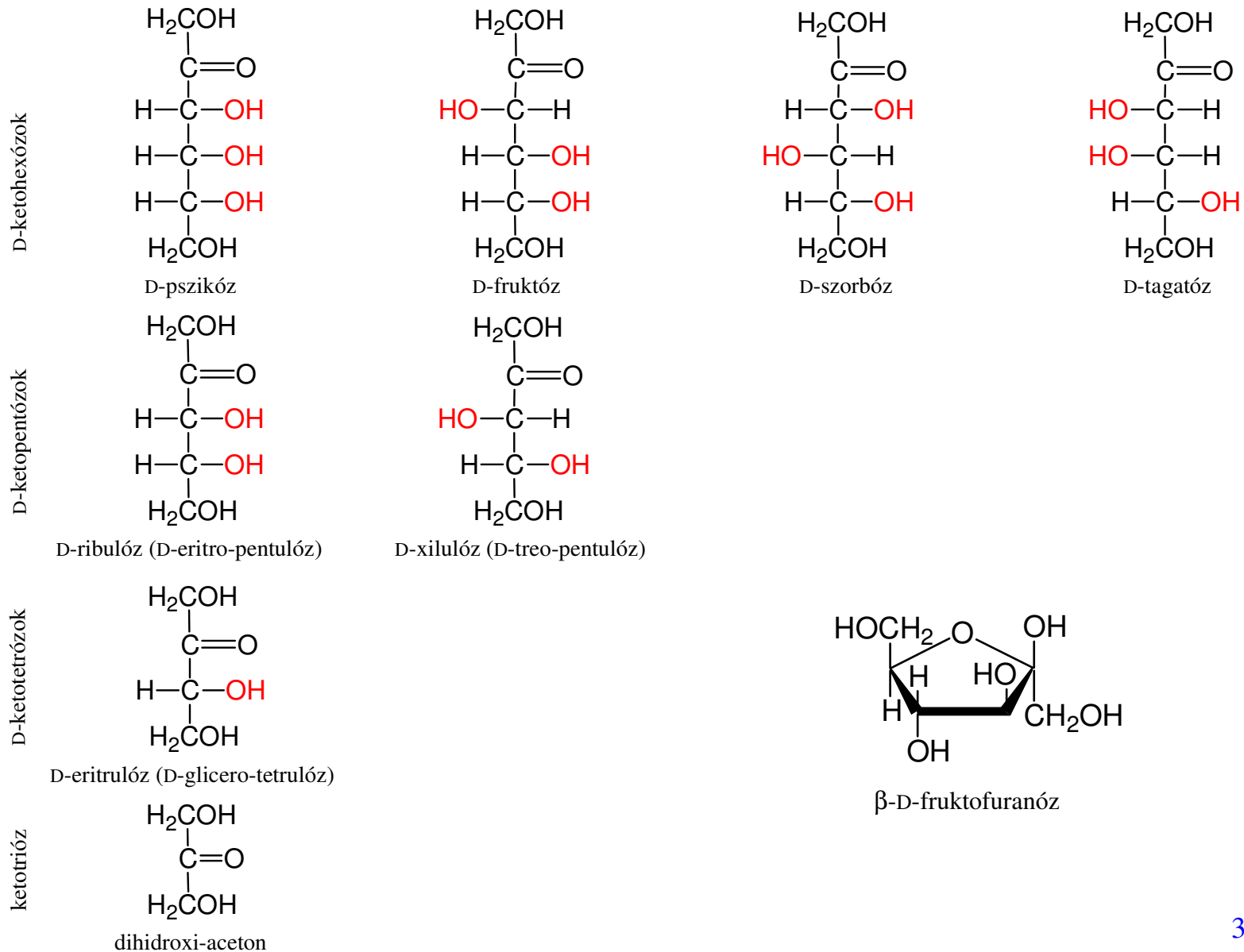


D-tagatóz

lixohexulóz

20
kiemelt fontosságú cukor

Ketohexózok (3,2,1 és 0 királis C-vel): 8,4,2,és 0 diasztereomer térszerkezet

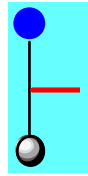


C* szter. izom.
(db) (db)

15 D-sorozatbeli aldózok sematikus rajza:

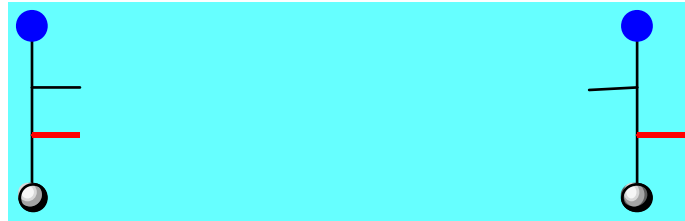
1

2



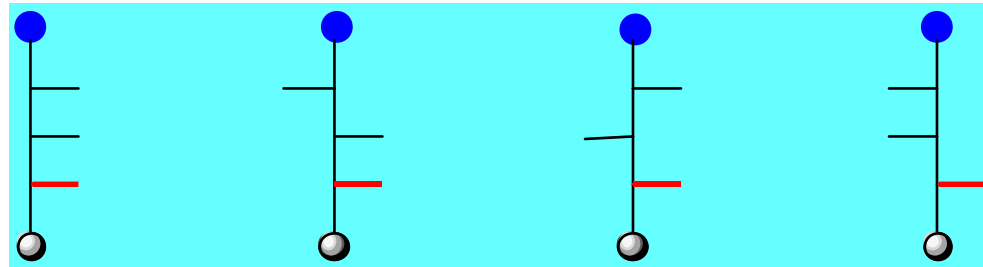
2

4



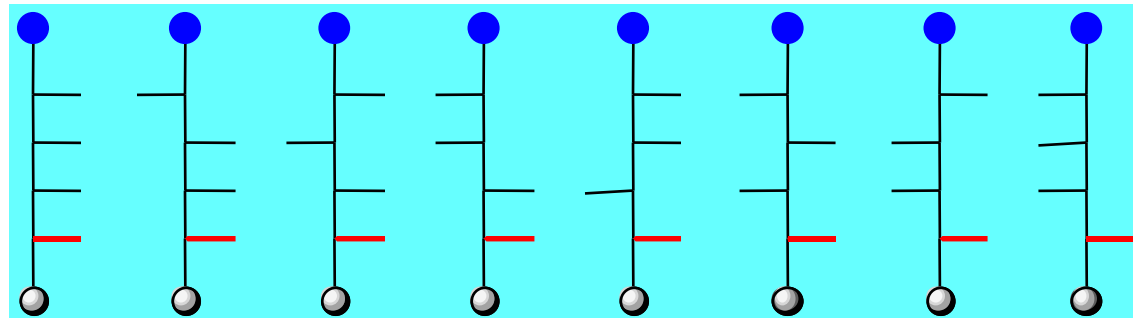
3

8



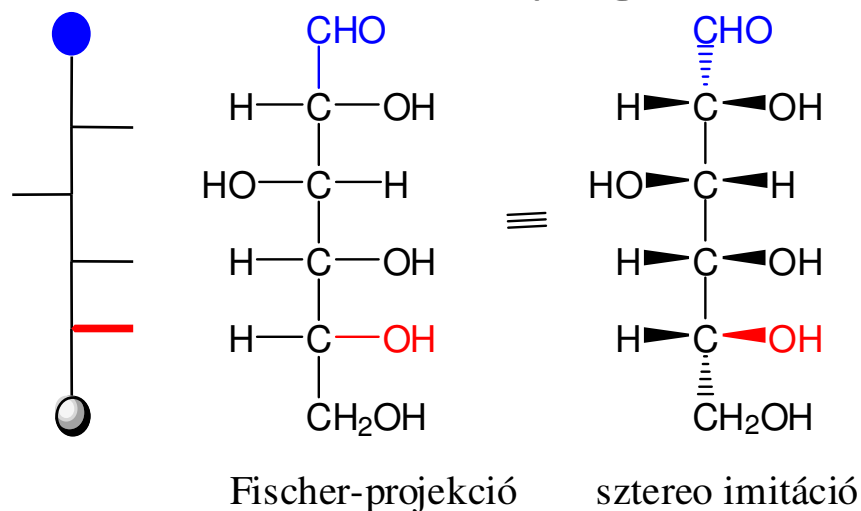
4

16



2x15

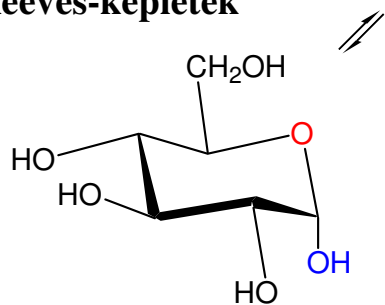
Az aldohexózok tényleges szerkezete: nem lineáris, hanem ciklusos



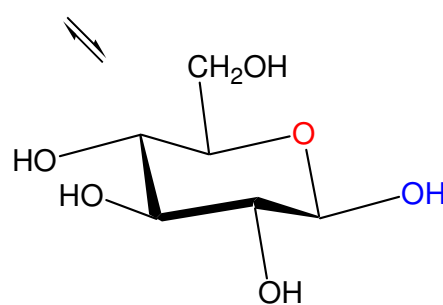
(2R,3S,4R,5R)-2,3,4,5,6-pentahidroxi-hexanal

avagy
D-glükóz

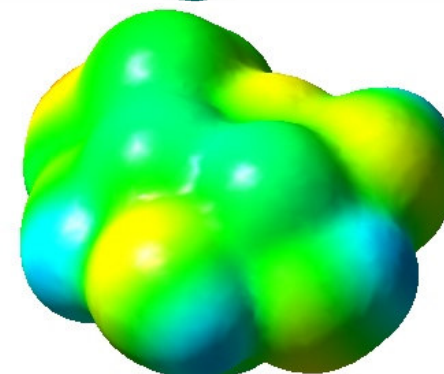
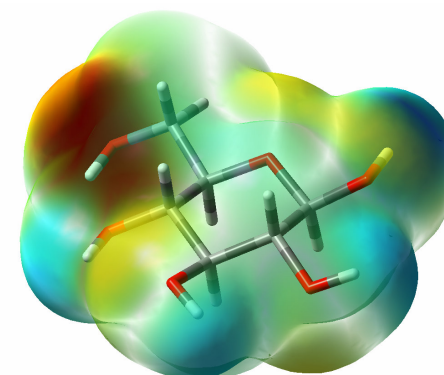
Reeves-képletek



α -D-(+)-glükopiranoz

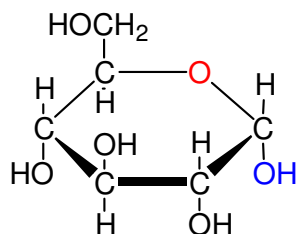


β -D-(+)-glükopiranoz



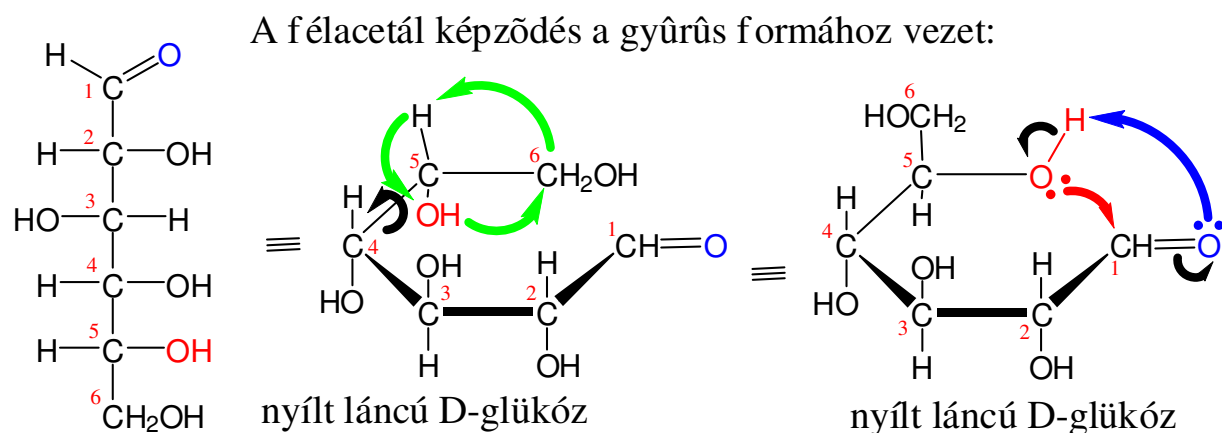
piros kék 52
-0.08 ≤ töltés ≤ +0.08

Haworth-képletek



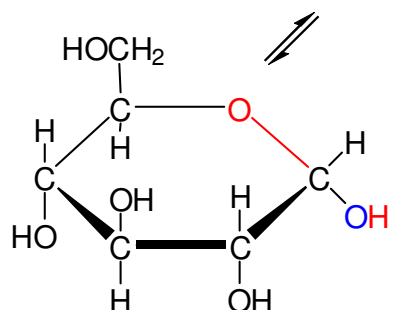
memo: átírási szójáték
bal (3 betű): => fel (3 betű)
jobb (4 betű): => lent (4betű)

Az aldohexózok tényleges szerkezete: nem lineáris, hanem ciklusos

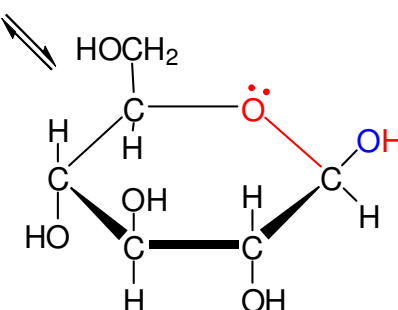


Ciklizálással
félacetál képződik,

kiralitáscentrummá
válík a C1-atom
(anomer szénatom)



α -D-(+)-glükopiranoz



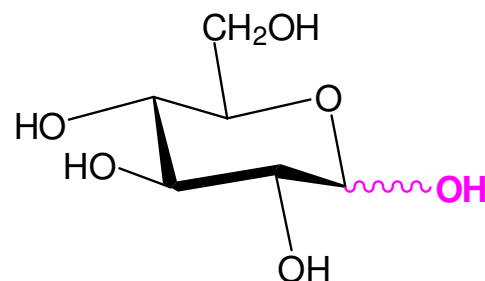
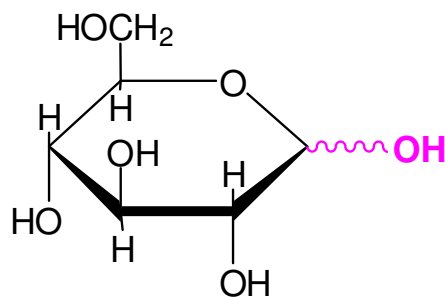
β -D-(+)-glükopiranoz

α/β -D-(+)-glükopiranoz: az anomer konfiguráció nem definiált

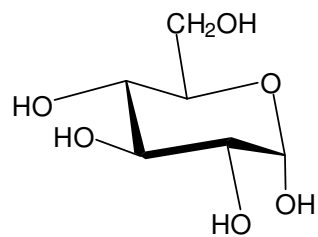
az így kialakuló
diasztereomerek

anomerek

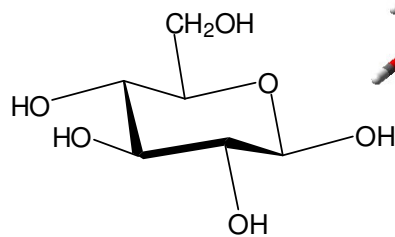
α -anomer ill. β -anomer



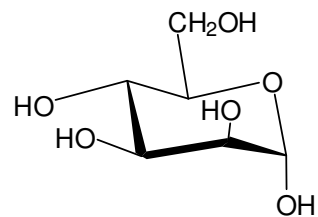
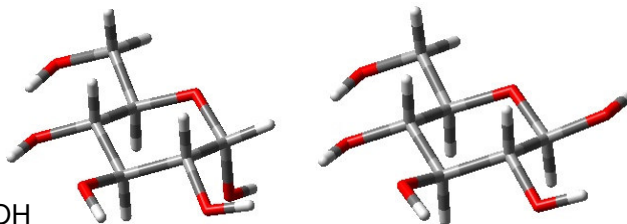
A legfontosabb aldohexózok gyűrűs szerkezete



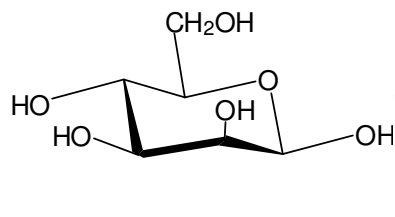
α -D-glükopiranoz



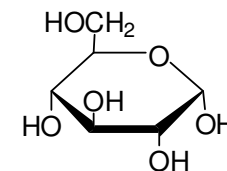
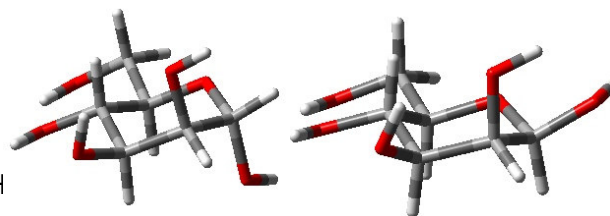
β -D-glükopiranoz



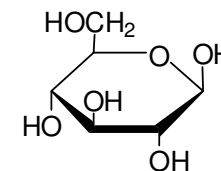
α -D-mannopiranoz



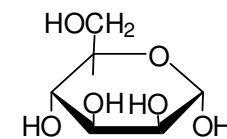
β -D-mannopiranoz



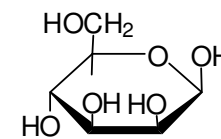
α -D-glükopiranoz



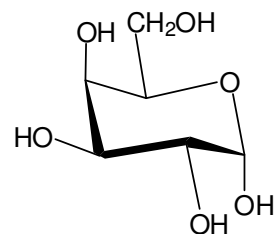
β -D-glükopiranoz



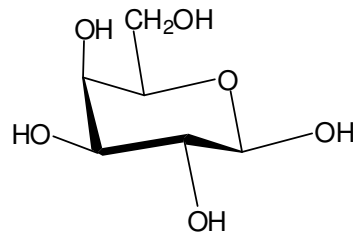
α -D-mannopiranoz



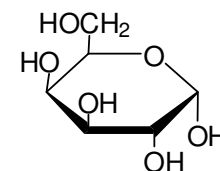
β -D-mannopiranoz



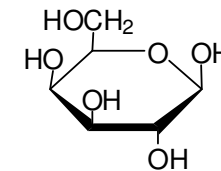
α -D-galaktopiranoz



β -D-galaktopiranoz

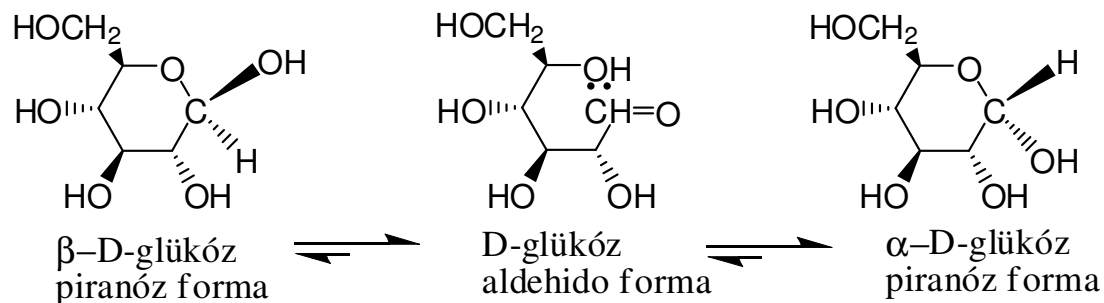
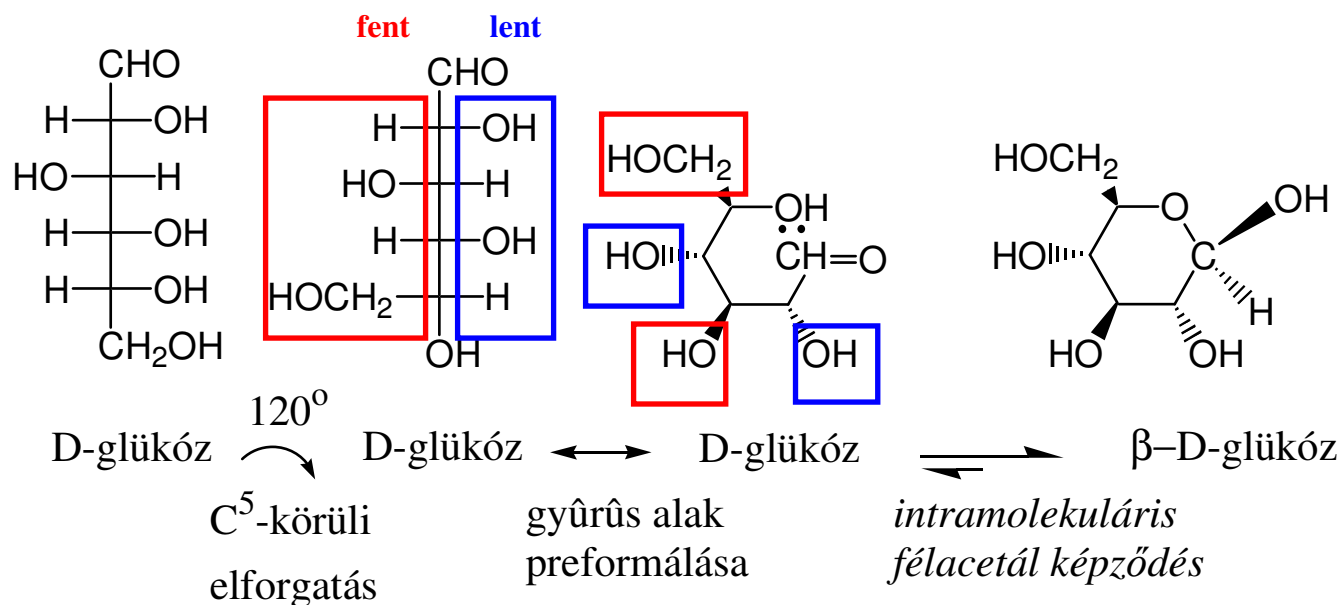


α -D-galaktopiranoz

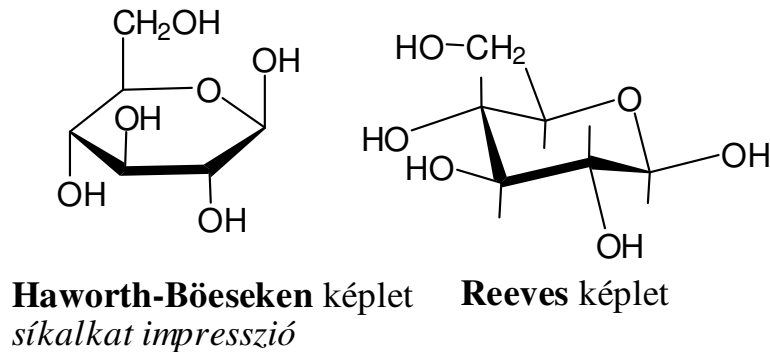


β -D-galaktopiranoz

Ciklusos félacetal képződése, avagy hogyan rajzoljunk ügyesen:

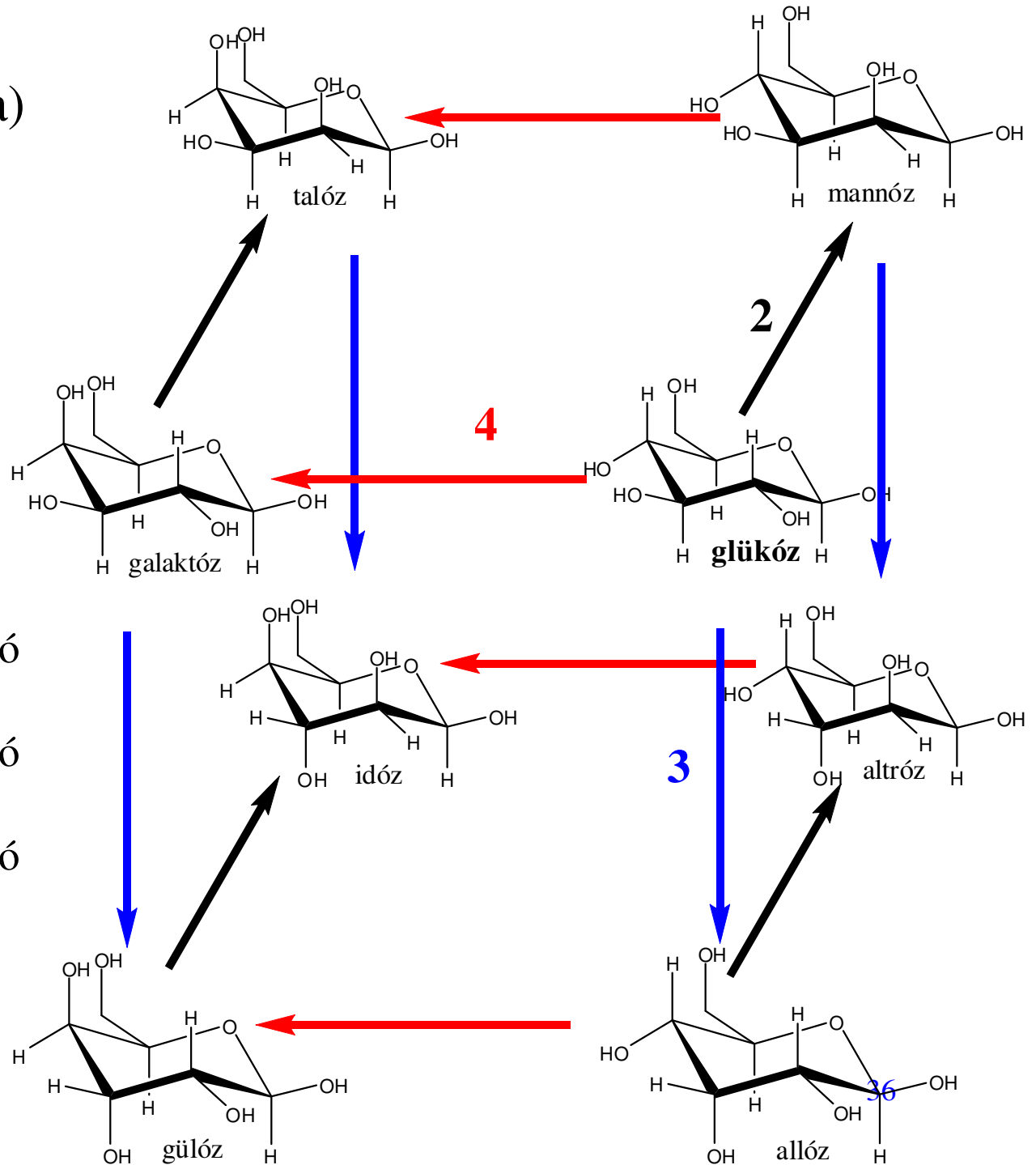


memo: a $\beta\text{-D-glükóz}$ piranóz gyűrűs szerkezetének különböző ábrázolása



A 8 D-aldohexóz

(kockacukor-cukorkocka)



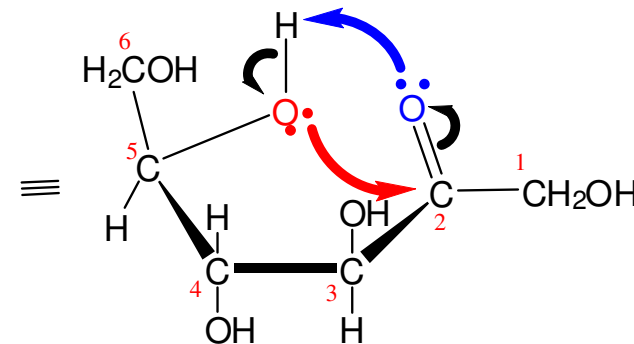
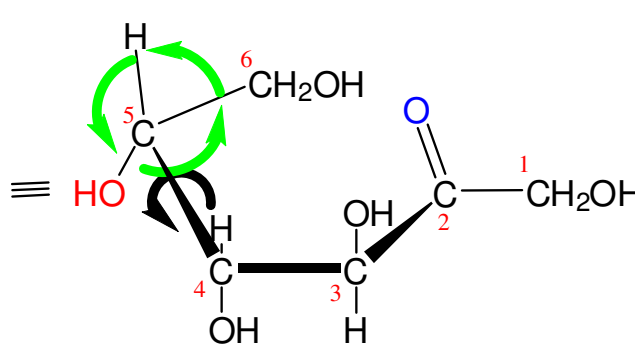
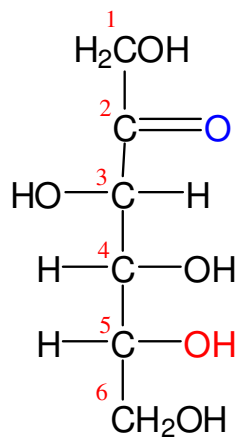
→ C2 epimerizáció

→ C3 epimerizáció

→ C4 epimerizáció

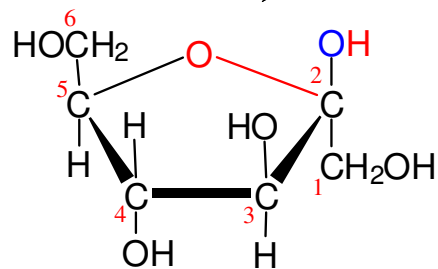
Ciklusos félacetál képződése, avagy hogyan rajzoljuk a furánózatokat:

A nyílt láncú D-fruktóz különböző konformációi

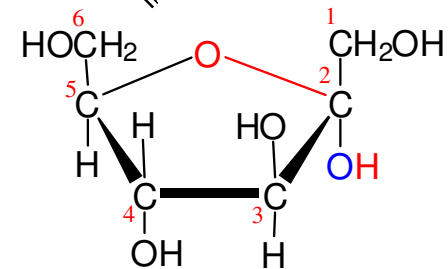


nyílt láncú D-fruktóz

nyílt láncú D-fruktóz

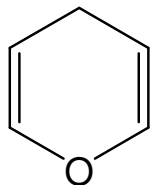


β -D-fruktofuranóz

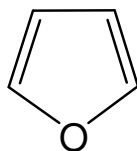


α -D-fruktofuranóz

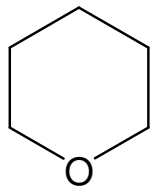
memo:



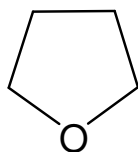
pirán



furán

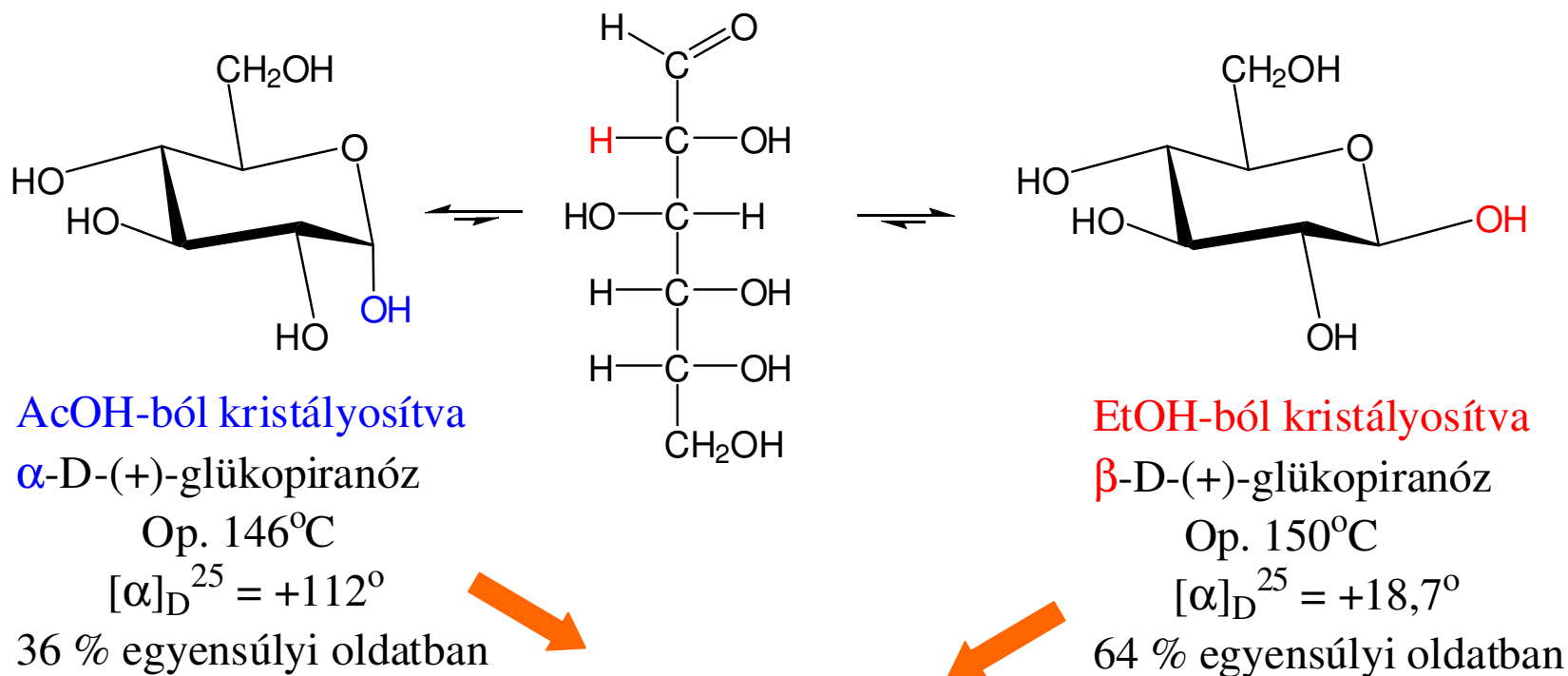


tetrahidro-2H-pirán



tetrahidrofuran

A mutarotáció jelensége:



nyílt láncú D-(+)-glükóz
egy idő múlva beáll az egyensúlyi oldat, amely
forgatása : **+52,7°** (= 0,36*112° + 0,64*18,7°)

kérdés: miért stabilabb a β -, mint az α -anomer?

válasz: a nagyobb térigényű -OH (és nem a kisebb -H) van ekvatoriális pozícióban.

kérdés: van-e számottevő nyílt forma jelen az oldatban?

válasz: nincs, sem UV-ban, sem IR-ben a C=O sávok nem azonosíthatók!

kérdés: minden hexopiranoz esetében a β - stabilabb, mint az α -anomer?

tapasztalat:

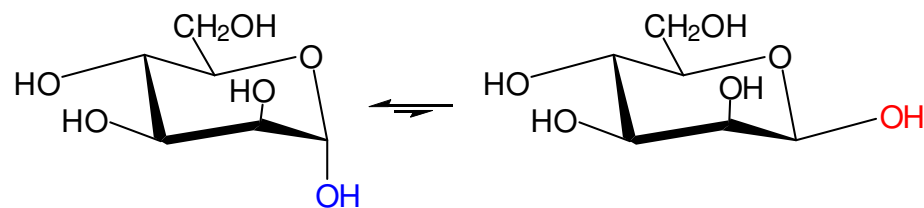
anomer	α	β	T(C°)
Ciklohexanol	11	89	-
Glükóz	36*	64	20
Galaktóz	32	64	20
Mannóz	69**	31	20

* 3-szoros növekedés a referenciához képest és **7-szeres növekedés a referenciához képest

kérdés: miért fordul meg a stabilitási sorrend a mannóz esetében?

válasz: az anomer-effektus miatt.

magyarázat: elektronegatív szubsztituensek (pl. hidroxil-, alkoxicsoport, halogénatom) előnyben részesíthetik az axiális helyzetet a sztérikusan kedvezőbb ekvatoriális állással szemben, ha a gyűrű szomszédos atomja nemkötő elektrópárral rendelkezik.

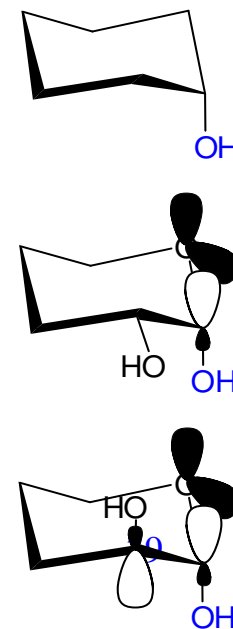


α -D-mannopiranoz
69 % egyensúlyi oldatban

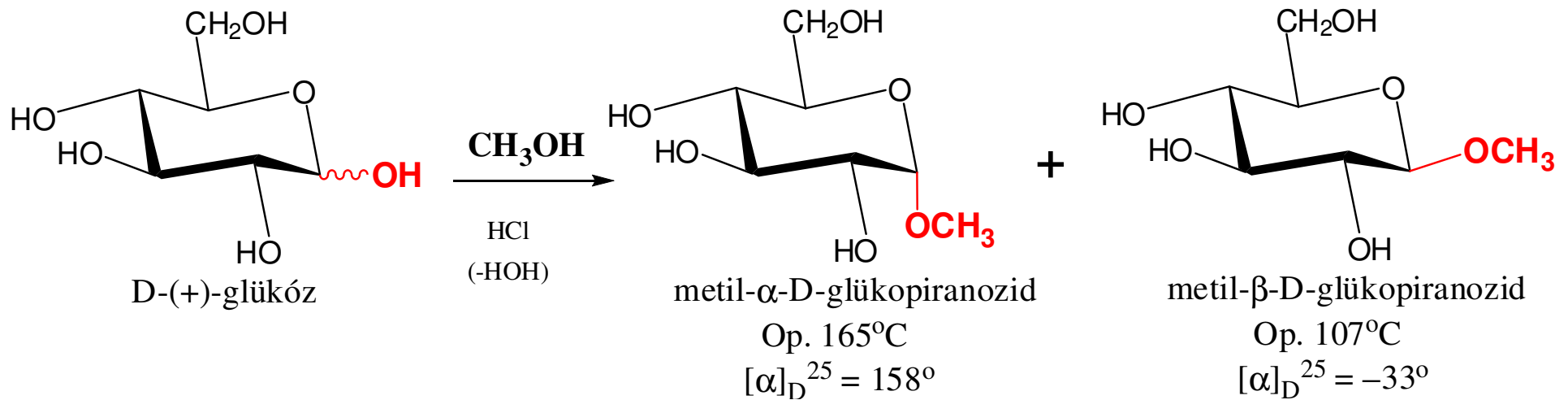
β -D-mannopiranoz
31 % egyensúlyi oldatban

magyarázat:

- (1) hiperkonjugáció az endociklusos heteroatom nemkötő elektrópárja és az axiális σ^* molekulapálya között;
- (2) exo- és endociklusos heteroatomok dipólusai közel ellentétes állásúak axiális szubsztituens esetén, míg ekvatoriálisnál közel párhuzamosak.



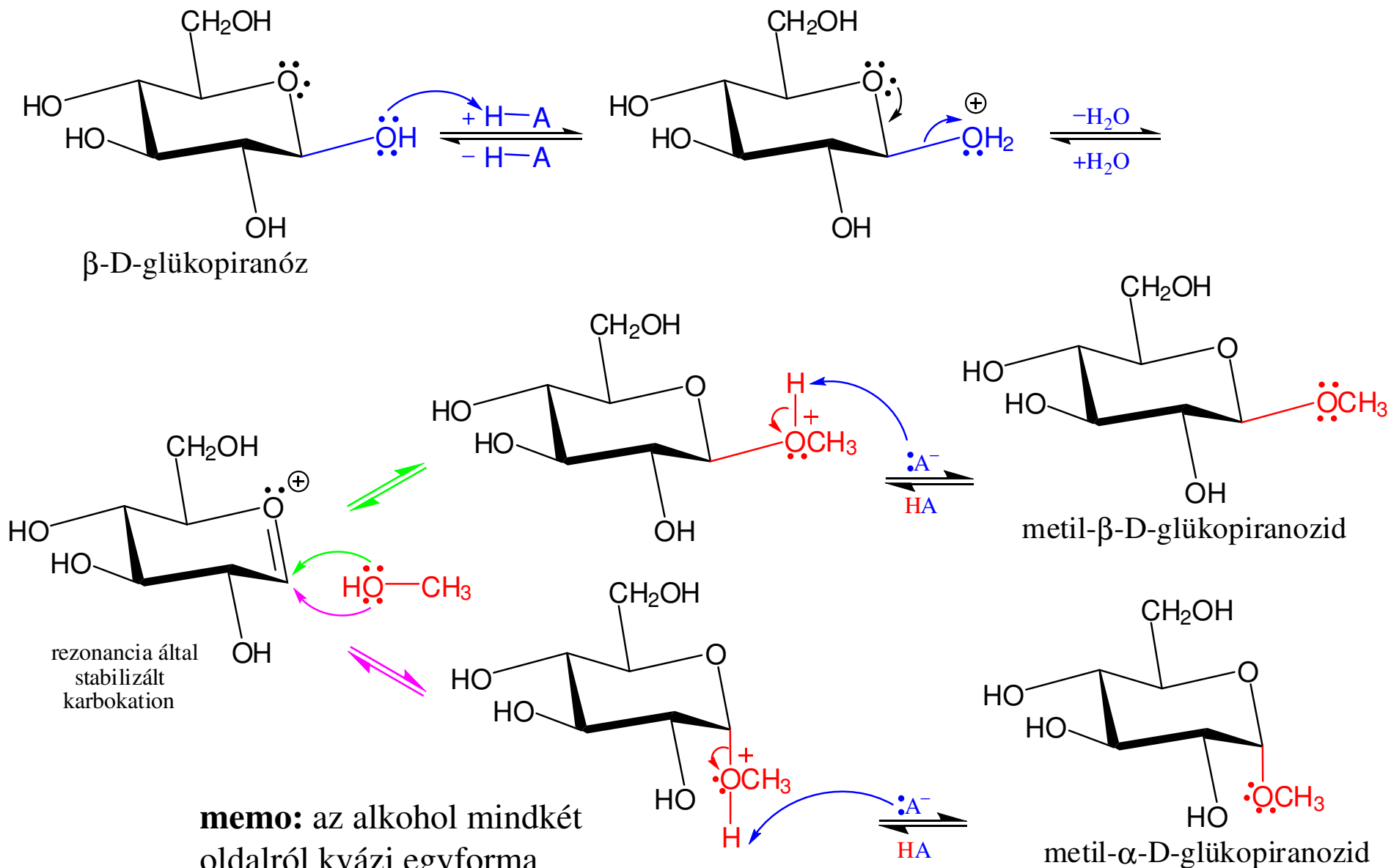
Glikozid képzés:



glikozidok: szénhidrátok acetáljai,
bázikus oldatban stabilak,
sav hatására cukorra és alkoholra hidrolizálnak,

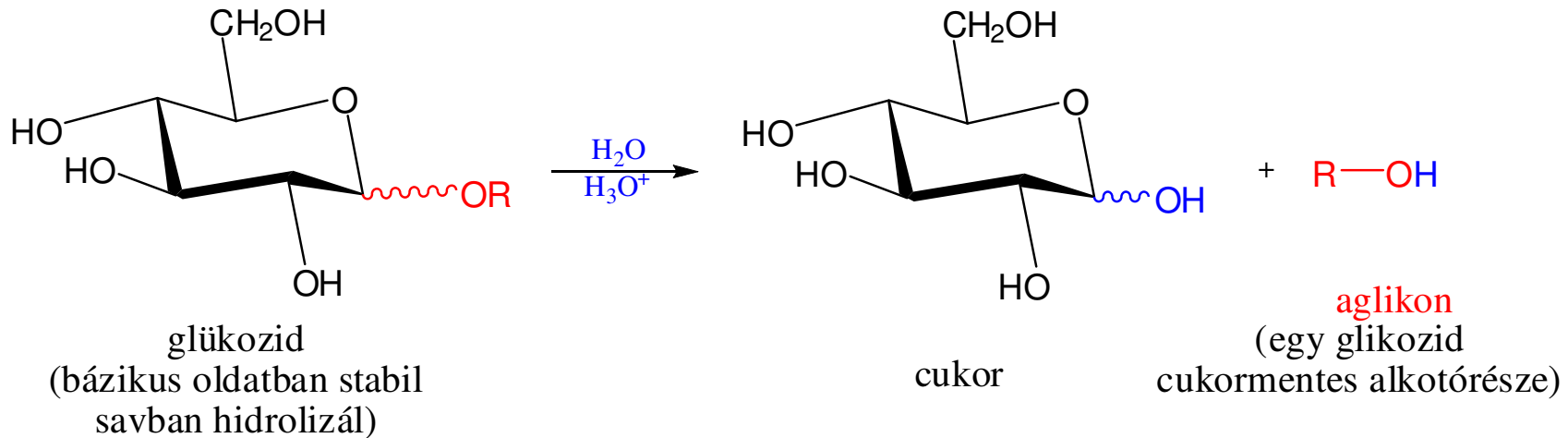
glükozid: glükóz acetálja,
mannozid: mannóz acetálja,
fruktozid: fruktóz acetálja, ...

A glikozid képződés mechanizmusa (E + Ad):



memo: az alkohol mindkét oldalról kvázi egyforma eséllyel támadhat.

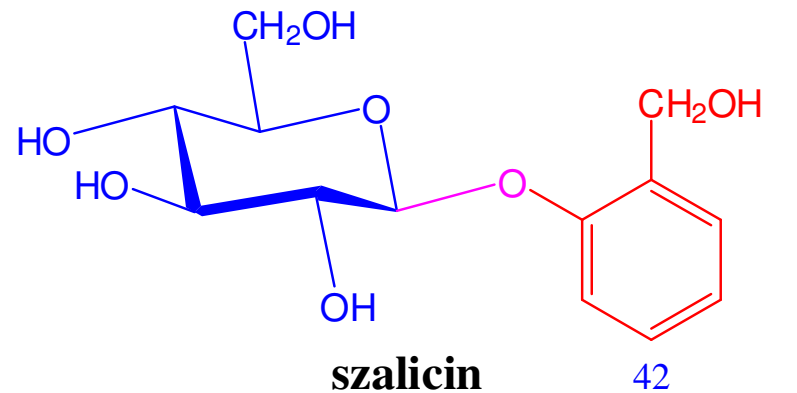
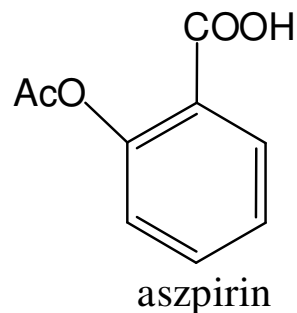
Glikozidok hidrolízise:



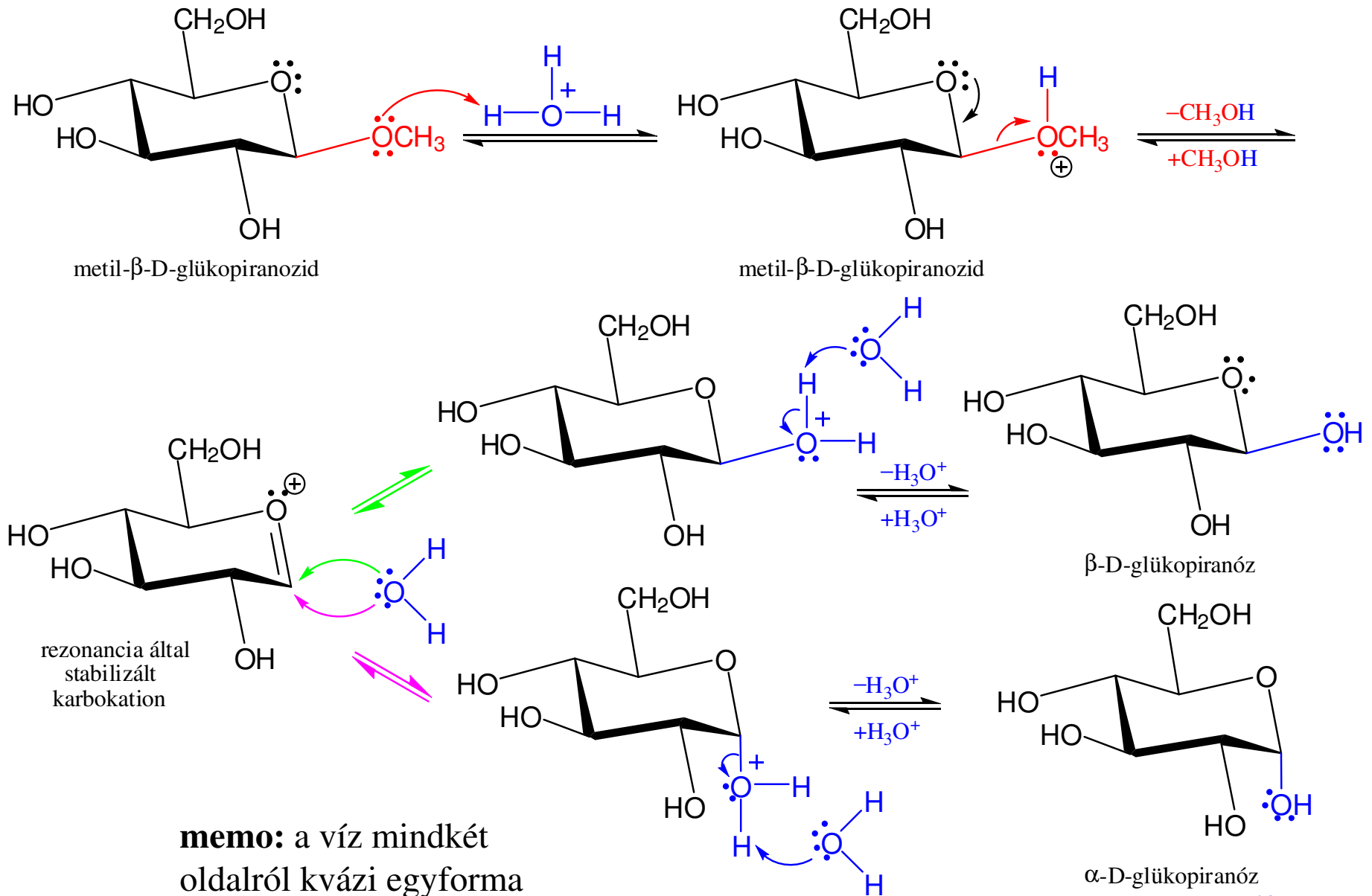
definíció: aglikon: glikozid hidrolízisével nyert alkohol

példa: a szalicin (fűzfa és nyárfa kérgéből izol. [1830.]

- a köszvény és reuma hatásos gyógyszere
- aszpirin szintézisére
használható alapanyag



Glikozidok hidrolízisének mechanizmusa (E + Ad):



memo: a víz mindkét oldalról kvázi egyforma eséllyel támadhat

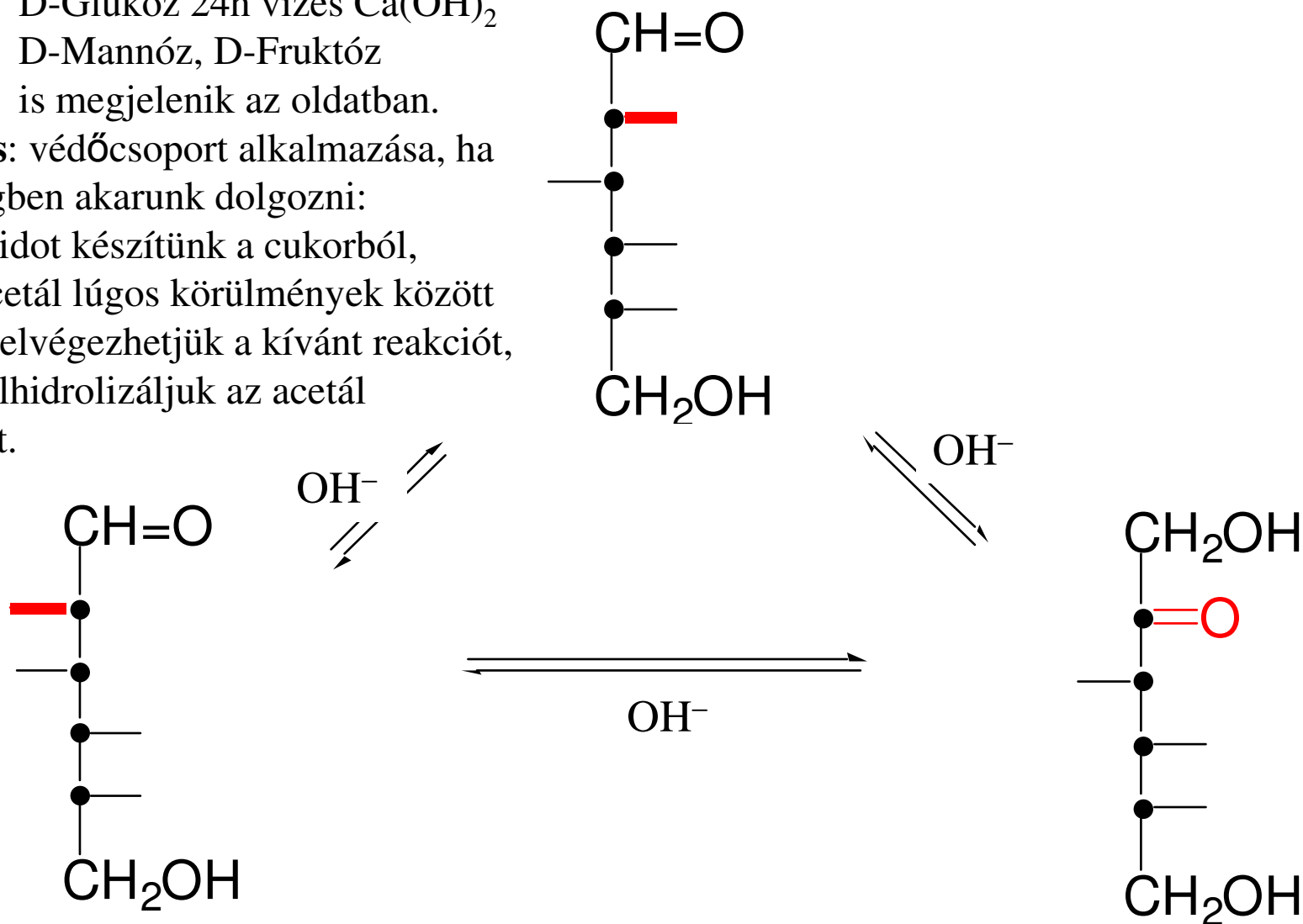
Cukrok epimerizációja lúgos közegben:

kísérlet: D-Glükóz 24h vizes $\text{Ca}(\text{OH})_2$

tapasztalat: D-Mannóz, D-Fruktóz is megjelenik az oldatban.

következtetés: védőcsoport alkalmazása, ha bázikus közegben akarunk dolgozni:

Pl. Me-glikozidot készítünk a cukorból, és mivel az acetál lúgos körülmények között stabilis, ezért elvégezhetjük a kívánt reakciót, majd savval elhidrolizáljuk az acetál védőcsoportot.



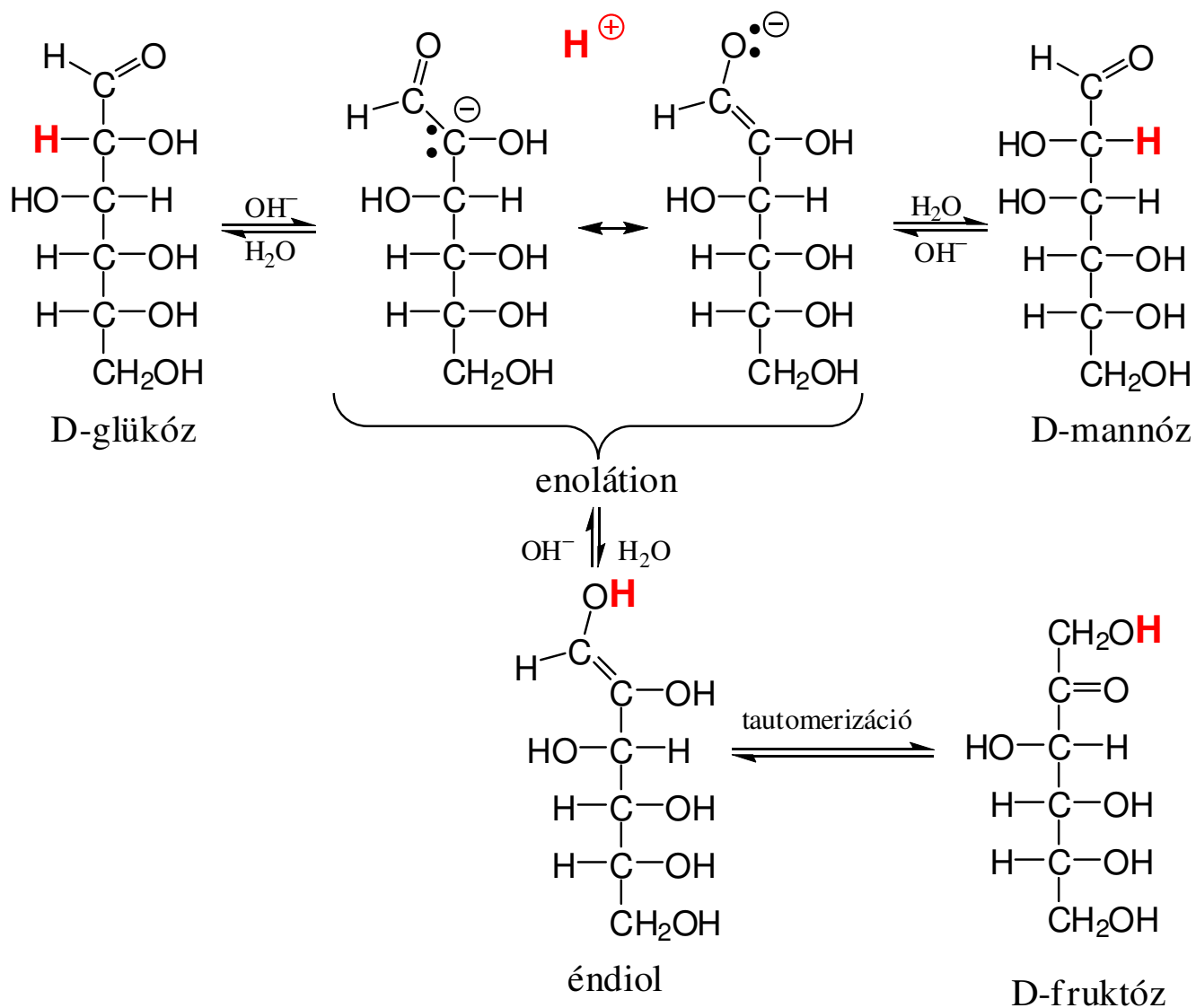
Cornelius Adrian van Troostenbery **Lobry de Bruyn**

Willem **Alberda van Ekenstein** (1895)

Enolizáció, tautomerizáció, izomerizáció

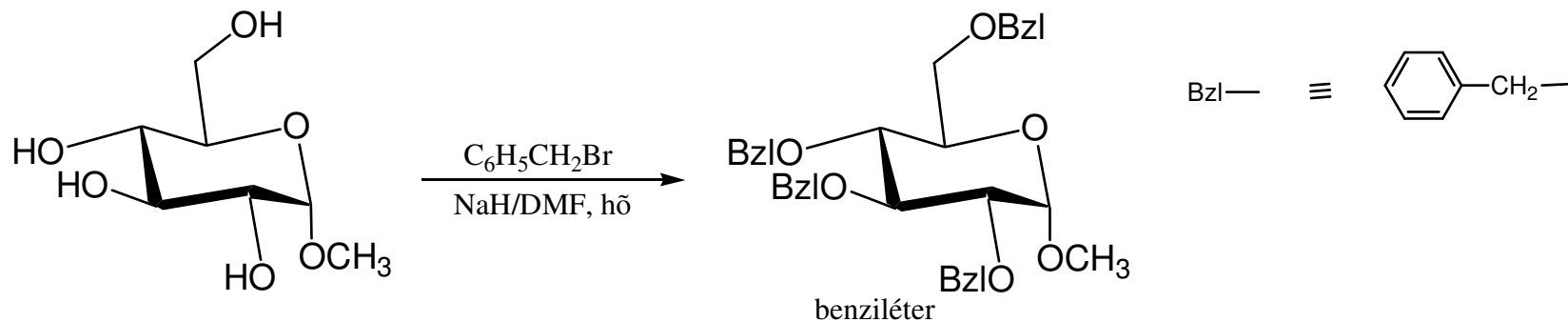


Védőcsoportok alkalmazása a szénhidrátkémiában

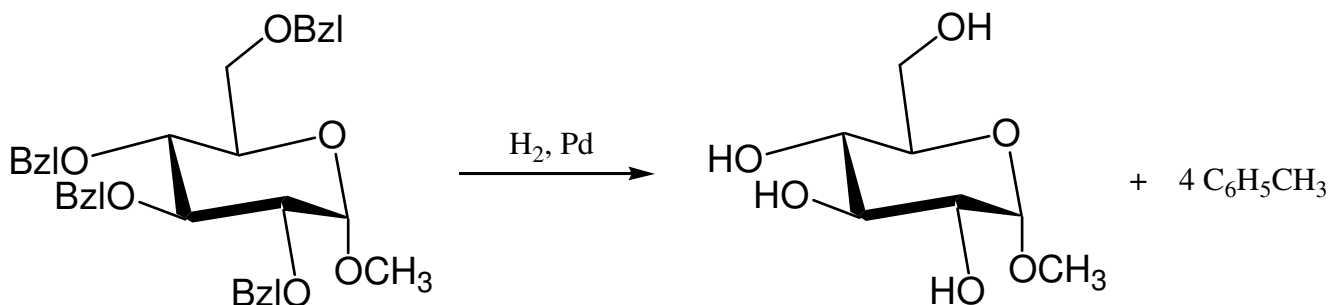


Cukoréterek előállítása (S_N2):

bázis (NaH v. KH), alkil-halogenid (benzilbromid), DMF v. DMSO
(standard *Williamson* féle éter szintézis)



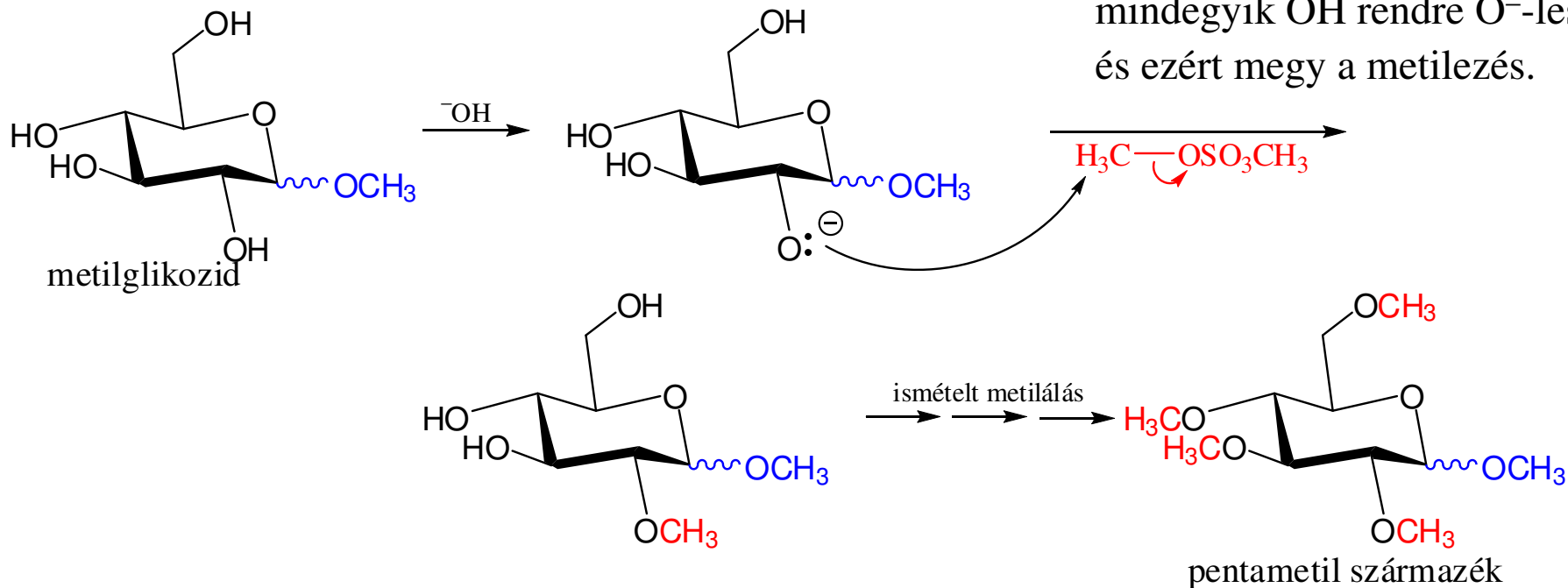
Cukoréterek elbontása: hidrálás (Pd/C)



Cukor metiléterek előállítása (S_N2):

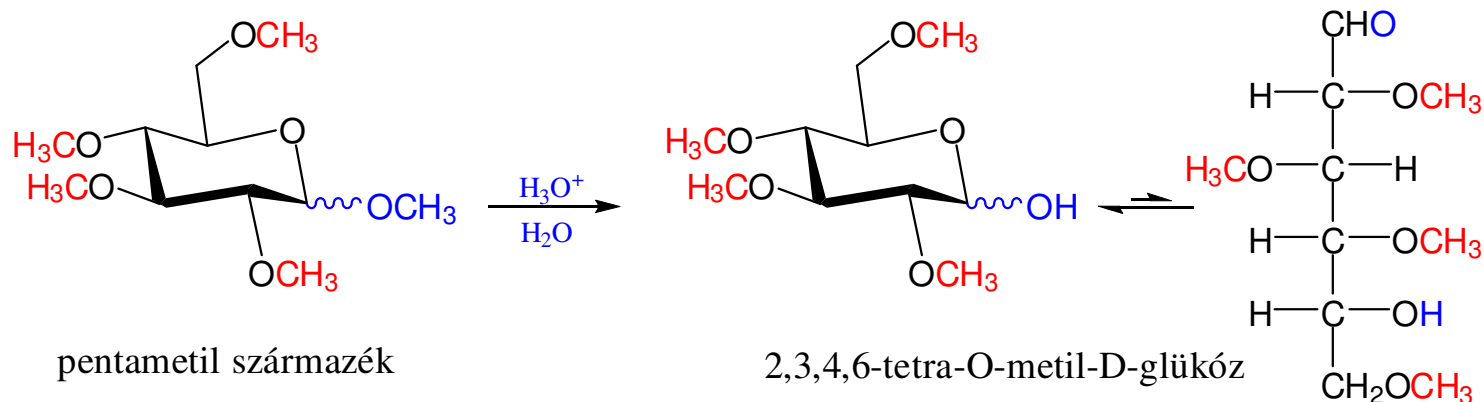
bázis (vizes NaOH), felesl. dimetilszulfáttal

memo: Et-OH + vizes NaOH nem lesz alkoholát, de a cukorban a sok e- csop. miatt mindegyik OH rendre O⁻-lesz és ezért megy a metilezés.



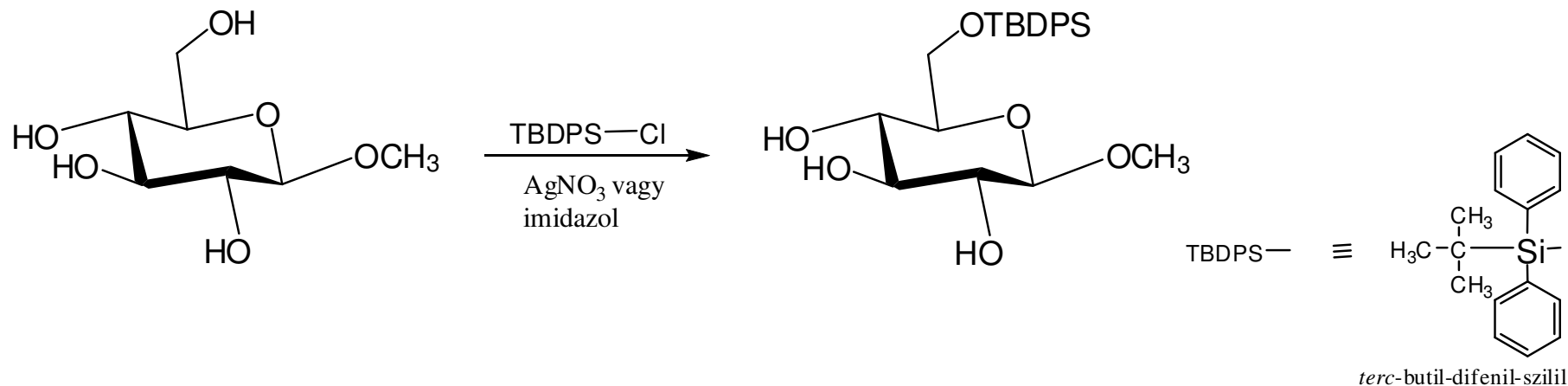
Cukor metiléterek stabilitása vizes savban:

vizes savban az acetál igen, de az éter kötés nem hidrolizál!

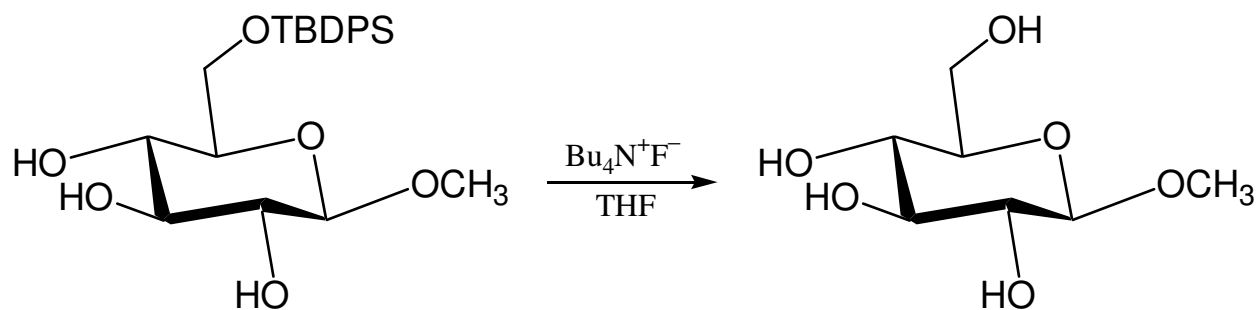


memo: A nyitott formában a C5-OH, ami nem metilezett azaz piranóz a gyűrű!⁴⁷

Cukoréter előállítása (regioszelektív szintézis során): a primer alkohol reagál (S_N)



Cukoréter hasítása: kvaterner bázissal

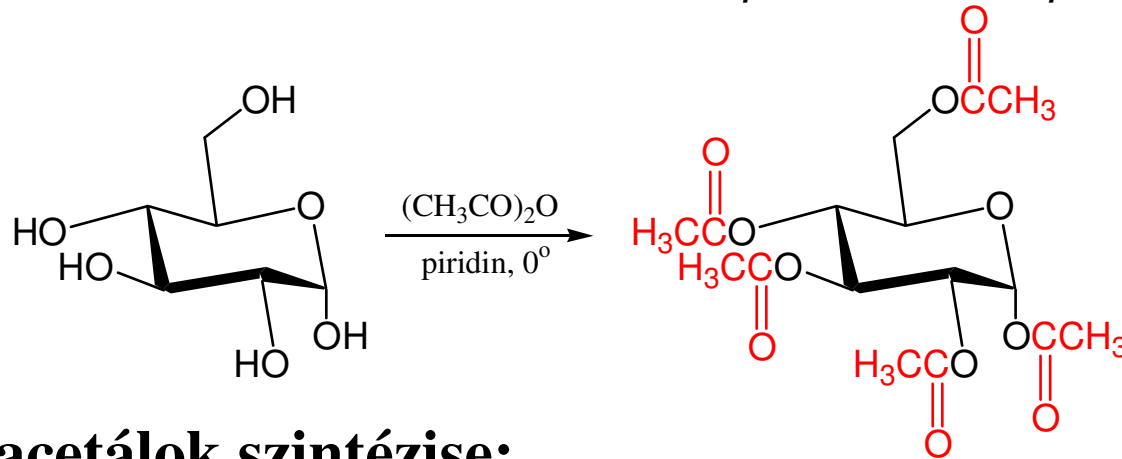


Észterek szintézise:

- gyenge bázis (pl. piridin, nátrium-acetát), savanhidrid (ecetsavanhidrid);
- alacsony hőmérsékleten a reakció sztereospecifikus:

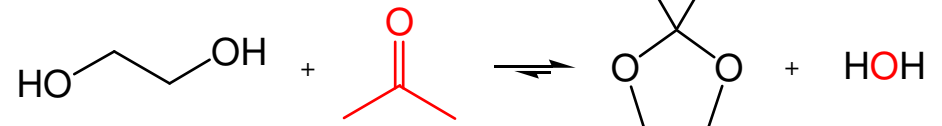
α -anomer \longrightarrow α -acetát

β -anomer \longrightarrow β -acetát

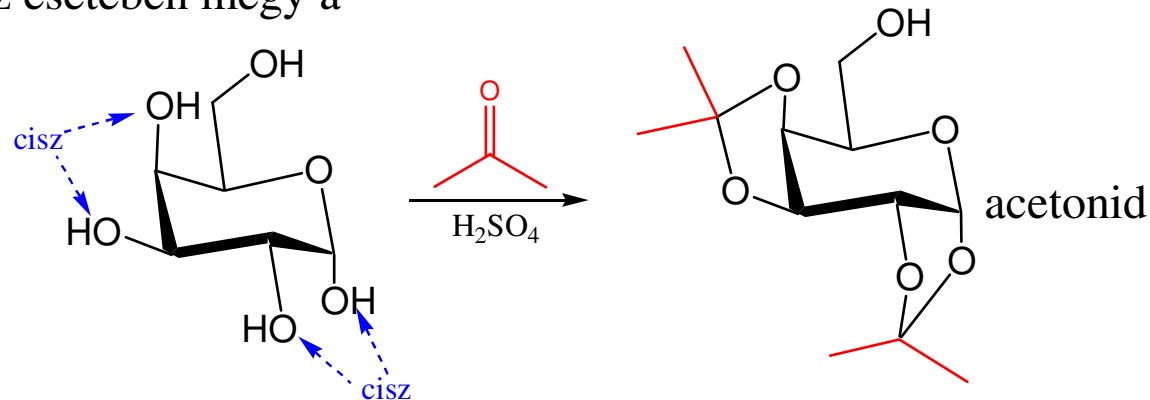


Ciklikus acetálok szintézise:

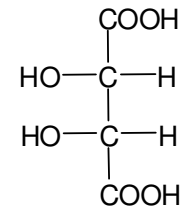
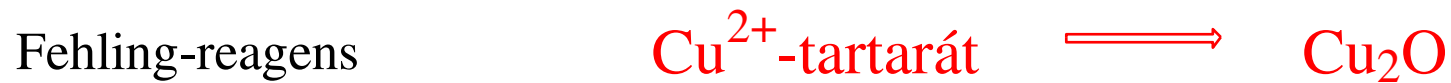
aldehid, keton + 1,2-diol:



csak *cisz* állású vicinális hidroxilcsoportokkal
pl. α -D-galaktópiranóz esetében megy a reakció.

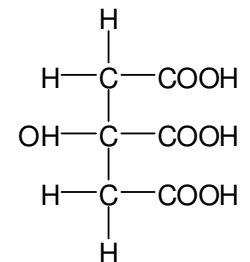
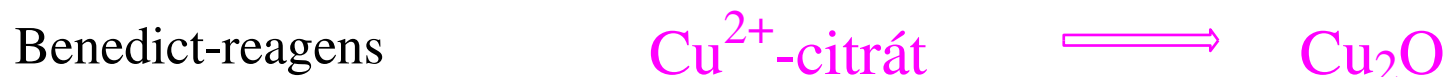


Cukrok oxidációs reakciói I. (cukrok kimutatása):



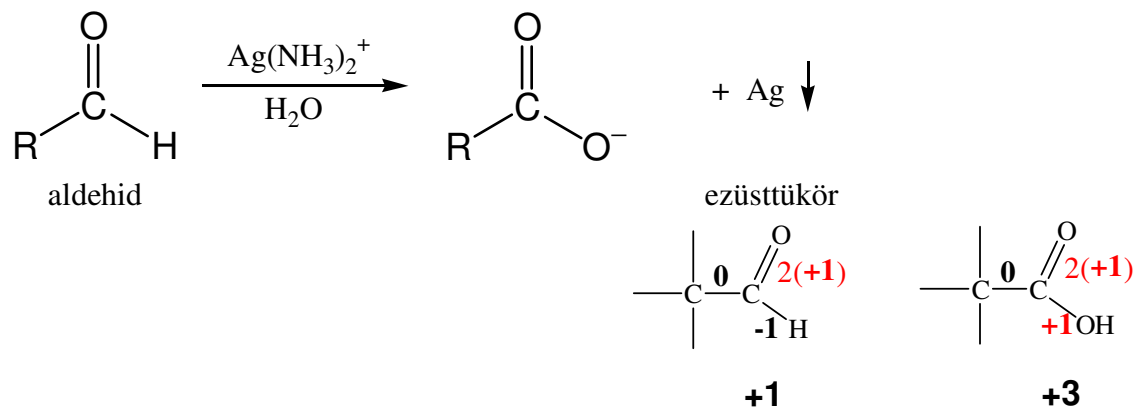
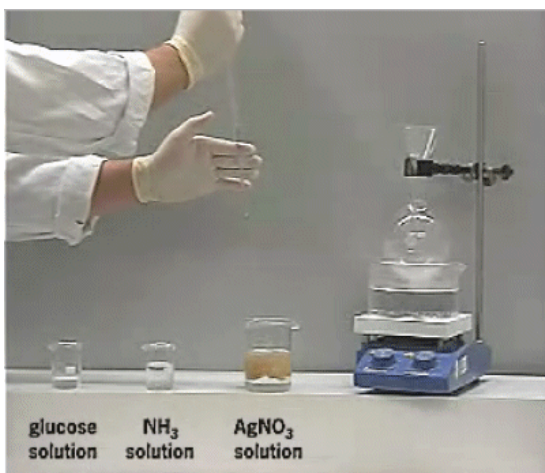
borkősav

2,3-dihydroxiborosztjánkősav



citromsav
2-hidroxipropán-1,2,3-
trikarbonsav

Tollens-próba (ezüsttükör-próba): alifás és aromás aldehidek kimutatása

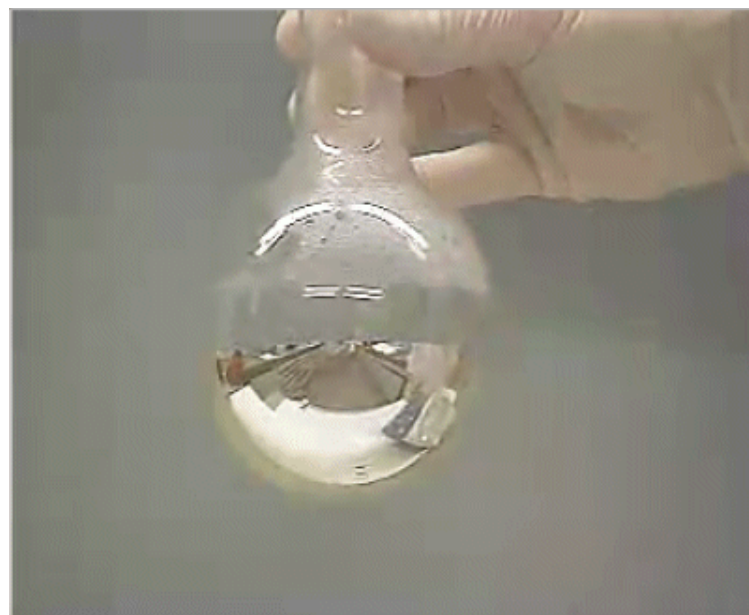
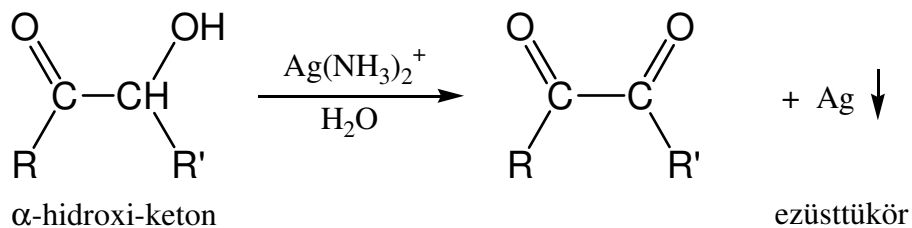
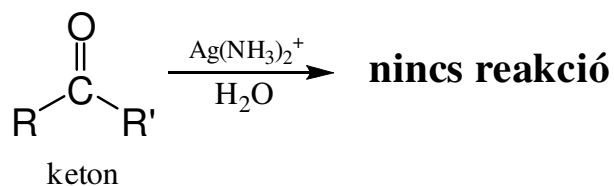


a szén +1-ről +3-ra oxidálódik
az ezüst +1-ről 0-ra redukálódik.

Kísérleti körülmények: NH₃ (5 ml) + AgNO₃ (vizes) 150 ml kevertetés közben. A keletkező csapadék feloldódik további NH₃ (5 ml) hatására. Az oldathoz adjuk a cukor vizes oldatát (4g Glü. 10 ml dest. H₂O), lombikba öntjük és kevertetés közben vízfürdőn melegítjük 70 °C.

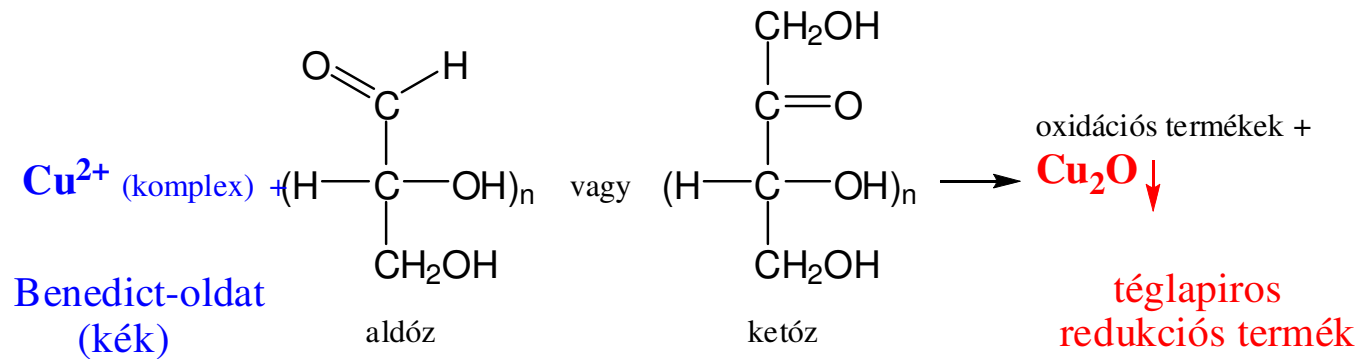
Eredmény: 4 perc múlva a lombik falát ezüsttükör fedi.

memo: ketonokkal nem megy kivéve az α-hidroxi ketonok

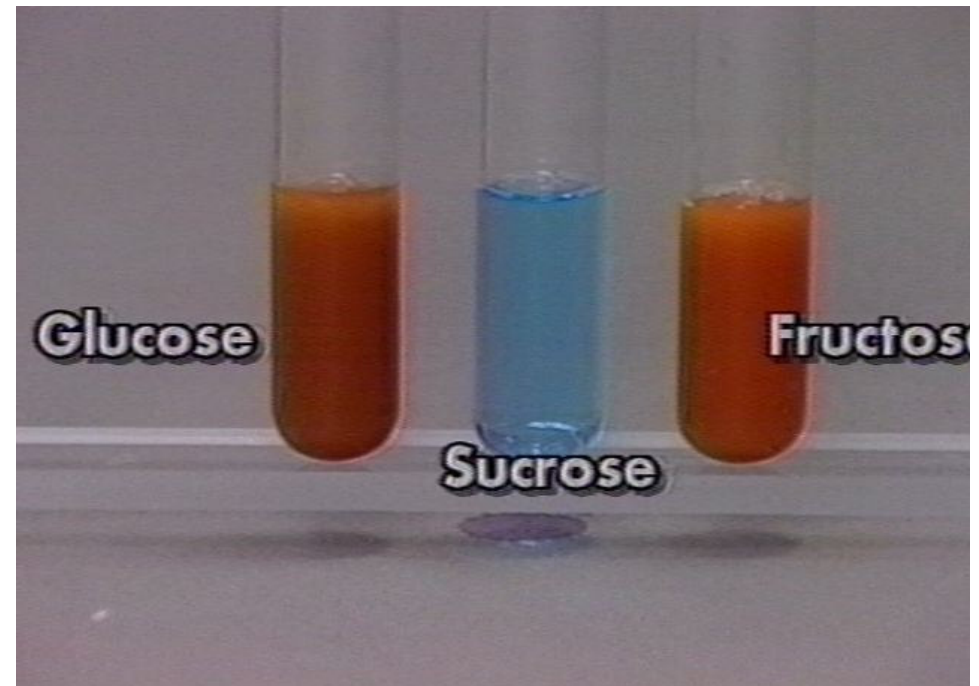
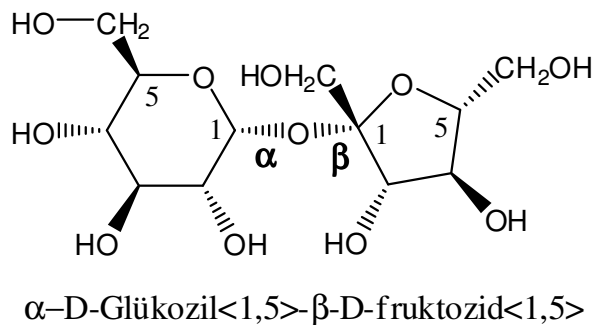


Monoszacharidok oxidációs reakciói:

Benedict-próba: alifás aldehidek és redukáló cukrok kimutatása;
a reagens Cu(II) citrát komplexe bázikus oldatban, jól
eltartható (szemben a Fehling-oldattal)



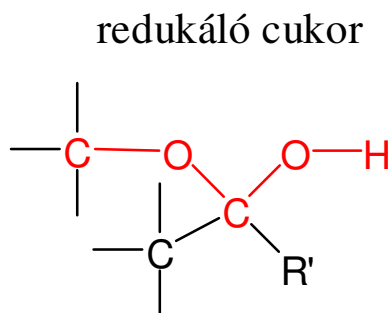
szacharóz:
egy nem redukáló diszacharid



Redukáló cukrok:

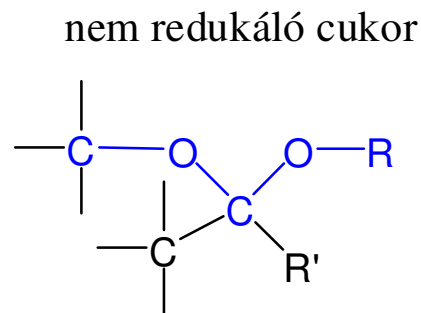
azok a cukrok, amelyek pozitív Benedict- vagy Tollens-próbát adnak

félacetálcsoportot tartalmazó szénhidrátok: vizes oldatukban aciklusos aldehyd vagy α -hidroxi-ke-ton is megjelenik



félacetál

pozitív Tollens- és
Benedict-próbát ad



acetál

nem ad pozitív Tollens-
vagy Benedict-próbát

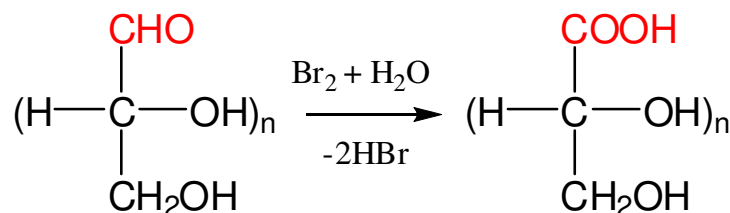
R: alkilcsoport vagy
egy másik cukor
R': H vagy CH_2OH

Nem redukáló cukrok:

azok a cukrok, amelyek negatív Benedict- vagy Tollens-próbát adnak azok a glikozidos szénatomon acetálcsoportot tartalmazó szénhidrátok: lúgos oldatukban nincs jelen aciklusos aldehyd vagy α -hidroxi-ke-ton

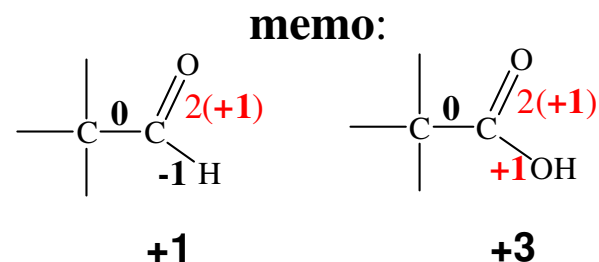
Monoszacharidok oxidációs reakciói II: aldonsavak szintézise

a kíméletesebb ox.
bruttó egyenlete:

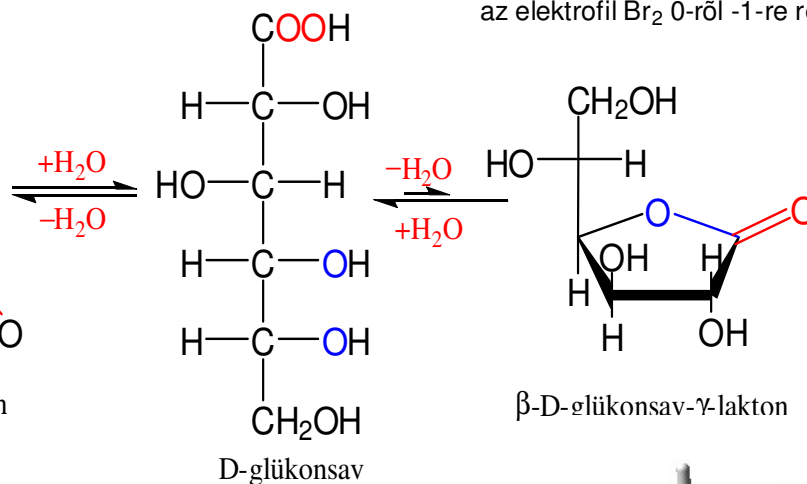
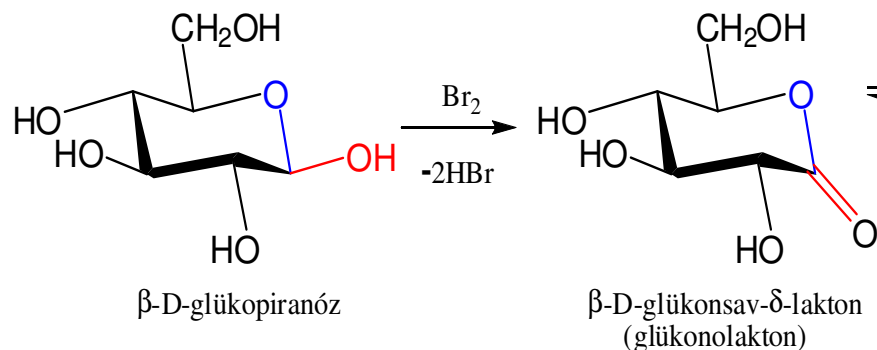


memo: a Br-os ox.
preparatív célra is alkalmas. aldóz

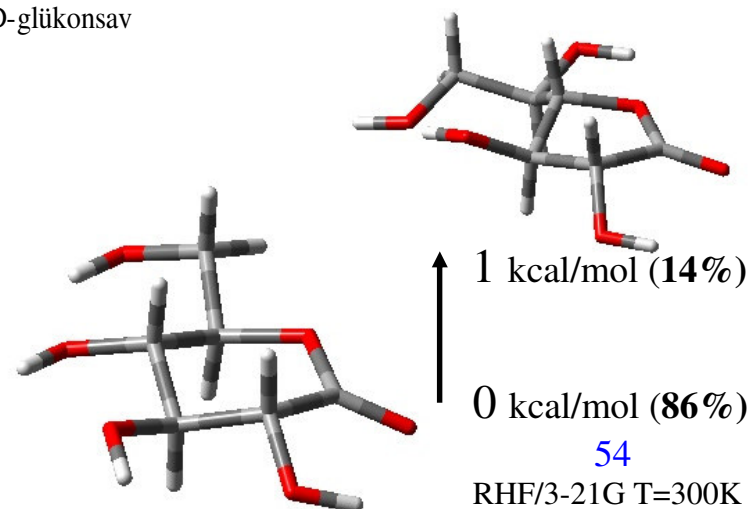
aldonsav



a szén +1-ről +3-ra oxidálódik,
az elektrofil Br₂ 0-ről -1-re redukálódik.

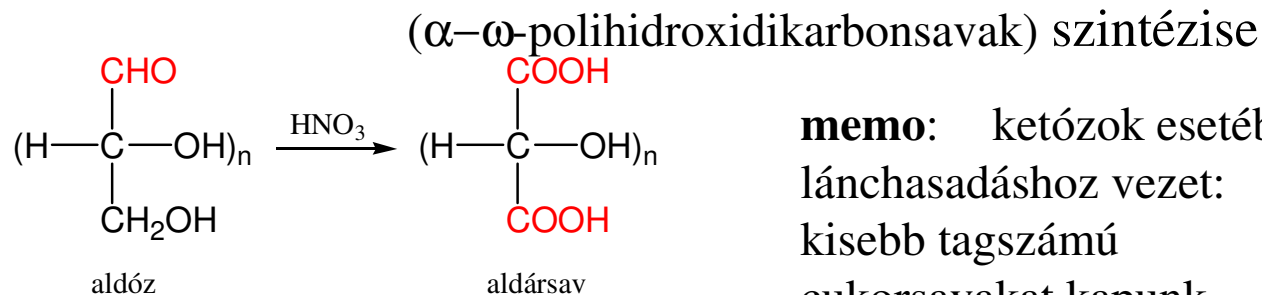


memo: - a glükonsavnál inkább a δ-lakton dominál
- a galaktonsav esetében jelentősebb a γ-lakton mennyisége

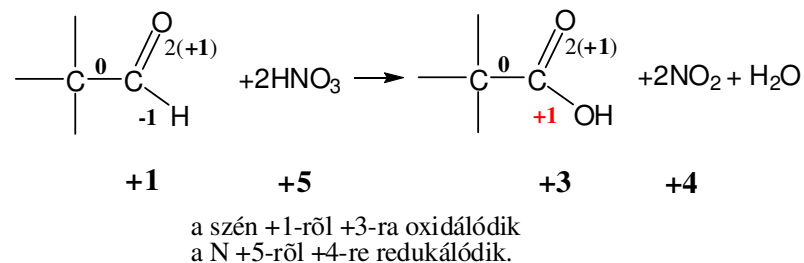
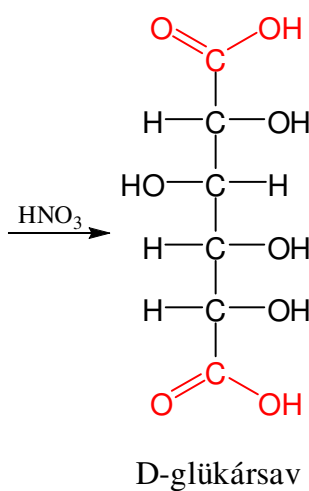
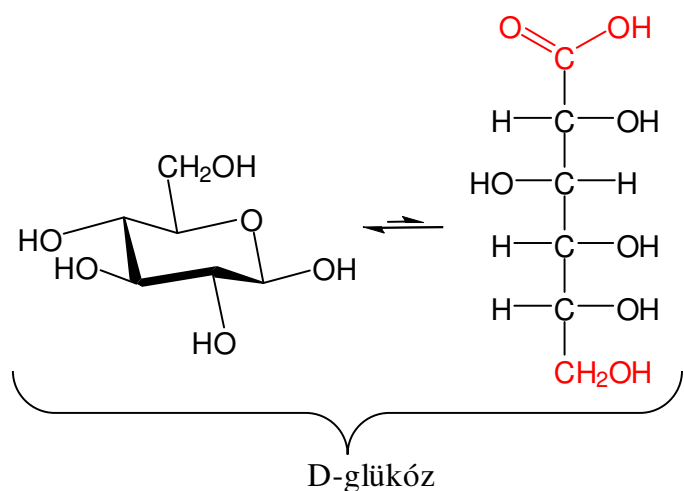


Monoszacharidok oxidációs reakciói II: aldársavak

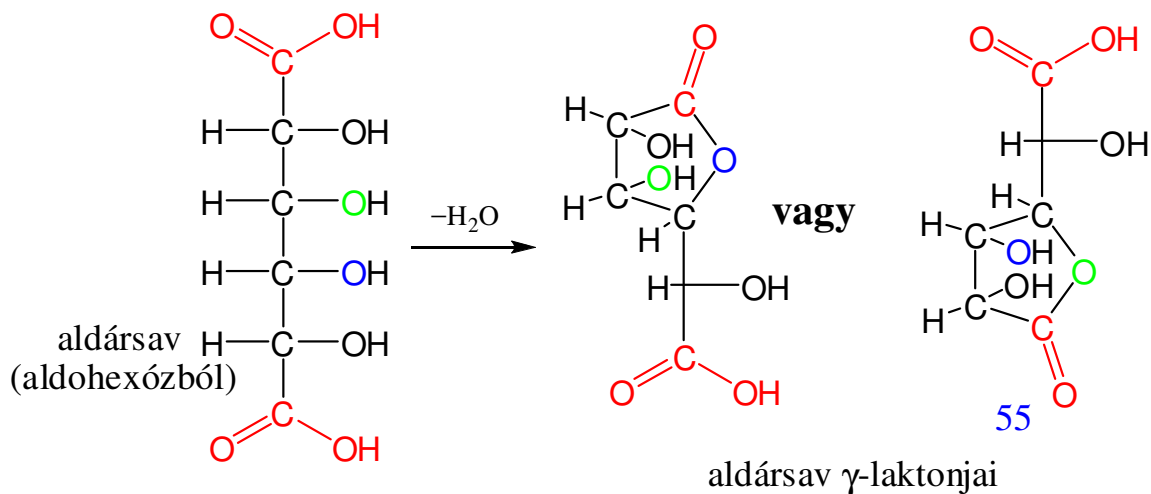
az erélyesebb oxidáció
bruttó egyenlete:



memo: ketózok esetében
láncasadáshoz vezet:
kisebb tagszámú
cukorsavakat kapunk.



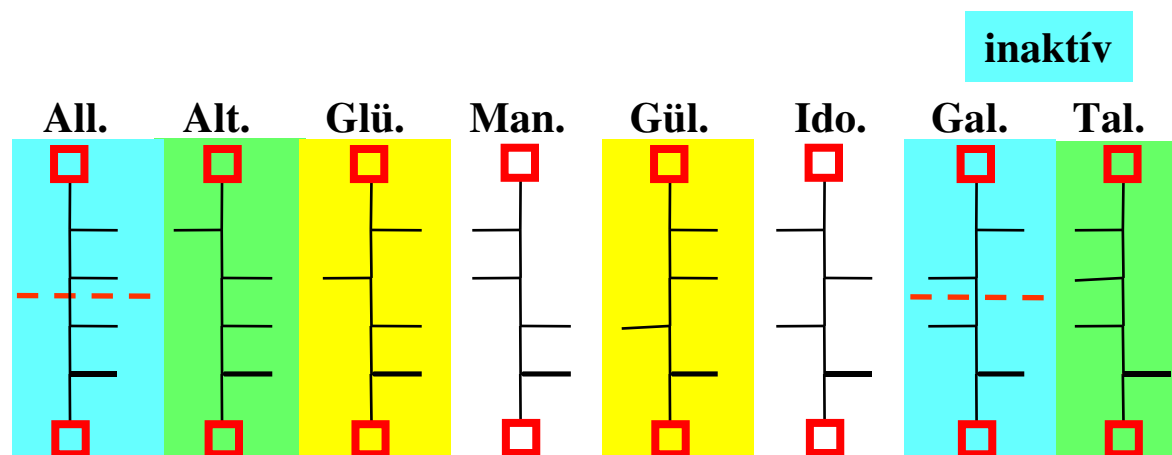
memo: a δ - mellett γ -
lakton is képződik.



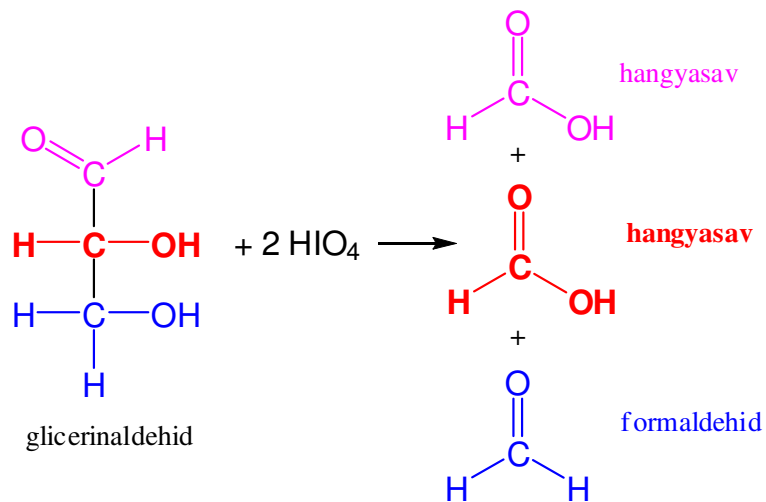
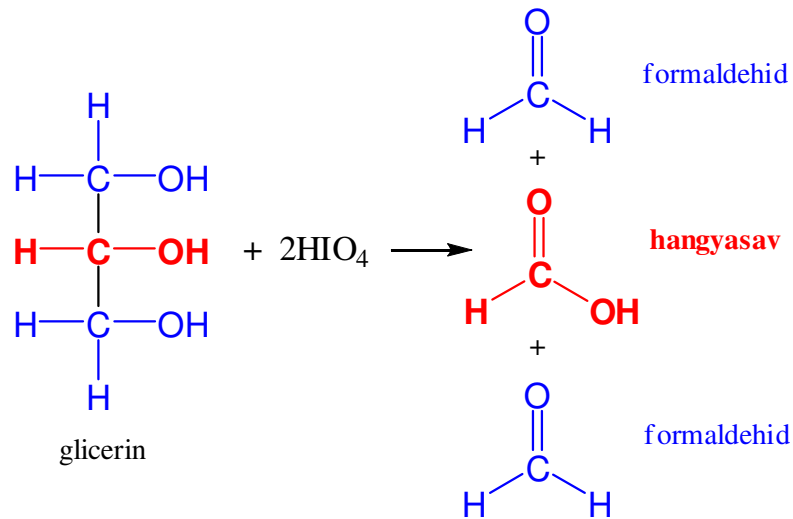
kérdés: melyik az az aldohexóz amelyik HNO_3 -as oxidációt követően optikailag inaktív aldársavat eredményez? (Racemizáció nem lép fel.)

kérdés: melyik D-aldársav a D-glükársav enantiomerje?

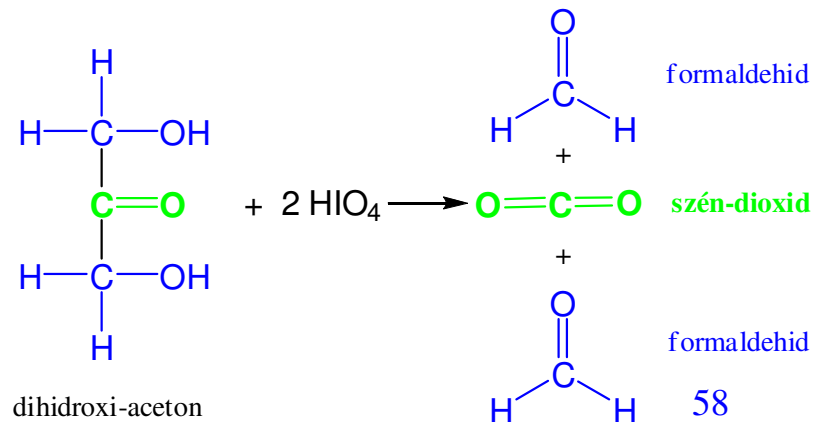
kérdés: melyik D-aldársav azonos sztereokémiájú a D-altársavval?



kérdés: Hány mól HIO_4 oxidálja a glicerint és mik a kapott termékek?

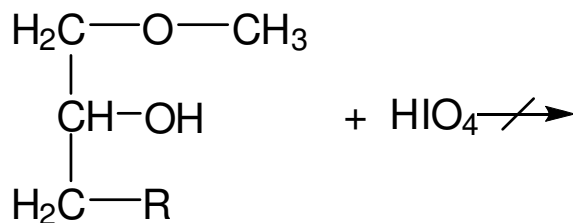
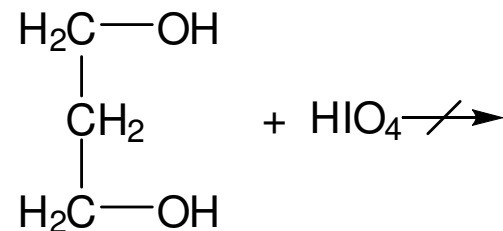


kérdés: Hány mól HIO_4 oxidálja a gliceraldehidet és mik a kapott termékek?



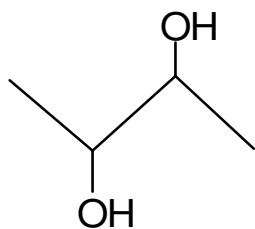
kérdés: Hány mól HIO_4 oxidálja a dihidroxi-acetont és mik a kapott termékek?

kérdés: Hány mól HIO_4 oxidálja a propán-1,3-diolt és mik a kapott termékek?

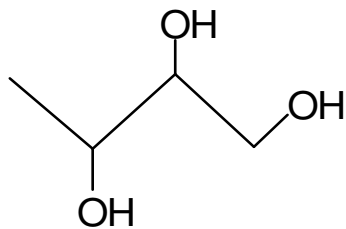


kérdés: Mivé oxidál a HIO_4 egy β -hidroxi-étert?

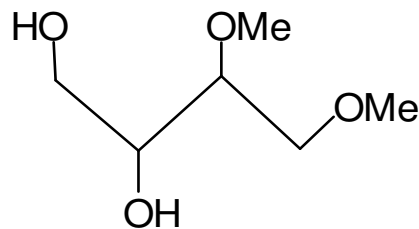
gyakorló feladatok: Hány mól HIO_4 oxidálja és mivé az alábbi vegyületeket?



butane-2,3-diol

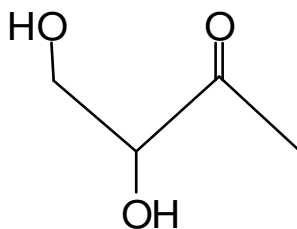


butane-1,2,3-triol

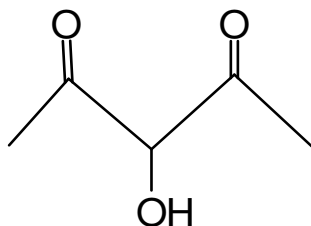


3,4-dimethoxybutane-1,2-diol

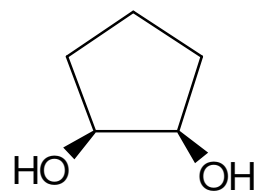
D-eritróz



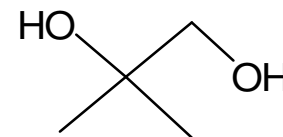
3,4-dihydroxybutan-2-one



3-hydroxypentane-2,4-dione

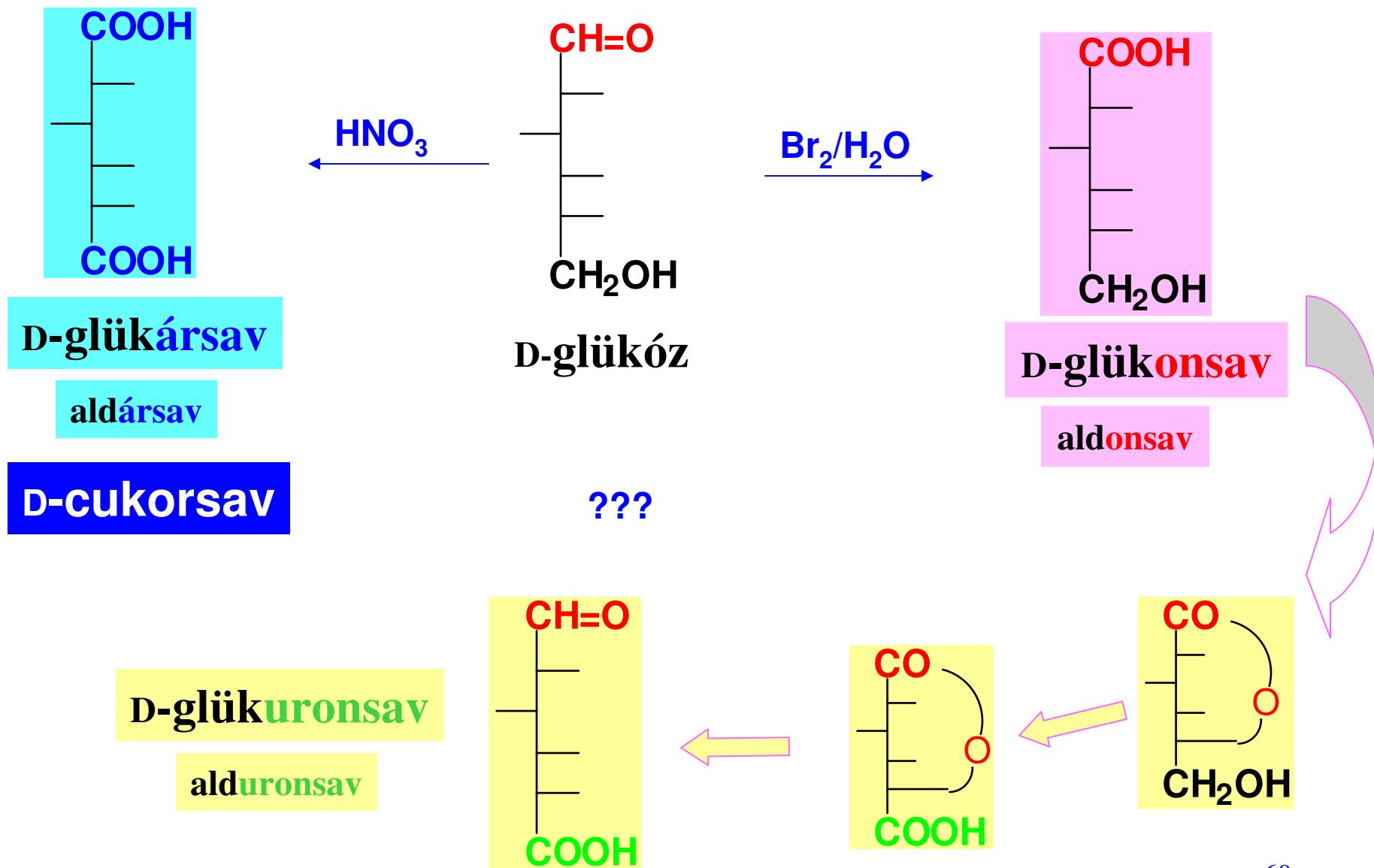


(1*R*,2*S*)-cyclopentane-1,2-diol



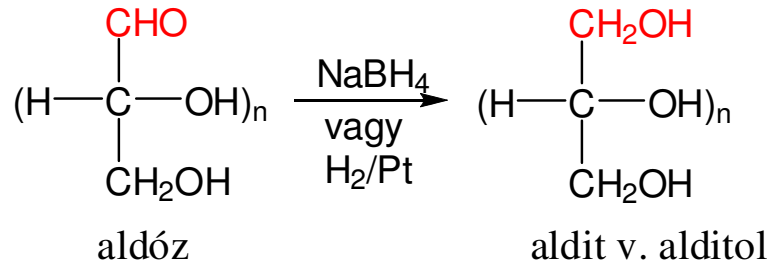
2-methylpropane-1,2-diol

Összefoglaló: a D-glükóz oxidációja



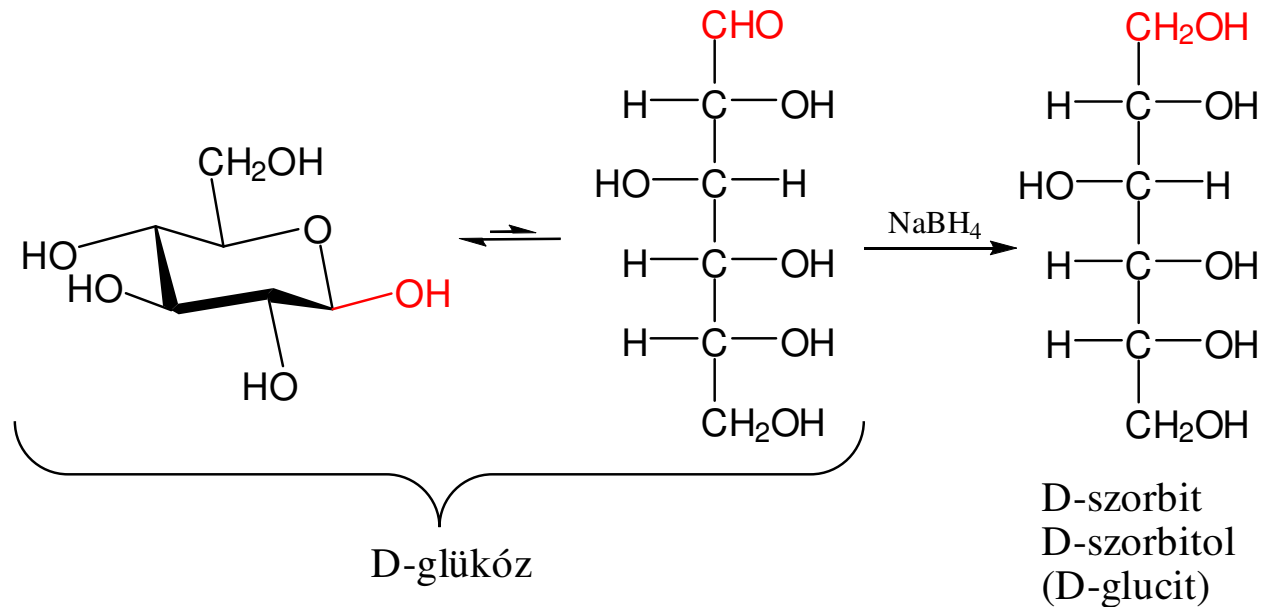
Monoszacharidok redukciója I.: alditok vagy alditolok

a redukció
bruttó egyenlete:

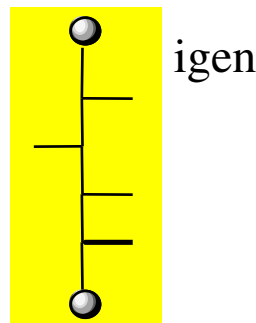


A D-glükóz redukciója:

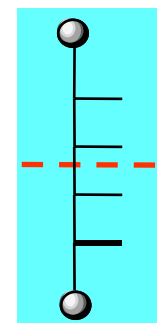
memo: allit, altrit,
glücit, mannit, gülit,
idit, galaktit, talit



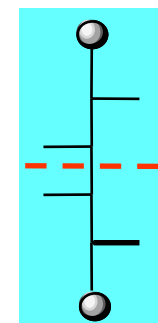
kérdés: Optikailag aktív-e a D-glücit?



Allit



Galaktit



inaktív

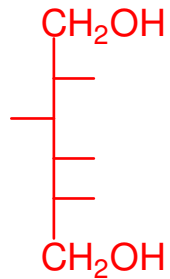
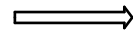
kérdés: Rajzoljon fel optikailag
inaktív D-alditot!

Érdekes alditok:



Madárberkenye (*Sorbus aucuparia*)

cseresznye
szilva
körte
alma
moszat
alga
ondó



D-glucit
L-gulit
D-szorbit

Fogszuvasodást
okozó baktériumoknak
emészthetetlen



diabetikus édesítőszer

D-mannit

növényi manna
kôrisfa, olajfa
platán

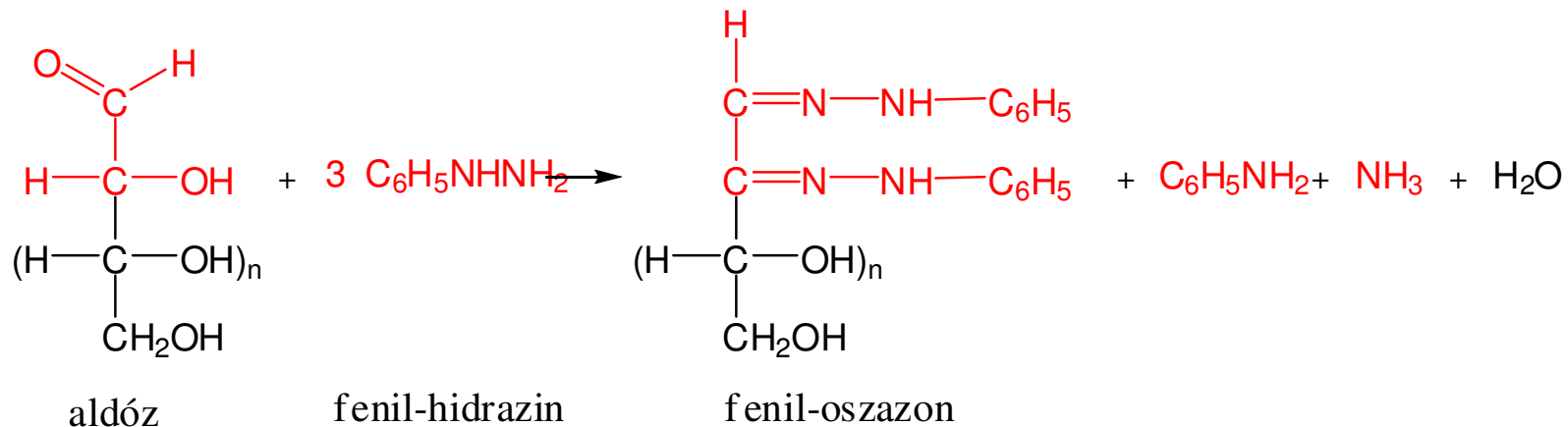
D-xilit

fogszuvasodás
gátló
rágógumi

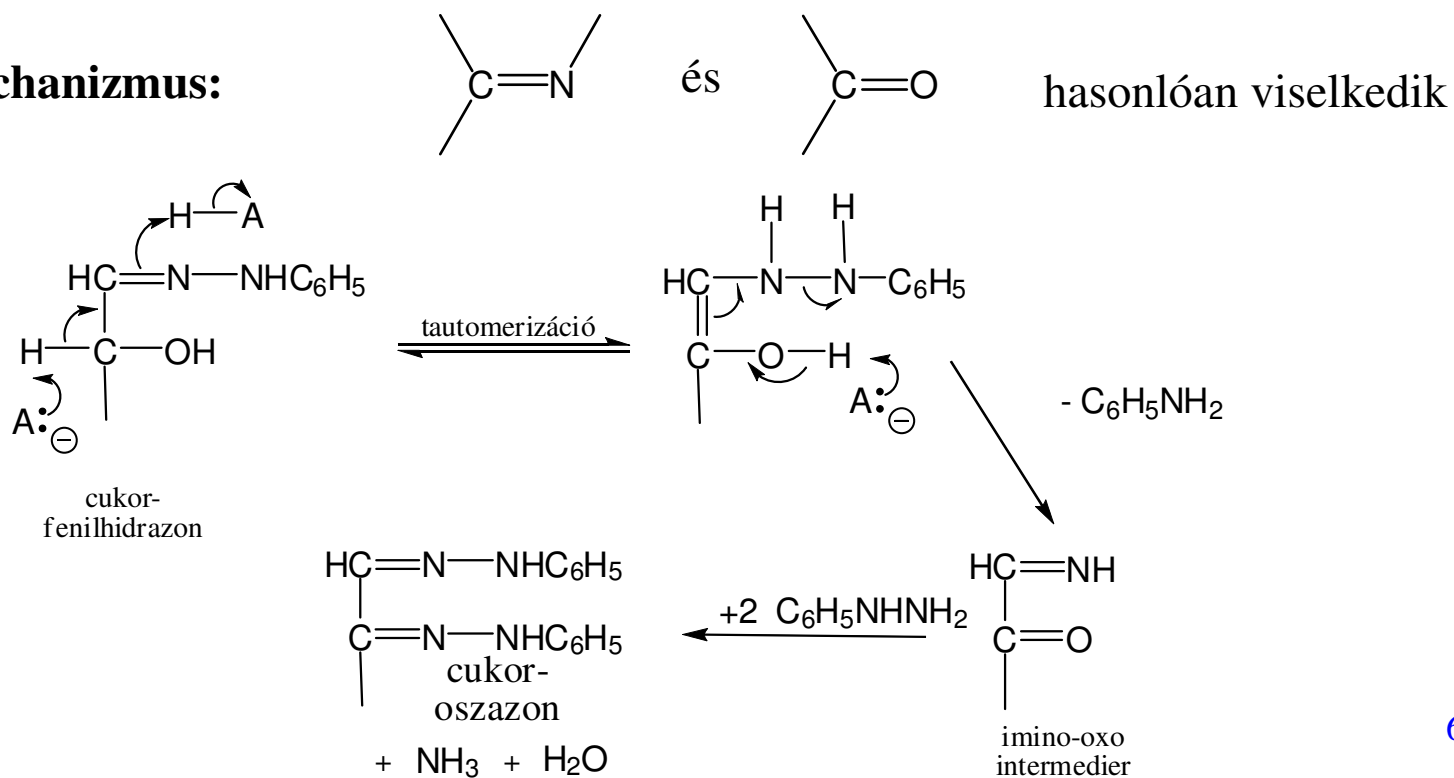
D-galaktit
dulcitol

madagaszkári manna
szürkehályog

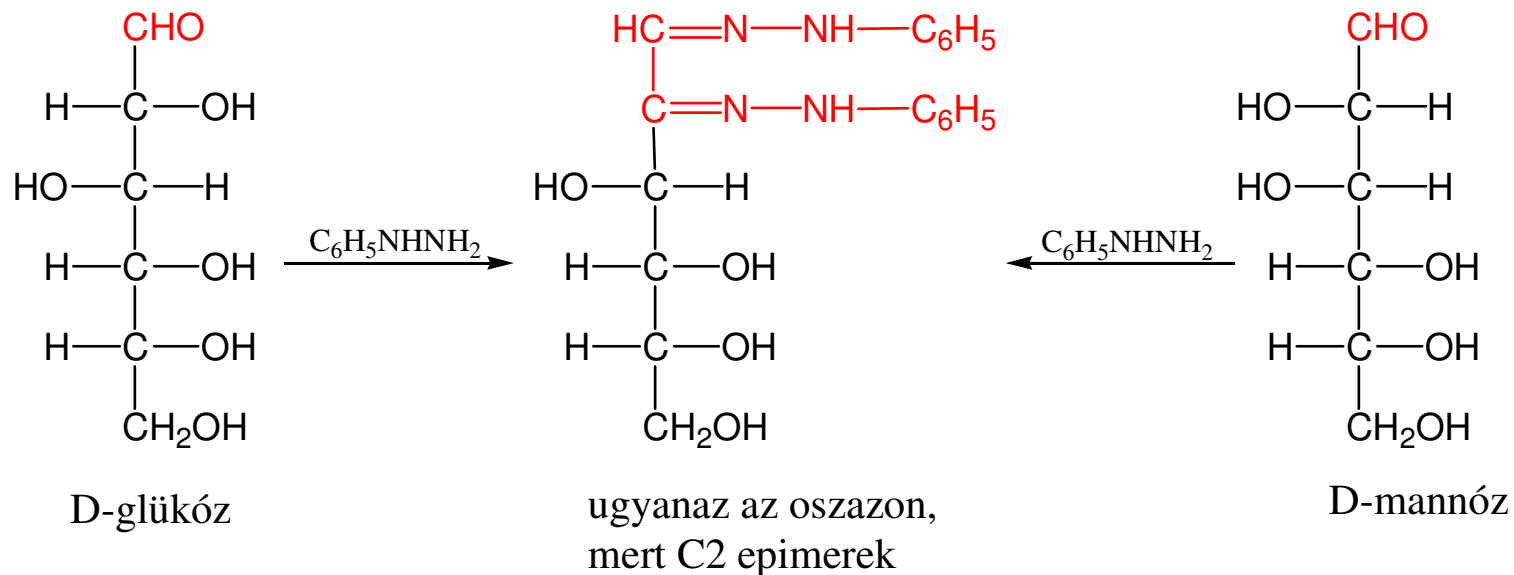
Monoszacharidok reakciója II. (fenil-hidrazinnal) oszazonok:



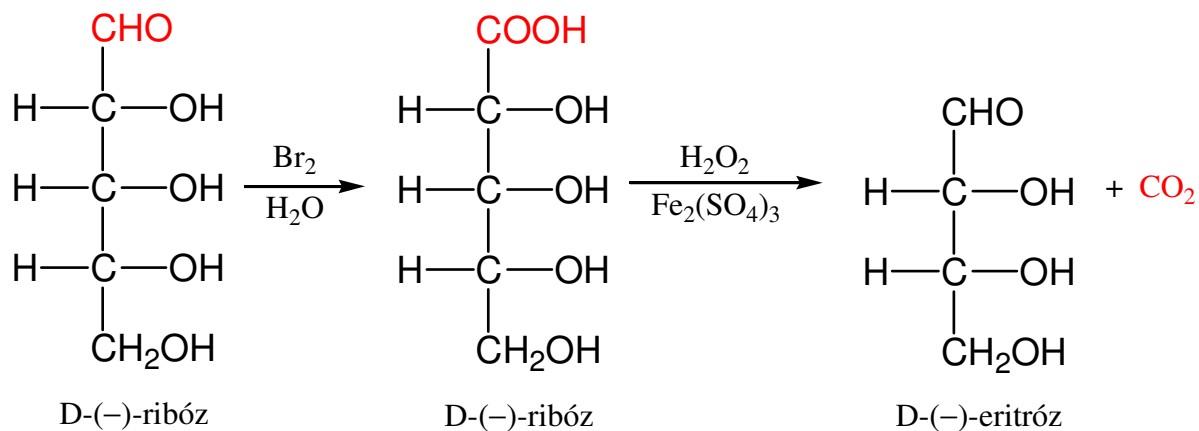
mechanizmus:



kérdés: Mi a különbség a D-glükóz és a D-mannóz oszazonjai között?



Aldózok láncrövidítése: a Ruff-lebontás



Otto Ruff
(német: 1871 - 1939)

kérdés: Melyik másik aldopentóz lánclebontása eredményez szintén D-eritrózt?

64
(D-Arabinóz)

Aldózok lánchosszabbítása: Kiliani-Fischer-szintézis

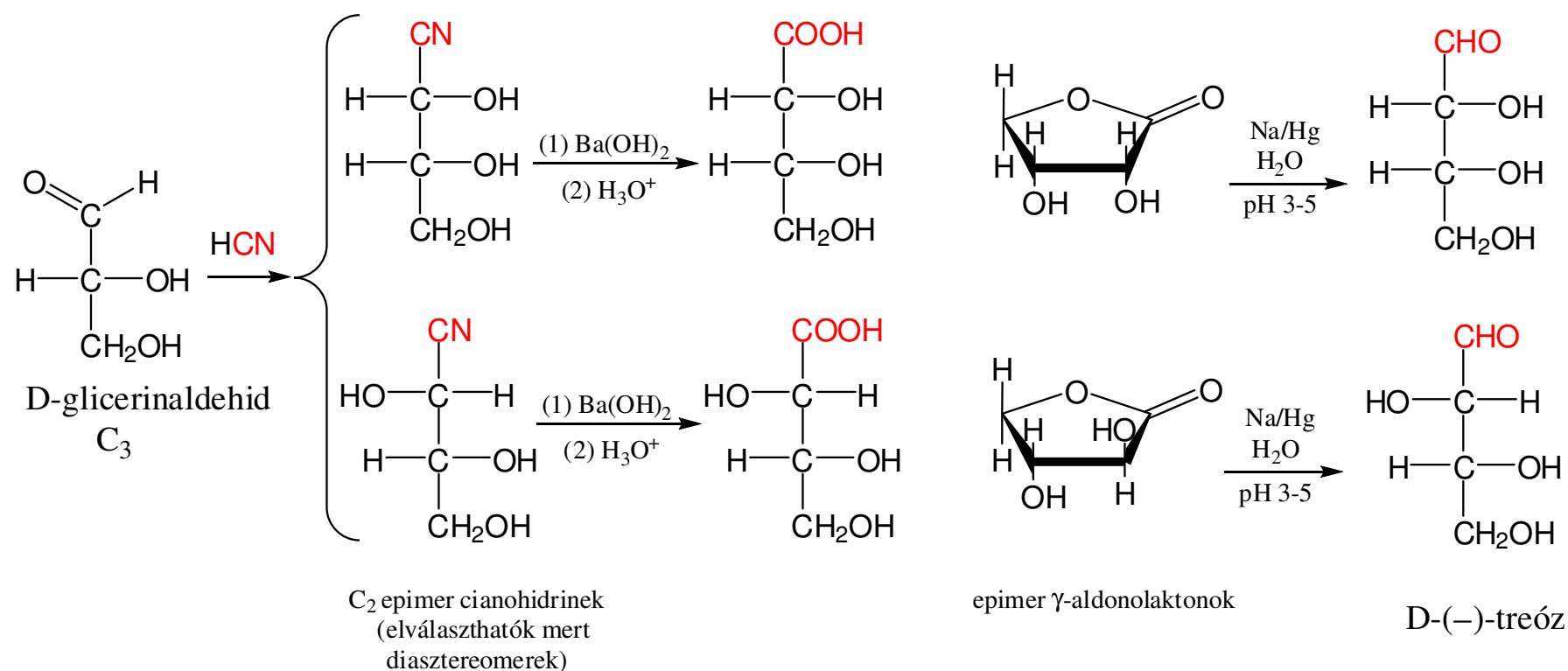


Heinrich Kiliani
(1855-1945)



Emil Fischer
(1852-1919)

memo: aldóz lánchosszabbítása ciánhidrinen keresztül



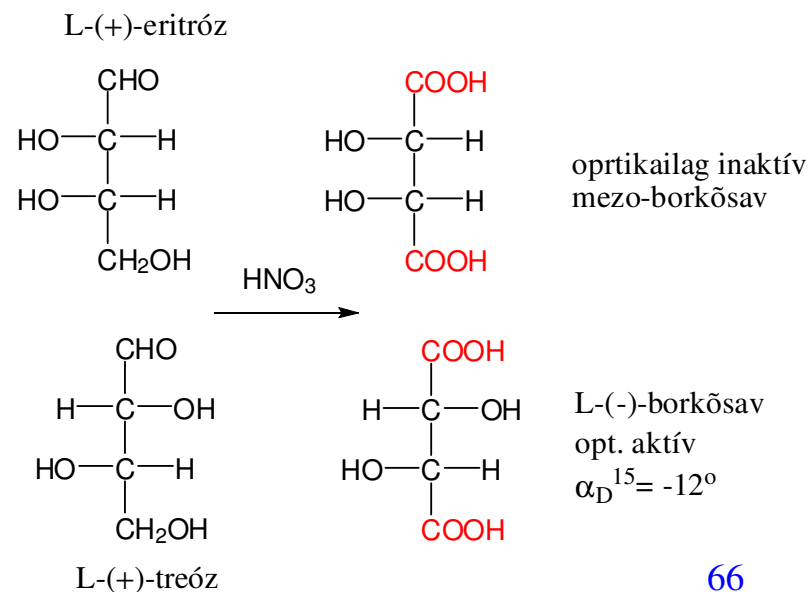
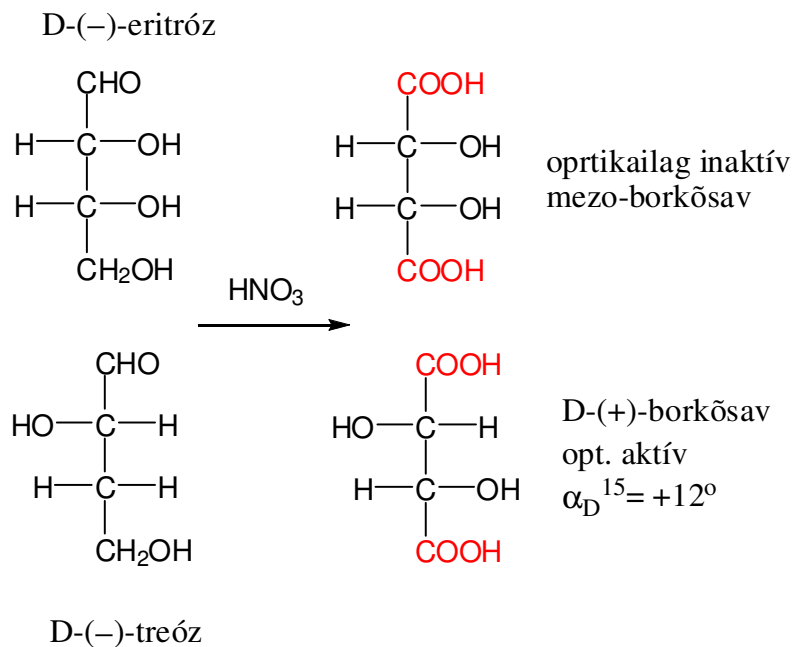
memo: a kapott diasztereomerek könnyedén elválaszthatók

kérdés: hogyan állítana elő L-treózt?

kérdés: hogyan döntenék el egyszerűen, hogy melyik aldotetróz melyik?

válasz: a megfelelő két aldársav közül az egyik optikailag inaktív (mezo-borkősav), az származik az D-eritrózból, míg a másik „forogat”, tehát az keletkezett a D-treózból.

kérdés: melyik aldotetróz oxidációs terméke lenne az L-borkősav?



D-aldózok generikus-fája (Kiliani-Fischer-lánchosszabítás, Ruff-lánchrövidítés)

