A szénhidrátkémia kisszótára:

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 sp3-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): (görög **dia:** δια (through, between), stereos: στερεος (stiff; solid, stable), iso-, ισο–, meros: μερος (portion; thigh; a thigh; a division or share (literally or figuratively, in a wide application **)** nem enantiomer tulajdonságú sztereoizomerek.
enantiomer: (görög ἐνάντιος, ellentétes és μέρος, rész vagy darab) egymással fedésbe nem hozható tükörképi pár térszerkezetek
epimer: egy másik molekula olyan sztereoizomerja, amelynek bár több sztereocentruma van, de a köztük lévő sztereokémiai különbség mindössze egy sztereocentumra vonatkozik.
furanóz gyűrű: öttagú tetrahidrofurán gyűrűt tartalmazó molekuláris rendszer.
Fuc: D-fukóz
Gal: D-galaktóz
GluNAc: 2-acetamido-2-dezoxi-D-Glükóz
homokirális molekulák: molekulák, amelyek azonos kiralitással rendelkeznek.

konstitúció: a molekulát alkotó atomok összessége, amely figyelembe veszi az atomok közötti kötéseket, 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
sztereoizomerek: 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

Sir Arthur Harden

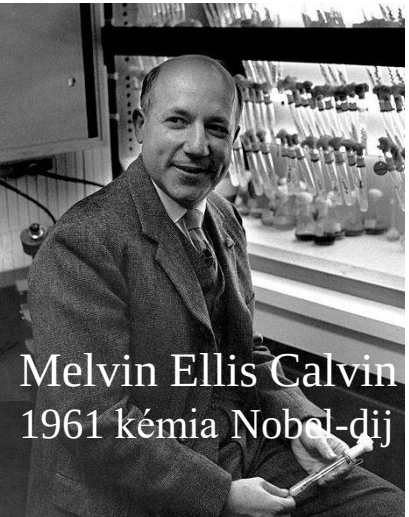
1929 Nobel-díj

fermentation of sugar

Sir Norman.W Haworth

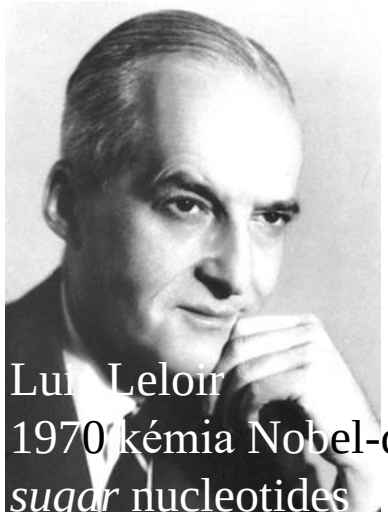
1937 Nobel-díj

succeeded in **synthe-sizing vitamin C**



Melvin Ellis Calvin

1961 kémia Nobel-díj



Luis Leloir

1970 kémia Nobel-díj

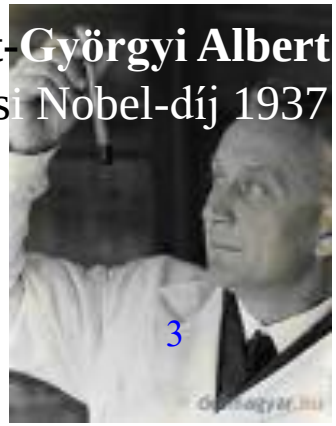
sugar nucleotides

Zemplén Géza

(1883 - 1956)

Szent-Györgyi Albert

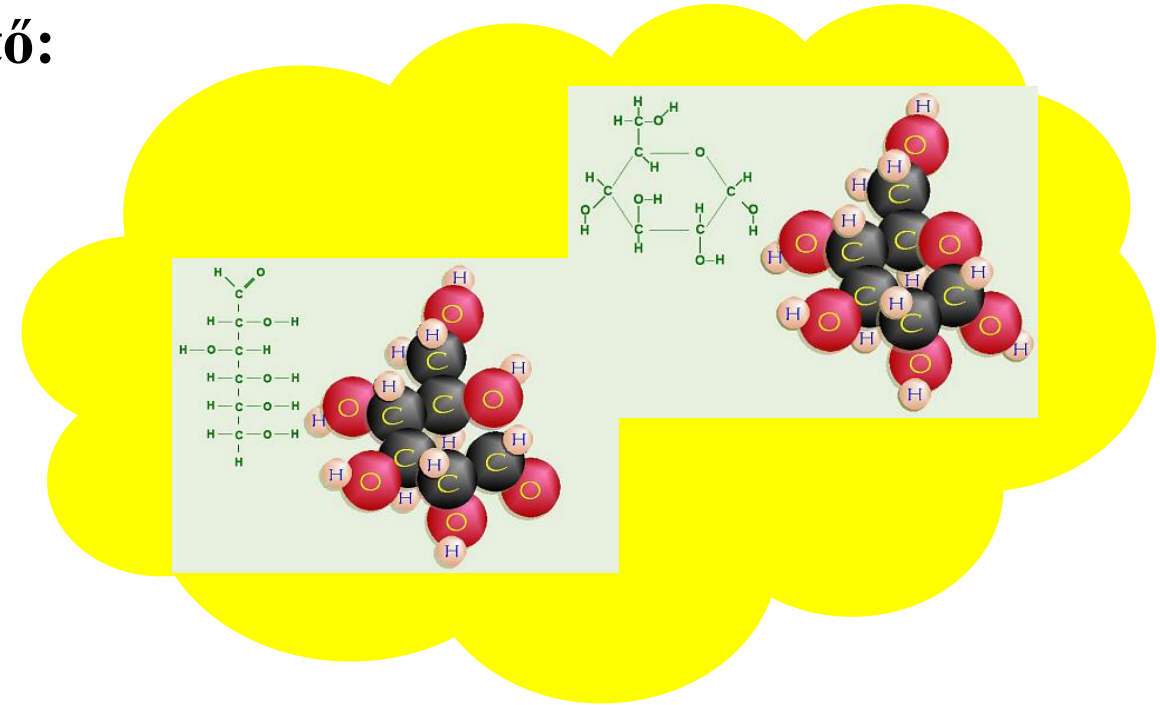
Orvosi Nobel-díj 1937



Tartalomjegyzék:

1.) **Bevezető**
2.) Monoszacharidok
2.1.) Konstitúció és konfiguráció
2.2.) Aldo- és ketotriózok
2.3.) Aldotetrózok
2.4.) Aldopentózok
2.5.) Aldohexózok
2.6.) Ketohexóz
2.7.) konformáció
3.) Monoszacharidok reakciói
4.) Diszacharidok
4.1.) Nem-redukáló diszacharidok
4.2.) Redukáló diszacharidok
4.3.) Diszacharidok konformációs tulajdonságai
5.) Poliszacharidok
6.) Különleges biológiai jelentőséggel bíró cukrok
7.) Glikoproteinek
8.) Szénhidrát antibiotikumok

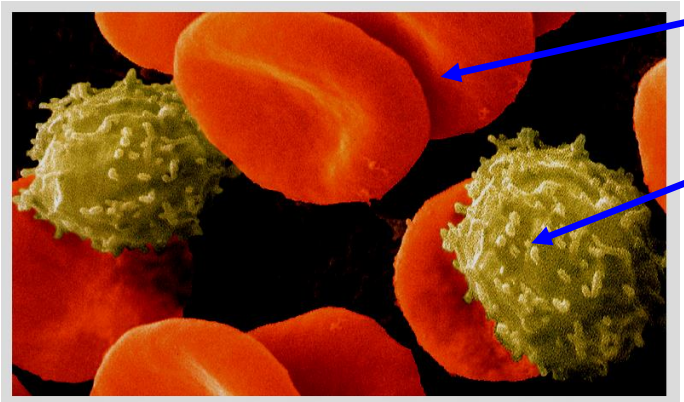
1.) Bevezető:



A **méz** kb. 82%-a szénhidrát.
Monoszacharidok közül **fruktóz**t (**38**,2%) és **glükóz**t (**31**%), a **diszacharid**ok közül (~**9**%) szacharózt, maltózt, izomaltózt, maltulózt, turanózt és kojibiózt tartalmaz.
Oligoszacharid tartama (**4**,2%) viszonylag alacsony.

A szénhidrát, mint a felismerés eszköze I:

a sejtközi térben lévő fehérvérsejtek „szolgálat” közben.



vörösvértest

fehérvérsejtek felületén lévő szialil Lewis-X glikopeptidek

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

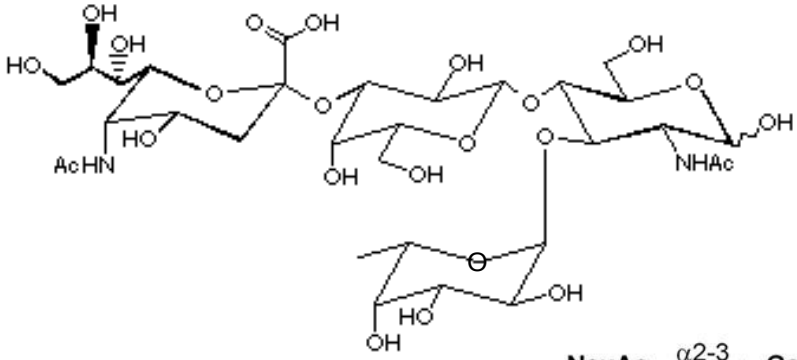
fehérvérsejtek

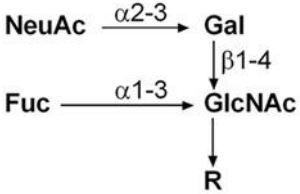
kapilláris

kapilláris fal

endotél sejtek

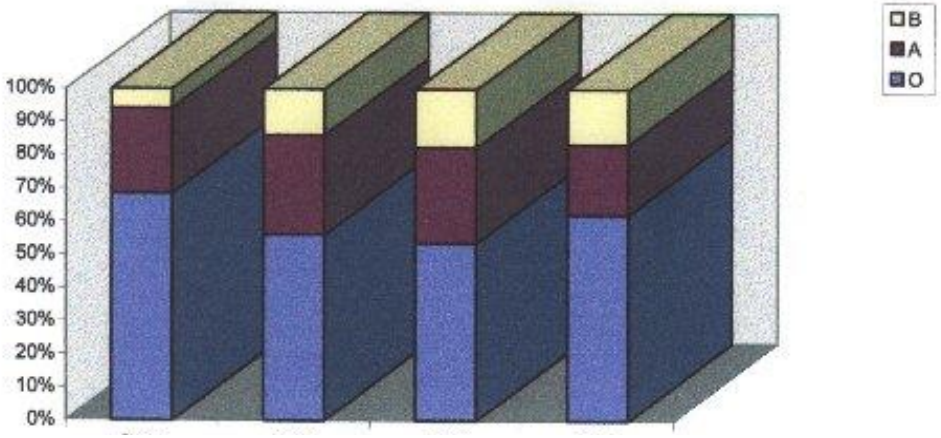
szelektin (fehérje)





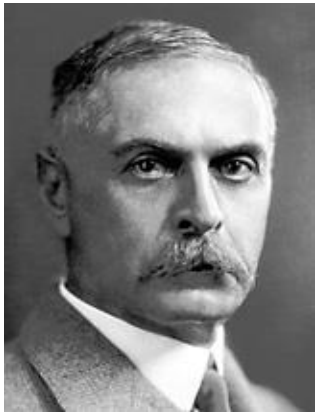
A szénhidrát, mint a felismerés eszköze II: a vércsoportok

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



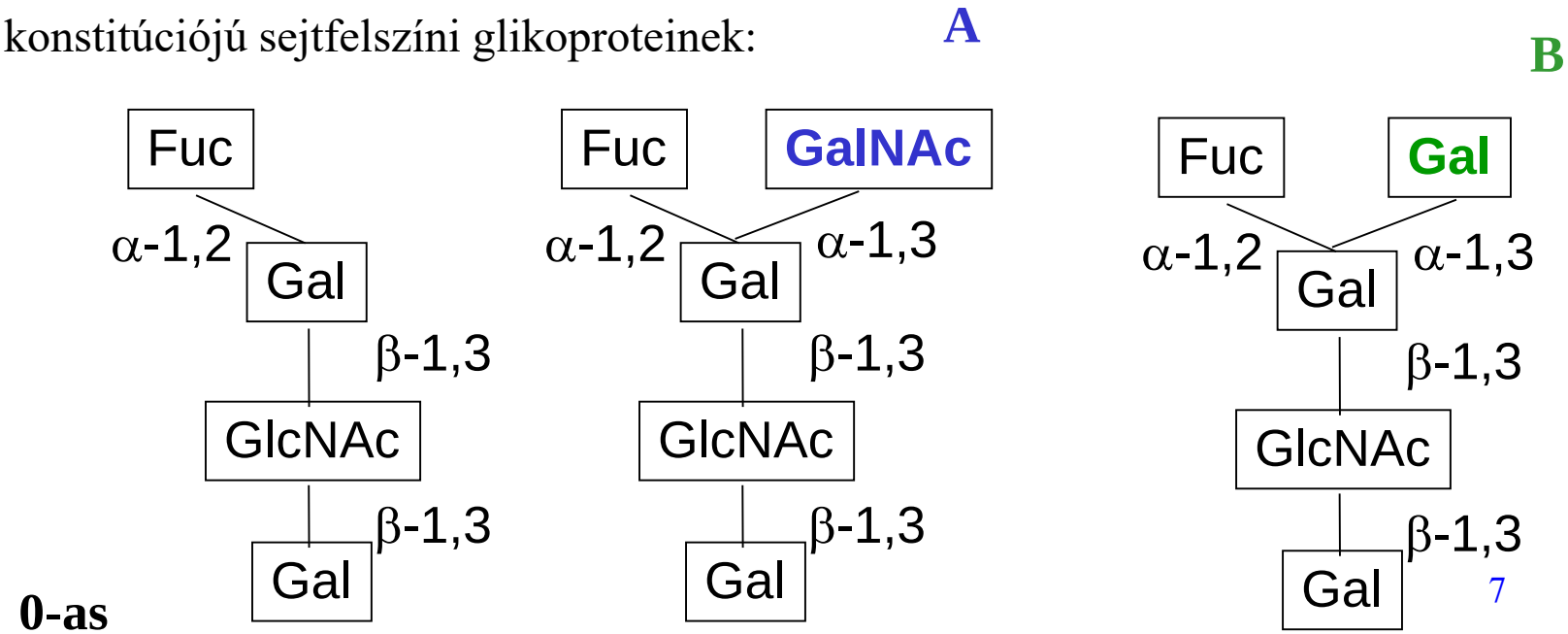
GB H J HongKong

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



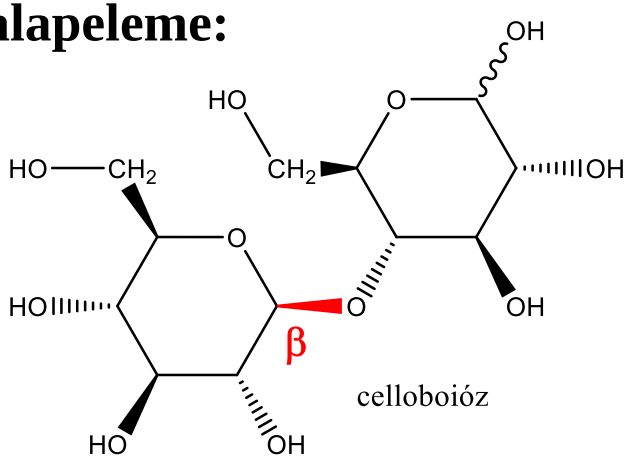
Karl Landsteiner osztrák biológus és orvos, 1901-ben felfedezte az emberi vércsoportokat. *Orvosi Nobel-díj (1930)*

Eltérő konstitúciójú sejtfelszíni glikoproteinek:



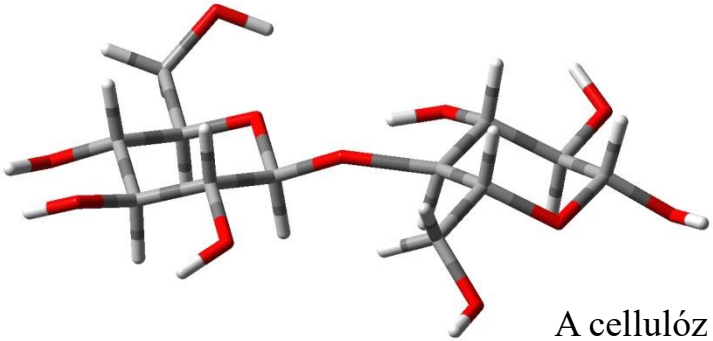
A szénhidrát, mint a molekuláris építkezés alapeleme:

cellulóz (lineáris) hidrolízis ⇒ cellobióz (β-forma)
keményítő (spirális) hidrolízis ⇒ maltóz (α-forma)

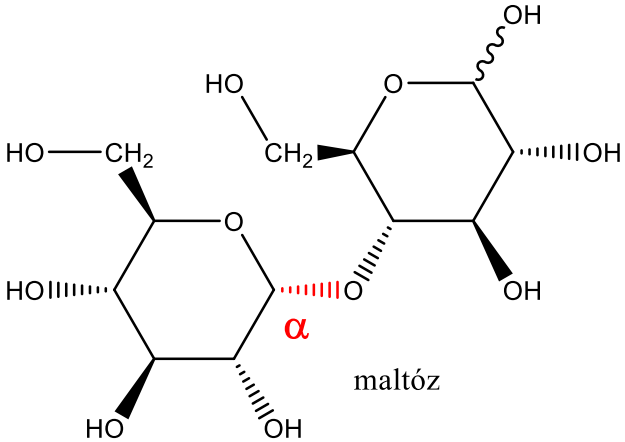


celloboióz

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

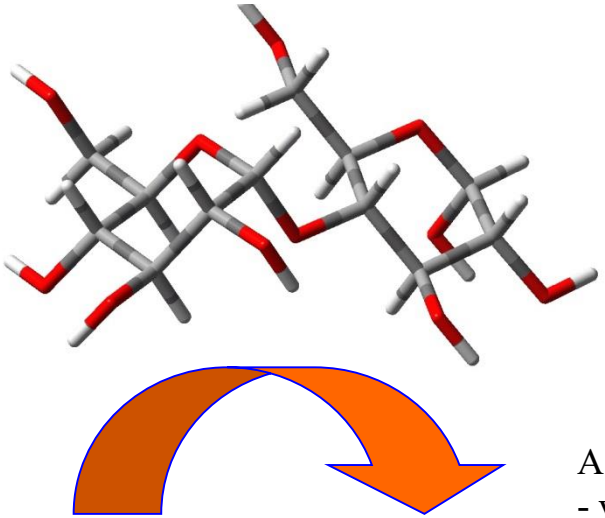


A cellulóz (*Földünk legelterjedtebb szénvegyülete*):
- minden -OH H-kötés akceptor és donor, ezért nem oldódik vízben a cellulóz



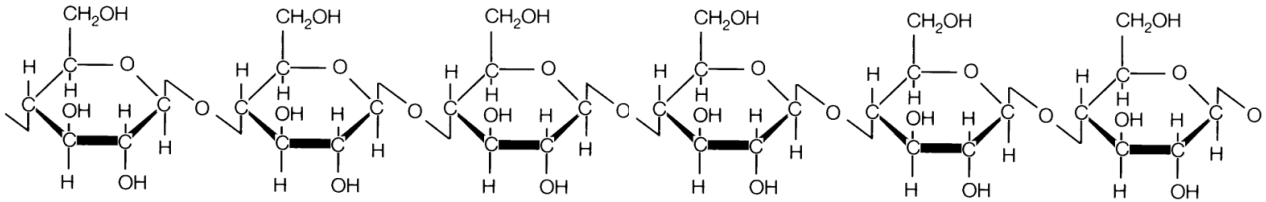
maltóz

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

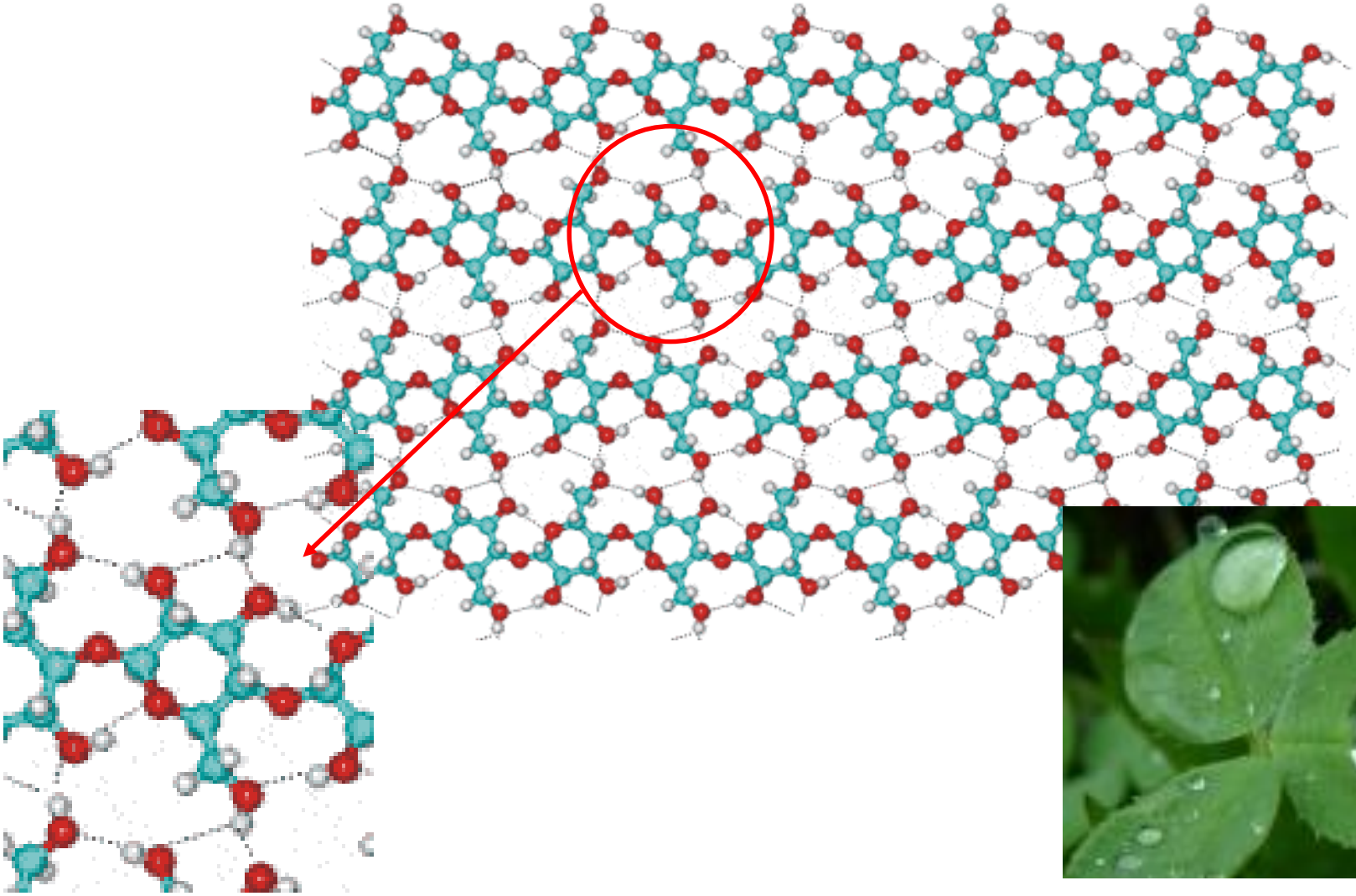


A keményítő hélixében:
- vannak szabad -OH-k, ezért vízben oldható a keményítő,
- a hidrofób részek vannak befelé (I_2)

A vízoldhatatlanság titka: vízoldható di- és oligomer, de vízoldhatatlan polimer

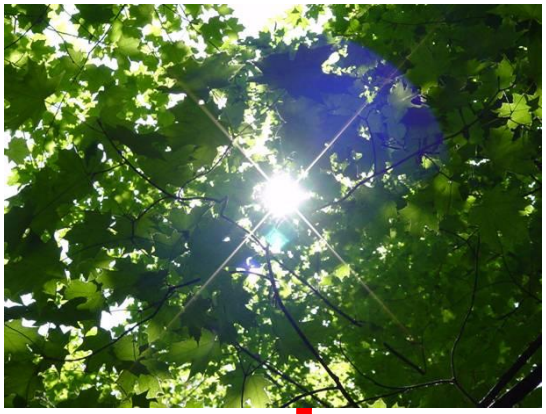


[β-D-glükozil<1,5>)]$_n$



A szénhidrát, mint az energiatermelés része:

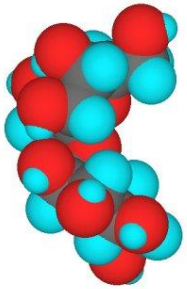
Az élet alapja a fotoszintézis során előállított szénhidrát(ok), majd annak felhasználása



napfény

$$x\ CO_2 + y\ H_2O \longrightarrow C_x(H_2O)_y + x\ O_2$$

szénhidrát



$$C_x(H_2O)_y + x\ O_2 \longrightarrow x\ CO_2 + y\ H_2O + \Delta G$$

szénhidrát

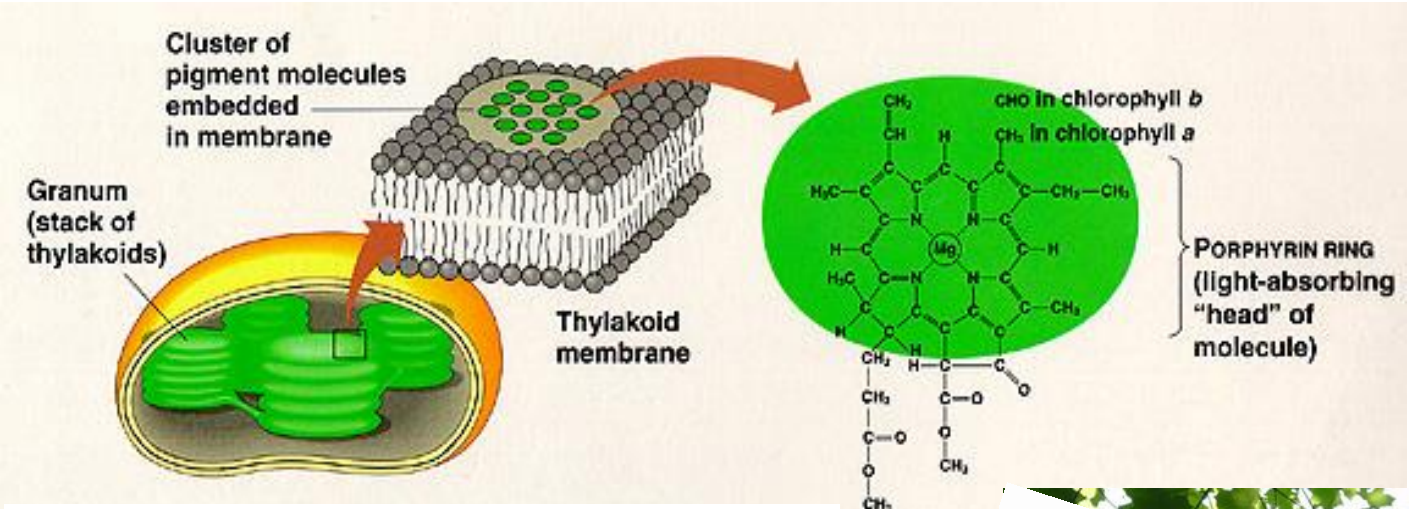
energia

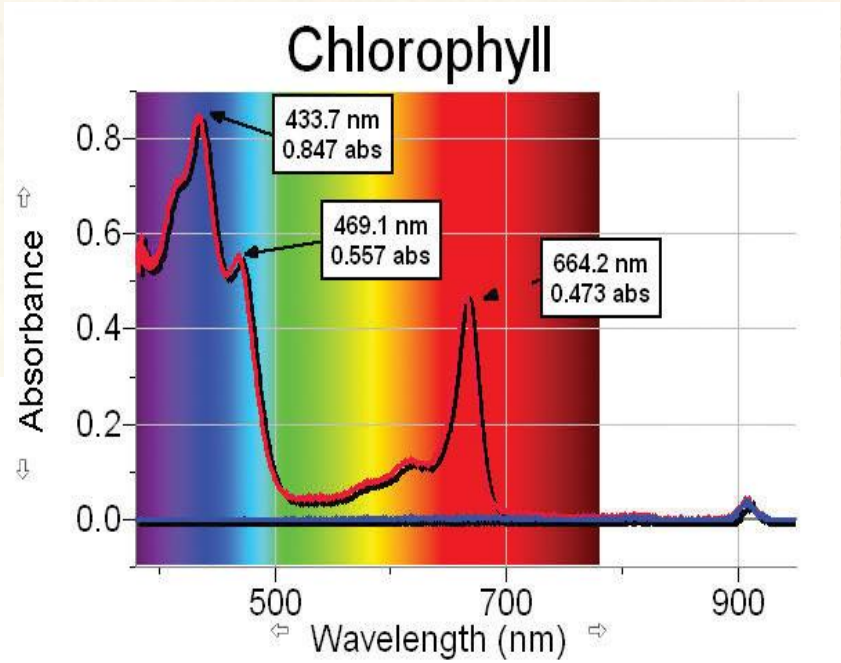
A szénhidrát, mint az energiatermelés része: a fotoszintézis során előállított energia

A zöld színtest (**kloroplasztisz)** a fotoszintézist végző sejtszervecske

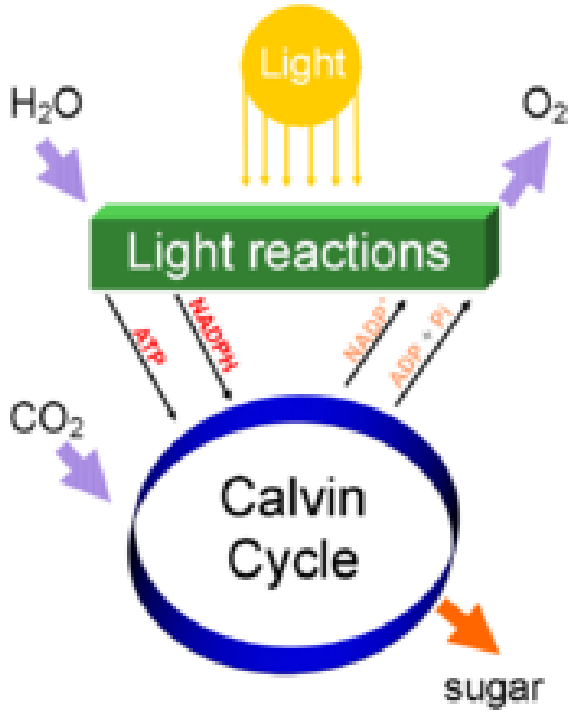
$$x\,CO_2 + y\,H_2O \xrightarrow{\text{napfény}} C_x(H_2O)_y + x\,O_2$$

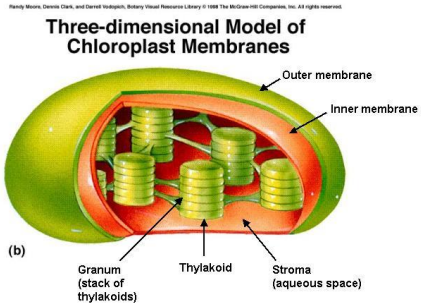
szénhidrát





A szénhidrát, mint az energiatermelés része:





cél: fényenergiából kémiai energiát állít elő a kloroplasztisz

A fényfüggő reakció:

A víz, mint redukálószer, aminek melléktermék az O_2

$2\ H_2O + 2\ NADP^+ + 2\ ADP + 2\ P_i +$ **fény** $\rightarrow$

$2\ NADPH + 2\ H^+ + 2\ ATP + O_2$

A sötét reakció, szénfixálás vagy *Calvin*-ciklus**:**

$3\ CO_2 + 9\ ATP + 6\ NADPH + 6\ H^+ \rightarrow$

$C_3H_6O_3$-foszfát $+ 9\ ADP + 8\ P_i + 6\ NADP^+ + 3\ H_2O$

glicerinsav-3-foszfát

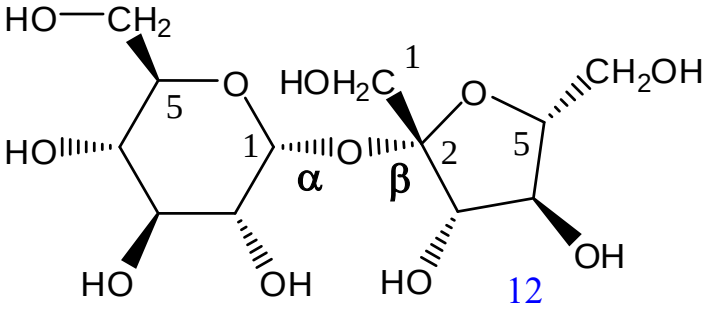
A bruttó egyenlet:

$6\ CO_2$(gáz) $+ 12\ H_2O$(folyadék) + **fotonok** $\rightarrow C_6H_{12}O_6$(folyadék) $+ 6\ O_2$(gáz) $+ 6\ H_2O$(folyadék)

redukálószer cukor *melléktermék*

memo:

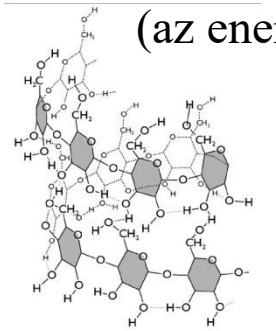
a növény tipikusan nem mono-, hanem diszacharidot állít elő, mint pl. a nádcukrot, (répacukrot) vagy más néven a szacharózt.



α–D-Glükozil<1,5>-β-D-fruktozid<2,5>

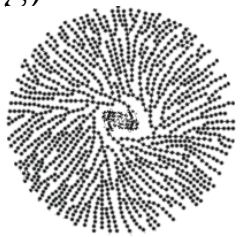
A szénhidrátok szerteágazó biológiai szerepet töltenek be:

Tartalék tápanyag



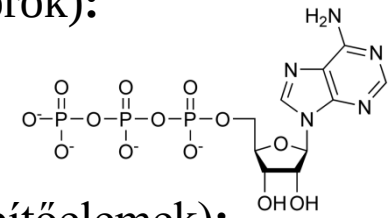
(az energia molekuláris tárolása)**:**

- keményítő (növények)
- glikogén (állatvilág)



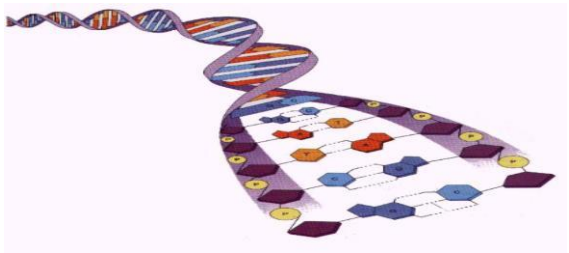
Energiaforrás (prekurzorok)**:**

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

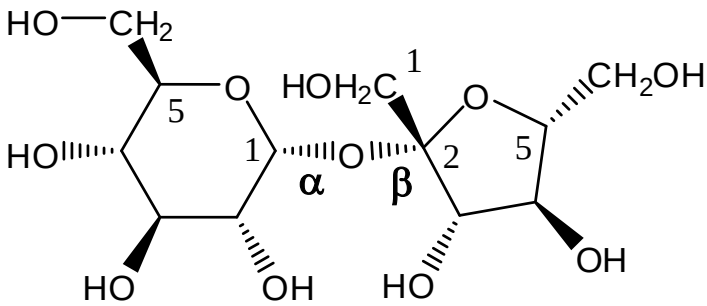
Szénhidrátok etimológiája; avagy ne értsük félre a hétköznapi neveket!

$$C_m(H_2O)_n$$

Video a H_2SO_4 + cukorról!

cukor: - hétköznapi értelemben a cukor, az a szacharóz (*in English: sucrose)*
- tudományos értelemben a cukor vagy szacharid, az a monoszacharid

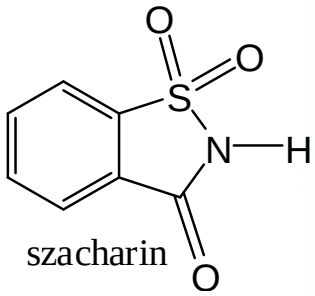
szacharid: (*lat. saccharum, <cukor>)*
mono-, di-, tri-, … oligo-, poliszacharid



α–D-Glükozil<1,5>-β-D-fruktozid<2,5>

szacharóz: egy nem redukáló diszacharid
(szukróz, nádcukor, répacukor, asztali cukor)

szacharin: mesterséges édesítőszer
(megtévesztő név, mert bár édes nem szénhidrát)

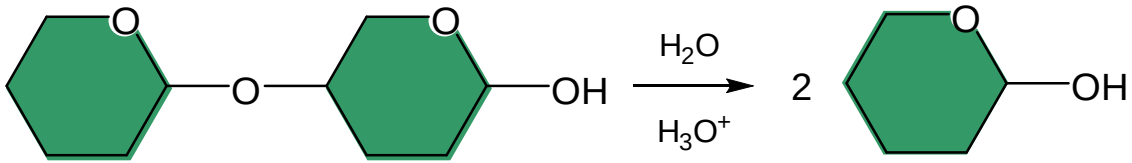


szacharin

gliko előtag — (*gör. glüküsz, <édes>)*
glikolipid, glikopeptid, glikoprotein, glikokonjugátum, glikobiológia, stb.

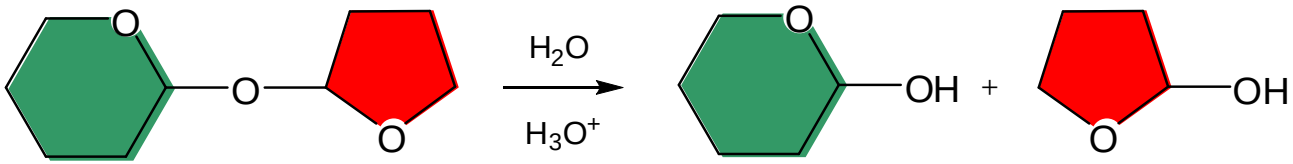
Szénhidrátok méretszerinti osztályozása:

monoszacharid: nem hidrolizálható további cukrokká
diszacharid: két monoszachariddá hidrolizálható



1 mól maltóz
diszacharid

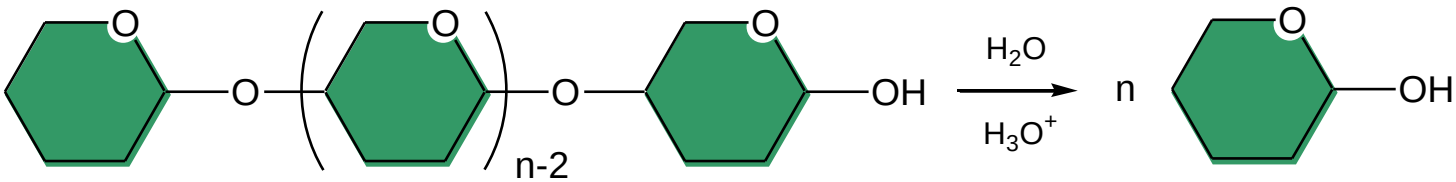
2 mól glükóz
monoszacharid



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 keményítõ vagy
1 mól cellulóz
poliszacharid

sok mól glükóz
monoszacharid

2. Monoszacharidok

2.1) Konstitúció és konfiguráció:

A szőlőcukor (glükóz) konstitúciójának meghatározása (E. Fischer):

Az elemanalízis eredménye: **C,H,O**

A kvantitatív elemanalízis eredménye: **C: 40,0%, H: 6,7% és O: 53,3%**

$C_m(H_2O)_m$

A molekulatömeg meghatározás eredménye: **180 Da**

$C_6(H_2O)_6$

kérdés: milyen funkciós csoportok azonosíthatók? C–O–H , C–O–C , C=O

tapasztalat:

1: acetilezés Ac_2O-val: $C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_6H_7O_1\mathbf{(OAc)_5}$ **→ 5 db. szabad -OH**

2: oxidáció Br_2/H_2O-val: $C_6H_7O_1\mathbf{(OAc)_5} \rightarrow C_5H_6(OAc)_5\mathbf{COOH}$ **→ 1 db. CH=O**

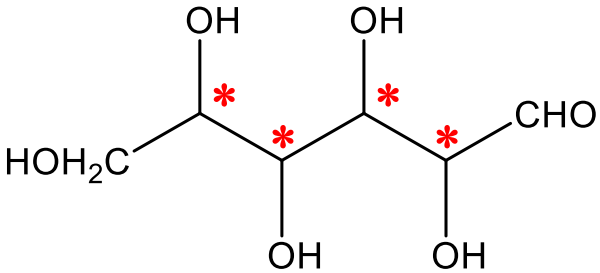
3: oxidáció HI/P-vel: $C_5H_6(OH)_5\mathbf{COOH}$ →alifás karbonsav → **egyenes szénlánc**

Konklúzió: A $C_6H_{12}O_6$ vegyület **egy egyenes szénláncó polihidroxi-aldehid**

2.1) Konstitúció és konfiguráció:

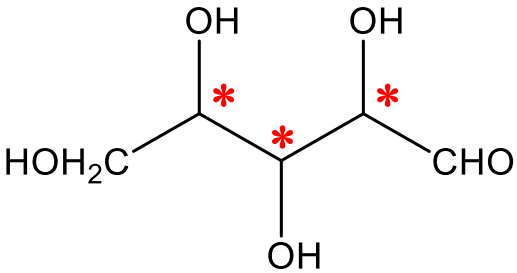
A szőlőcukor (glükóz) konfigurációjának meghatározása:

Az aldohexóz konstitúciójából következően számos sztereoizomer molekula vezethető le:

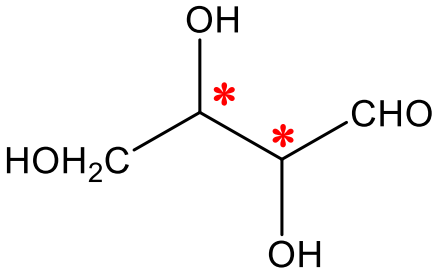


memo: A 2,3,4,5,6-pentahidroxihexanal (aldohexóz) molekulának 2^4-en, azaz **16** sztereoizomerje lehetséges

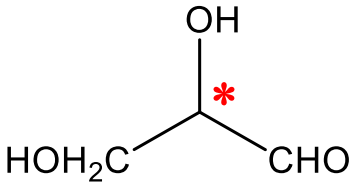
memo: A D-glükóz a 16 lehetséges sztereoizomer egyike: a (2R,3S,4R,5R)-2,3,4,5,6-pentahidroxihexanal



memo: A 2,3,4,5-tetrahidroxipentanal (aldopentóz) molekulának 2^3-en, azaz **8** sztereoizomerje lehetséges



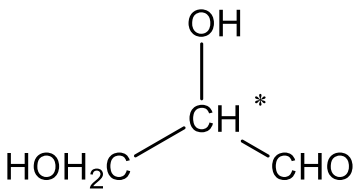
memo: A 2,3,4-trihidroxitetranal (aldotetróz) molekulának 2^2-en, azaz **4** sztereoizomerje lehetséges



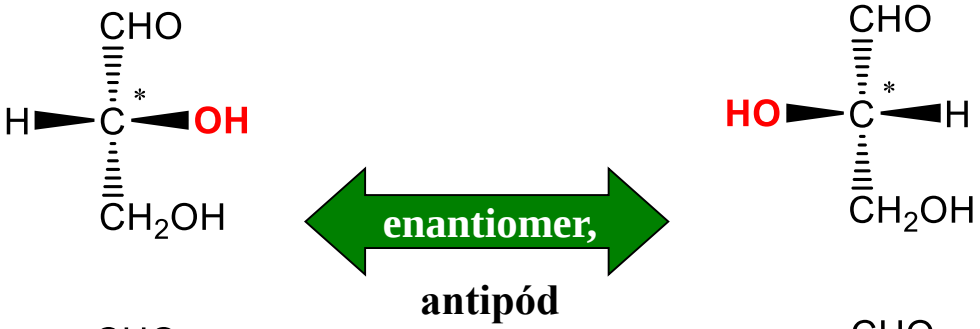
memo: A 2,3-dihidroxitrianal vagy glicerinaldehid (aldotrióz) molekulának 2^1-en, azaz **2** sztereoizomerje lehetséges

2.2.) Aldo- és ketotriózok:

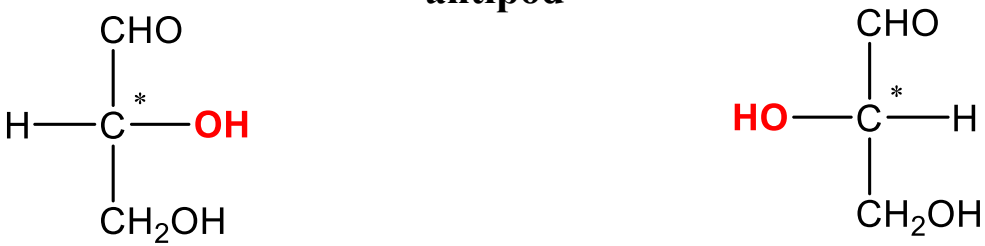
A glicerinaldehid (2,3-dihidroxipropanal), az egyetlen aldotrióz **szetereokémiája**:



sztereo ábra érzékeltetése a síkban:



sztereo ábra a síkban a **Fischer-féle** konvenció szabályai szerint:



(*R*)-2,3-dihidroxipropanal
(***R***)-glicerinaldehid
(***D***)-glicerinaldehid

$[\alpha]_D^{25}$ = **+13.5°**

(*S*)-2,3-dihidroxipropanal
(***S***)-glicerinaldehid
(***L***)-glicerinaldehid

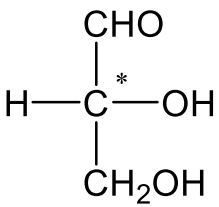
$[\alpha]_D^{25}$ = **-13.5°**

memo: enantiomer (*görög)*:

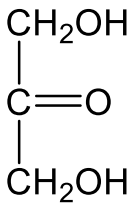
εναντιοσ: ellentétes

μεροσ: rész vagy darab

Sztereokémia: aldotrióz és ketotrióz



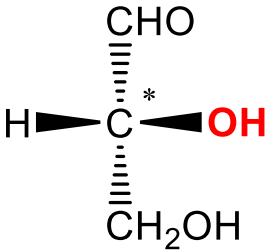
gliceraldehid
aldotrióz

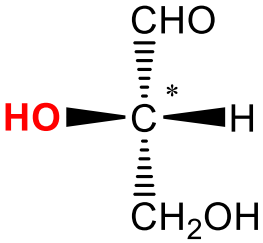


dihidroxi-aceton
ketotrióz

egy kiralitáscentrum: 2 molekula

nincs kiralitáscentrum: 1 molekula

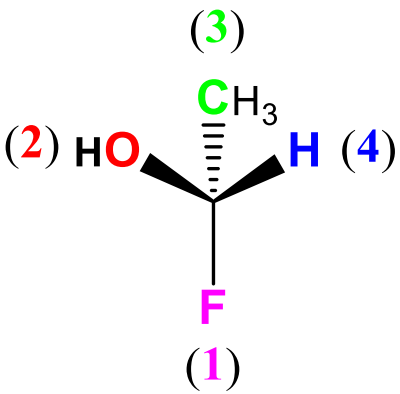




<u>D-cukor:</u>
az a monoszacharid, amelyikben a legmagasabb **sorszám**ú avagy a karbonil csoport **legtávolabbi** kiralitáscentruma (leggyakrabban az utolsó előtti szénatom),
a D-(+)-gliceraldehiddel,
(vagy az L-(–)-gliceraldehiddel)
azonos konfigurációjú.

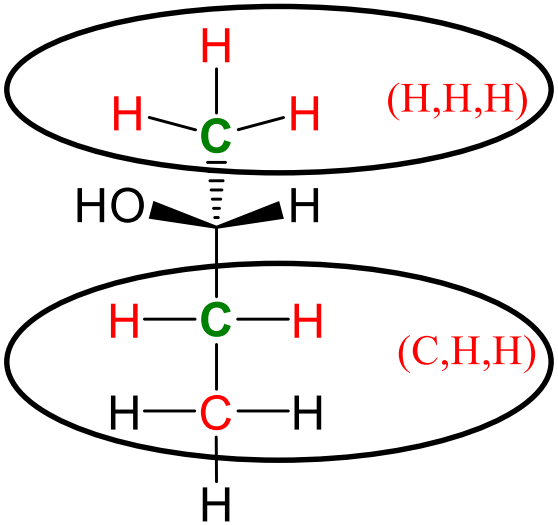
<u>L-cukor:</u>

Az abszolút konfiguráció meghatározása, a CIP szabály:



1) a sztereocentrumhoz közvetlenül kapcsolódó atomok (szubsztituensek) **rangsorának felállítása**: az atomok rangja az atomszámmal nő (H<C<N<O<F<Cl<…)

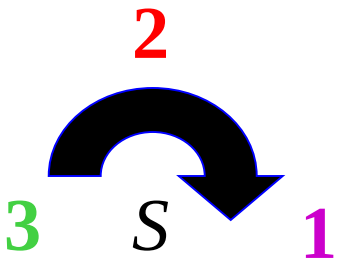
4<3<...<2<1<……....



3) 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)

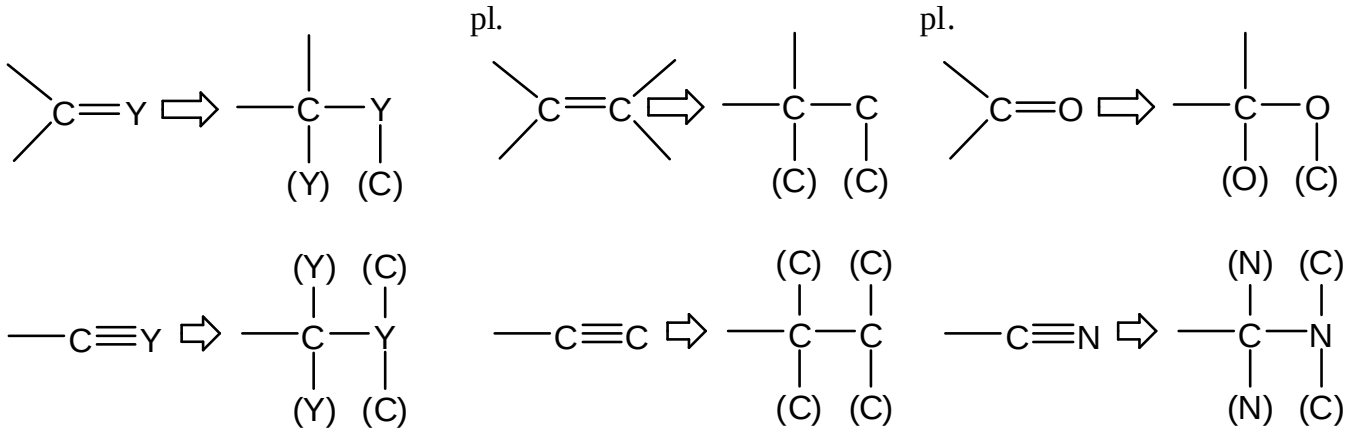


R: *rectus* (egyenes,helyes)

S: *sinister* (ellentétes)

2) R vagy S meghatározása: úgy nézzük a királis szenet, hogy a legkisebb rangú (4-es) szubsztituenst „**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"

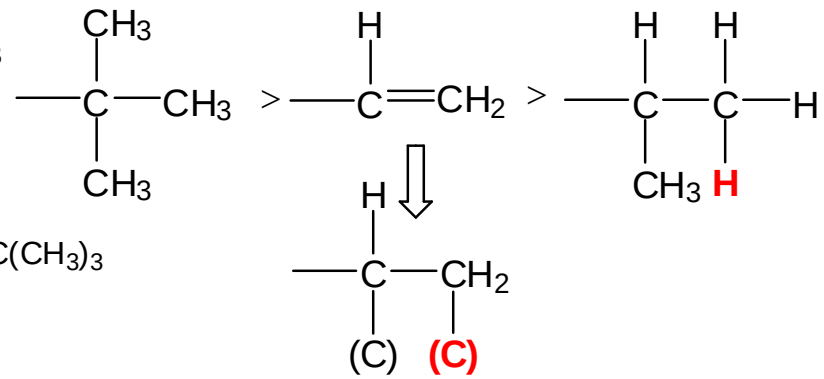
megjegyzés: prioritás sorrendek

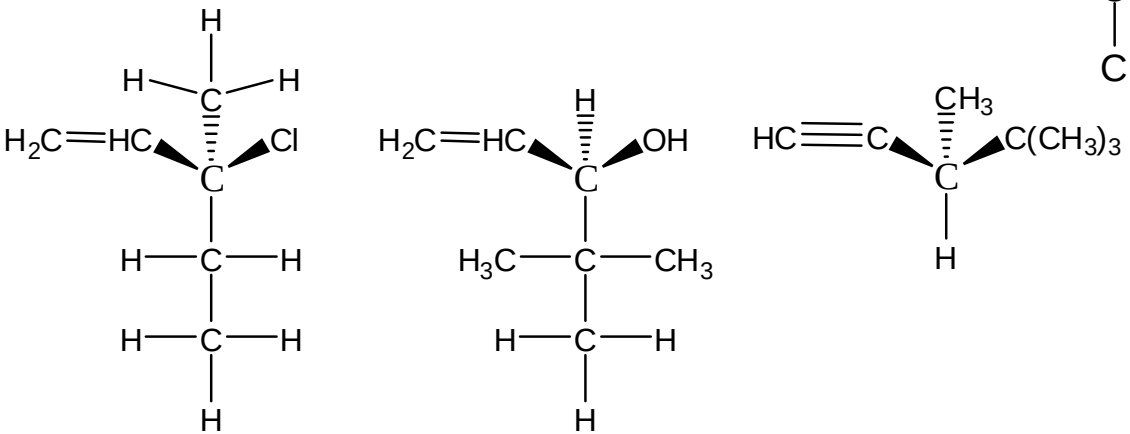
-Cl > -SH > -OH > -H

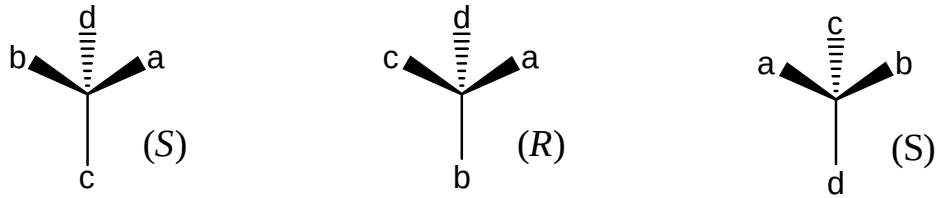
$-CH_2Br$ > $-CH_2Cl$ > $-CH_2OH$ > $-CH_3$

-OH > -CHO > $-CH_3$ > -H

példák:



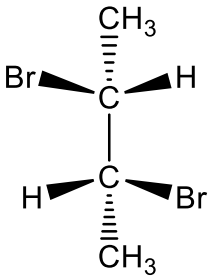




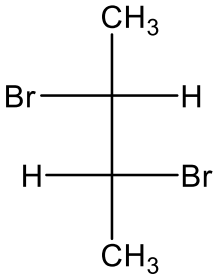
kérdés: hogyan tudjuk a kiralitáscentrumot körülvevő szubsztituensek **térbeli elhelyezkedését** következetesen **síkbeli rajzokon** visszaadni?

válasz: használjuk a Fischer-féle projekciót:

példa:



(*R,R*)-2,3-dibrómbután
3D-ábrázolás

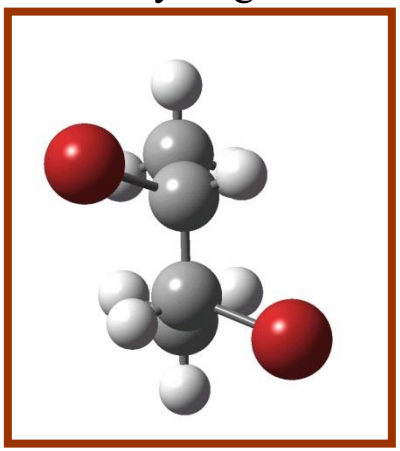


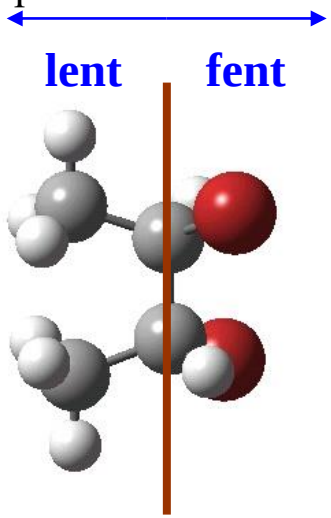
2,3-dibrómbután
***Fischer*-projekciós ábrázolás**

© Corbis

Hermann Emil Fischer
Kémiai Nobel-díj;**1902**

szabály: minden vízszintes vonal a papír síkjához képest felfelé, minden függőleges vonal a papír síkjához képest lefelé kötésirányt rögzít.

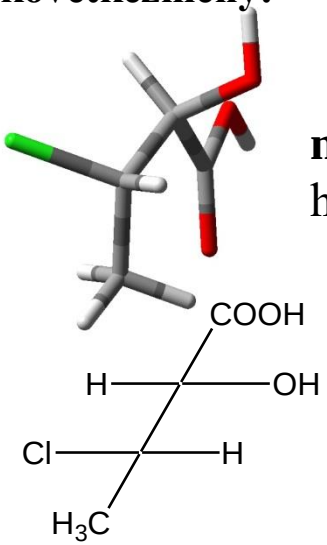


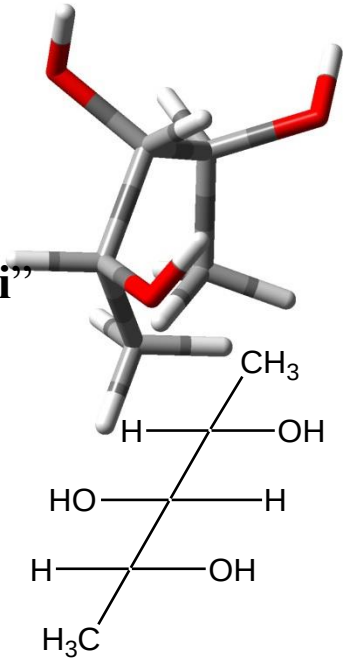


memo: a papír síkjához képest lefelé vannak a metilek, felfelé a bróm- és a H-atomok.

konvenció: - a **főlánc**ot **függőleges**en orientáljuk,
- az összes **szubsztituens**t **fedő állású**nak rajzoljuk,

következmény: - a **függőleges kötés**ek a **papírsík mögé** vetítődnek,
- a **vízszintes kötés**ek a **papírsík elé**. *Bruckner I-1 364*

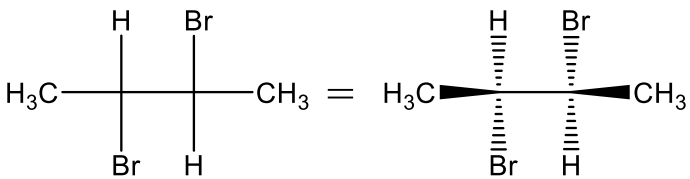




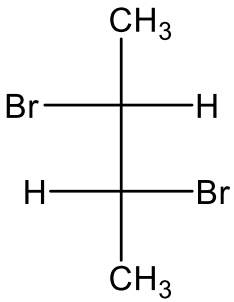
memo: A Fischer-féle konvenció értelmében a **sík „irányai”** hordozzák a molekula **térbeliség**ének információját.

kérdés: mit lehet csinálni és mit nem egy Fischer-féle projekciós képlettel anélkül, hogy a konfigurációt megváltoztatnánk?

A-val **nem** azonos szerkezet (*S,S*)

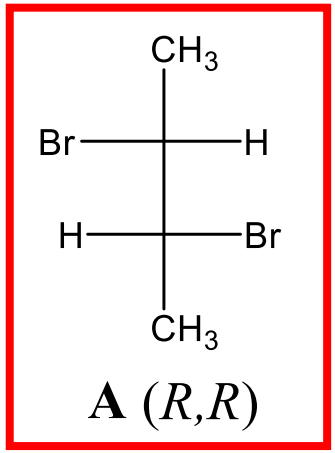


A-val azonos szerkezet



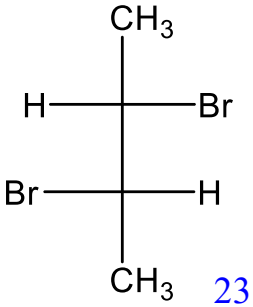
180° f orgatás a papír síkjában

90° f orgatás a papír síkjában



180° f orgatás a papír síkjára merőleges síkban (tükrözés)

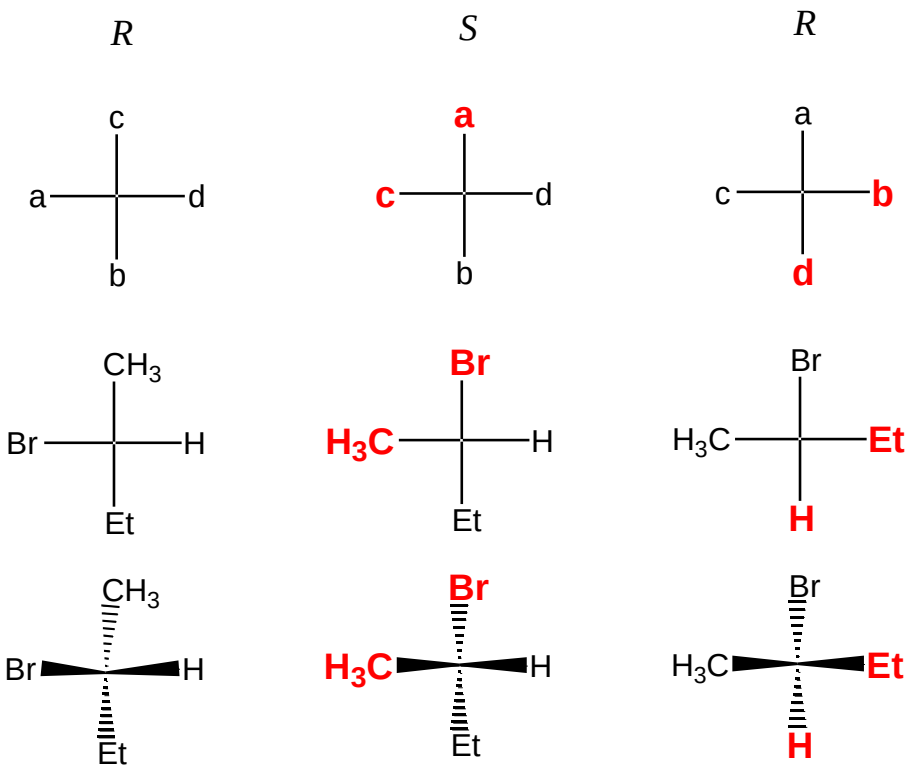
A-val **nem** azonos szerkezet **A** enantiomerje (*S*,S)



kérdés: szabad-e a szubszti-tuenseket felcserélni, ha a konfigurációt meg kívánjuk őrizni?

válasz: igen, a projekciós képen **páros számú cserét** végre szabad hajtani, páratlan számút nem!

példa:

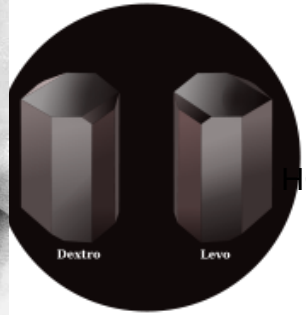


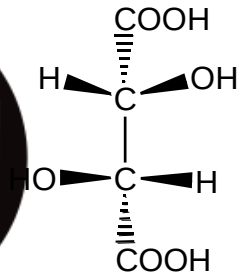
kérdés: mi a relatív konfiguráció?

válasz: 1951 előtt csak relatív (egymáshoz viszonyított) konfigurációk voltak ismertek, J.M.**Bijvoet** volt az első aki a röntgendiffrakció segítségével először megállapította a (+)-borkősav **tényleges** térszerkezetét

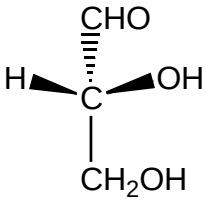
korábban csak egy optikailag aktív alapvegyülethez (pl. glicerinaldehid) viszonyított konfigurációról lehetett beszélni

Louis Pasteur
(1822- 1895)



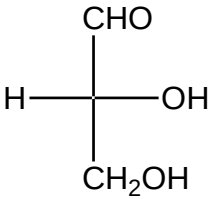


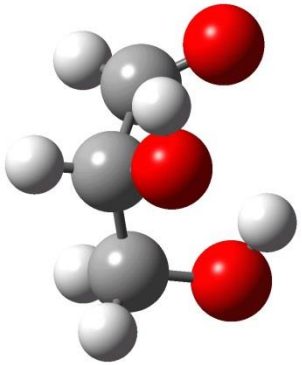
(+)-borkősav



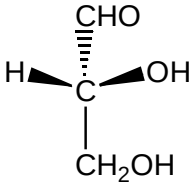
D-(+)-glicerinaldehid

R abszolút



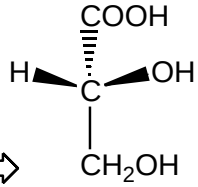


eljárás: genetikus kapcsolat keresése avagy hogyan csináljuk meg a szóbanforgó molekulát a glicerinaldehidből úgy, hogy az eredeti konfigurációt megőrizzük:



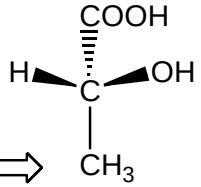
D-(+)-glicerinaldehid

R abszolút
D relativ



2,3-dihidroxi-propionsav

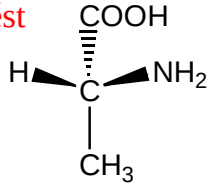
R abszolút
D relativ



D-(-)-tejsav

R abszolút
D relativ

nem megengedett lépés mert a C-O kötést el kellene szakítani



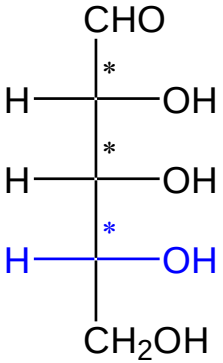
D-(-)-alanin

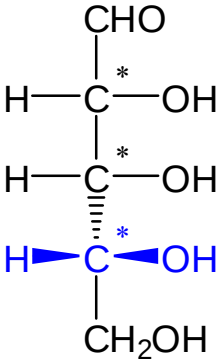
R abszolút
D relativ

megjegyzés: a D-glicerinaldehidből két szubsztituens kémiai átalakításával (de a konfiguráció megörzésével) kapjuk a D-tejsavat. Ugyanakkor amíg a D-glicerinaldehid forgatása pozitív (jobbra forgat), addig a belőle származtatott D-tejsav forgatása negatív (balra forgat). **Ilyen az élet**!

memo: A D-tejsavból egy -OH, $-NH_2$ cserével kapjuk a D-alanint.

Összefoglalás: a Fischer-projekció alkalmazása cukrok esetén





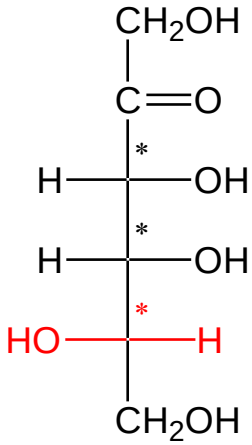
egy D-aldopentóz
C_5

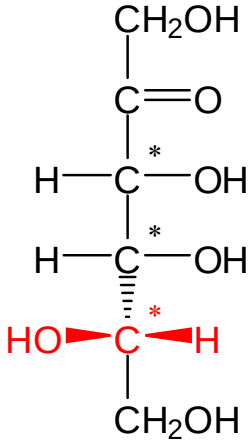
D-cukor:
A CO-tól legtávolabbi, most az utolsó előtti szénatom OH-csoportja jobbra áll.

Pozicionálás a síkban:
az aciklusos mono-szacharidok gerince **függőleges**; a legoxidáltabb C-atom (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-ketohexóz
C_6

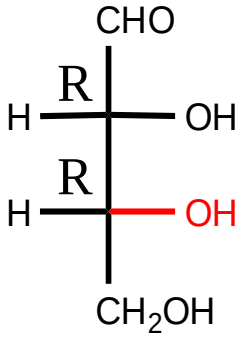
L-cukor
A CO-tól legtávolabbi, most az utolsó előtti szénatom OH-csoportja balra áll.

2.3.) **Aldotetrózok**: 2 kiralitáscentum; 4 diasztereomer térszerkezet

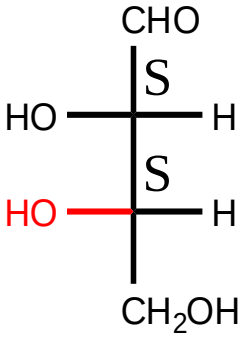
kérdés: milyen viszonyban vannak a sztereoizomerek egymással?

válasz: - D-eritróz és L-eritróz egymás tükörképi párja: azaz **enantiomer**ek
- D-treóz és L-treóz egymás tükörképi párja: azaz **enantiomer**ek
- 1 és 3 vagy 2 és 4 nem tükörképi párok, de sztereoizomerek azaz **diasztereomer**ek:

	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

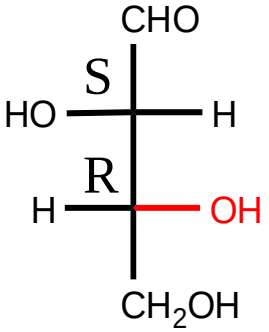


D-eritróz
1

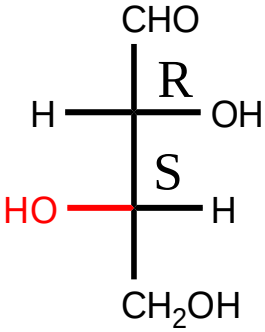


L-eritróz
2

-az 1-es és 3-as molekulák C3-as szénatomjainak konfigurációja azonos,
- a C2-szénatomok konfigurációja különböző:
ezért ez a diasztereomer pár egymás C2-epimerje.



D-treóz
3



L-treóz
4

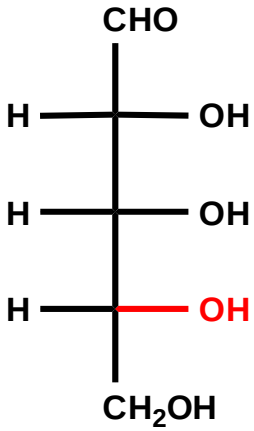
memo: A diasztereomer molekulák fizikai tulajdonságaik eltérőek: pl. olvadás- és forráspont, törésmutató, oldhatóság adatok, IR- és NMR-spektrum jelek eltérőek. Két ilyen molekula **különböző fizikokémiai** tulajdonságokkal rendelkeznek.

2.4.) Aldopentózok: 3 kiralitáscentum; 8 diasztereomer térszerkezet

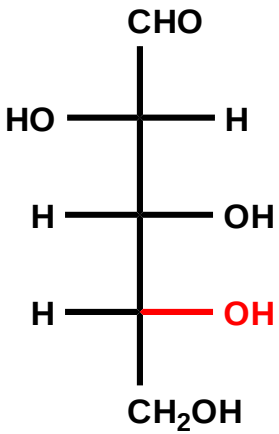
D- vagy L- ?

A legmagasabb sorszámú kiralitás-centrum és a glicerin aldehid konfigurációja

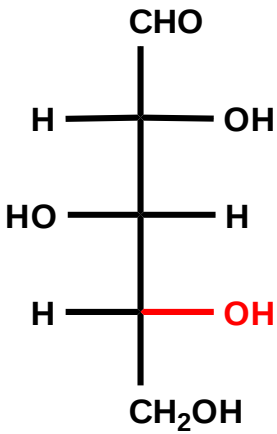
D-ribóz



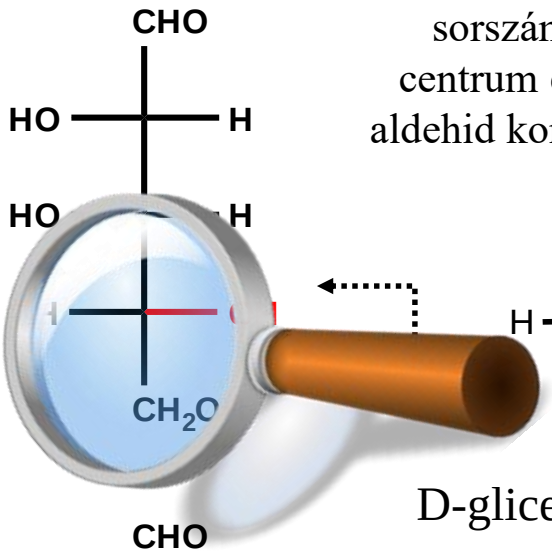
D-arabinóz

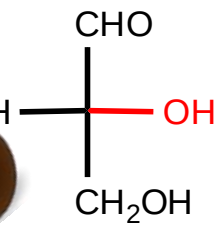


D-xilóz

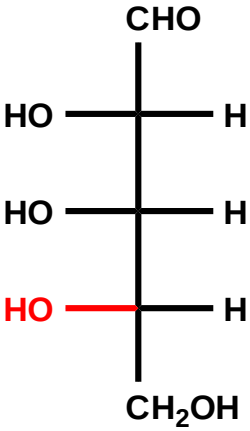


D-lixóz

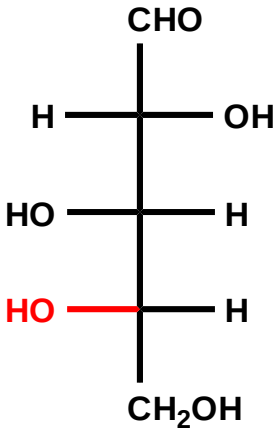




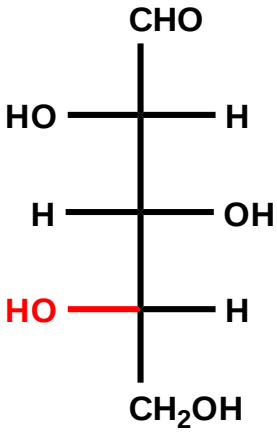
D-glicerinaldehid



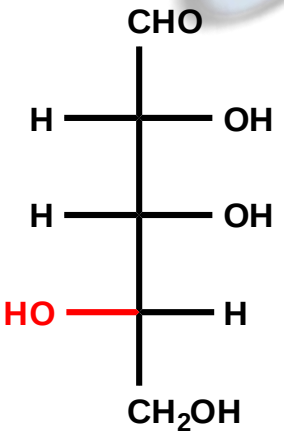
L-ribóz



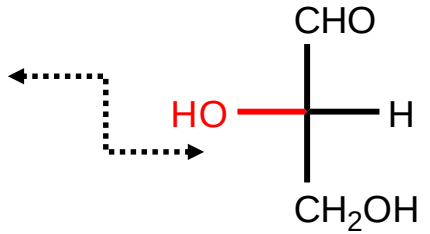
L-arabinóz



L-xilóz



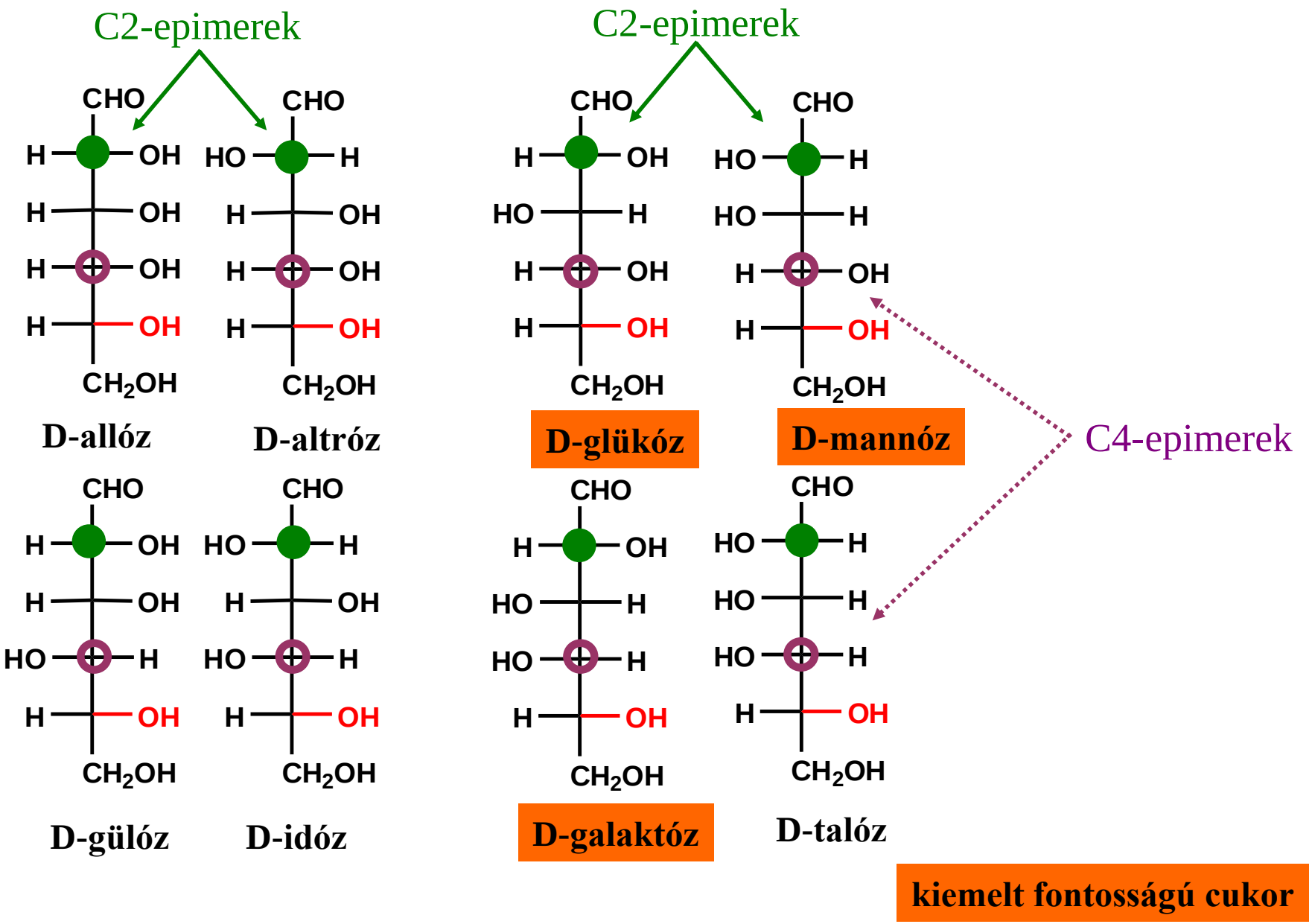
L-lixóz



L-glicerinaldehid

kiemelt fontosságú cukor

2.5.) Aldohexózok: 4 kiralitáscentum; 16 diasztereomer térszerkezet (8 D- és 8 L-sorozatbeli)

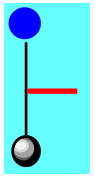


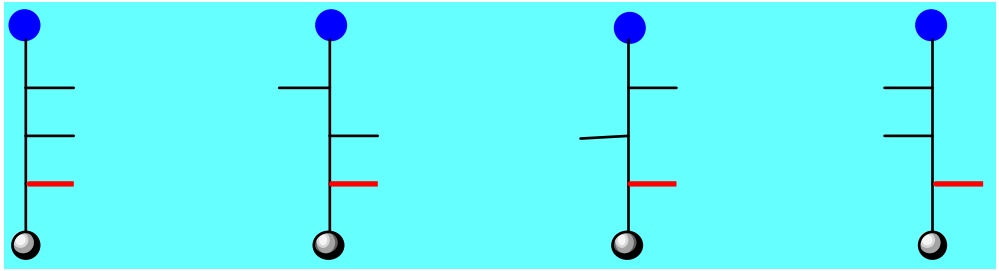
Összefoglalás:

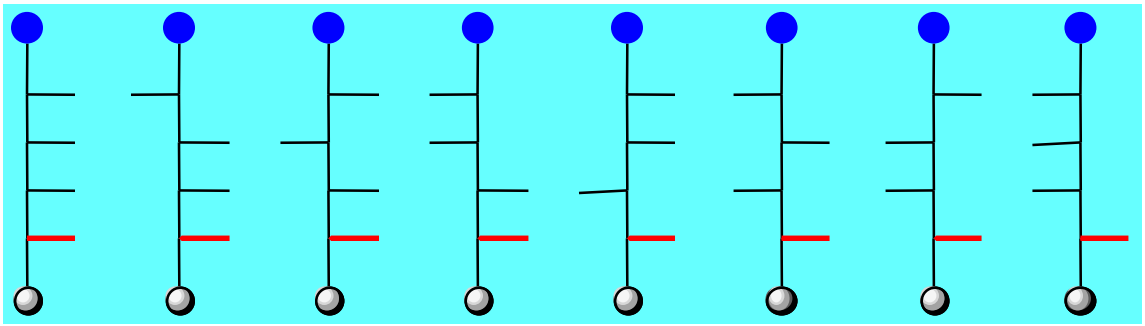
4,3,2 vagy 1 kiralitáscentrum 16, 8, 4 és 2 sztereoizomer téralkatot eredményez

C* (db)	**szter. izom.** (db)
1	2
2	4
3	8
4	16

A 15 D-sorozatbeli aldóz sematikus rajza:



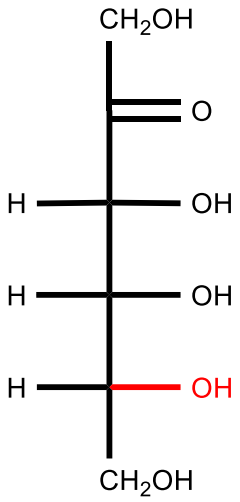


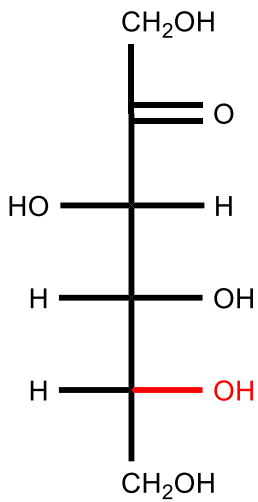


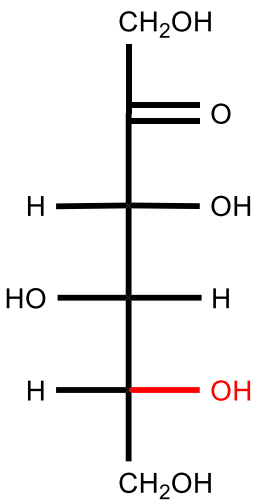
2.6.) Ketohexóz: 3 kiralitáscentum; 8 diasztereomer térszerkezet

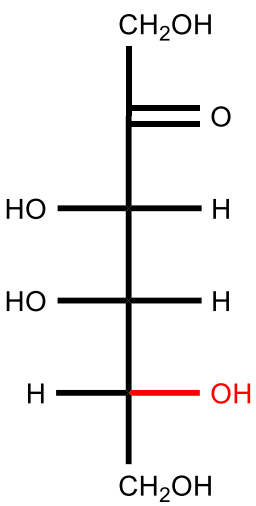
(4 D- és 4 L-sorozatbeli)

a 4 db D-sorozatbeli **hexulóz** nyílt formájú szerkezete:









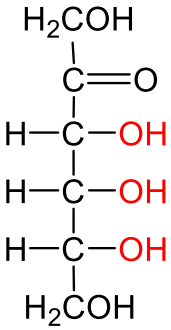
D-pszikóz | **D-fruktóz** | **D-szorbóz** | **D-tagatóz**

ribohexulóz | **arabino**hexulóz | **xilo**hexulóz | **lixo**hexulóz

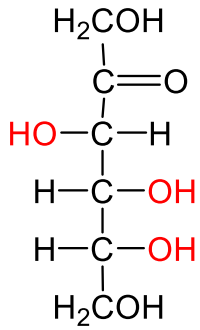
kiemelt fontosságú cukor

Ketohexózok: összefoglalás

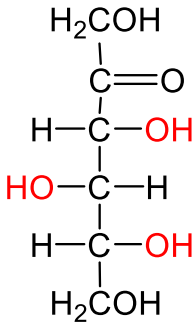
D-ketohexózok



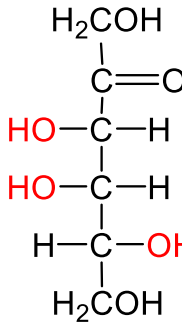
D-pszikóz



D-fruktóz

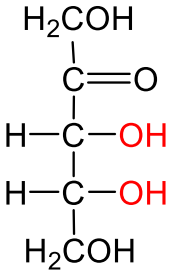


D-szorbóz

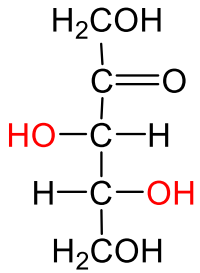


D-tagatóz

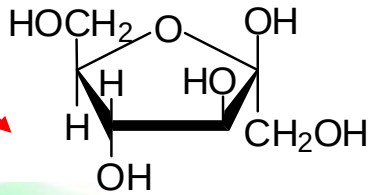
D-ketopentózok



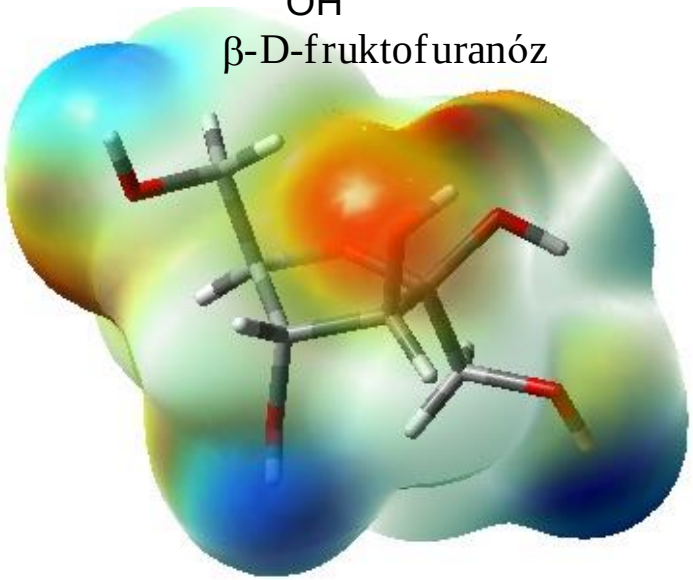
D-ribulóz (D-eritro-pentulóz)



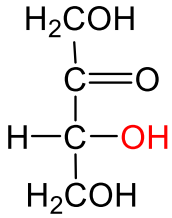
D-xilulóz (D-treo-pentulóz)



β-D-fruktofuranóz

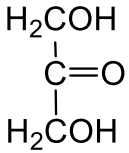


D-ketotetrózok

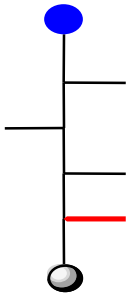


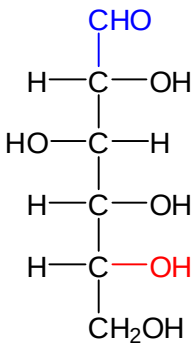
D-eritrulóz (D-glicero-tetrulóz)

ketotrióz



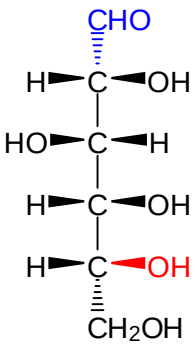
2.7.) konformáció: A szőlőcukor (glükóz) konformációjának meghatározása: nem lineáris, hanem gyűrűs (félacetál) vegyület





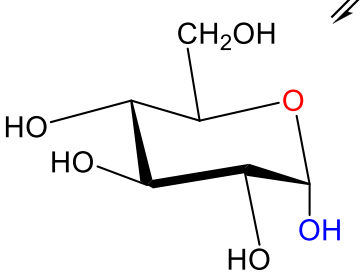
Fischer-projekció

≡

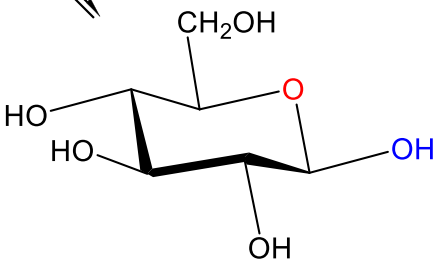


sztereo imitáció

Reeves-képletek

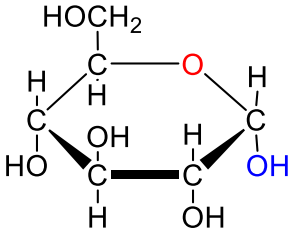


α-D-(+)-glükopiranóz

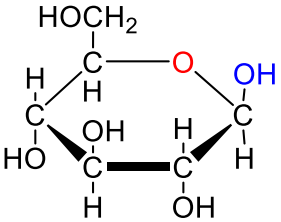


β-D-(+)-glükopiranóz

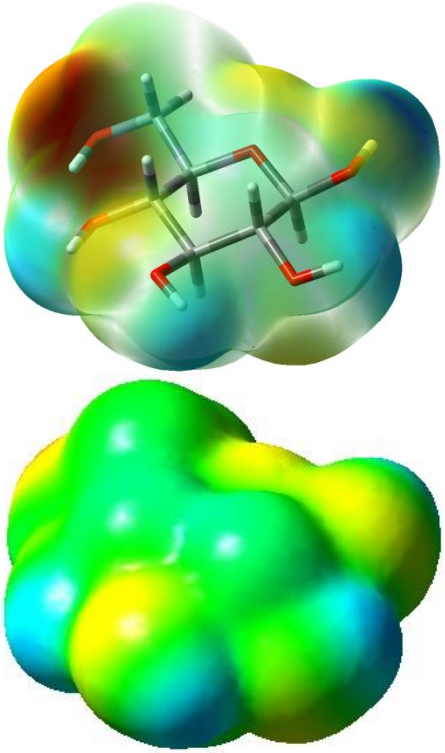
Haworth-képletek



α-D-(+)-glükopiranóz



β-D-(+)-glükopiranóz

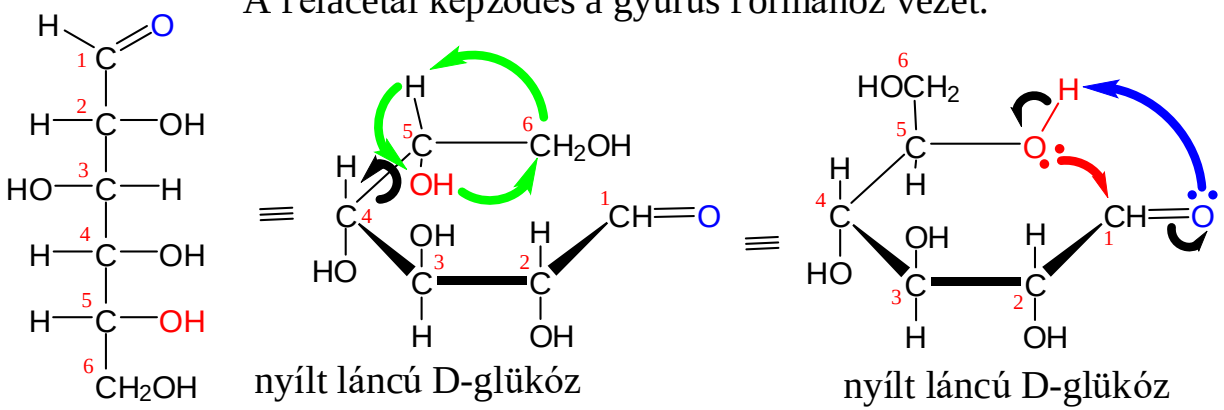


piros kék

-0.08 ≤ töltés.≤ +0.08

Az aldohexózok tényleges térszerkezete:

A félacetál képzõdés a gyûrûs formához vezet:

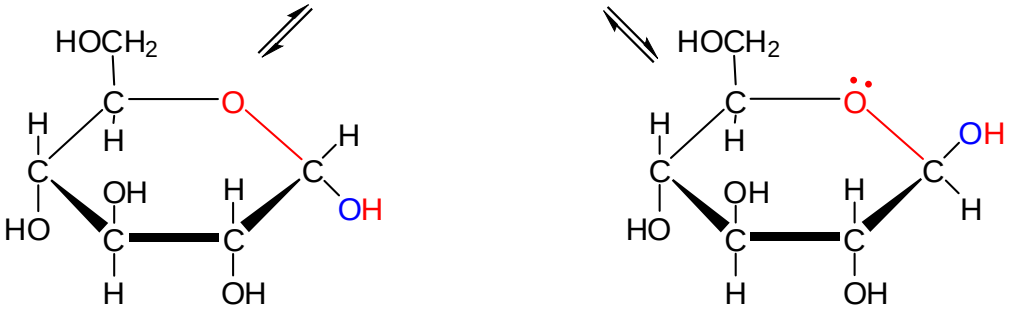


Ciklizálással **félacetál** képződik,

kiralitáscentrummá válik a **C1**-atom (**anomer** szénatom)

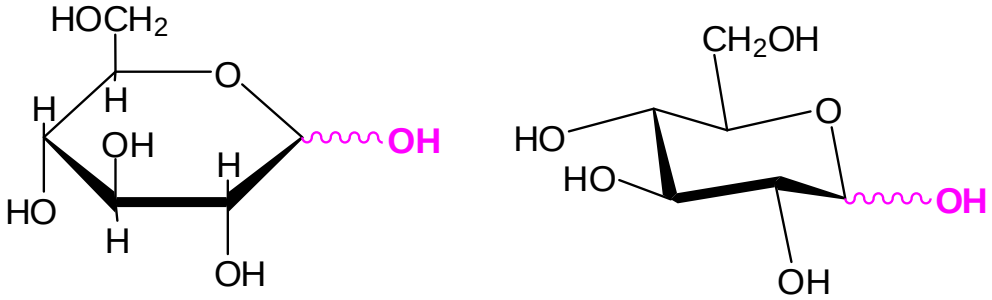
az így kialakuló diasztereomerek **anomerek**

C1-epimerek vagy α-anomer ill. β-anomer



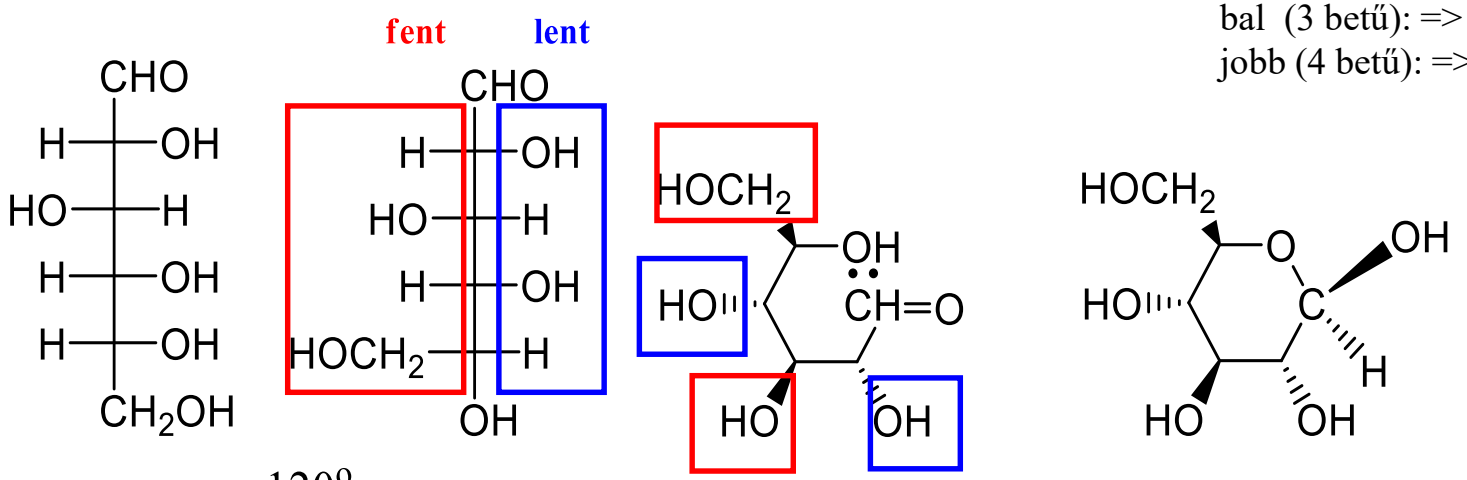
α-D-(+)-glükopiranóz β-D-(+)-glükopiranóz

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



A gyűrűs forma rajzolástechnikája:

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

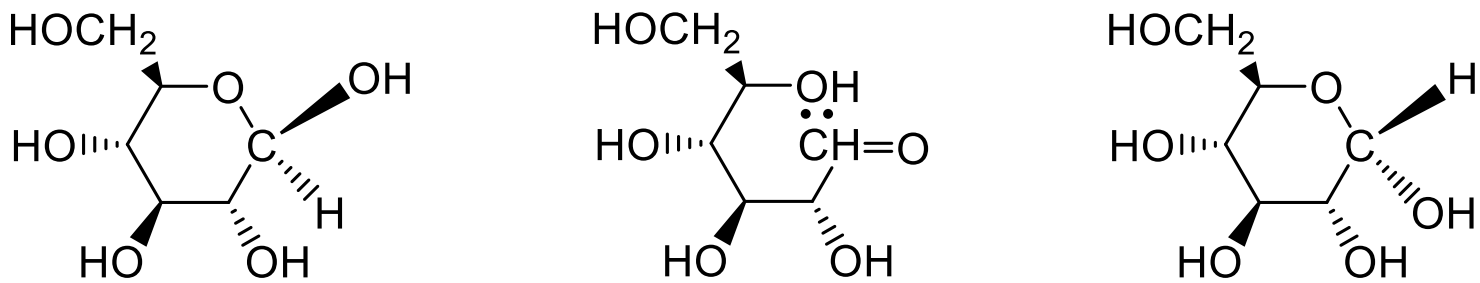


D-glükóz $\xrightarrow{120^o}$ D-glükóz → D-glükóz ⇌ β–D-glükóz

C^5-körüli elforgatás

gyûrûs alak preformálása

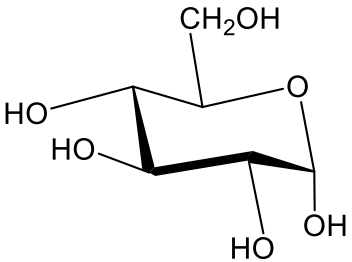
intramolekuláris f élacetál képződés



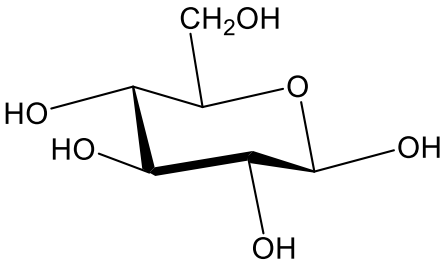
β–D-glükóz piranóz forma ⇌ D-glükóz aldehido forma ⇌ α–D-glükóz piranóz forma

A legfontosabb 3 aldohexóz gyűrűs szerkezete, téralkata:

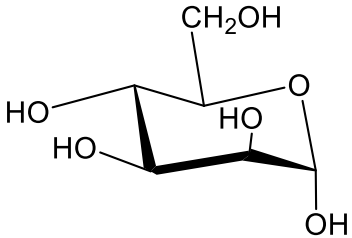
Reeves-képletek



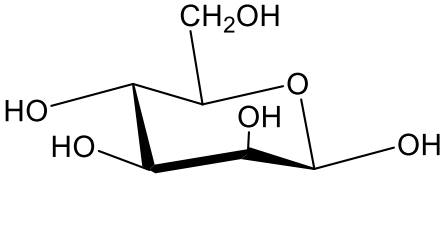
α-D-glükopiranóz



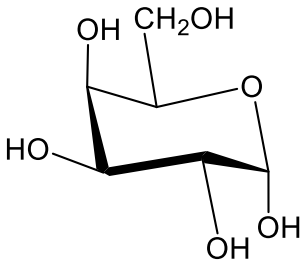
β-D-glükopiranóz



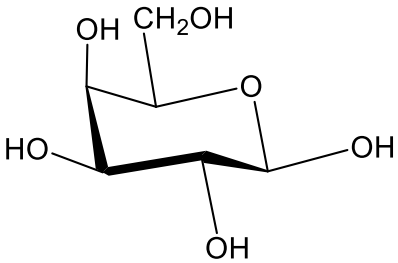
α-D-mannopiranóz



β-D-mannopiranóz

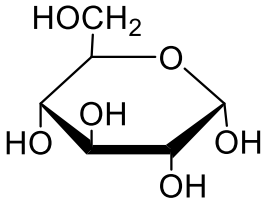


α-D-galaktopiranóz

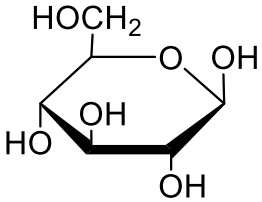


β-D-galaktopiranóz

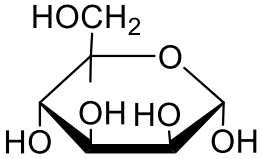
Haworth-képletek



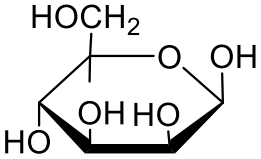
α-D-glükopiranóz



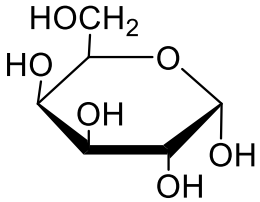
β-D-glükopiranóz



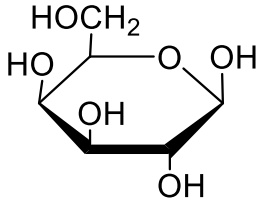
α-D-mannopiranóz



β-D-mannopiranóz

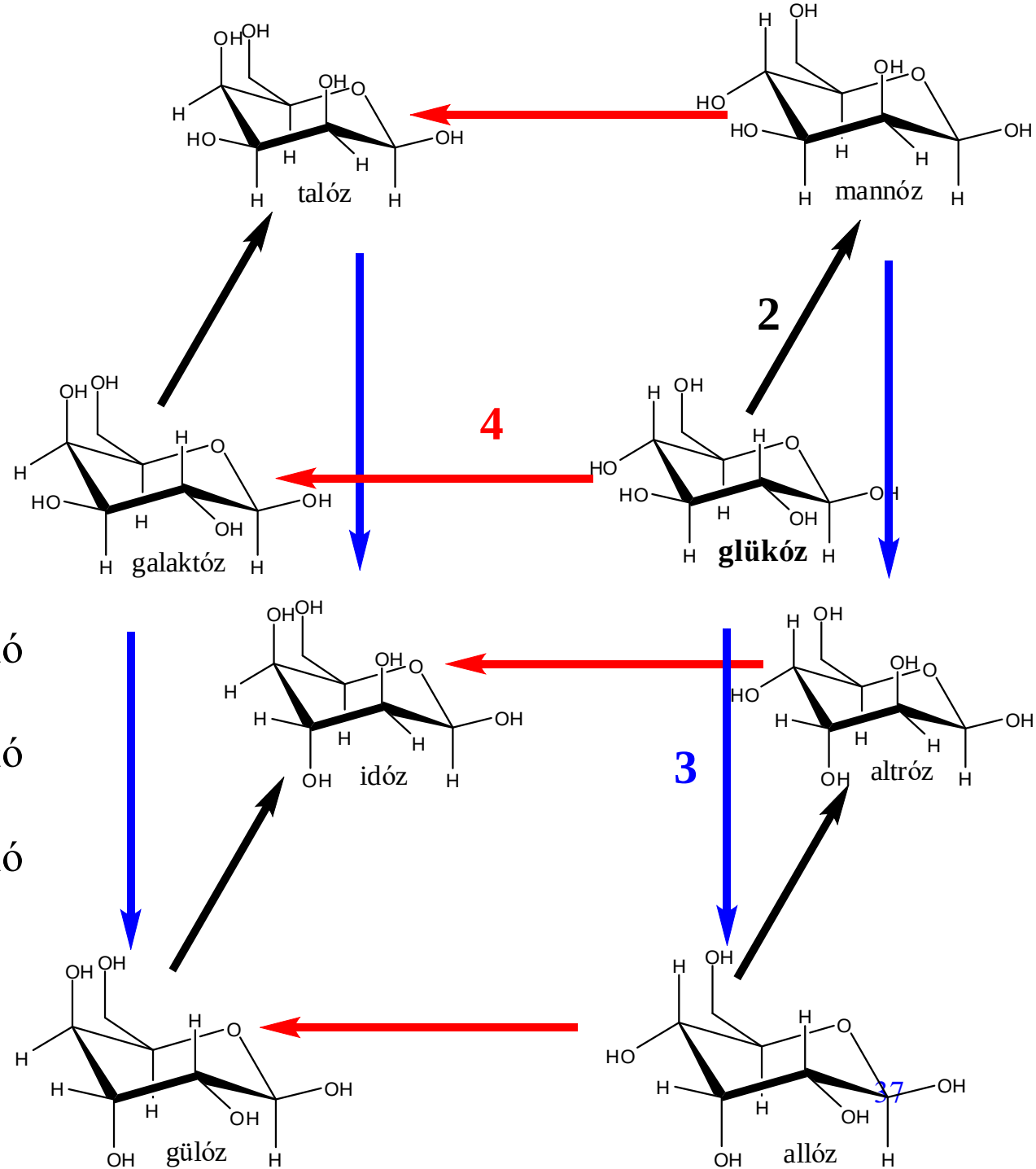


α-D-galaktopiranóz



β-D-galaktopiranóz

A 8 D-aldohexóz
(kockacukor-cukorkocka)



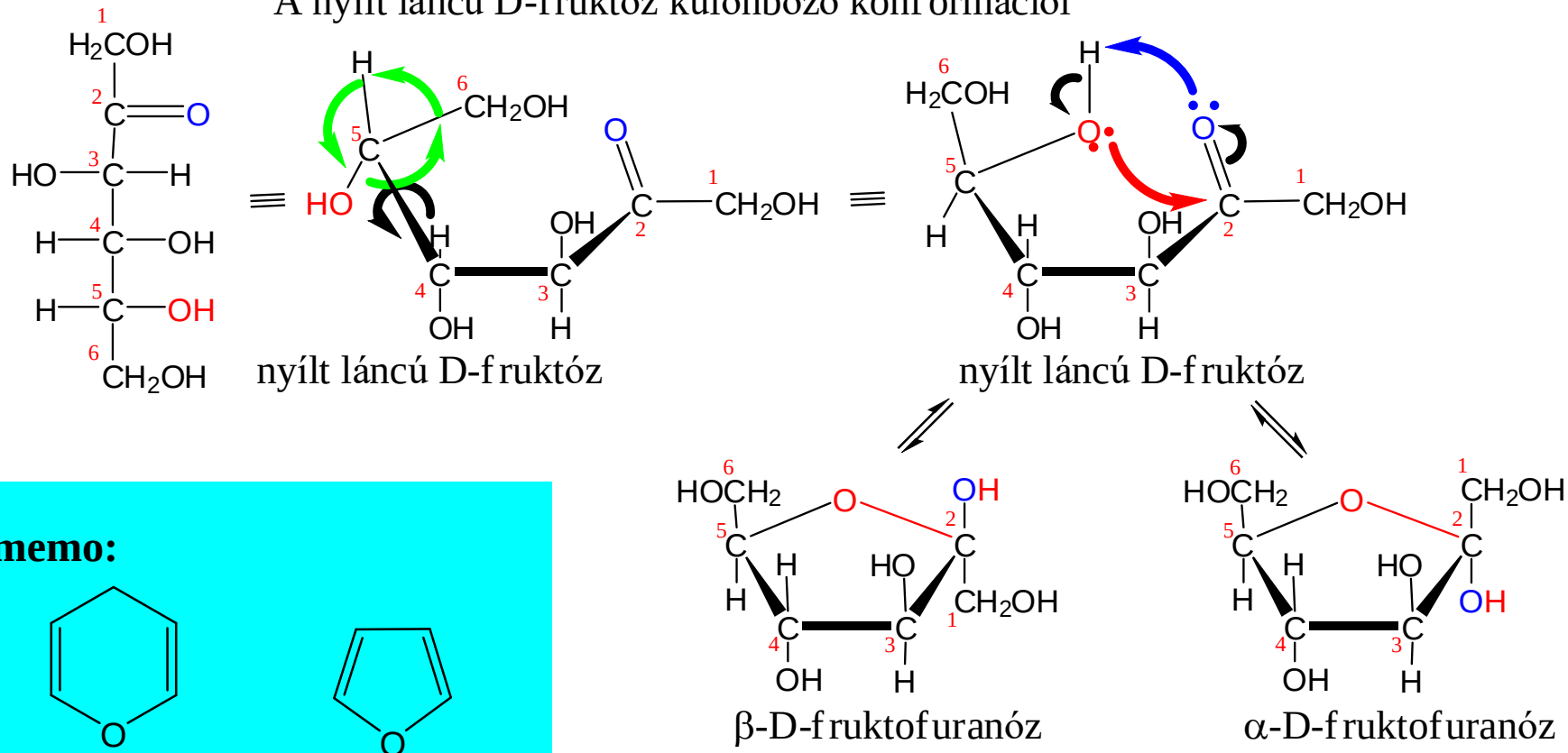
C2 epimerizáció

C3 epimerizáció

C4 epimerizáció

A ketohexózok tényleges térszerkezete: hogyan rajzoljuk a furanózokat:

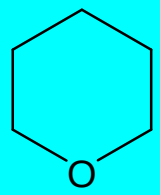
A nyílt láncú D-fruktóz különbözö konformációi



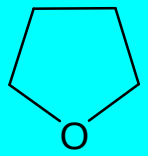
memo:

pirán

furán

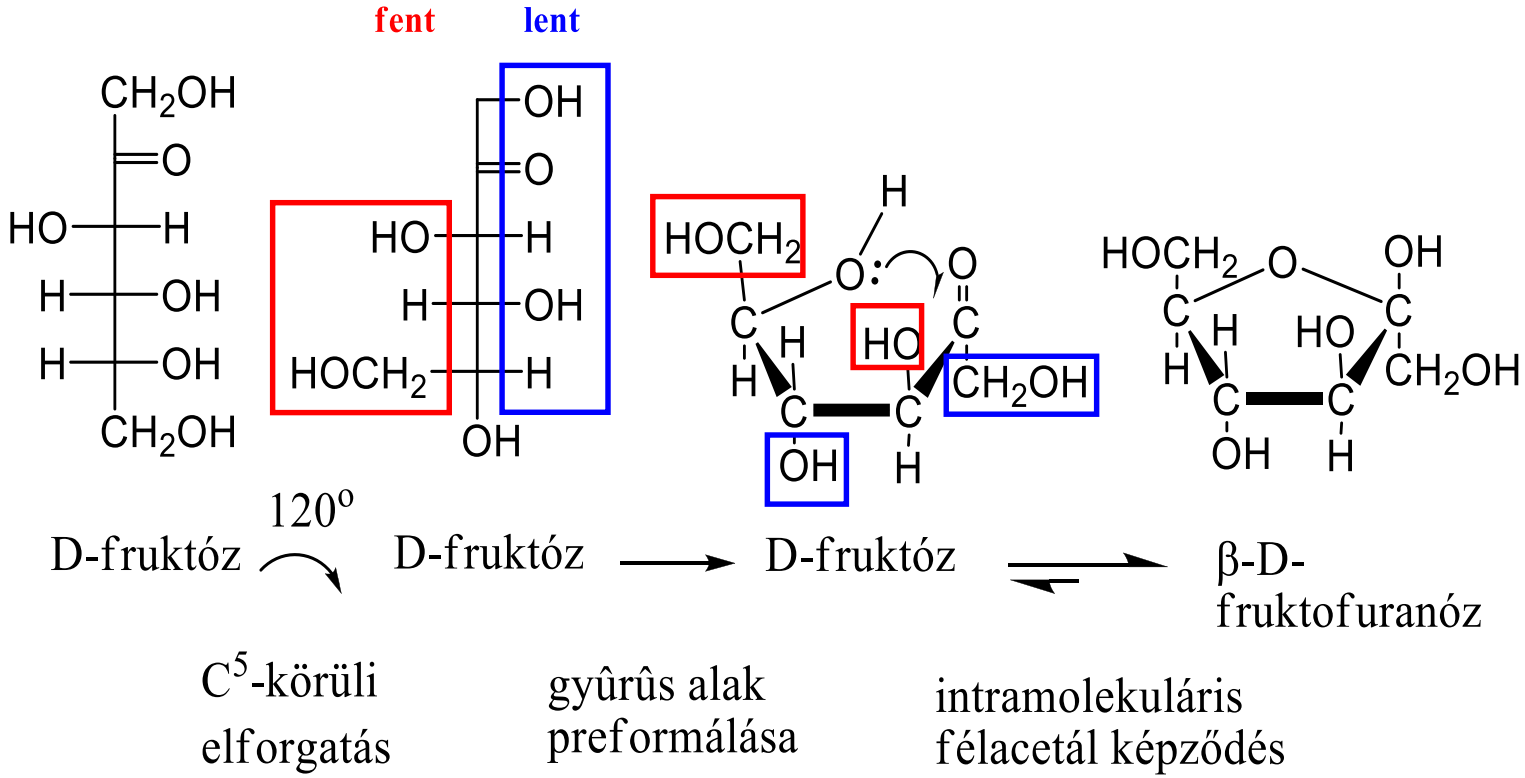


tetrahidro-2*H*-pirán



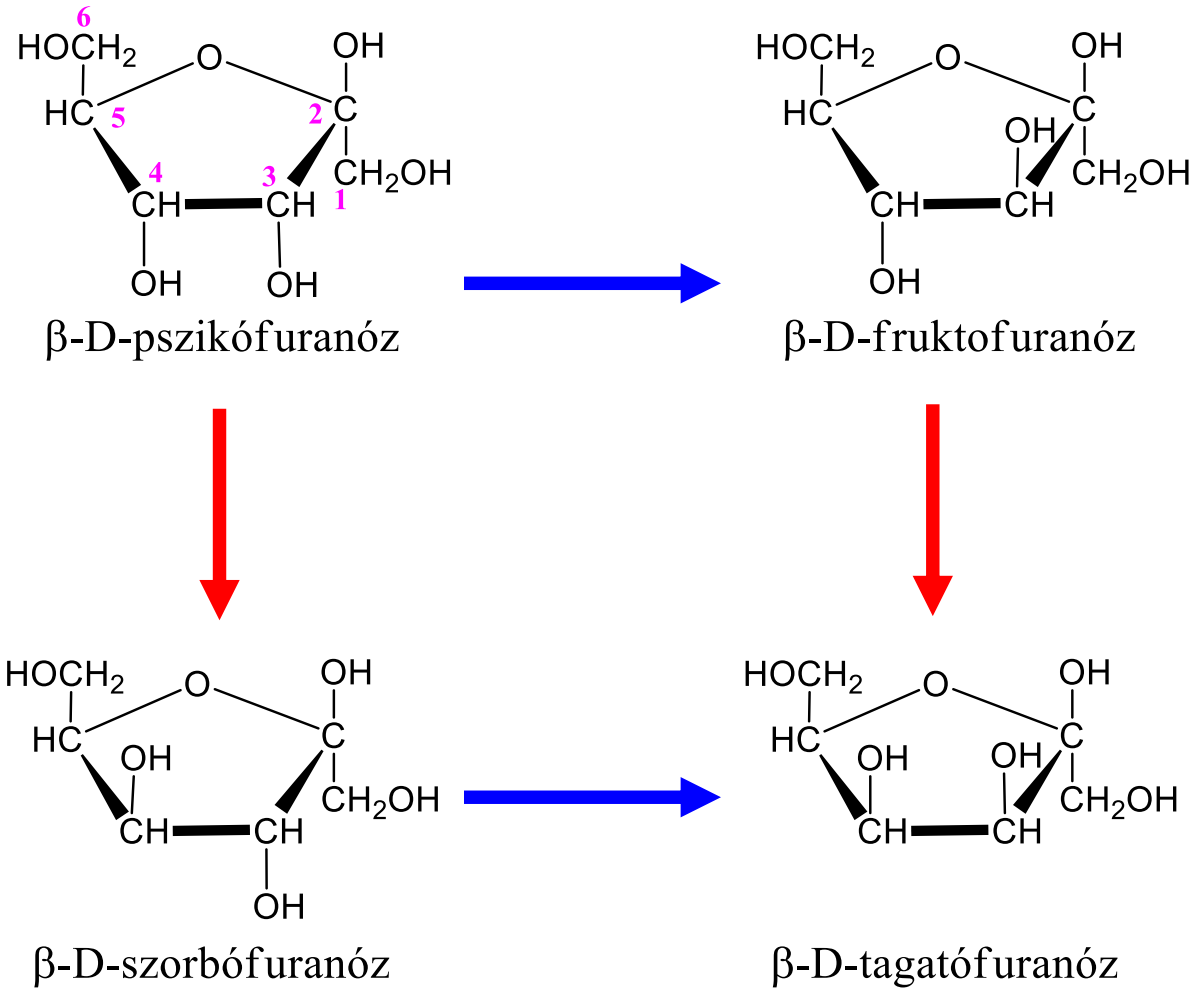
tetrahidrofurán

A gyűrűs forma rajzolástechnikája:



A 4 D-ketohexóz

(2D-kockacukor-cukornégyzet)

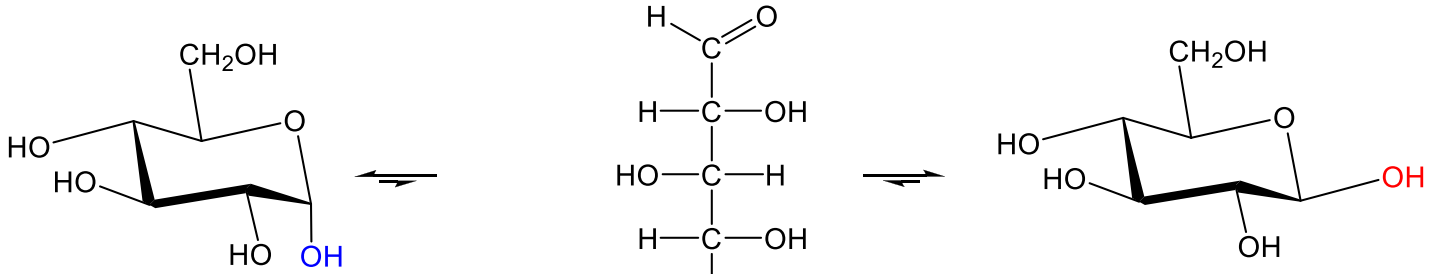


C3 epimerizáció

C4 epimerizáció

A mutarotáció jelensége:

Mutarotáció során egy optikailag aktív molekula **forgatóképessége** epimerizáció révén megváltozik. A monoszacharidok (pl. D-glükóz) jó példák erre a jelenségre, ahol is a **C1 epimerek** (α- és a β-anomerek) **egyensúlyi aránya** vízben mindig kialakul, függetlenül attól hogy „mely anomer-arány értékről" indul a folyamat.

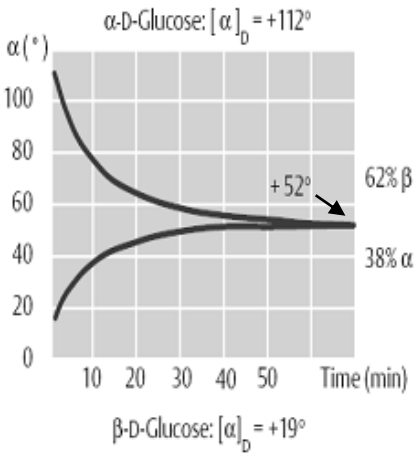


EtOH vagy H_2O-ból kristályosítva
α-D-(+)-glükopiranóz
op. 146°C, $[\alpha]_D^{25}$ = **+112°**
egyensúlyi oldatban: 38 %

vizes AcOH-ból vagy piridin kristályosítva
β-D-(+)-glükopiranóz
op. 150°C, $[\alpha]_D^{25}$ = **+18,7°**
egyensúlyi oldatban: 62 %

nyílt láncú D-(+)-glükóz

egy idő múlva beáll az egyensúlyi oldat, amely forgatása : **+52,7°** (= 0,38*112° + 0,62*18,7°)



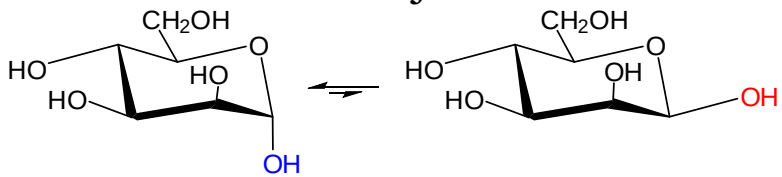
kérdés: miért stabilabb a β-, mint az α-anomer?
válasz: a nagyobb térigényű -OH (és nem a kisebb -H) van ekvatoriális pozícióban (**sztérikus efffektus**).

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

„anomer”	α (ax.)	β (equ.)	T(C°)	
ciklohexanol	**11**	**89**	**-**	sztérikus effektus
glükóz	38*	62	20	sztérikus + elektronikus effektus
galaktóz	36	64	20	(kb. ugyanaz mint a Glc.)
mannóz	**69****	31	20	sztérikus + (több) elektronikus effektus

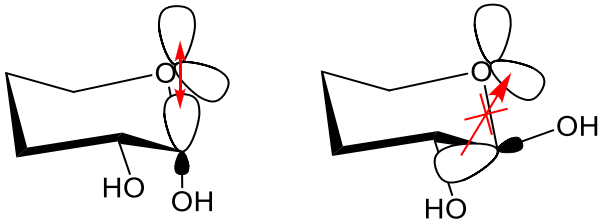
* 3-szoros növekedés a referenciához képest és **7-szeres növekedés a referencia ciklohexanolhoz képest

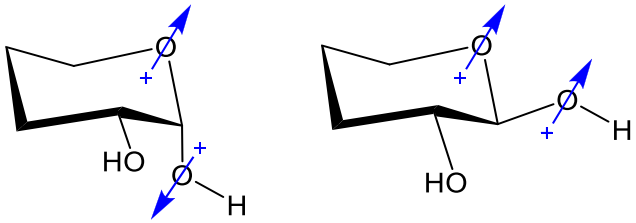
kérdés: miért változik és fordul meg a stabilitási sorrend a C2-epimer, mannóz esetében?
válasz: az anomer-effektus nagysága miatt. (nagysága 1-2 kcal.mol^{-1})
magyarázat: **elektronegatív szubsztituensek** (pl. hidroxil-, alkoxicsoport, halogénatom) előnyben részesíthetik az **axiális** helyzetet a sztérikusan kedvezőbb **ekvatoriális** állással szemben, ha a gyűrű szomszédos atomja nemkötő elektronpárral rendelkezik.



α-D-mannopiranóz
69 % egyensúlyi oldatban

β-D-mannopiranóz
31 % egyensúlyi oldatban





magyarázat:

(1) Az α-anomer esetében **hiperkonjugáció** stabilizálja az endociklusos oxigén **nem-kötő** elektronpárja **és** az axiális **σ*** molekulapálya között (ez a β-anomer esetében nincs);

(2) exo- és endociklusos heteroatomok **dipólusai** közel ellentétes állásúak axiális szubsztituens esetén (kioltják egymást, stabilisabb konf.), míg ekvatoriálisnál közel párhuzamosak (összeadódnak, destabil.).

(3) A mannóz 2-es axiális OH csoportja fokozza az anomer effektust.

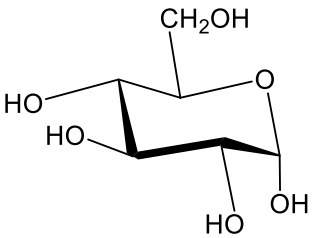
Gyűrű-konformerek: a D-glükóz anomerjeinek és izomerjeinek egyensúlya:

1) Oldatban az α- és β-anomerek illetve a furanóz- és piranóz-gyűrűk egymással **termikus egyensúlyt** tartanak.

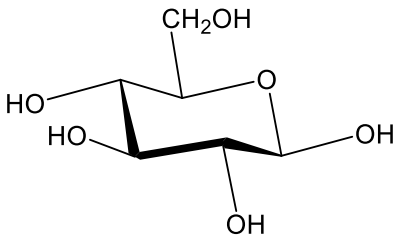
2) A **lineáris forma** fajlagos súlya kicsi, jelenléte mégis fontos egyes jelenségek és reakciók magyarázatához.

3) A furanóz-gyűrű bizonyítéka a D-glükóz **diacetonid** származéka.

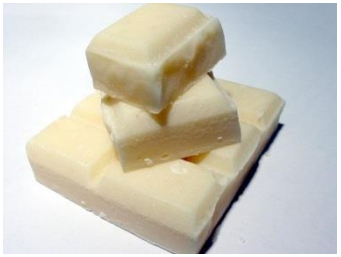
4) sem UV-ban, sem IR-ben a C=O sávok nem azonosíthatók

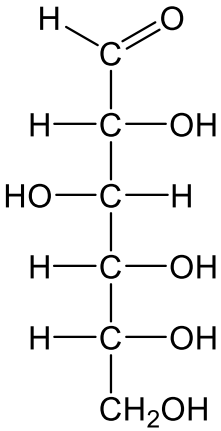


α-D-glükopiranóz
38 %



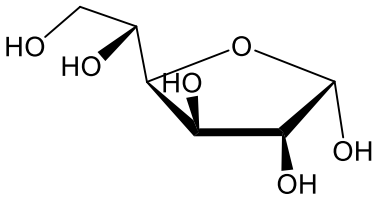
β-D-glükopiranóz
62 %



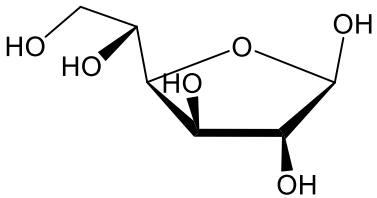


hogy is nézek én ki?

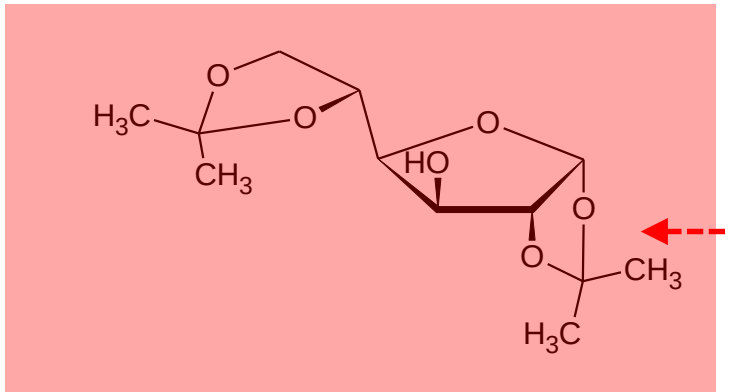
β-D-glükóz
nyílt forma
<0,02%



α-D-glükofuranóz
<0,5 %

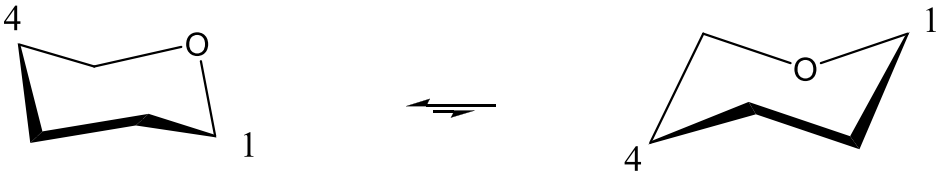


β-D-glükofuranóz
<0,5 %



Gyűrű-konformerek: a D-glükóz anomerjeinek és izomereinek egyensúlya:

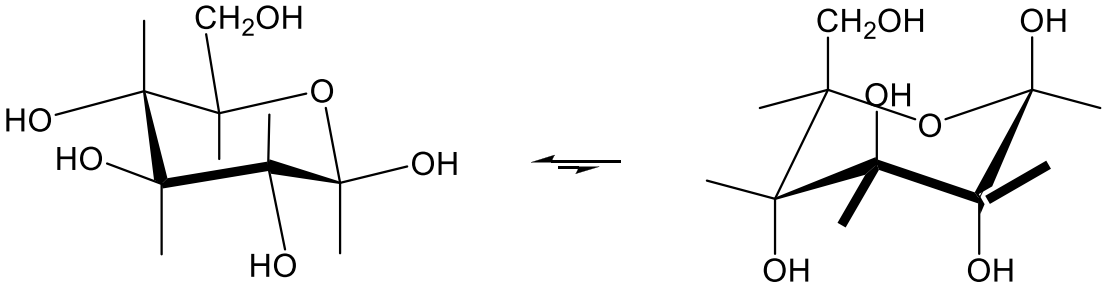
a piranóz-gyűrű 2 szék konformerének téralkata:



piranóz-gyûrû
$^{4}C_{1}$
C1 konformere

piranóz-gyûrû
$^{1}C_{4}$
1C konformere

a β-D-Glükóz 2 szék konformerének relatív stabilitása:



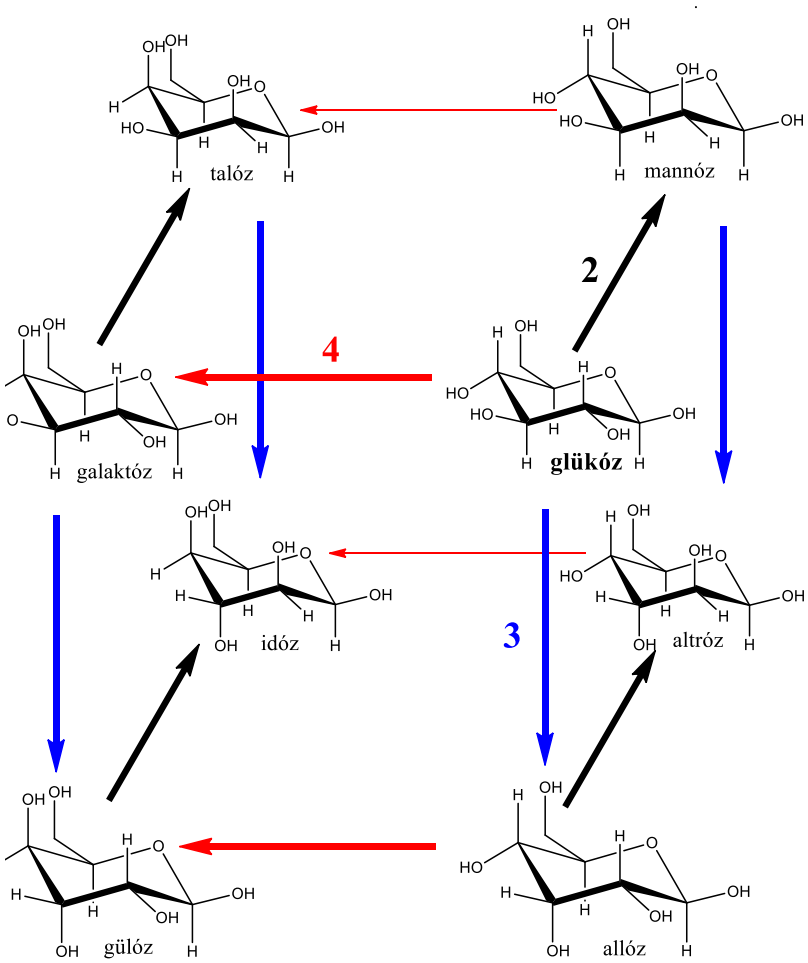
β-D-(+)-glükopiranóz
legstabilabb C1 konformere

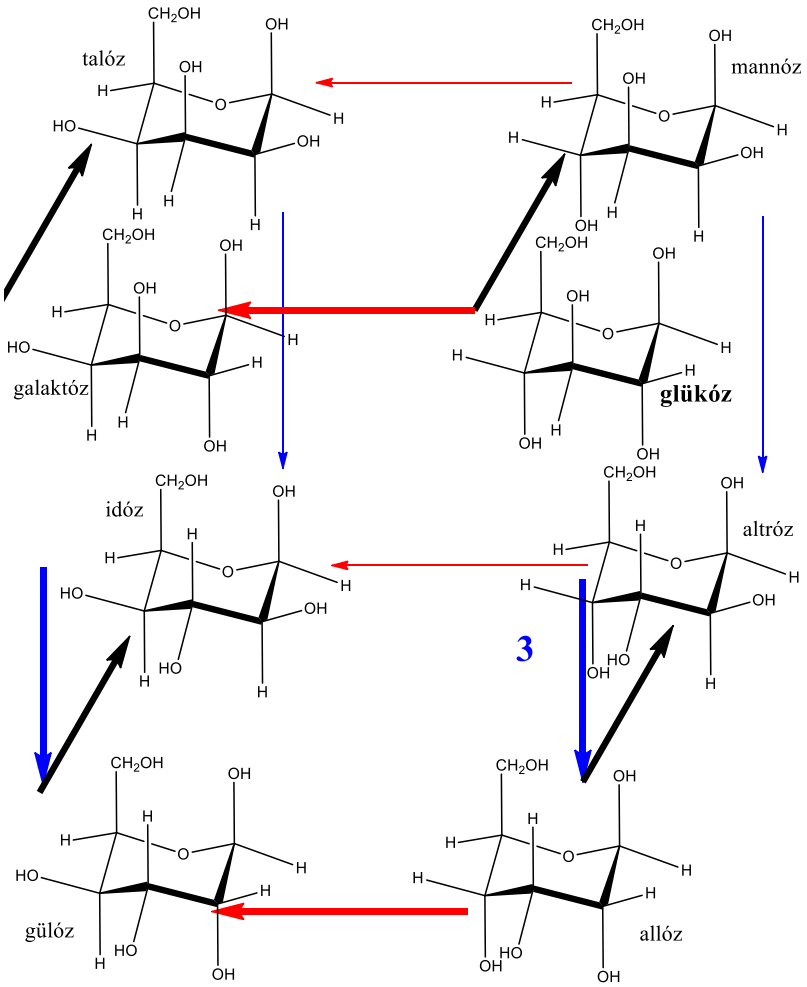
β-D-(+)-glükopiranóz
labilisabb 1C konformere

memo: rajzolás technika: a felsőállású szubsztituens marad felsőállású!
memo: A D-Glükóz esetén az összes szubsztituens a gyűrűátfordulás miatt a kedvező ekvatoriális pozícióból a sztérikusan kedvezőtlenebb axiális pozícióba kerül.

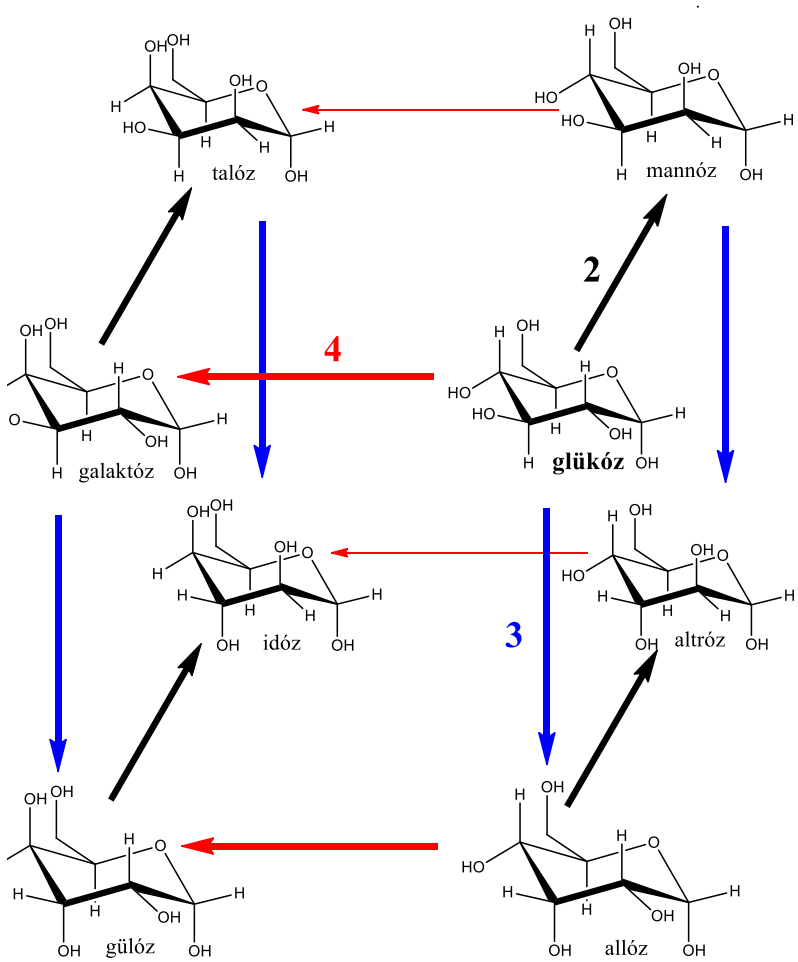
Kvalitatív stabilitásvizsgálat: ha T = 300K, akkor $\Delta G \approx 6$ kcal/mol^{-1},
mivel RT (lnK) = $-\Delta G$, ezért K $\approx 5{,}7\ 10^{-5}$.
Azaz C1 forma 99,995%-ban, míg az 1C forma mindössze 0,005%-ban van jelen!

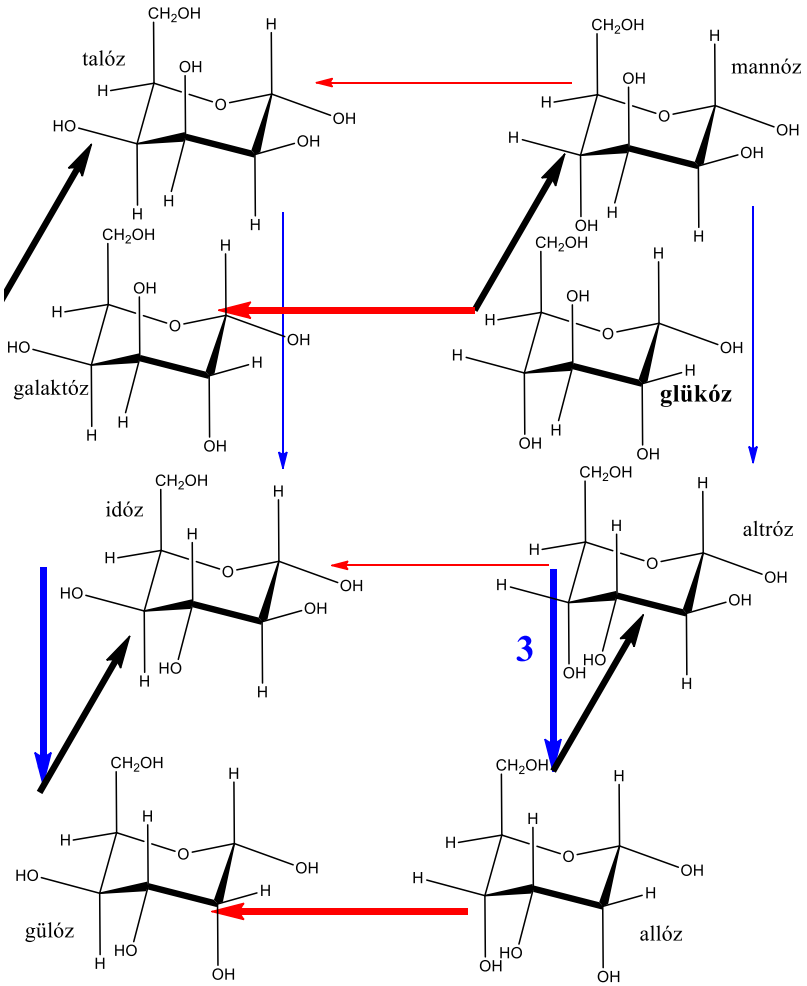
β-D-aldohexóz gyűrűkonformerek (C1 ⇌ 1C)





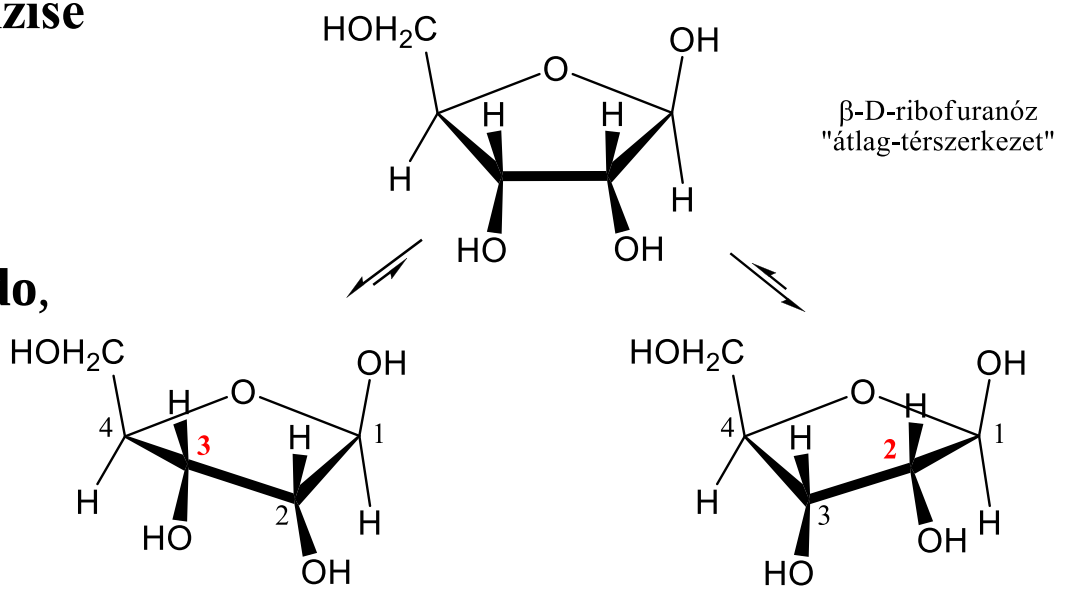
α-D-aldohexóz gyűrűkonformerek (C1 ⇌ 1C)





Monoszacharidok konformációanalízise a furanóz-gyűrű:

kérdés: a gyűrűs váz 5 atomjából melyik 4 van egy síkban?
- ha a C3 emelkedik ki akkor **C3-endo**,
- ha a C2, akkor meg **C2-endo** formáról beszélünk.

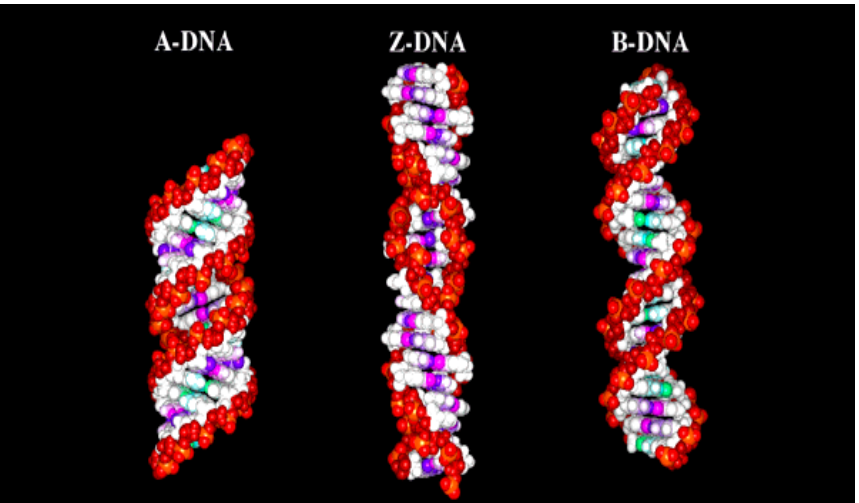


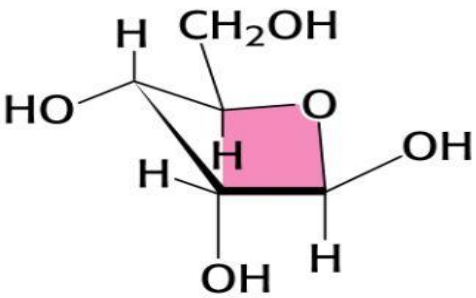
β-D-ribofuranóz
C3-endo térszerkezet

β-D-ribofuranóz
C2-endo térszerkeze"

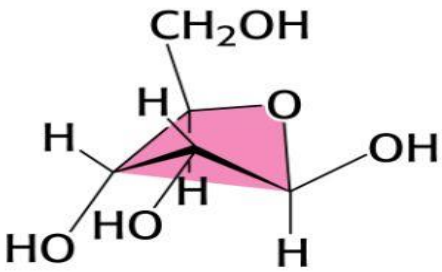
memo: A gyűrűkonformerek különbsége eredményezi a DNS kettős hélix két eltérő formáját:

- **A-forma** (C3-endo)
- **B-forma** (C2-endo).



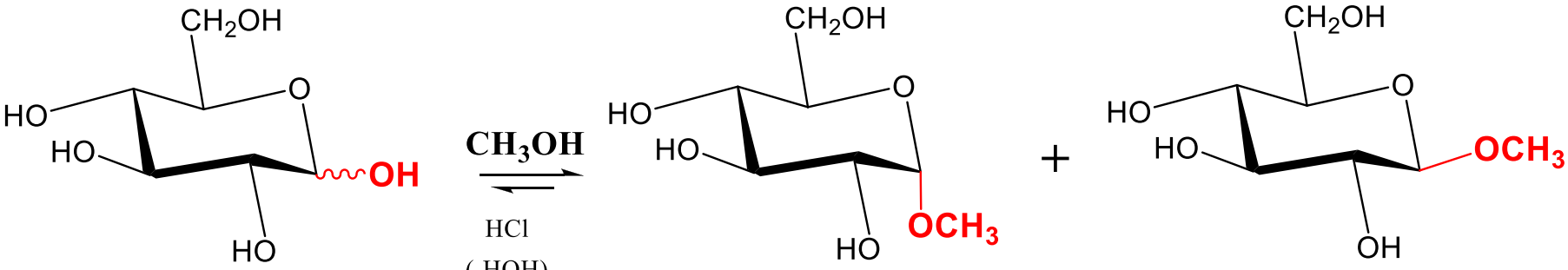


C_3-endo



C_2-endo

3.) Monoszacharidok reakciói: a glikozid képzés



D-(+)-glükóz

metil-α-D-glükopiranozid
Op. 165°C
$[\alpha]_D^{25} = +158°$

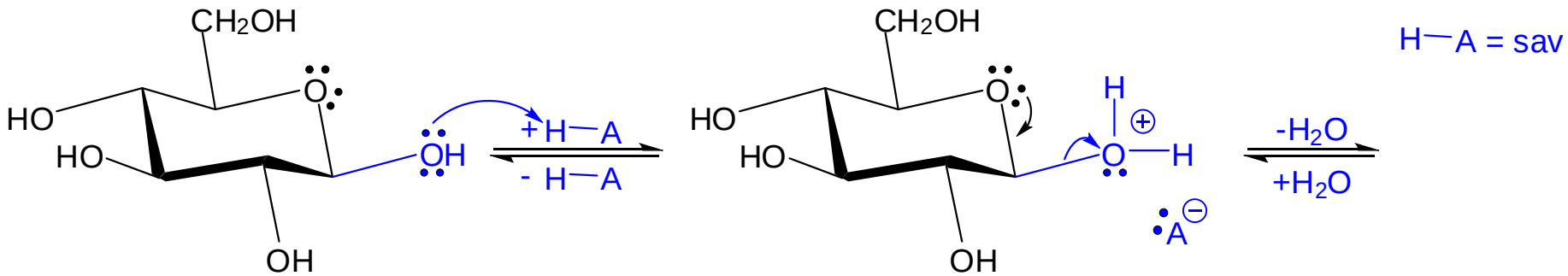
metil-β-D-glükopiranozid
Op. 107°C
$[\alpha]_D^{25} = -33°$

[+ furanozidok < 2%-ban]

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

glükozid: glükóz acetálja, *„ a glükóz glikozidja a glükozid”*
mannozid: mannóz acetálja,
fruktozid: fruktóz acetálja, ...

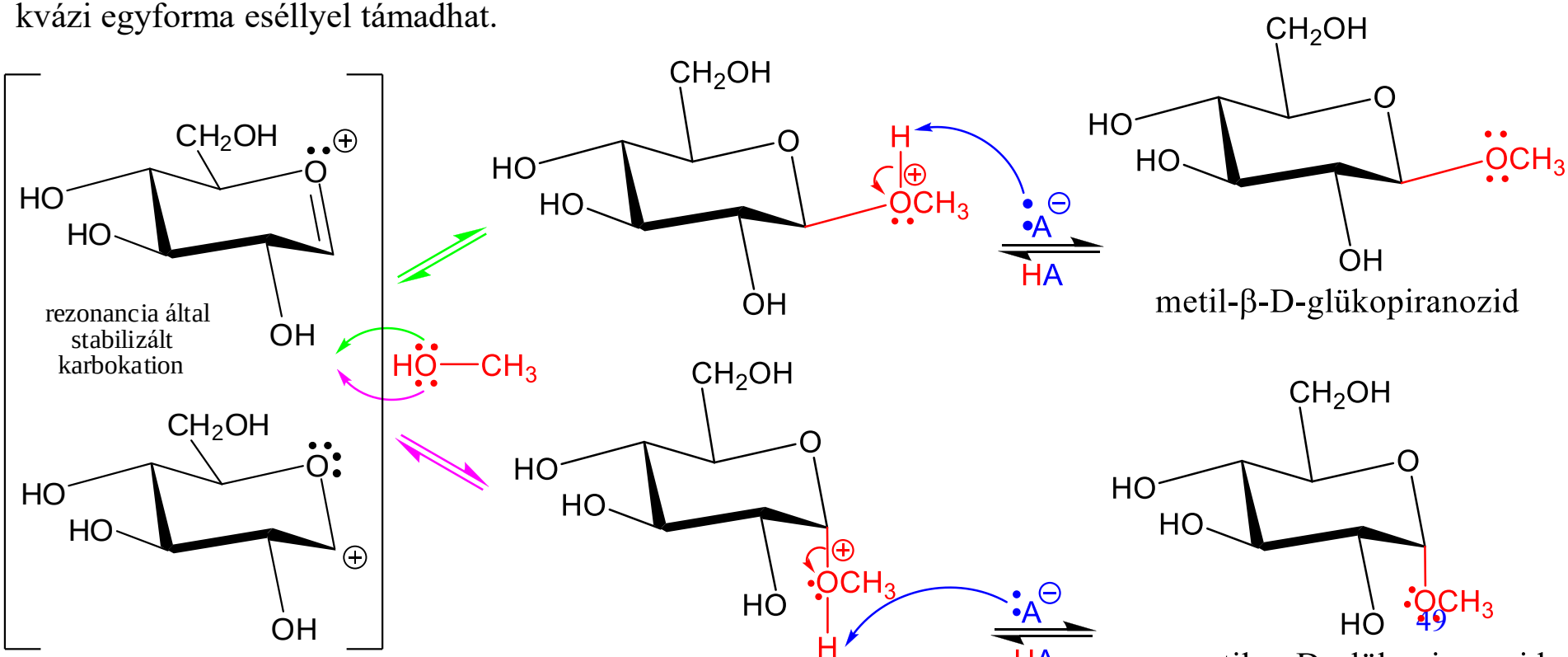
A glikozid képződés mechanizmusa (E + Ad) sav katalizált folyamat:



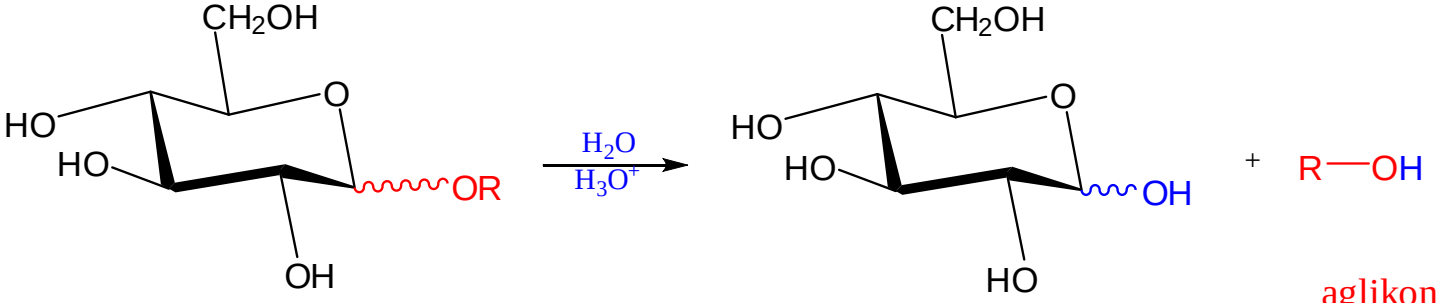
β-D-glükopiranóz

memo: az alkohol mindkét oldalról kvázi egyforma eséllyel támadhat.

memo: a savas körülmények között a félacetál visszaalakulása is megy, azaz a gyűrű oxigénje is protonálódik.



Glikozidok hidrolízise:



glükozid
(bázikus oldatban stabil
savban hidrolizál)

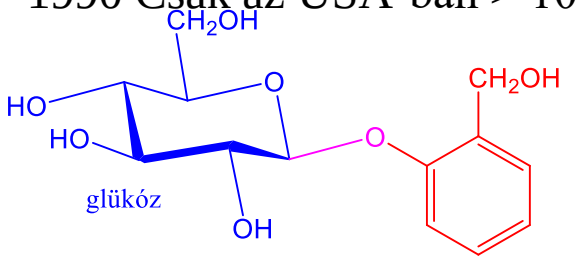
cukor

aglikon
(egy glikozid
cukormentes alkotórésze)

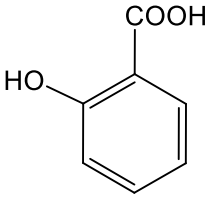
definíció: aglikon: glikozid hidrolízisével nyert alkohol

Egy **híres glikozid**: az **aszpirin** rövid története

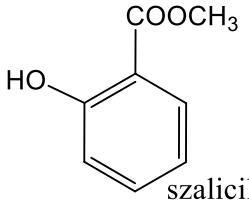
- A fűzfakérget az ókori Ázsiában is használják (2400 éve) láz és fájdalomcsillapításra,
- 1830-tól a fűzfakéreg extraktumát használják hasonló célból,
- 1840 azonosítják a kivonat aktív komponensét a szalicint (*salix* [latin] fűzfa)
- 1870 Nencki (Bázel) kimutatja hogy a szervezetben **szalicilsav**vá alakul át a **szalicin**
  (**A szalicilsav is fájdalom és lázcsillapító, de** égeti a nyelőcsövet, gyomrot)
- 1875 Patikusok elkészítik a **Na^+ sóját**, „működik”, de borzasztó az íze, **hánytat**
- 1890 Félix Hoffmann (a Bayernél) elkészíti az **aszpirint**, ami jól hat **és elfogadható ízű**.
  „*a*” acetilt, „*spir*” spirea-t (Gyöngyvessző melyből szalicilsavmetilészter izolálható)
- 1898 Az aszpirin klinikai kiprobálása és üzemi gyártása (Bayer)
- 1990 Csak az USA-ban > 10 millió kg-t gyártanak évente



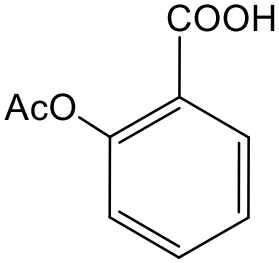
szalicin szalicilalkohol aglikon



szalicilsav



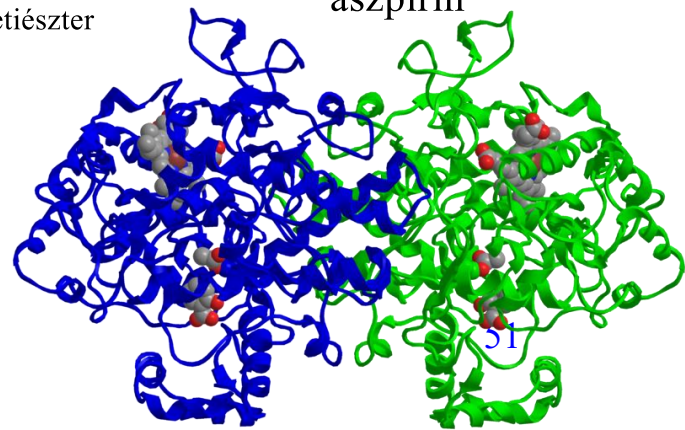
szalicilsav-metiészter



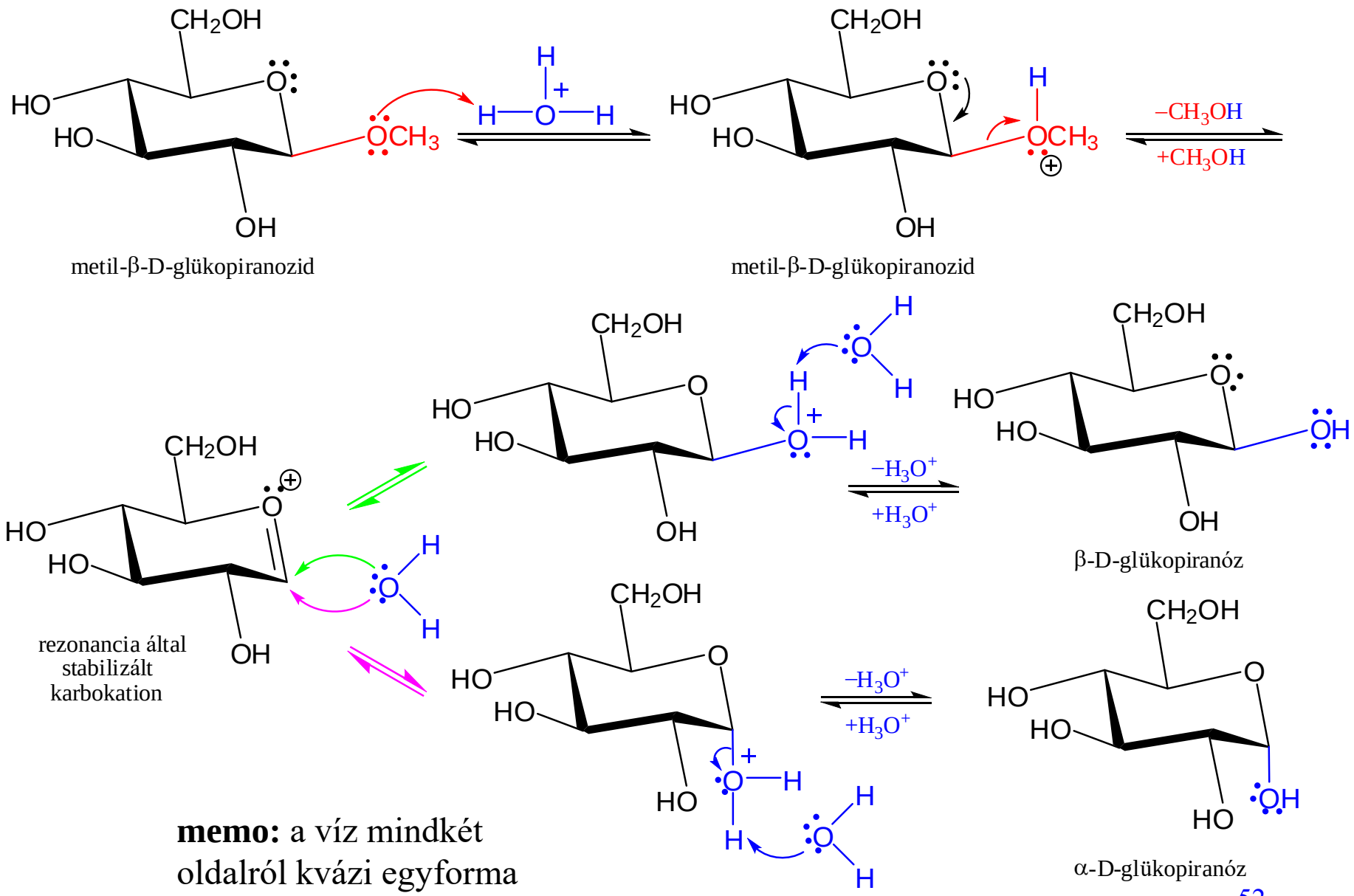
aszpirin

Hatásmechanizmus: az aszpirin, mint acetilezőszer a ciklooxigenáz (COX) inhibitora, gátolja a prosztaglandin szintézist)

- gyulladáscsökkentő,
- a köszvény és reuma hatásos gyógyszere,



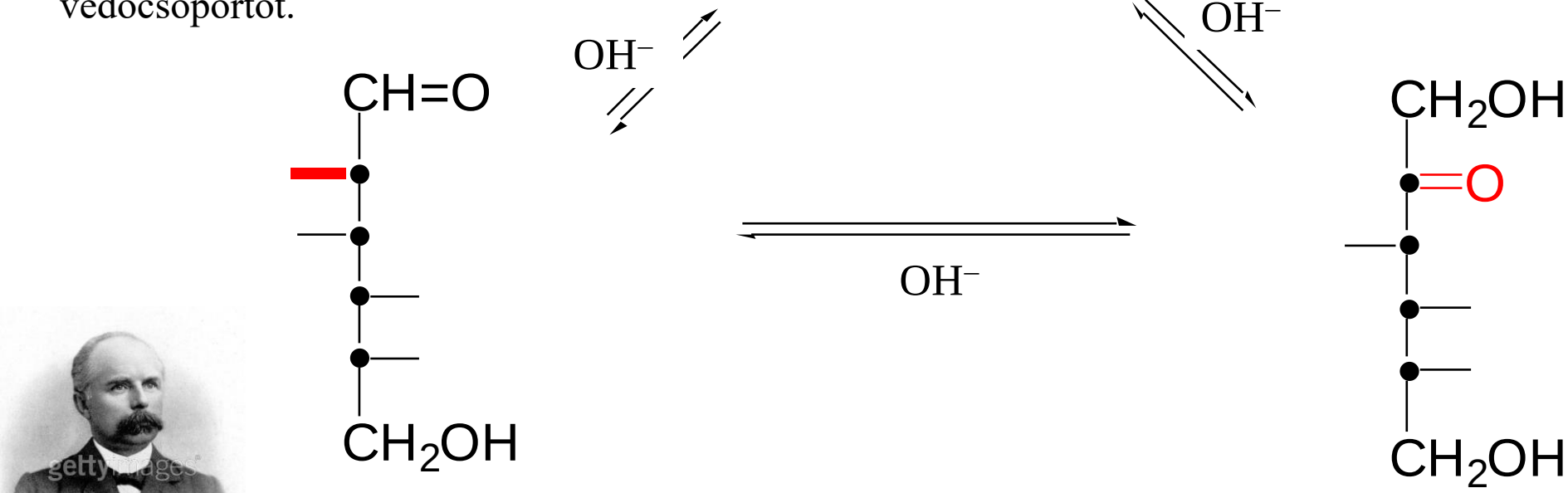
Glikozidok hidrolízisének mechanizmusa (E + Ad) sav katalizált folyamat**:**

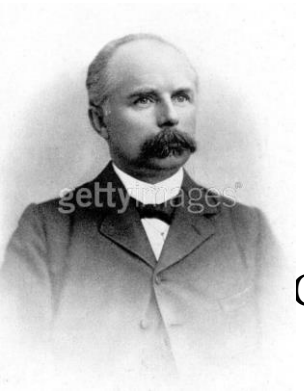


memo: a víz mindkét oldalról kvázi egyforma eséllyel támadhat

Cukrok epimerizációja bázis katalizált folyamat:

kísérlet: **D-Glükóz** 24h vizes $Ca(OH)_2$
tapasztalat: **D-Mannóz** és **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.

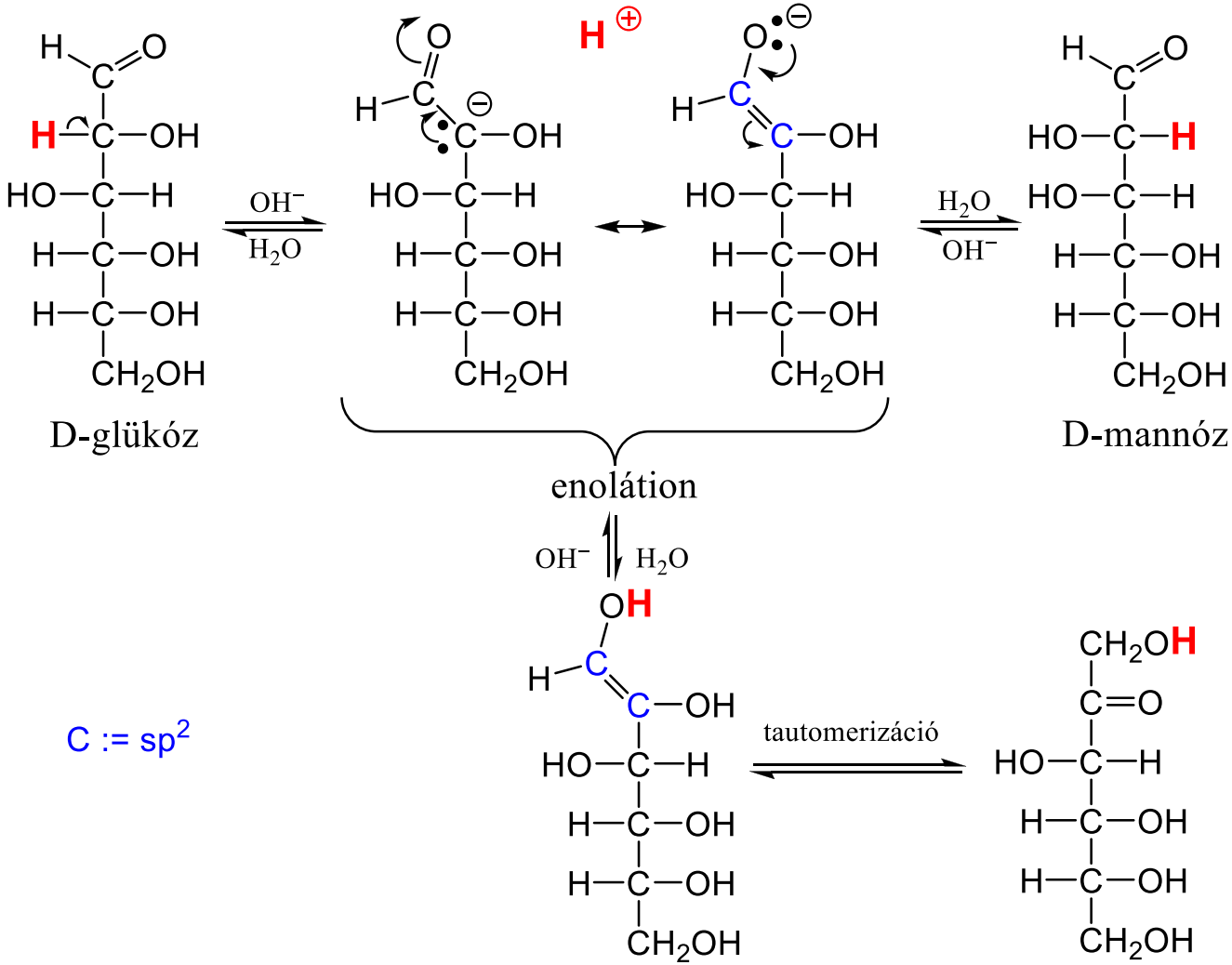




Cornelius Adrian van Troostenbery **Lobry de Bruyn** (1857 -1904)
Willem **Alberda van Ekenstein** (1895)

Enolizáció, tautomerizáció, izomerizáció

memo: lúgos közegben a védőcsoportok alkalmazása szükséges a szénhidrátkémiában

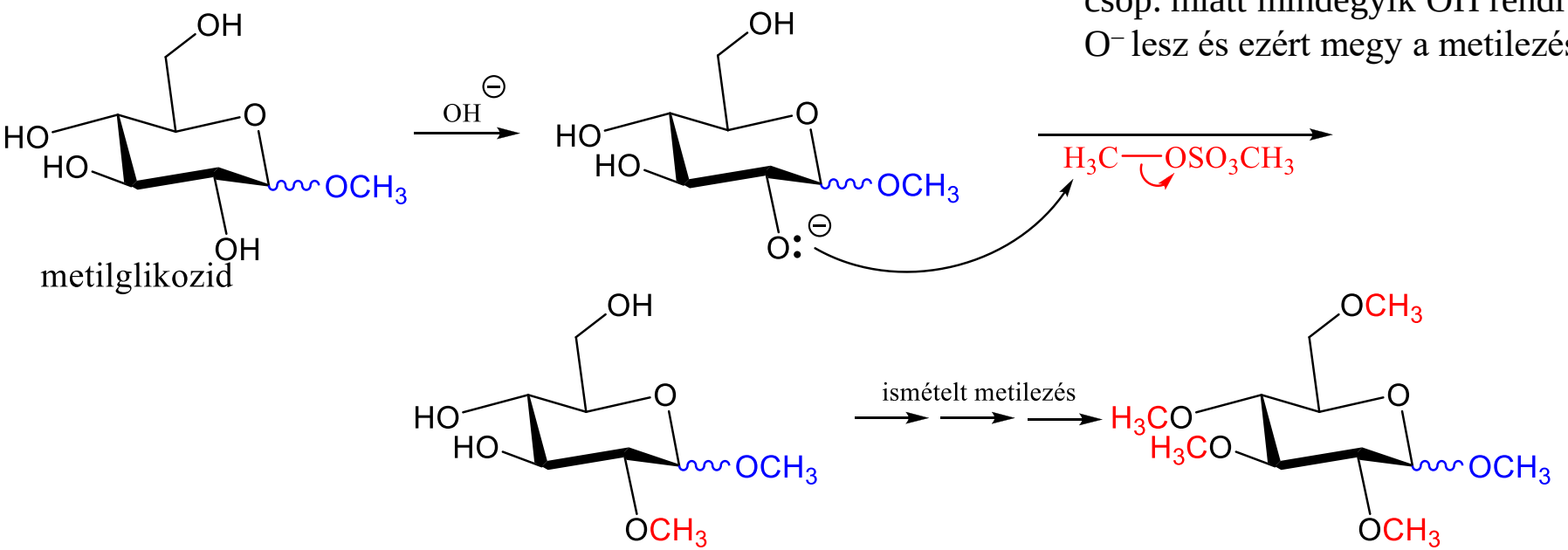


memo: elvben aldoldimerizáció szerű mellékreakció is megjelenhet.

Cukor metiléterek előállítása (S_N2):

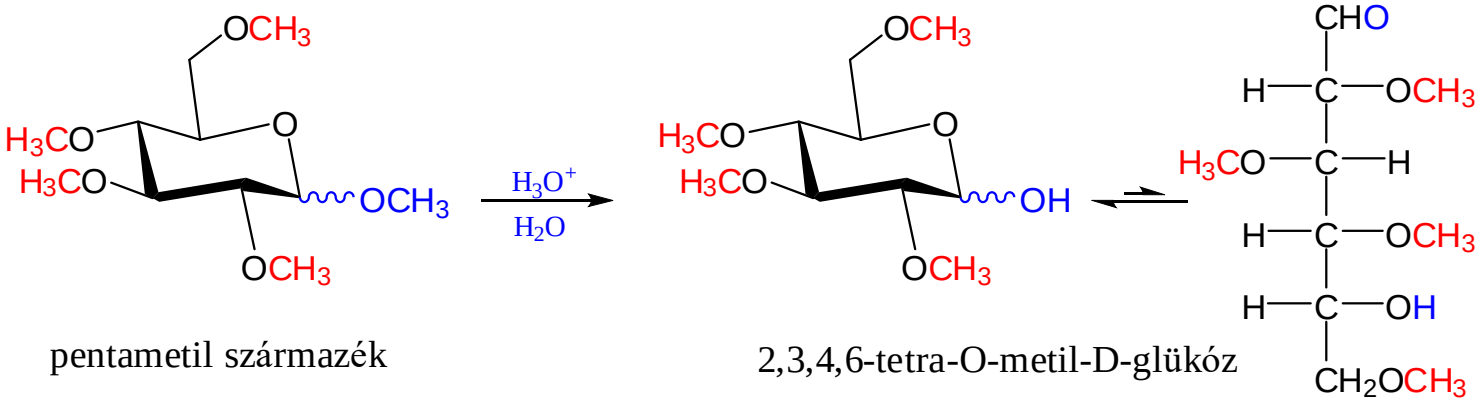
bázis (vizes NaOH), felesl. dimetil-szulfáttal

memo: az analóg Et-OH + vizes NaOH rendszerben nem keletkezik **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 éterkötés nem hidrolizál!



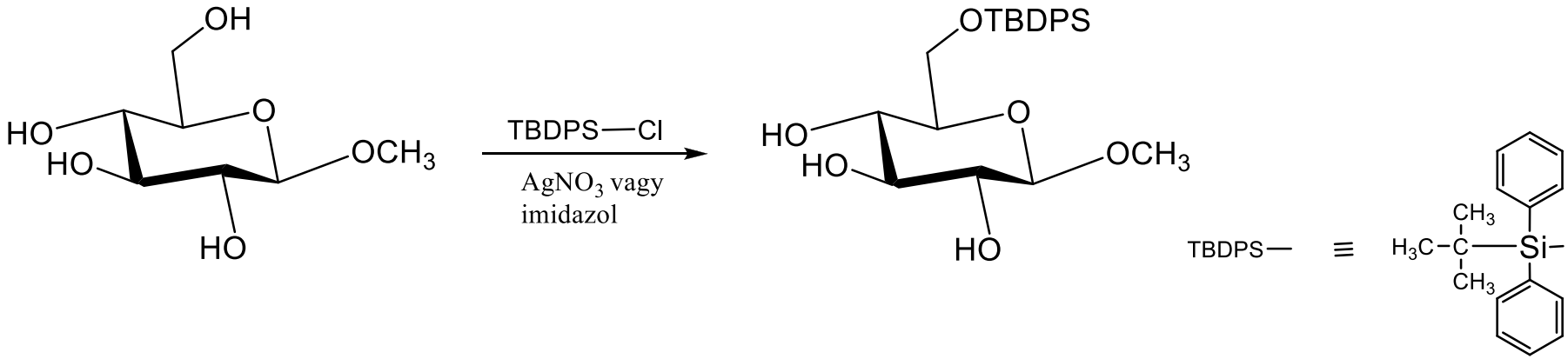
pentametil származék

2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glükóz

memo: gyűrűtagszám meghatározás: a nyitott formában a C^5-OH-ja az ami nem metilezett azaz piranóz volt a gyűrű!

Cukoréter előállítása (regioszelektív szintézis során)**:**

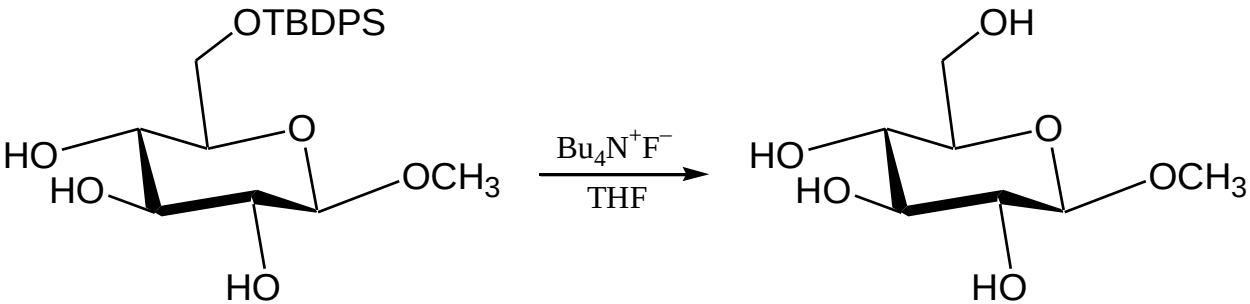
a primer alkohol reagál (S_N)



terc-butil-difenil-szilil

Cukoréter hasítása:

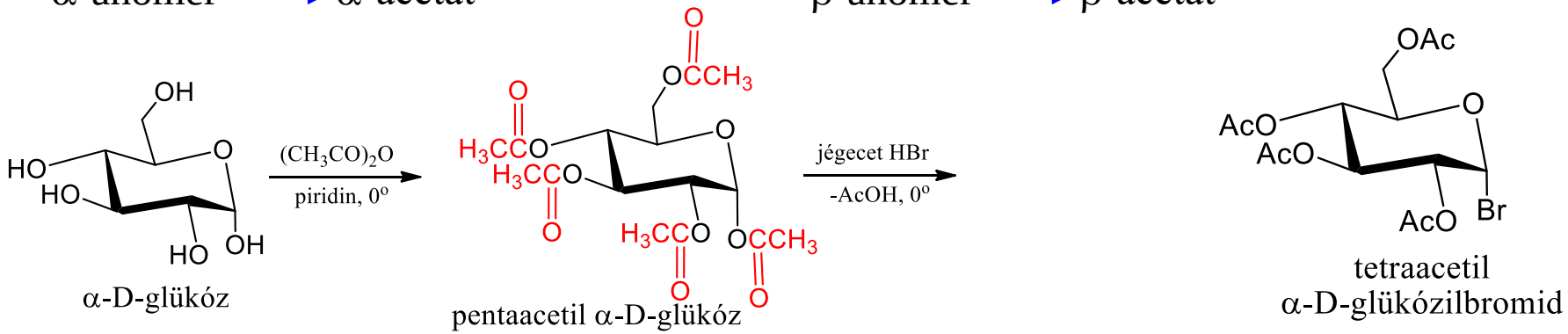
kvaterner bázis F^- sója



Cukorészterek szintézise**:**

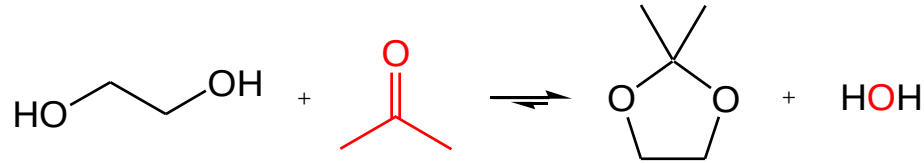
- gyenge bázis (pl. piridin, nátrium-acetát), savanhidrid (ecetsavanhidrid);
- alacsony hőmérsékleten a reakció sztereospecifikus:

α-anomer → α-acetát β-anomer → β-acetát



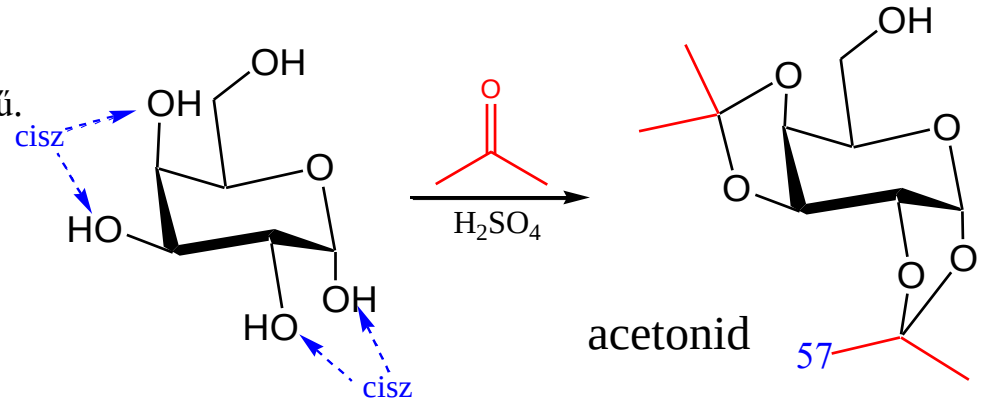
memo: ha tehát α- és β- anomer keverék oldatából indulunk ki, akkor α- + β-acetátot kapunk.
De mind az α- mind a β-acetát az anomer effektus miatt a kedvezőbb **α**-Br vegyületet adja.
memo: dezacetilezés MeOH-ban Na^+ MeO^- -al. **memo**: a védett Br-cukorral már lehet kapcsolni.

Ciklikus acetálok: aldehid, keton + 1,2-diol:

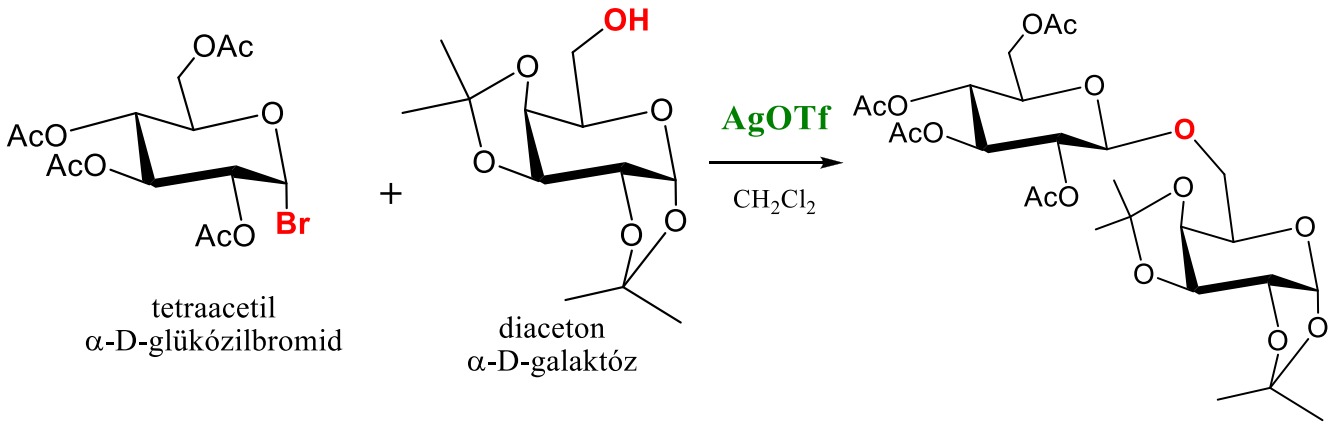


kialakítás: pl. α-D-galaktopiranóz esetében megy a reakció. Vízmentes közegben, H^+ katalízis mellett (vízelvonó szer segít) megy a reakció.
elbontás: „sok vizes sav" hatására kinyílik az acetál-gyűrű.

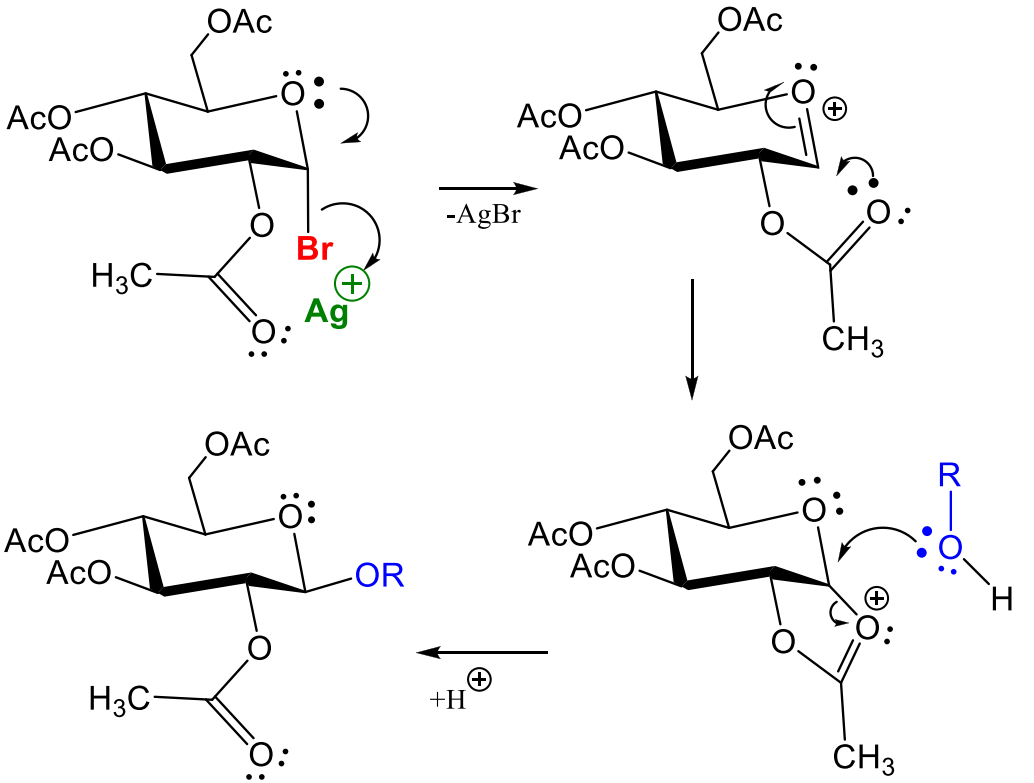
memo: (szetereokémiai megfontolások**): csak *cisz*** állású vicinális hidroxilcsoportok esetében megy az acetonid reakció, lásd D-Gal..
kérdés: akkor a β-D-Glc és aceton reakciójából nem lesz diacetonid?
válasz: de igen lesz, csakhogy nem a… hanem…

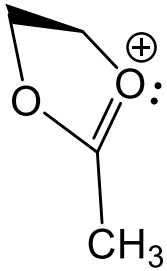


Egy diszacharid kémiai szintézise



Mechanizmus:





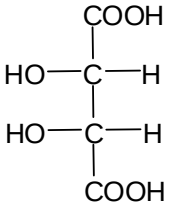
2-methyl-4,5-dihydro-1,3-dioxol-1-ium

Oxford Chemistry Primer /Carbohydrate chemistry 55 o.

Cukrok oxidációs reakciói I. (cukrok kimutatása):

Tollens-reagens $Ag(NH_3)_2^+ \Longrightarrow Ag^0$

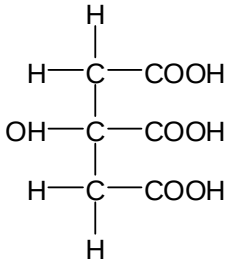
Fehling-reagens Cu^{2+}-tartarát $\Longrightarrow Cu_2O$



borkõsav

2,3-dihidroxiborostyánkõsav

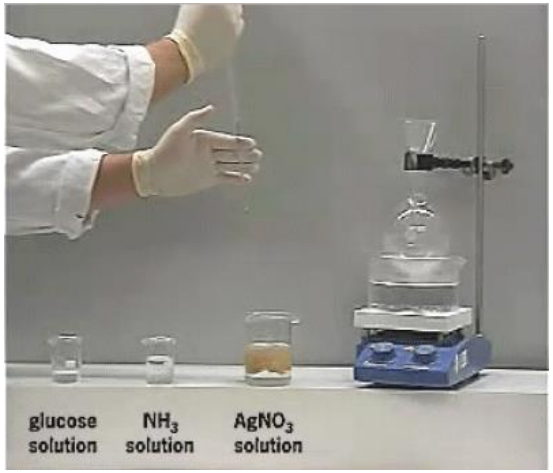
Benedict-reagens Cu^{2+}-citrát $\Longrightarrow Cu_2O$

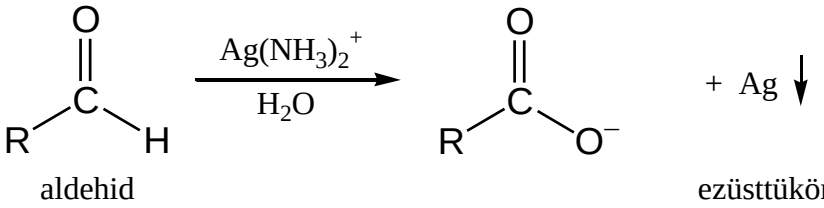


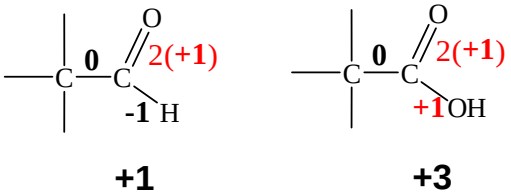
citromsav

2-hidroxipropán-1,2,3-trikarbonsav

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





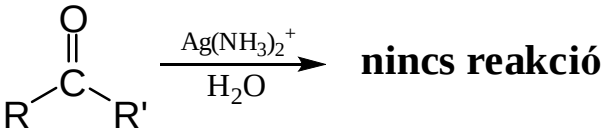


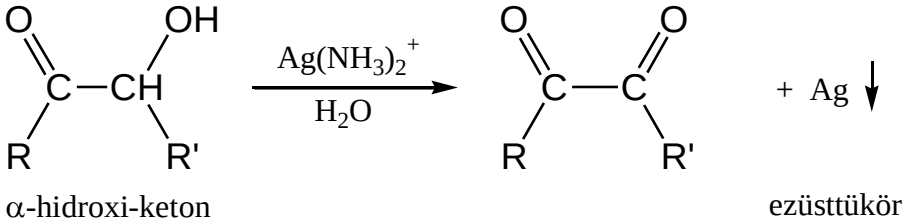
a szén +1-ről +3-ra oxidálódik
az ezüst +1-ről 0-ra redukálódik.

Kísérleti körülmények: NH_3 (5 ml) + $AgNO_3$ (vizes) 150 ml kevertetés közben. A keletkező csapadék feloldódik további NH_3 (5 ml) hatására. Az oldathoz adjuk a cukor vizes oldatát (4 g glükóz / 10 ml deszt. H_2O), lombikba öntjük és kevertetés közben vízfürdőn melegítjük 70°C.

Eredmény: 4 perc múlva a lombik falát ezüsttükör fedi.

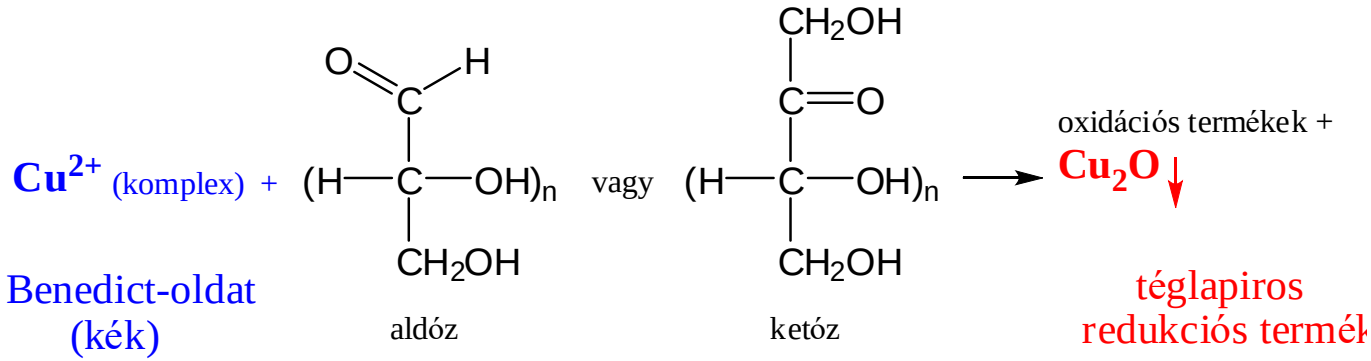
memo: ketonokkal nem megy kivéve az α-hidroxiketonok



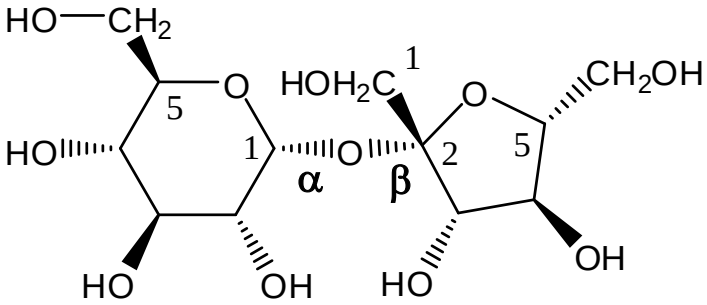


Monoszacharidok oxidációs reakciói:

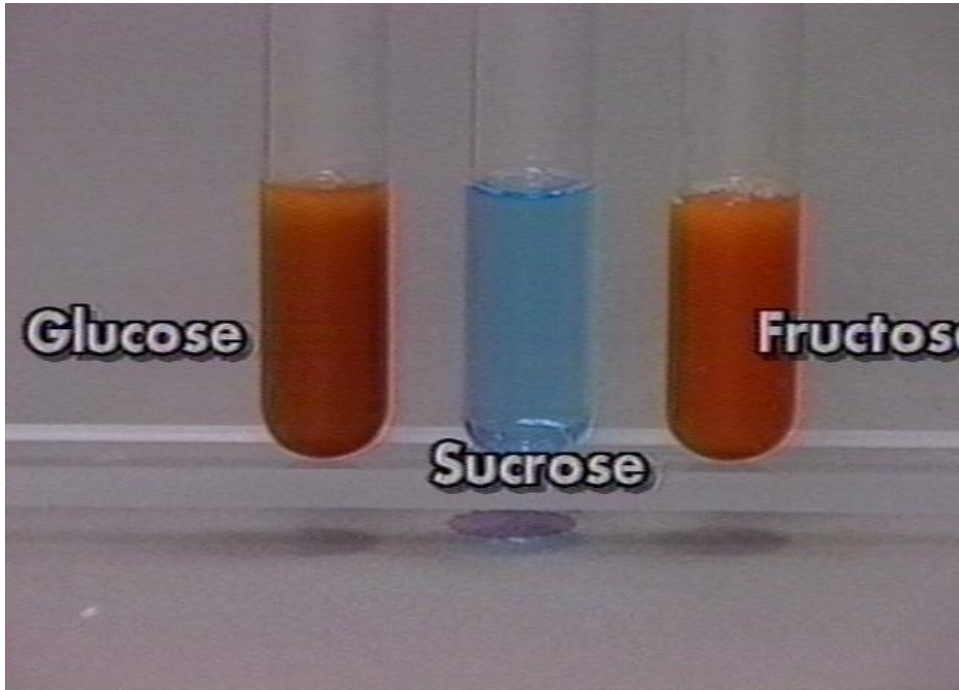
Benedict-próba: alifás aldehidek és redukáló cukrok kimutatása;
a reagens Cu(II) citrát komplexe bázikus oldatban, jól **eltartható** (szemben a Fehling-oldattal)



Szacharóz (*angl. Sucrose*):
egy nem redukáló diszacharid



α–D-Glükozil<1,5>-β-D-fruktozid<2,5>

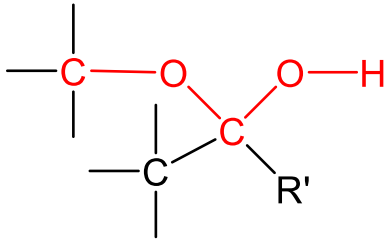


Redukáló cukrok:

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

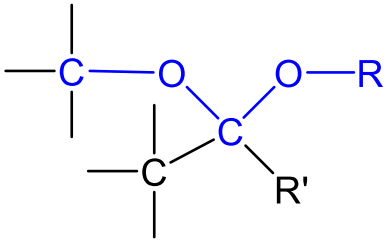
félacetálcsoportot tartalmazó szénhidrátok: vizes oldatukban aciklusos aldehid vagy α-hidroxi-keton is megjelenik

redukáló cukor



félacetál
pozitív Tollens- és Benedict-próbát ad

nem-redukáló cukor



acetál
nem ad pozitív Tollens- vagy Benedict-próbát

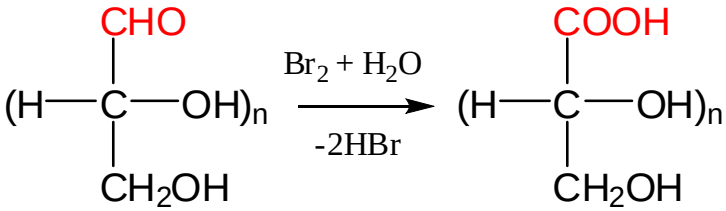
R: alkilcsoport vagy egy másik cukor
R': H vagy CH_2OH

Nem redukáló cukrok:

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

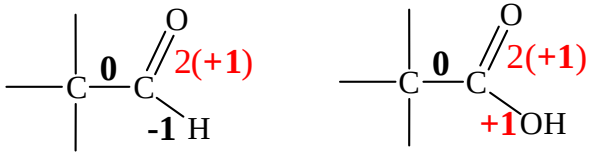
Monoszacharidok oxidációs reakciói I: aldonsavak szintézise

a kíméletesebb ox.
bruttó egyenlete:



aldóz aldonsav

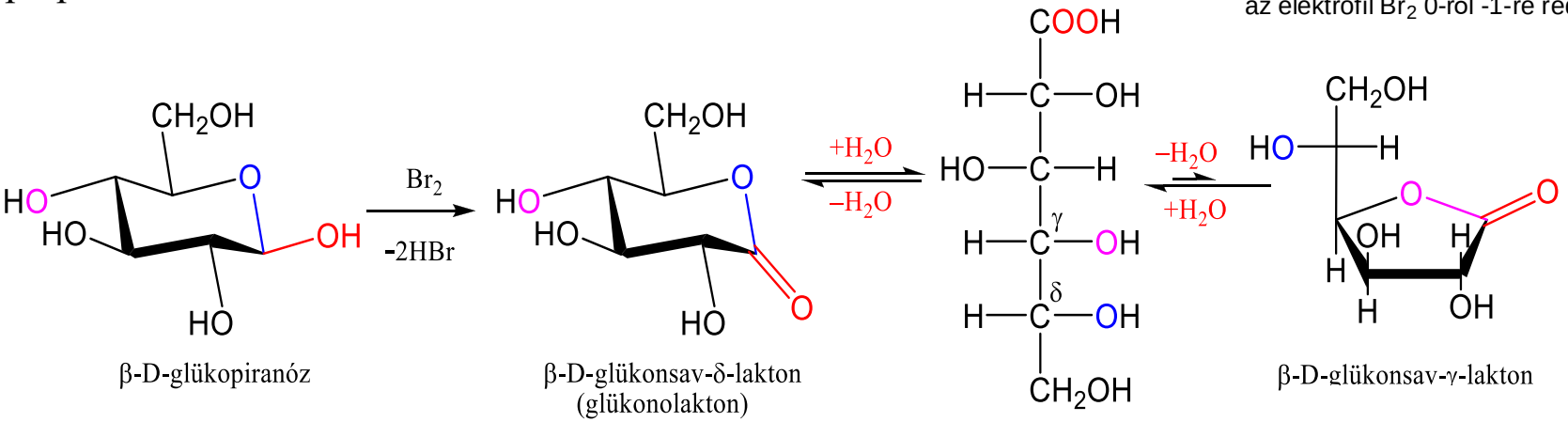
memo:



+1 **+3**

a szén +1-rõl +3-ra oxidálódik,
az elektrofil Br_2 0-rõl -1-re redukálódik.

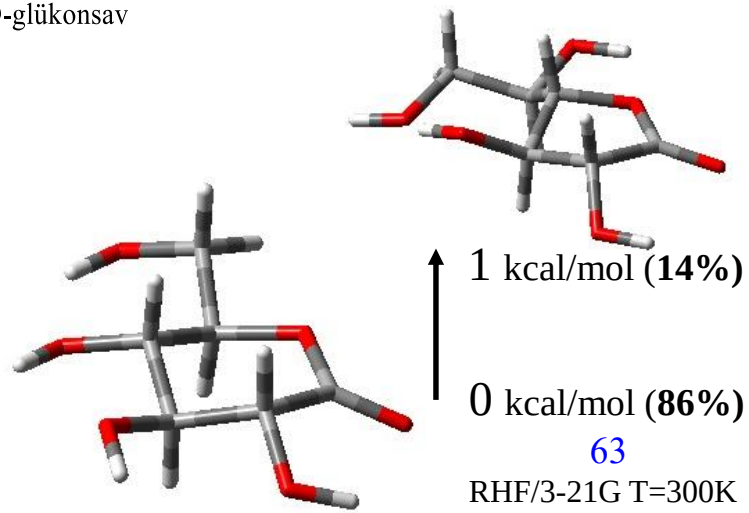
memo: a Br-os ox.
preparatív célra is alkalmas.



β-D-glükopiranóz β-D-glükonsav-δ-lakton (glükonolakton) D-glükonsav β-D-glükonsav-γ-lakton

memo:

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

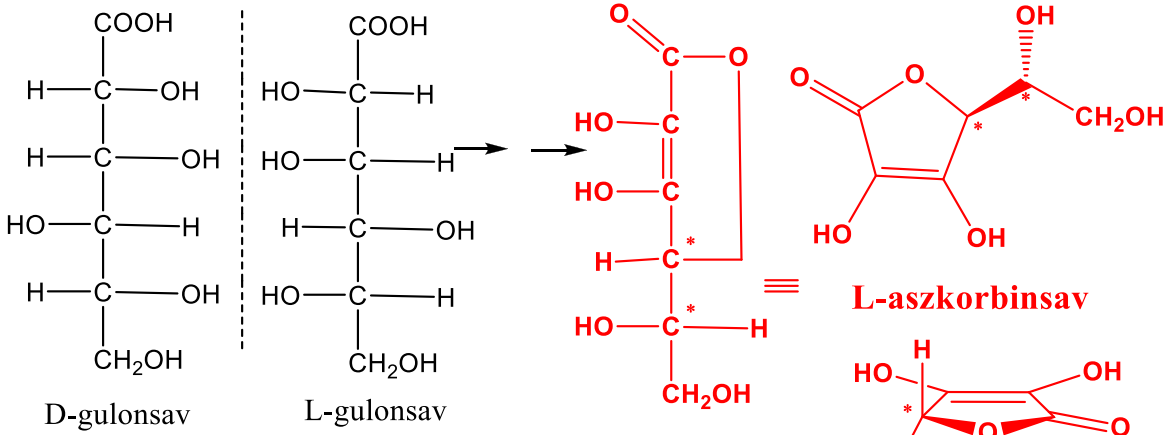


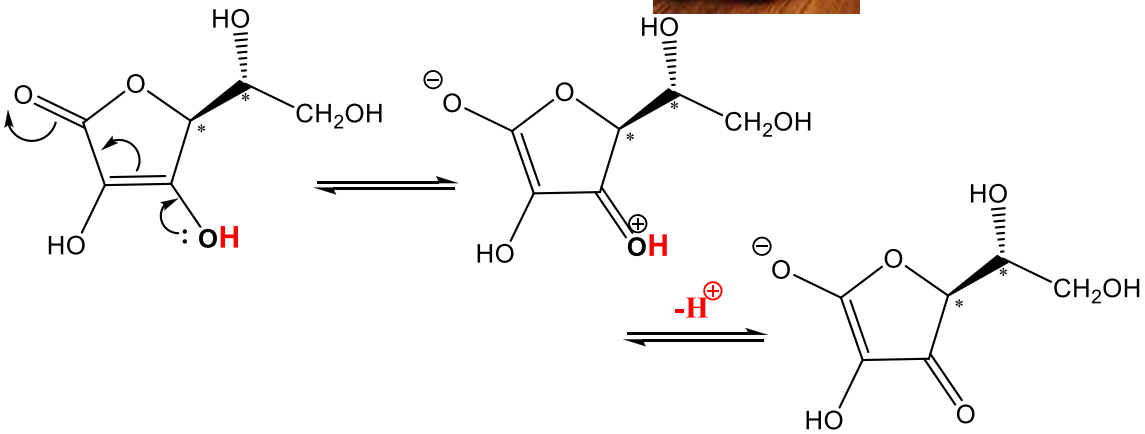
RHF/3-21G T=300K

Egy híres aldonsavlakton:

Szent-Györgyi Albert
(1893 -1986)
[1937 Nobel-díj]

C-vitamin: L-aszkorbinsav
(vízoldható vitamin)
avitaminózis: skorbut *Bruckner I/2 1103*

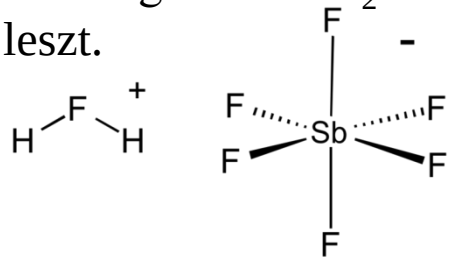




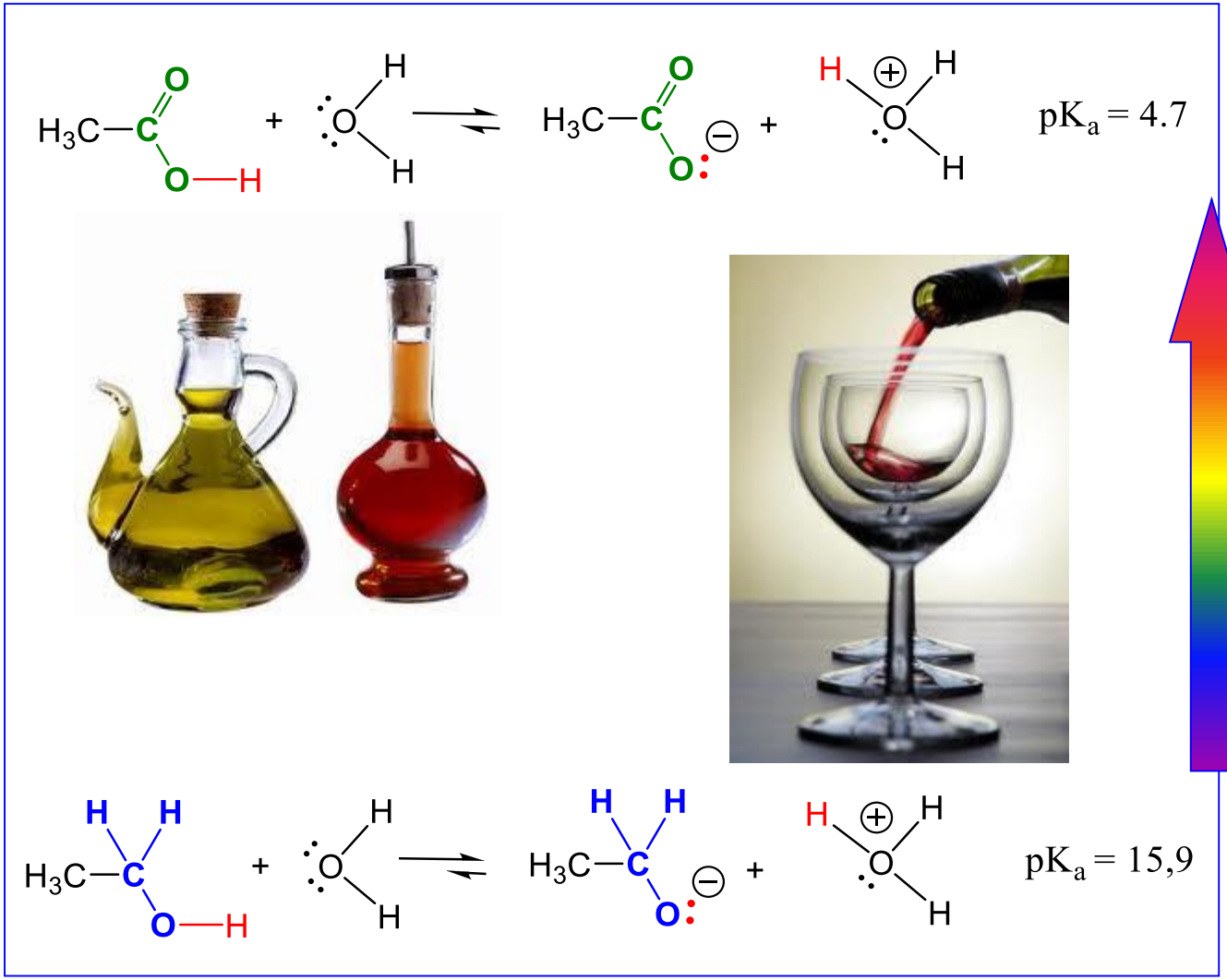
Miért szerves sav az askorbinsav, pKa = 4.17, ha nincs is benne COOH?:
egy **savanyú enol**. Az enol deprotonált formája, az enolát tipikusan egy erős bázis, ám itt a szomszédos kettőskötések stabilizálja a deprotonált formát (delokalizáció!), s csak ezért erős sav az aszkorbinsav.

A szerves és szervetlen savak (**Brønsted-féle** savak) olyan kémiai molekulák amelyek protont **H**$^+$ adnak át más molekuláknak pl. H_2O-nek, bázisnak)

Oláh György 1994 kémiai Nobel-díj a mágikus savak pK_a ~ -25 felfedezője: a fluor-antimonsav a szénhidrogénekből H_2-t fejleszt.



Savak és erősségük:



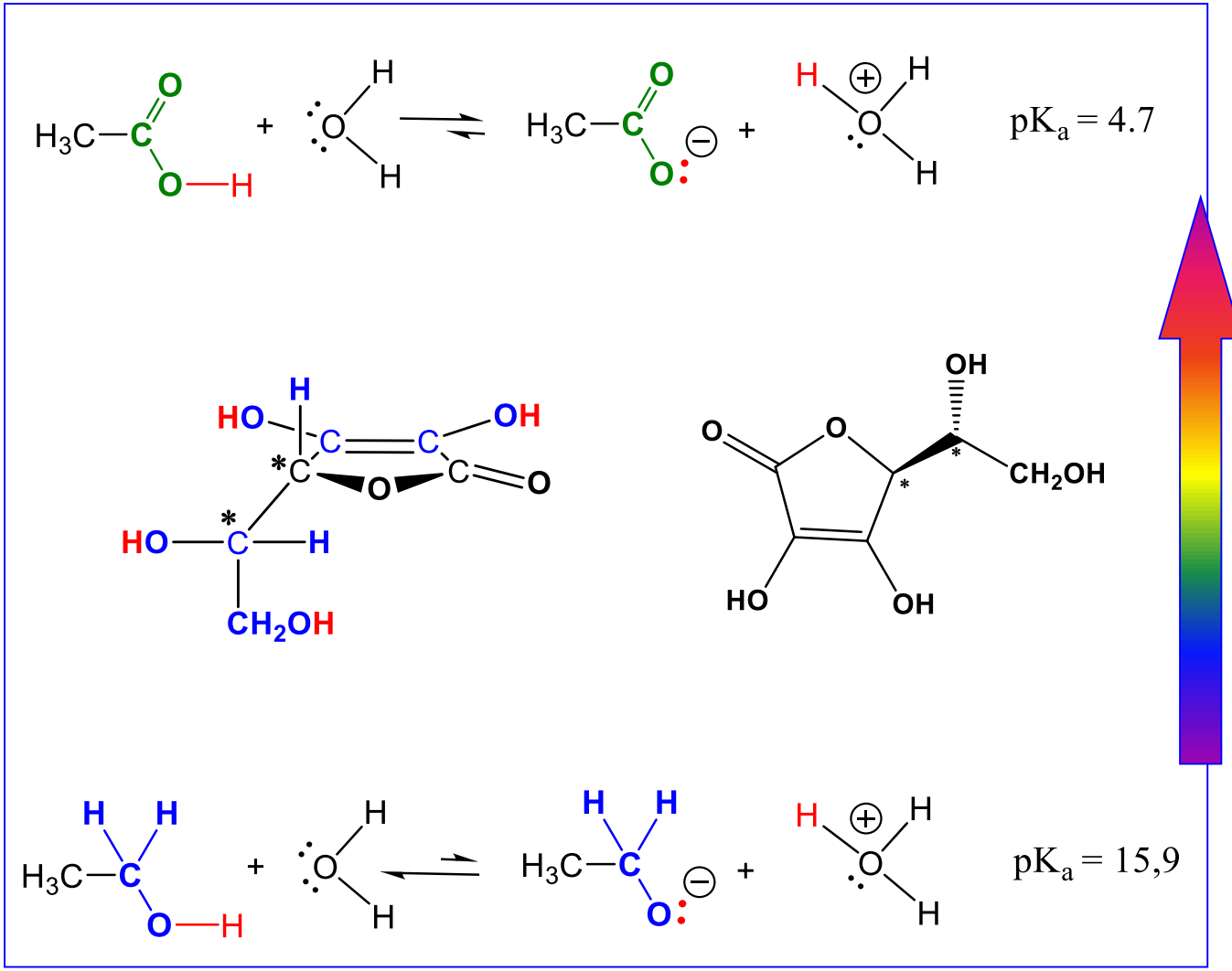
A szerves savakra a **-COOH** csoport a jellemző, a saverősséget a csökkenő pK_a számérték méri.

Miért sav az aszkorbinsav?

A szerves savakra jellemző **COOH** csoportok helyett CH-OH csoportokat tartalmaz az aszkorbin-sav és mégis sav?

(pK_a ~ 4,2)

Hogyan magyarázható ez?

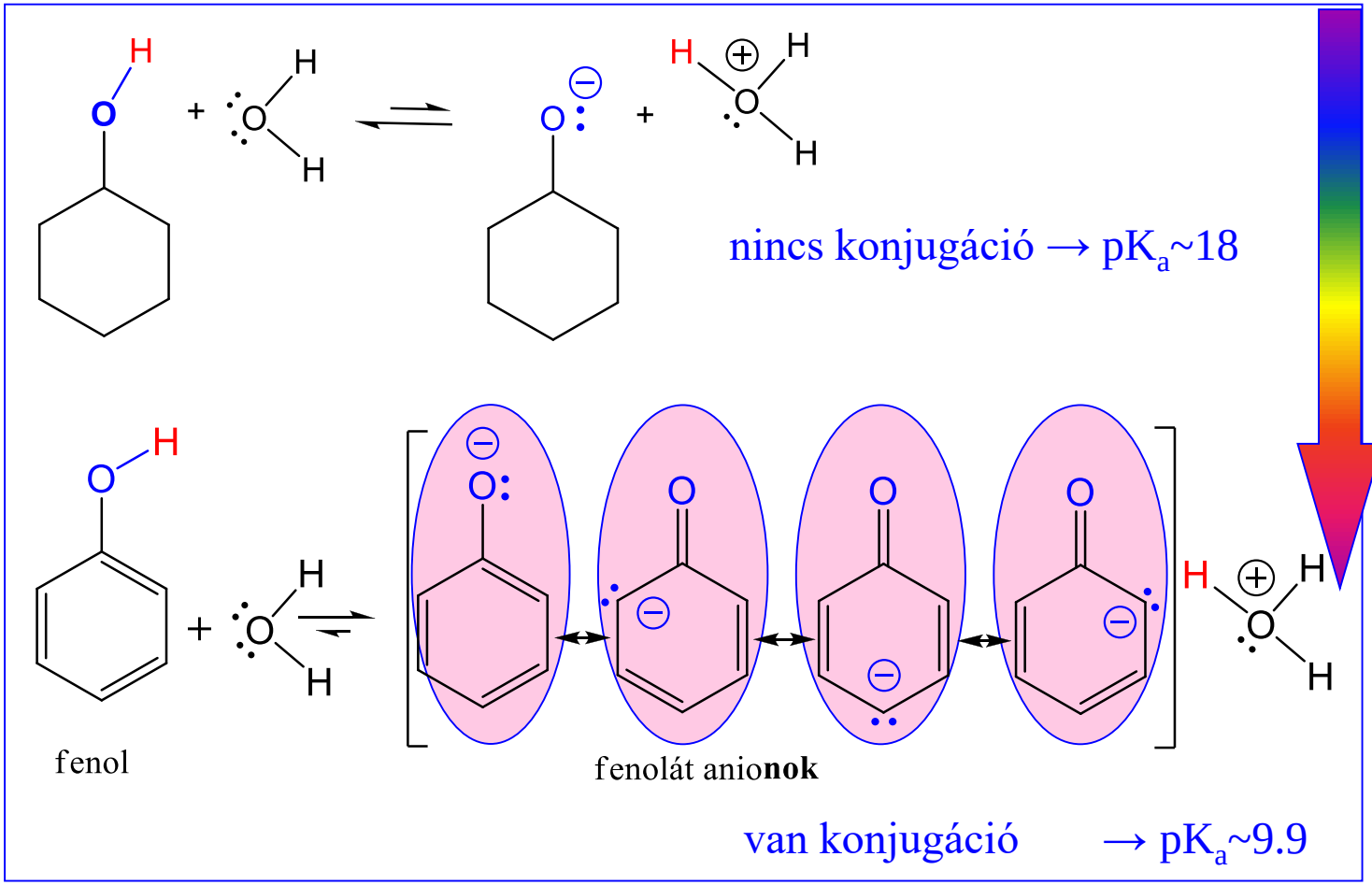


A magyarázat a **szerkezeti képletből** kiolvasható!

Az elektron delokalizáció mint stabilizáló effektus:

Minél nagyobb térrészben vannak a negatív töltést hordozó **elektronok** eloszolva, annál stabilabb egy anion.

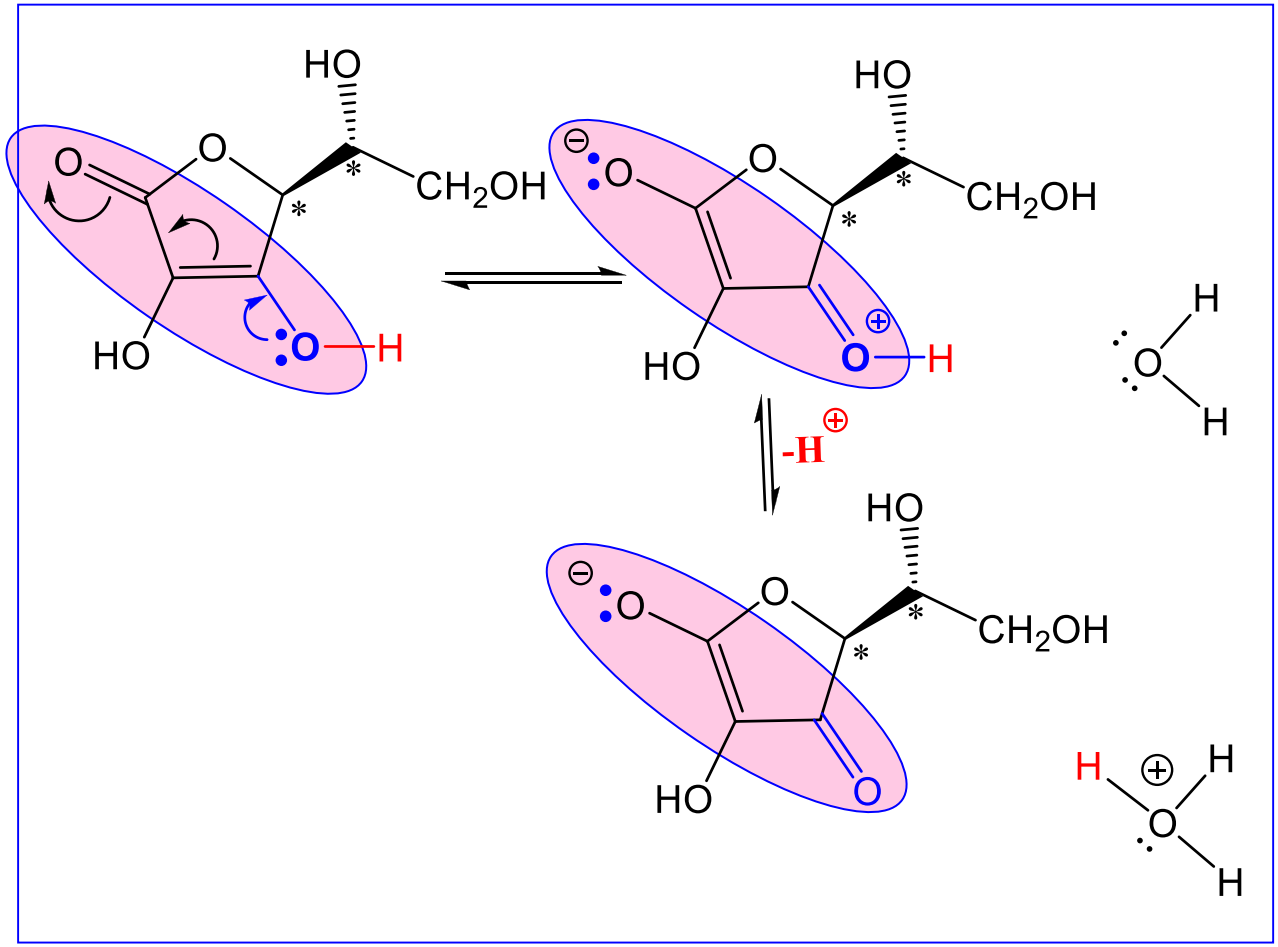
Mindez a molekula szerkezetéből következik.



Mivel van konjugáció, ezért a fenol **100 milliószor** savanyúbb a ciklohexanolnál!

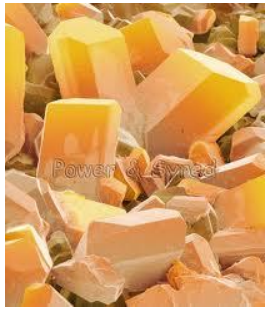
A C-vitamin savassága (pK_a = 4.17):

egy **savanyú enol**. Az enol deprotonált formája, az enolát tipikusan egy erős bázis, ám itt a szomszédos kettőskötés stabilizálja a deprotonált formát (delokalizáció!), s csak ezért erős sav az aszkorbinsav.

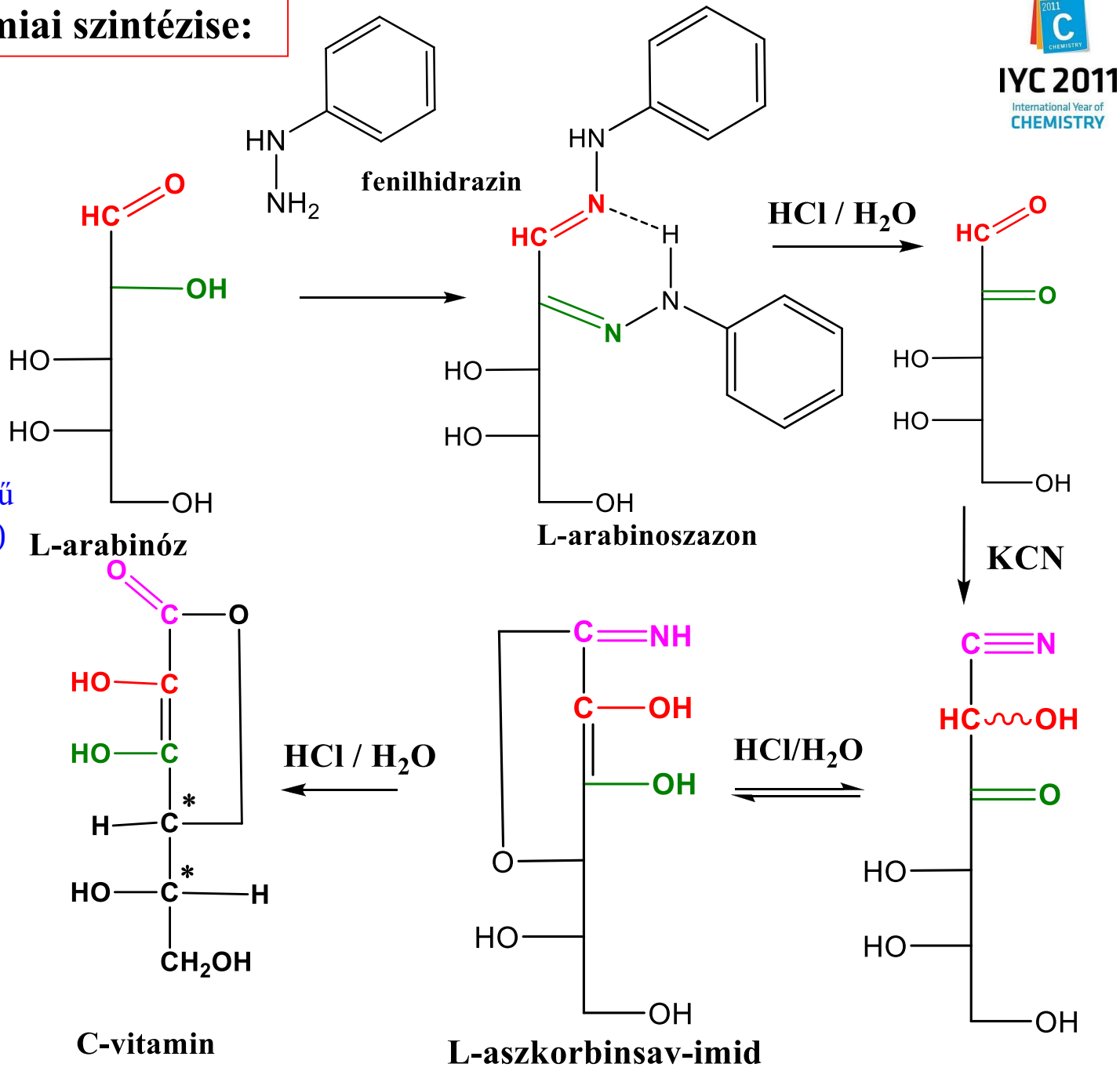


A C-vitamin egy kémiai szintézise:

A gumiarábikum gumiszerű váladékának, (mézgájának) egyik fő alkotóeleme az **L-arabinóz** (25–45%) kolloidstabilizátor (E-414)



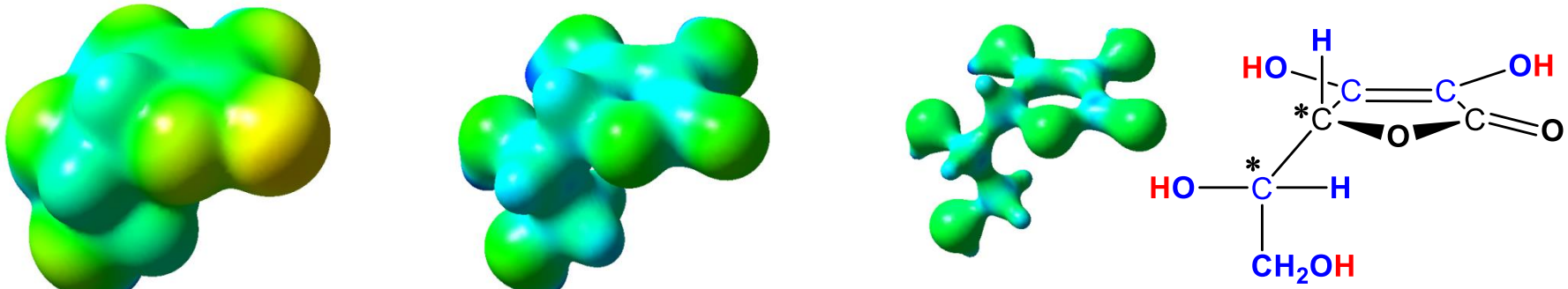
C-vitamin egykristály

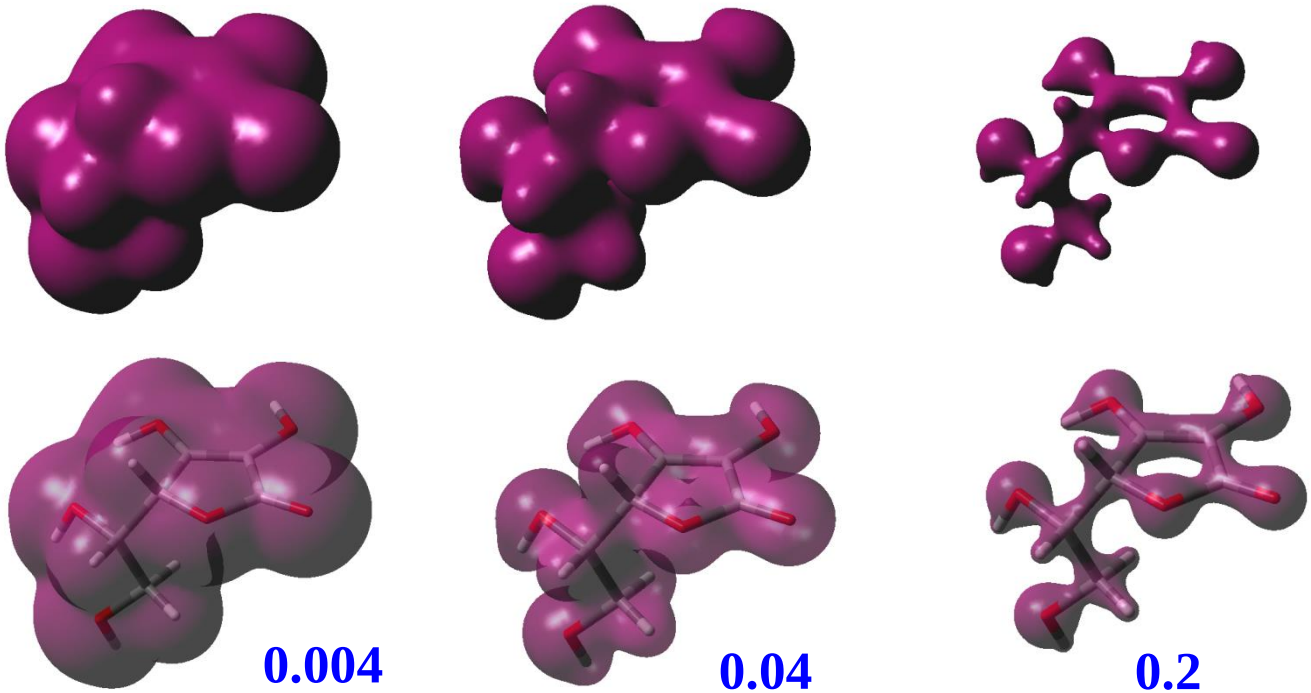


Ref: Michael és mts. *Vitamin C: Its Chemistry and Biochemistry*, Royal Society of Chemistry, **1991**, 48-55.

A C-vitamin elektronsűrűség eloszlása:

az elektronsűrűség ($\int \Psi^2$) mérhető és számolható mennyiség



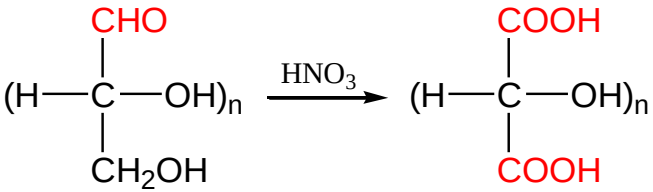


A molekula térszerkezetére számolt **elektronsűrűsége** alapján előállított izo-felületek: 0.004, 0.04 és 0.2 értékeknél.

Monoszacharidok oxidációs reakciói II: ald**ársav**ak

(α–ω-polihidroxidikarbonsavak) szintézise

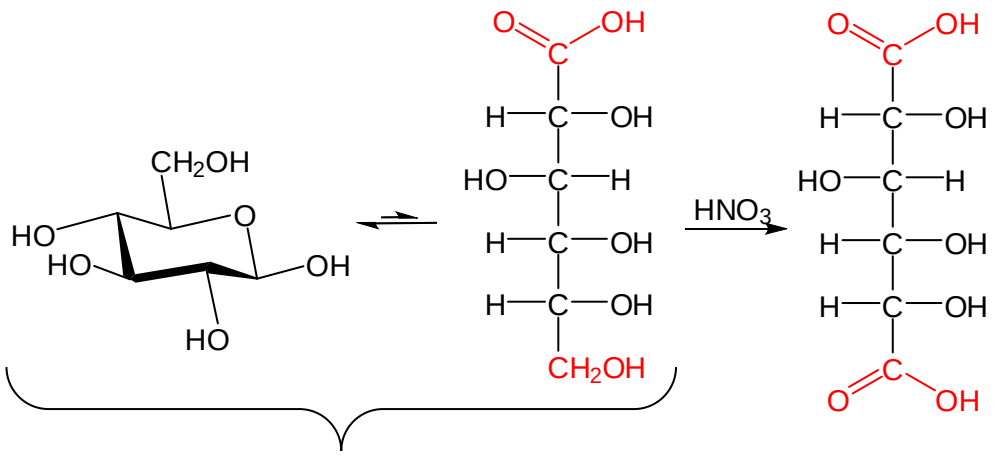
az erélyesebb oxidáció bruttó egyenlete:



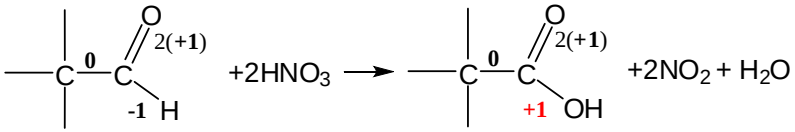
aldóz aldársav

memo: **ketózok** esetében **láncsadás**hoz vezet: kisebb tagszámú cukorsavakat kapunk.

memo: észteresítés nem lesz mert a HNO_3 melett nincs kénsav!



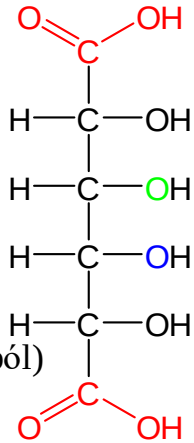
D-glükóz D-glükársav



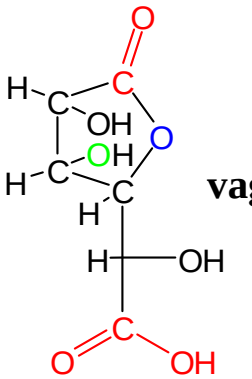
+1 **+5** **+3** **+4**

a szén +1-rõl +3-ra oxidálódik
a N +5-rõl +4-re redukálódik.

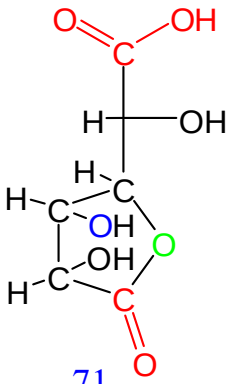
memo: a δ- mellett γ-lakton is képződik.



aldársav (aldohexózból)



vagy

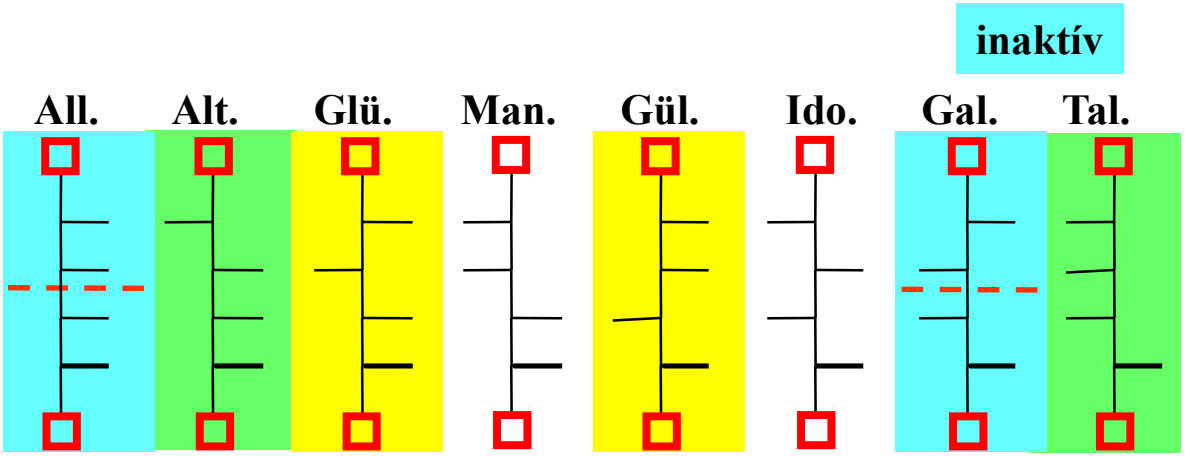


aldársav γ-laktonjai

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

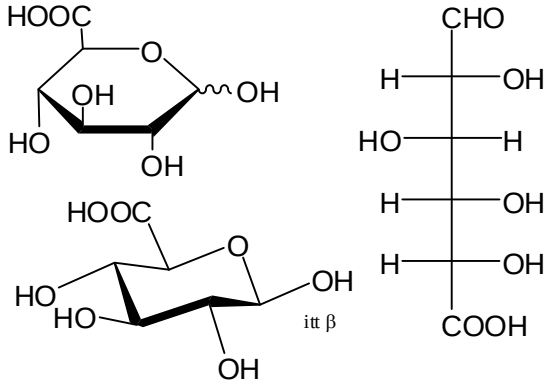
kérdés: melyik D-aldársav a D-glükársav enantiomerje?

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

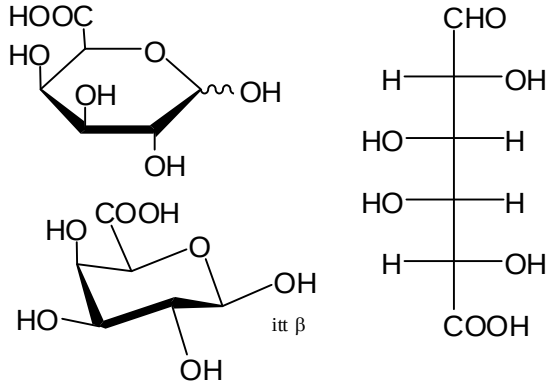


Monoszacharidok oxidációs reakciói III: Uronsavak

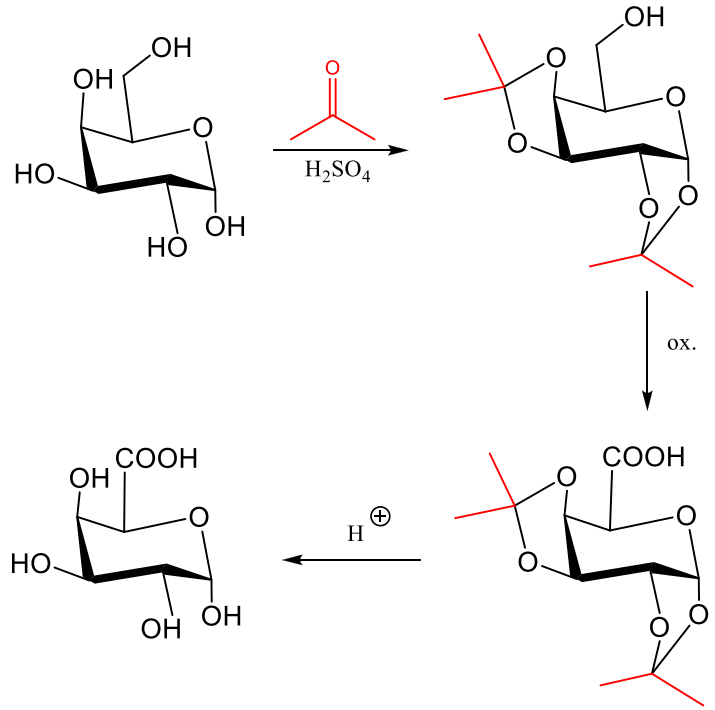
(előállítás: direkt ox. nem alkalmas, mert a COH is ox.,
de védett cukorszármazékok oxidálhatók uronsavvá, pl.



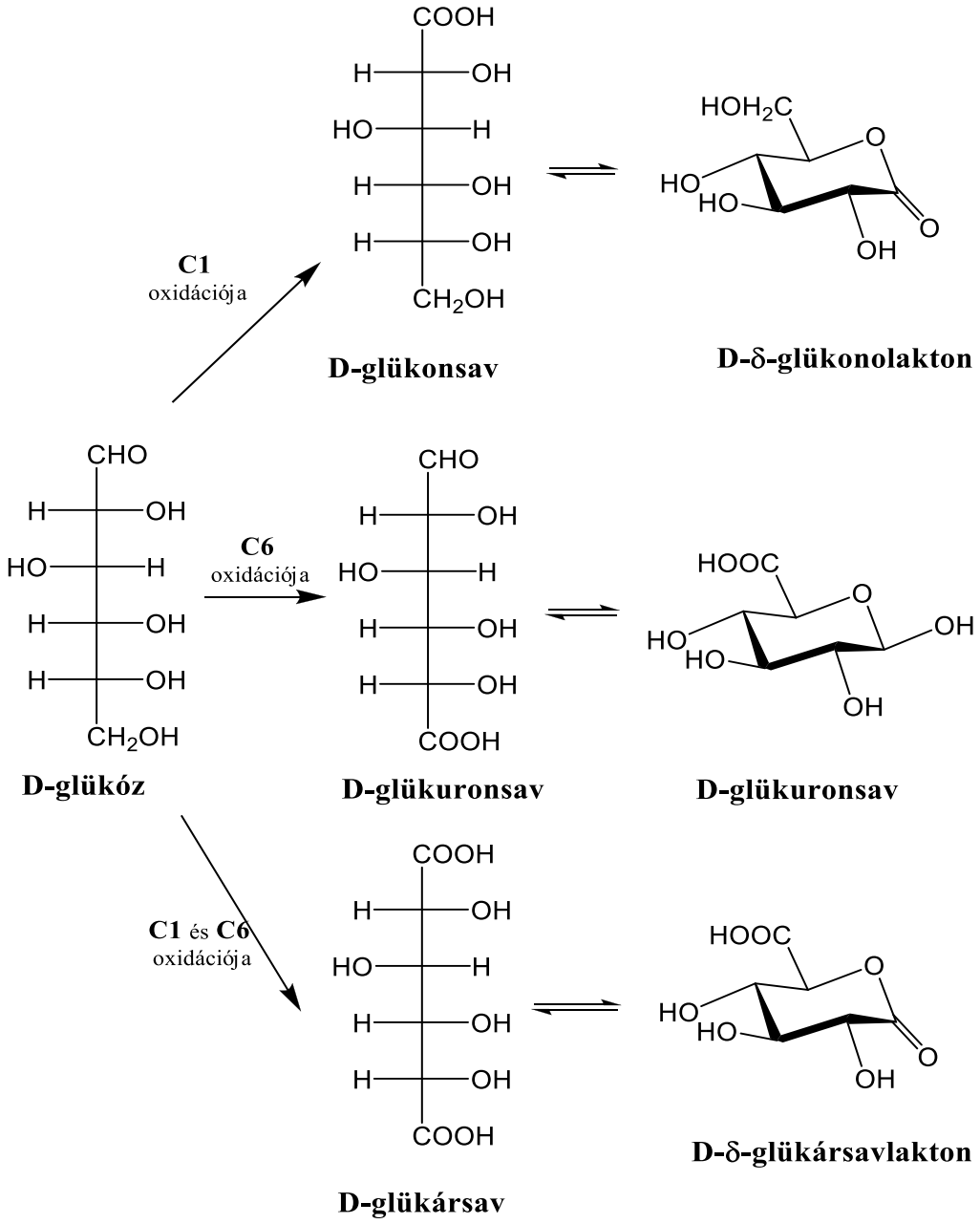
D-glükuronsav



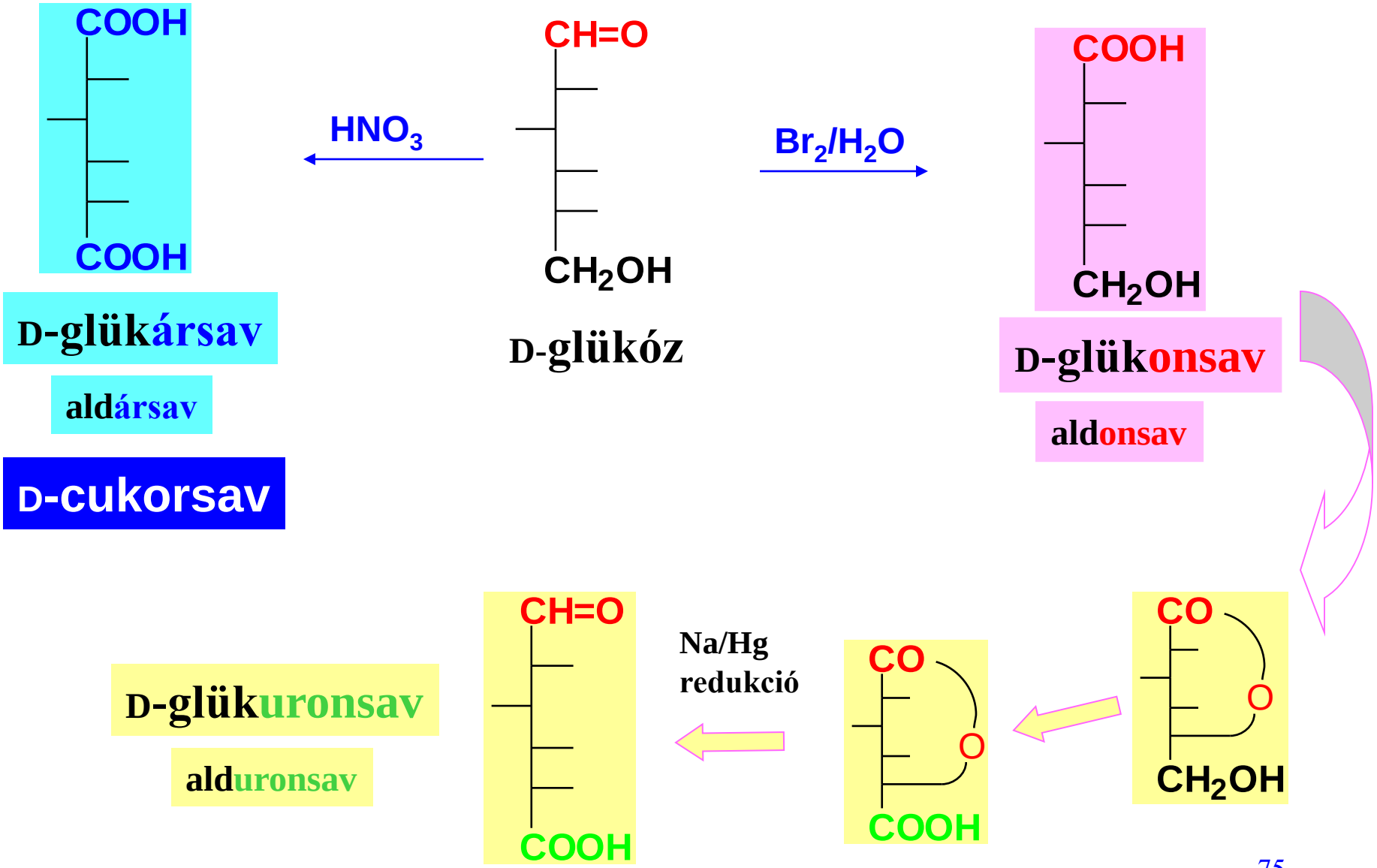
D-galakturonsav



D-glükóz oxidációja (összefoglalás)



D-glükóz oxidációja (összefoglalás)

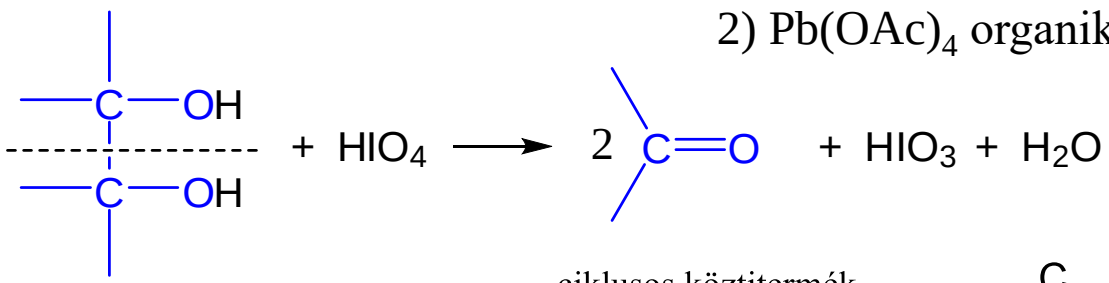


Monoszacharidok oxidációs reakciói IV:

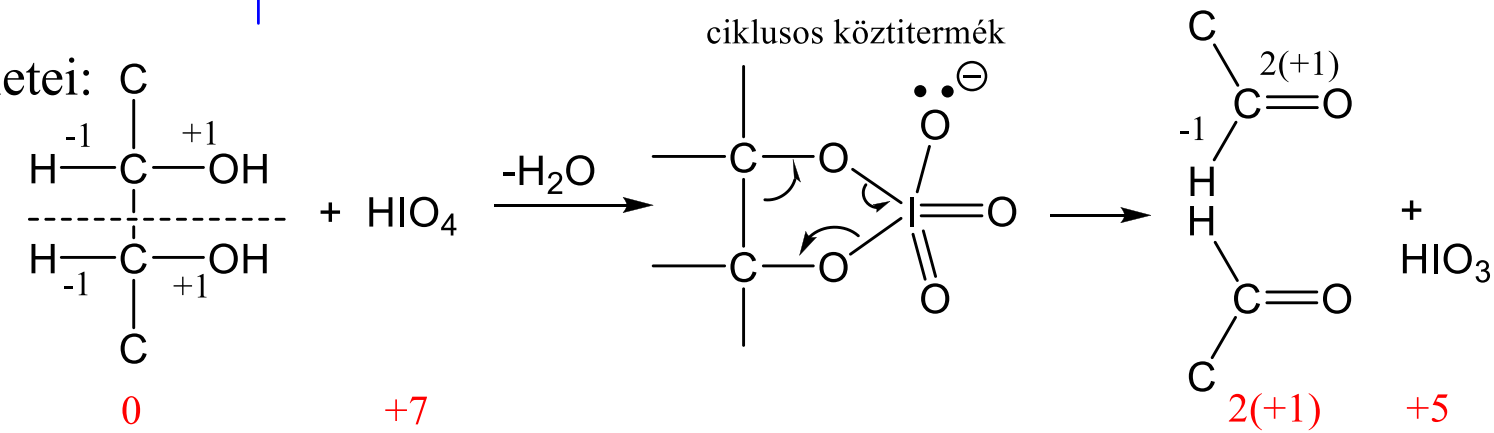
perjodátos oxidáció: polihidroxi-vegyületek oxidatív hasítása

memo: vicinális diolok oxidálhatók,
1) perjódsavval vízben vagy
2) $Pb(OAc)_4$ organikus közegben.

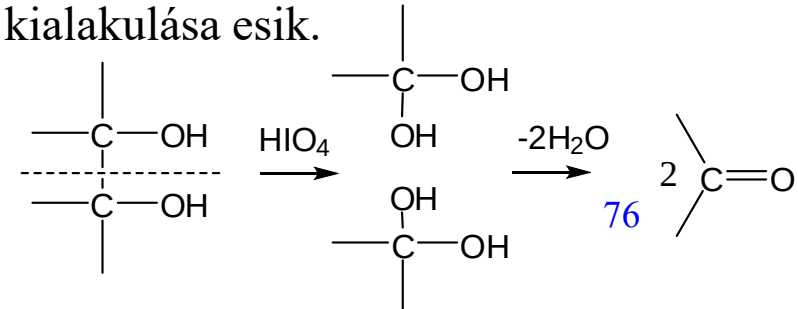
a **még erélyesebb** oxidáció bruttó egyenlete:



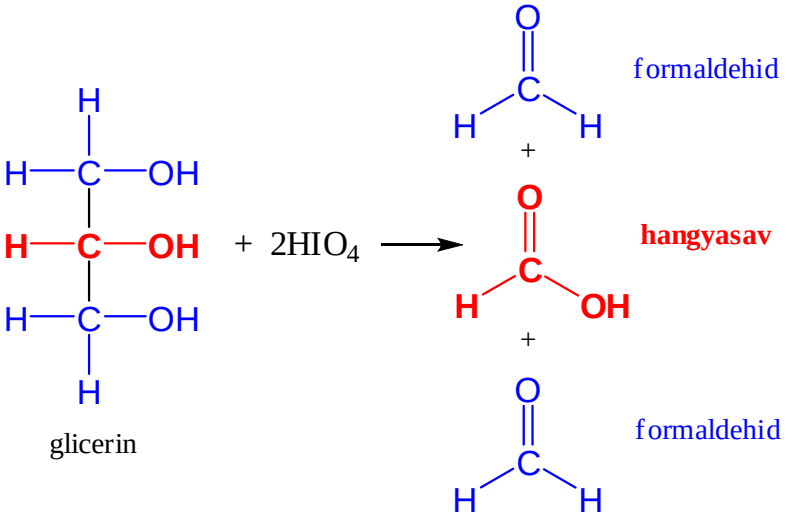
az ox. részletei:

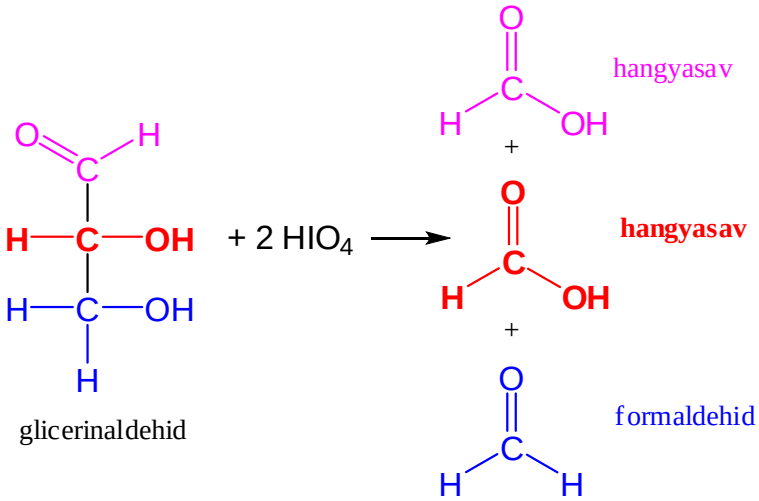


memo:
- aldehidet, ketont vagy savat kapunk az oxidáció végén.
- kivitelezhető kvantitatív módon; analitika,
- minden C-C kötés hasadásra egy C-O kötés kialakulása esik.



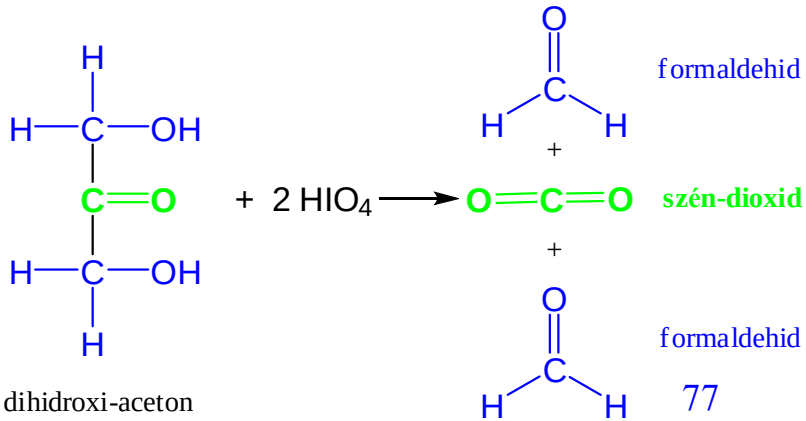
kérdés: Hány mól HIO_4 oxidálja a glicerint és mik a kapott termékek?



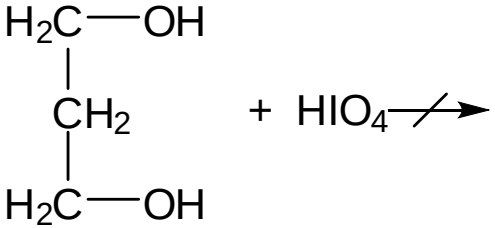


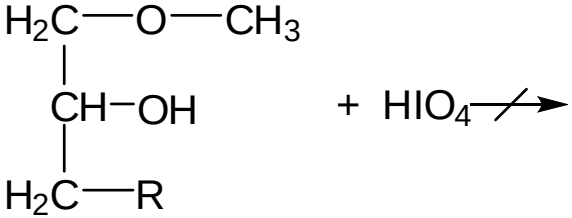
kérdés: Hány mól HIO_4 oxidálja a glicerinaldehidet és mik a kapott termékek?

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



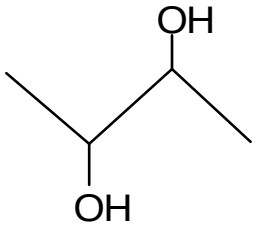
kérdés: Hány mól HIO_4 oxidálja a propán-1,3-diolt és mik a kapott termékek?



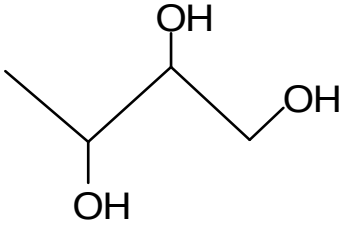


kérdés: Mivé oxidál a HIO_4 egy β-hidroxi-étert?

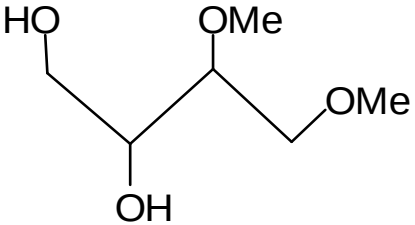
gyakorló feladatok: Hány mól HIO_4 oxidálja és mivé az alábbi vegyületeket?



butane-2,3-diol



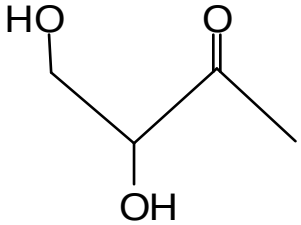
butane-1,2,3-triol



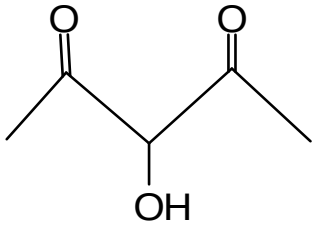
D-eritróz

3,4-dimethoxybutane-1,2-diol

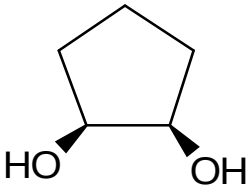
HIO_4	1	2	1	3
termék:	2 acetaldehid	acetaldehid+ hangyasav +formaldehid	formaldehid + 2,3-dimetoxipropánal	hangyasav + formaldehid



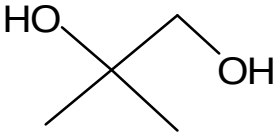
3,4-dihydroxybutan-2-one



3-hydroxypentane-2,4-dione



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

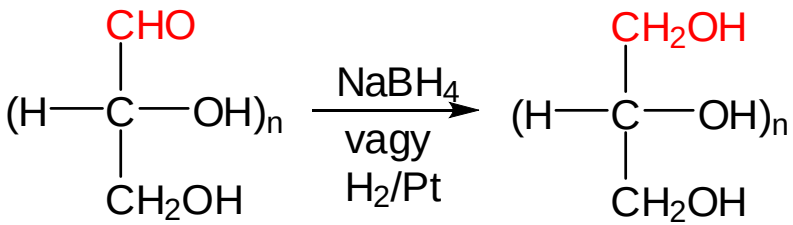


2-methylpropane-1,2-diol

HIO_4	2	2	1	1
termék:	formaldehid +hangyasav +ecetsav	hangyasav +2ecetsav	α–ω-dialdehid	formaldehid +aceton

Monoszacharidok redukciója I.: alditok vagy alditolok

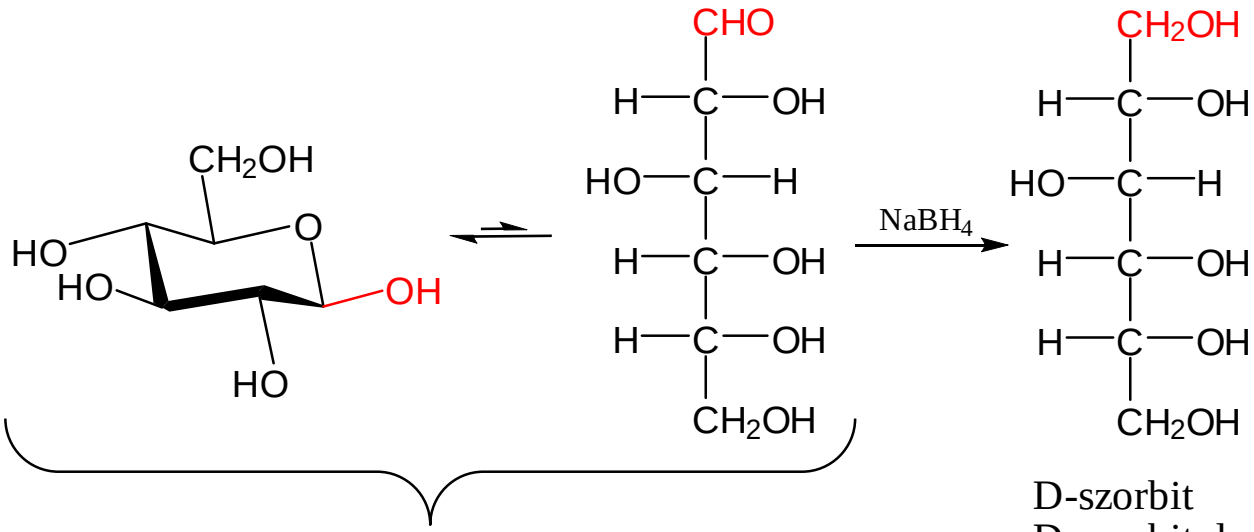
a redukció
bruttó egyenlete:



aldóz aldit v. alditol

A D-glükóz redukciója a nyíltformán keresztül értelmezhető :

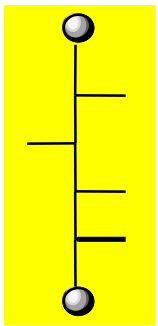
A 8 alditol neve:
allit, altrit, glücit, mannit, gülit, idit, galaktit, talit



D-glükóz

D-szorbit
D-szorbitol
(D-glücit)

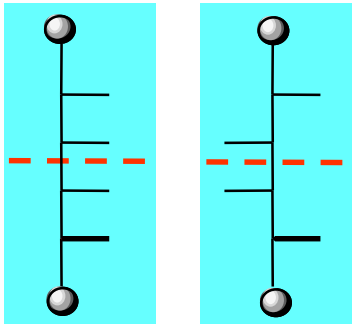
kérdés: Optikailag **aktív**-e a D-glücit?



igen

kérdés: Rajzoljon fel optikailag **inaktív** D-aldito(ka)t!

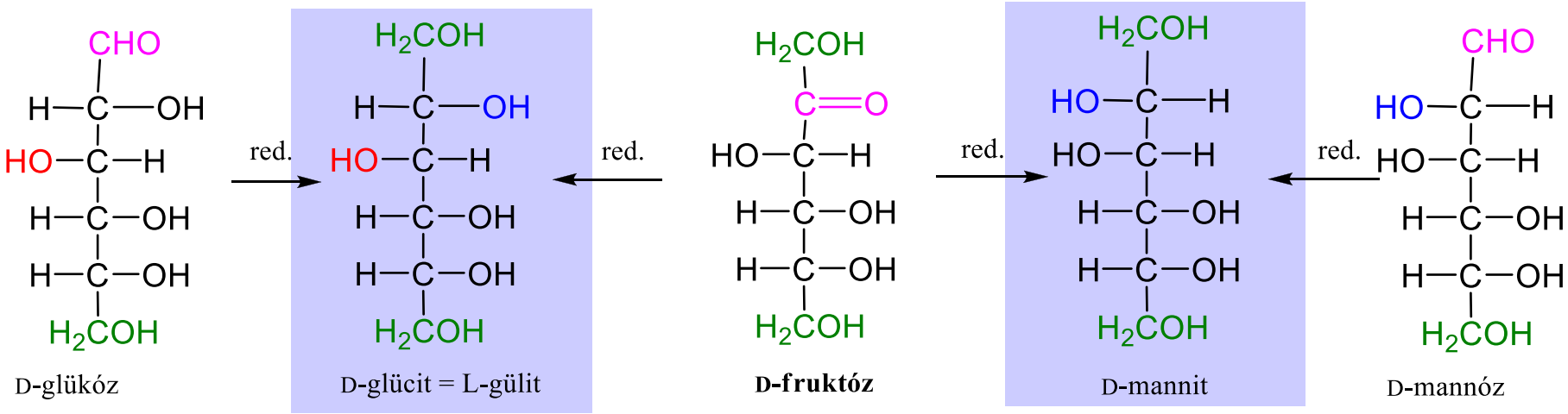
Allit **Galaktit**



inaktív

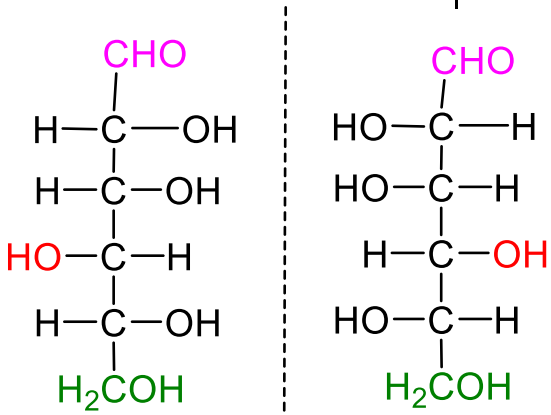
Redukció okozta sztereokémiai egybeesések:

memo: D-szorbit avagy D-glücit azonos az L-gülit molekulával (**angolul**: D-Sorbitol, D-Glucitol), az emberi szervezetben csak lassan metabolizálodó édes ízű cukoralkohol (kb. fele a kalória egyenértéke mint egy aldohexóznak).



D-glükóz | D-glücit = L-gülit | **D-fruktóz** | D-mannit | D-mannóz

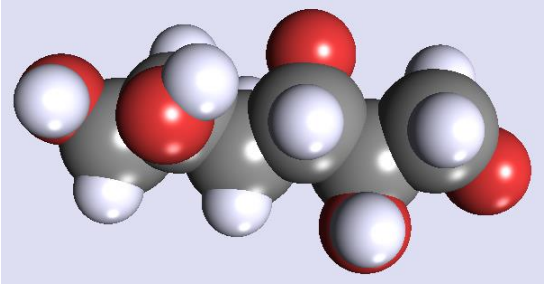
red. / C_2 ↻



D-gülóz | L-gülóz

kérdés: melyik L-aldohexóz eredményez a D-mannittal azonos sztereokémiájú cukoralkoholt? (L-mannóz)

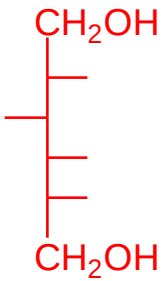
memo: D-mannit (**angolul**: D-Mannitol vagy D-Mannit) vizes oldata enyhén savanyú kémhatású, édesítőszerként is használatos.



Érdekes alditok:

Madárberkenye
(Sorbus aucuparia)

cseresznye
szilva
körte
alma
moszat
alga
ondó

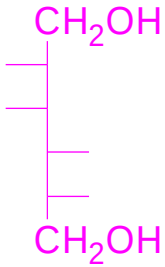


D-glucit
L-gulit
D-szorbit

Fogszuvasodást okozó baktériumoknak emészthetetlen

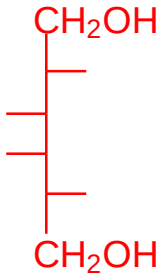
diabetikus édesítôszer

D-mannit



növényi manna
kőrisfa, olajfa
platán

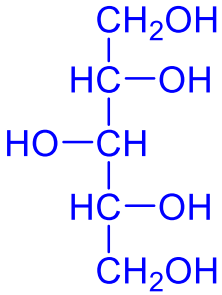
D-galaktit
dulcit



madagaszkári manna

szürke hályog esetén a szem csarnokvizében a dulcit konc. megnő

D-xilit (D- Xylitol)

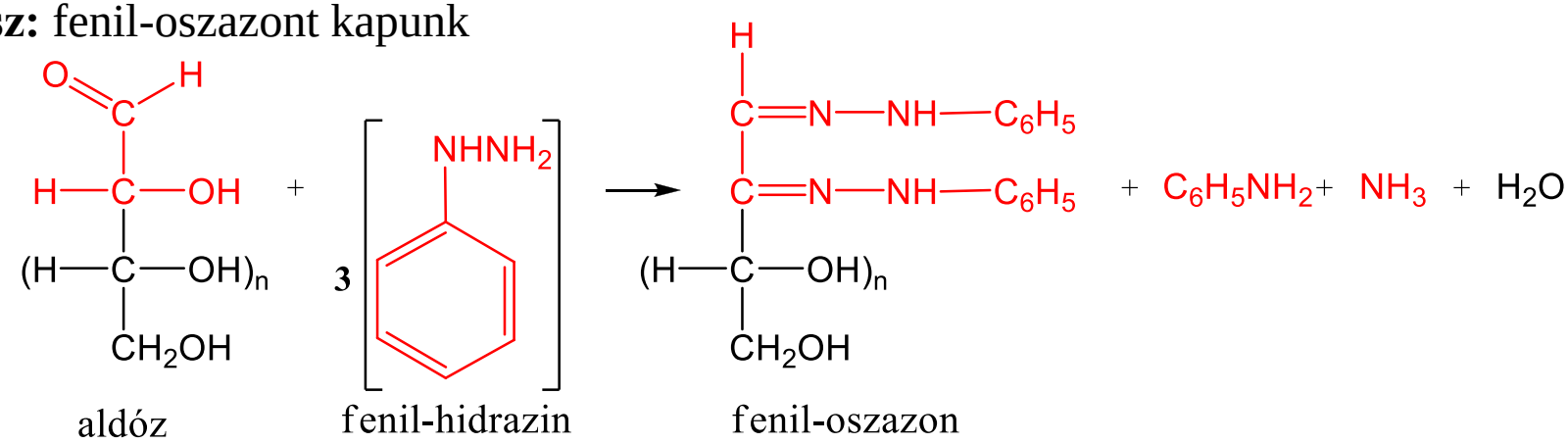


fogszuvasodást gátló
rágógumi

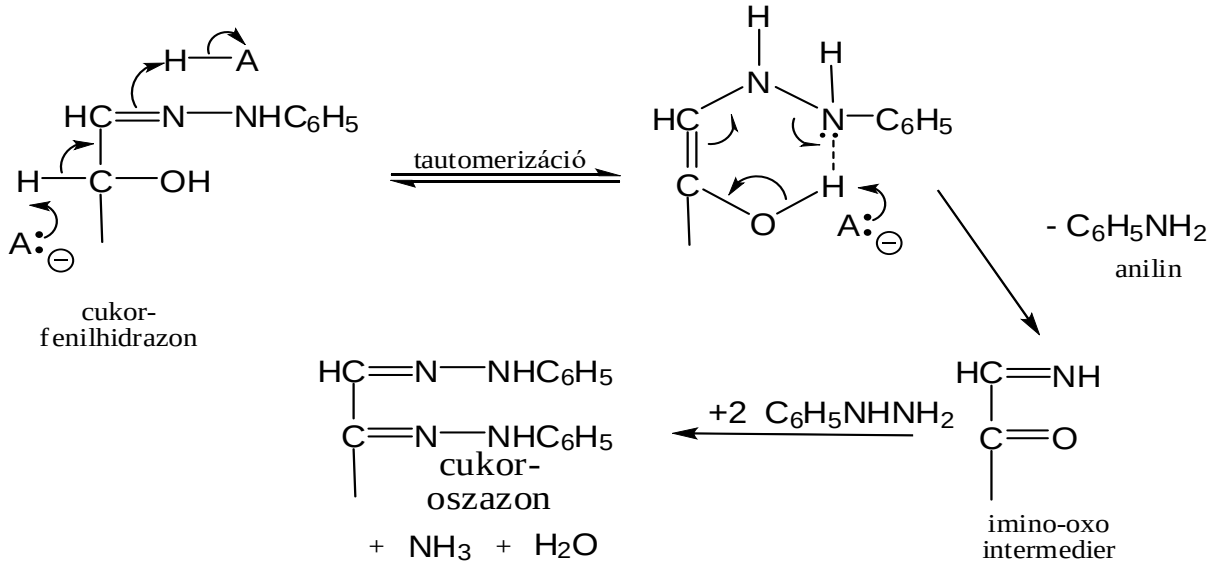
Xylitol is a "tooth-friendly," non-fermentable sugar alcohol. A systematic review study on the efficacy of xylitol has indicated dental health benefits in caries prevention, showing superior performance to other polyols.

Monoszacharidok reakciója II. (fenil-hidrazinnal) oszazonok:

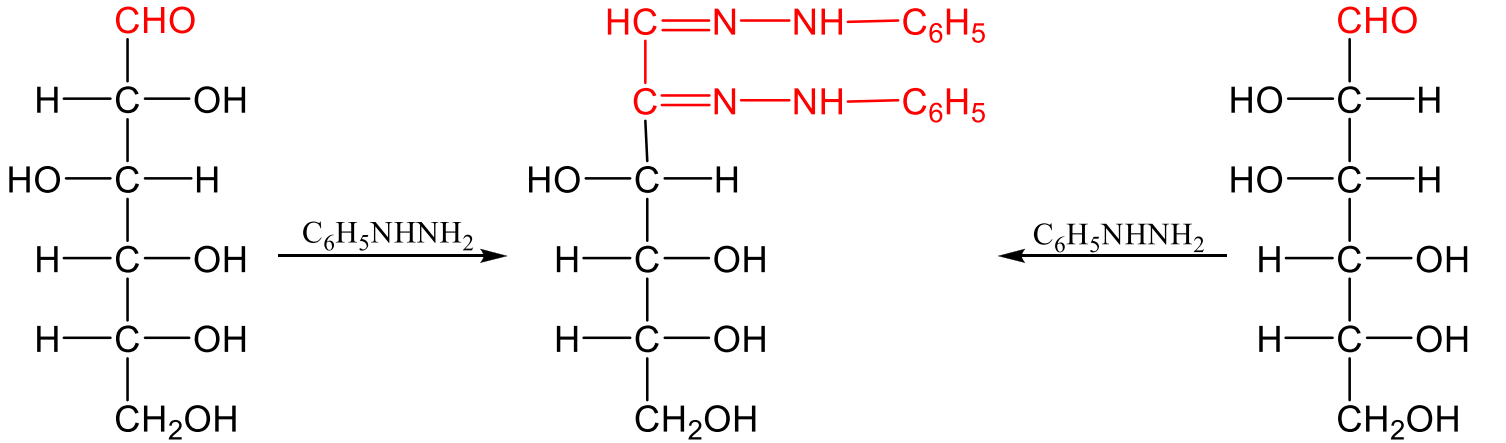
megjegyzés: 1 mól aldehid 1 mól fenilhidrazinnal 1 mól fenilhidrazont eredményez.
kérdés: az analóg reakció során mi lesz ha a fenilhidrazint feleslegben (>3 mól) használjuk?
válasz: fenil-oszazont kapunk



mechanizmus: és hasonlóan viselkedik



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

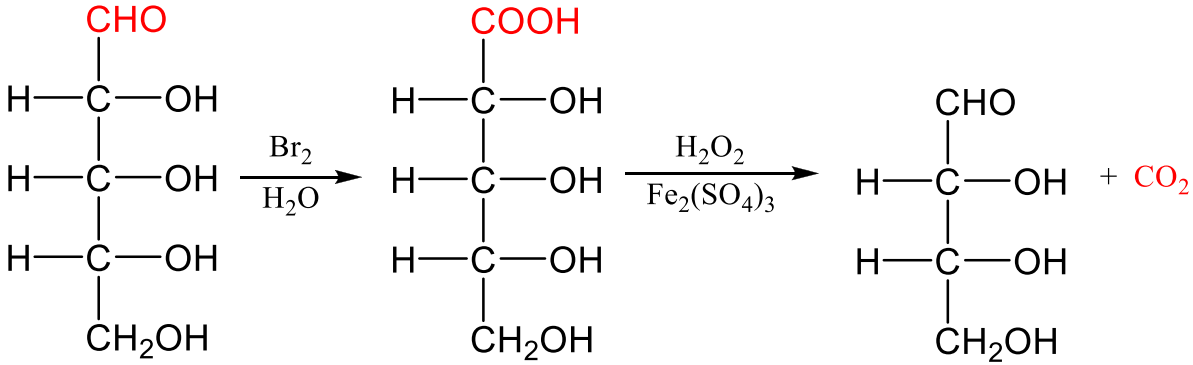


D-glükóz oszazon D-mannóz

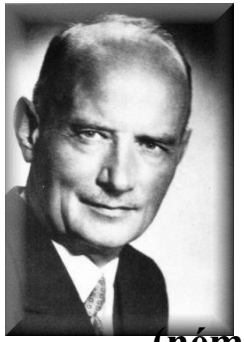
válasz: **1)** semmi, ugyanazt az oszazont eredményezik (a D-Glü és a D-Man C2 epimerek!)

2) A fruktóz is ugyanezt az oszazont eredményezi (aldóz-ketóz hasonlóság).

Aldózok láncrövidítése: a *Ruff*-lebontás



D-(–)-ribóz D-(–)-ribonsav D-(–)-eritróz



Otto Ruff
(német kémikus: 1871 - 1939)

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

(D-Arabinóz)

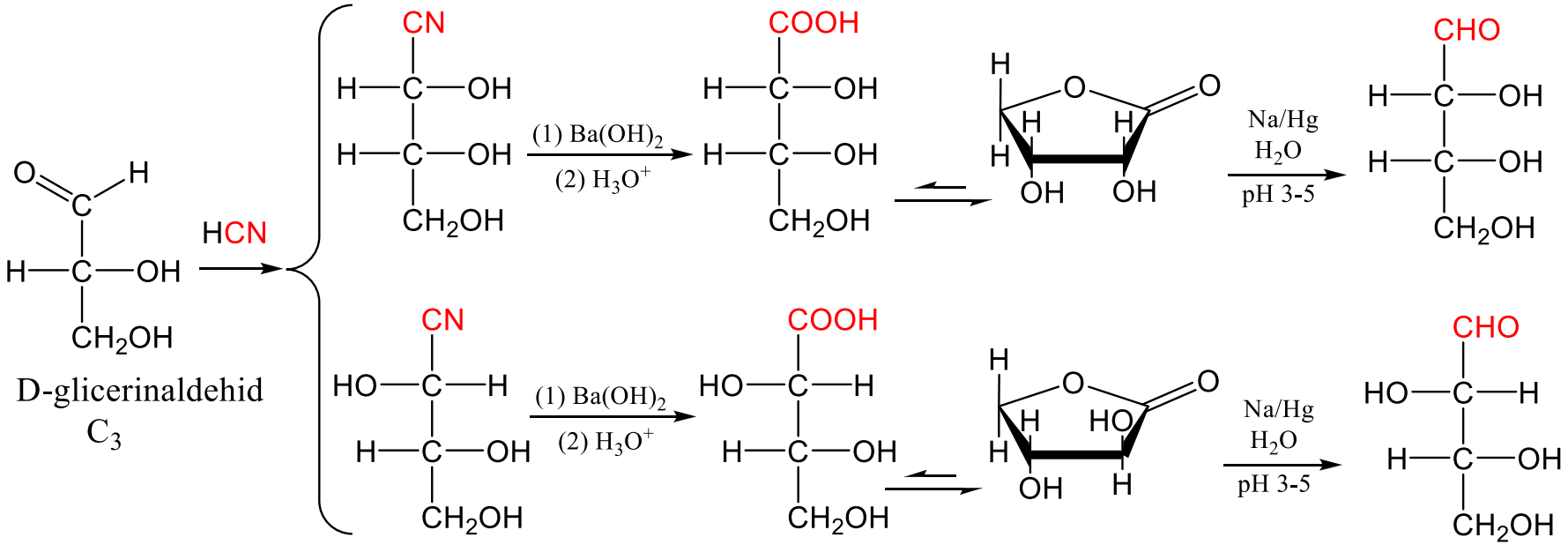
Aldózok lánchosszabbítása: *Kiliani-Fischer*-szintézis

memo: aldóz lánchosszabbítása ciánhidrinen keresztül

Heinrich Kiliani
(1855-1945)

Emil Fischer
(1852-1919)

D-(–)-eritróz



D-glicerinaldehid
C_3

C_2 epimer cianohidrinek
(elválaszthatók mert
diasztereomerek)

epimer γ-aldonolaktonok

D-(–)-treóz

memo: a kapott diasztereomerek könnyedén elválaszthatók

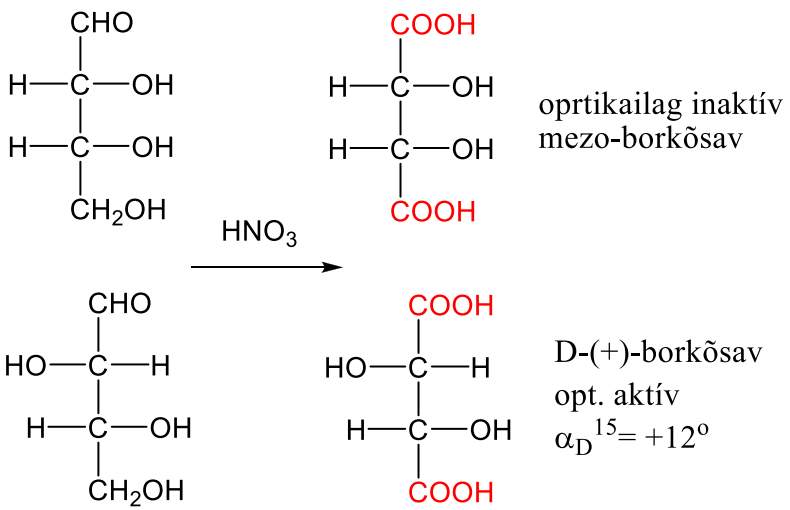
kérdés: hogyan állítana elő L-treózt?

kérdés: hogyan döntenénk el egyszerűen, hogy melyik aldotetrózzal van a kettő közül dolgunk?

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

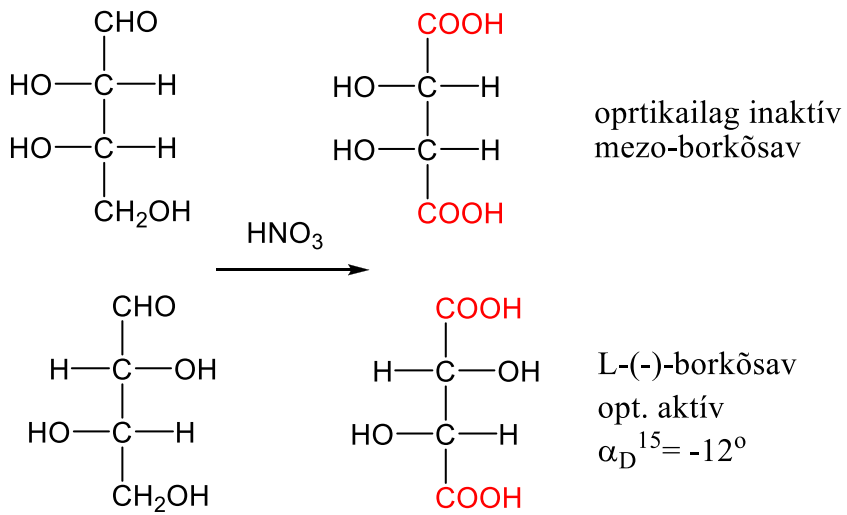
kérdés: melyik aldotetróz oxidációs terméke lenne az L-borkősav?

D-(−)-eritróz



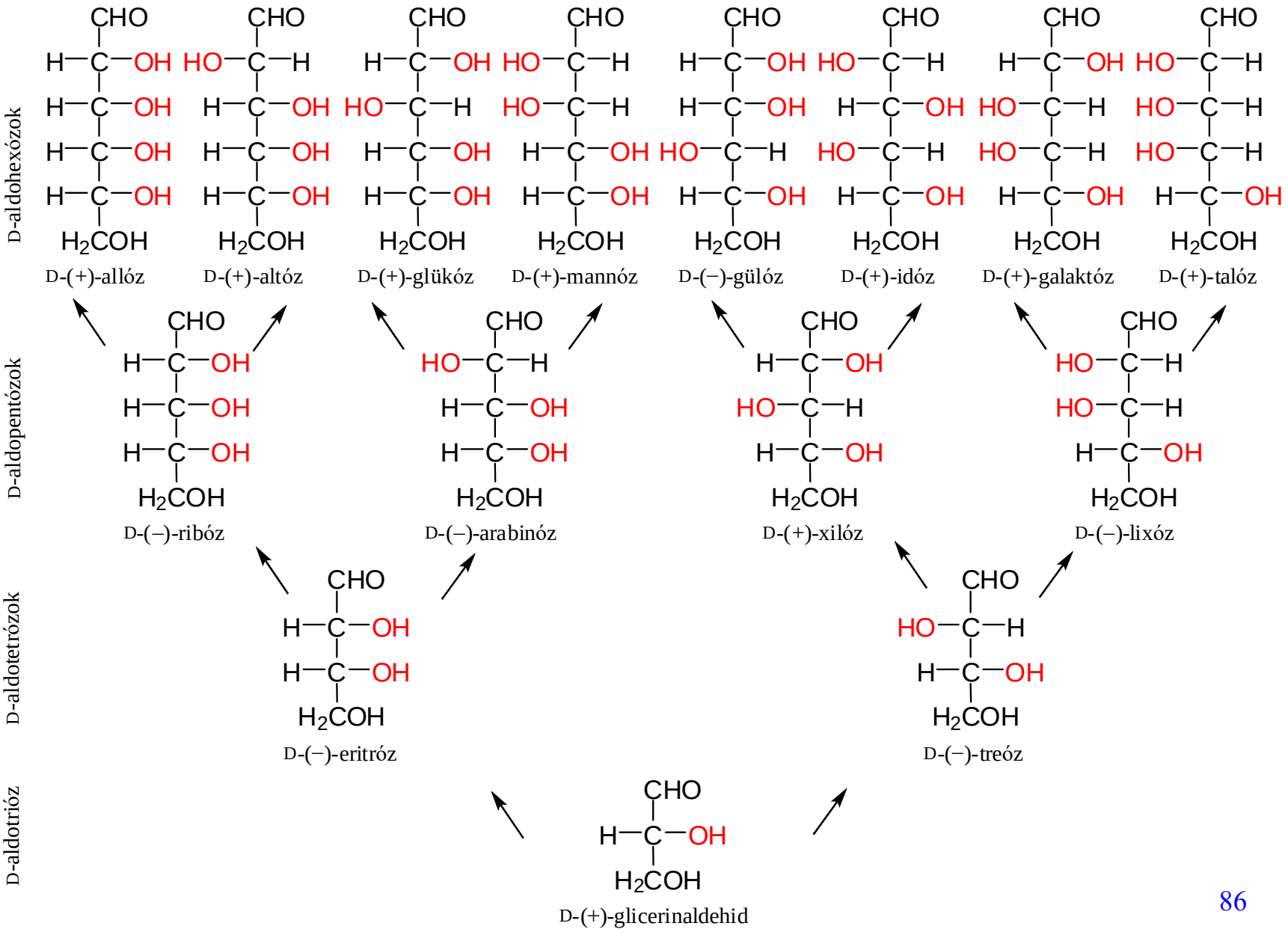
D-(−)-treóz

L-(+)-eritróz



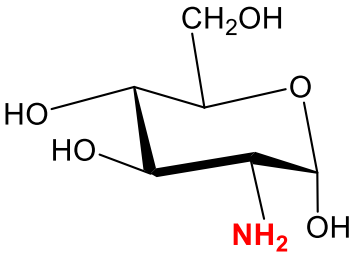
L-(+)-treóz

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

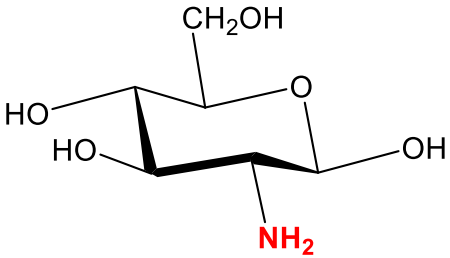


Aminocukrok:

Az aminocukrok olyan cukorszármazékok, amelyekben az egyik hidroxicsoport egy amino csoporttal van helyettesítve.

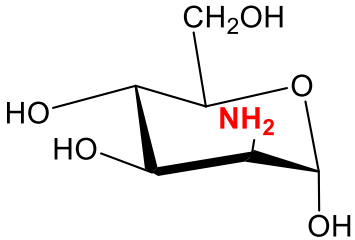


α-D-glükózamin
2-amino-2dezoxi–α-D-glükópüranóz

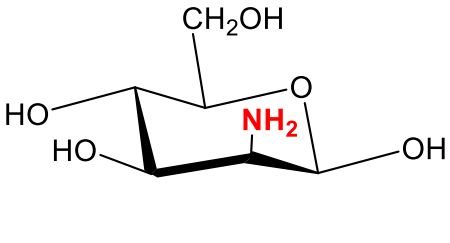


β-D-glükózamin

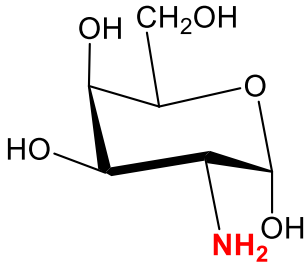
A glükózamin a kitin → kitobióz hidrolizisének terméke. A glükózamino-glikán prekurzora, ami a porc alkotórésze porcerősítő.



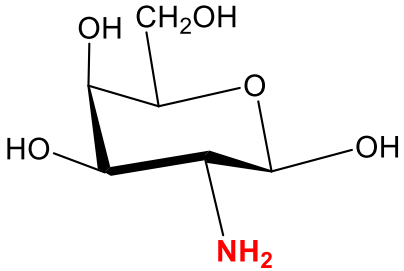
α-D-mannózamin



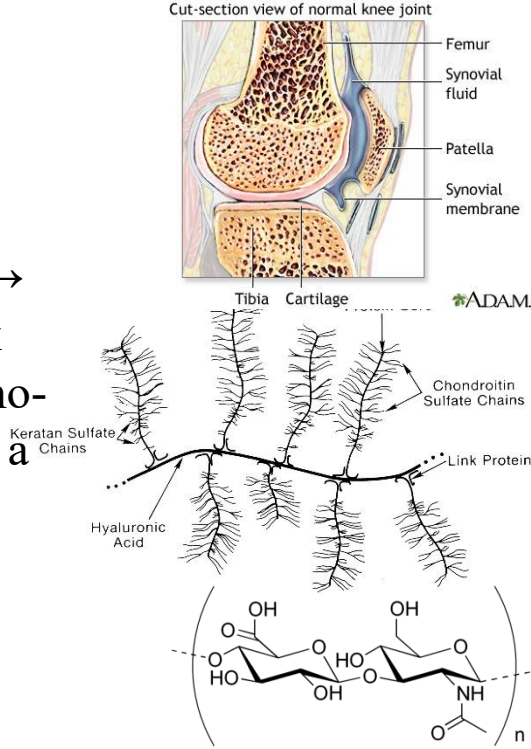
β-D-mannózamin



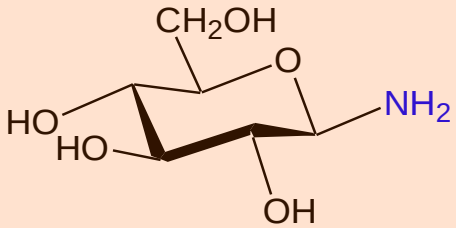
α-D-galaktózamin



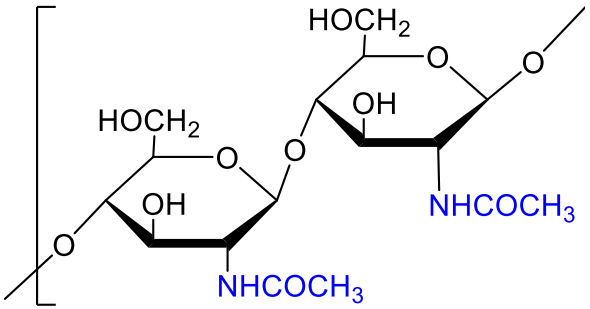
β-D-galaktózamin



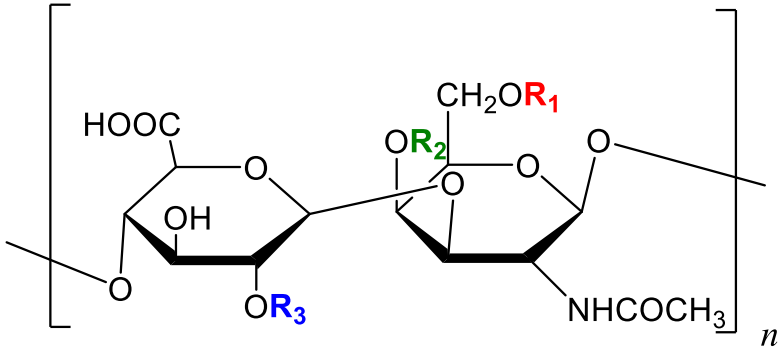
memo: ne keverjük össze a **glikozilamin**okkal, amelyekben aminocsoport helyettesíti az anomer hidroxilcsoportot:



β-D-glükopiranozilamin

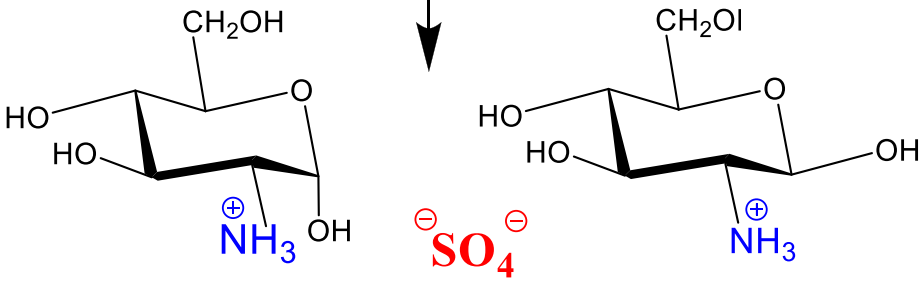


kitin



kondroitin szulfát (chondroitin sulfate chain)

Chondroitin-4-sulfate: R1 = H; R2 = SO3H; R3 = H.
Chondroitin-6-sulfate: R1 = SO3H; R2, R3 = H.



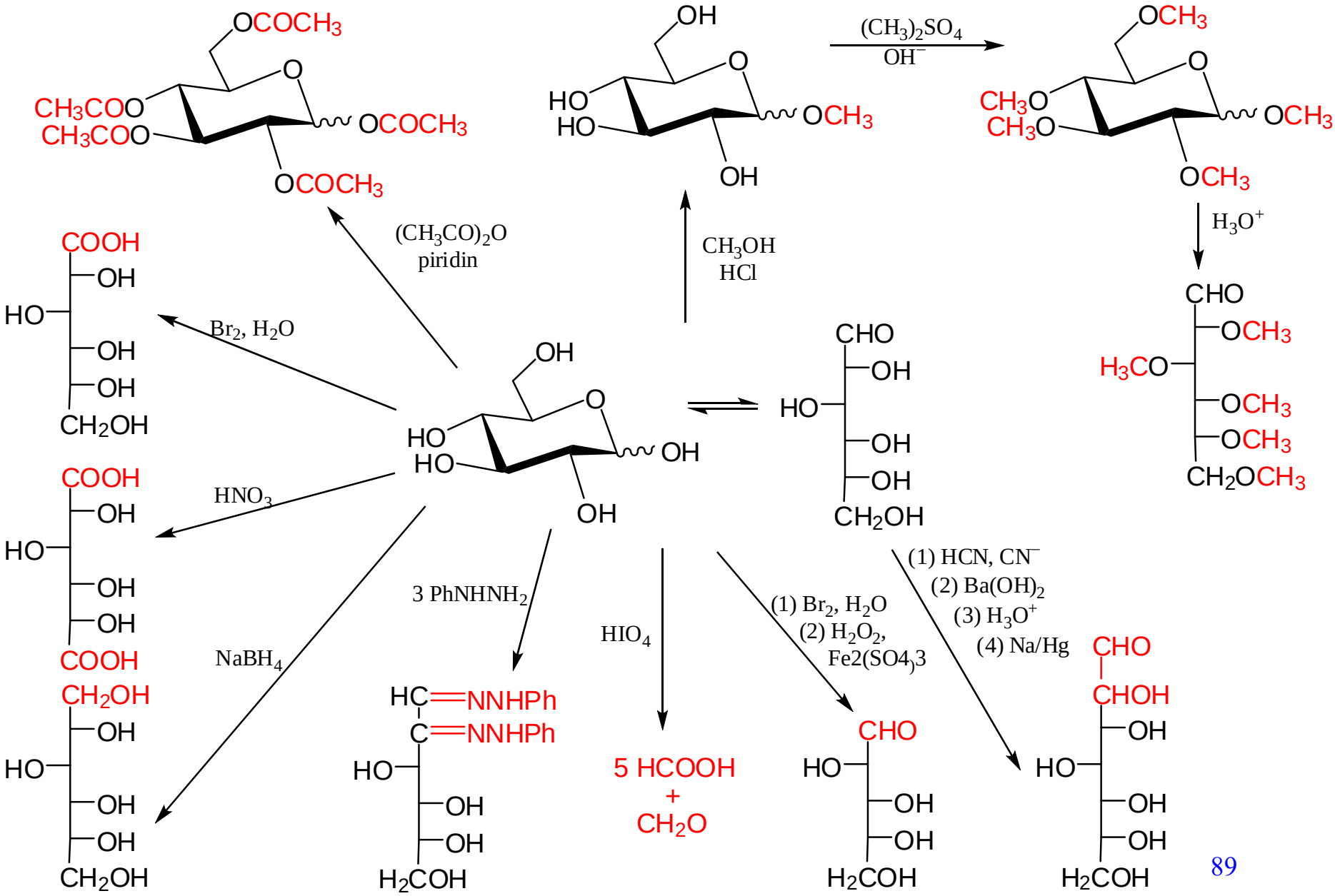
α-D-glükózamin szulfát β-D-glükózamin szulfát

2-amino-2dezoxi–α/β-D-glükópüranóz szulfát

A glükózamin szulfát mellett kb. 25% súlyszázaléknyi chondroitin szulfátot is tartalmaznak a gyógyszerek

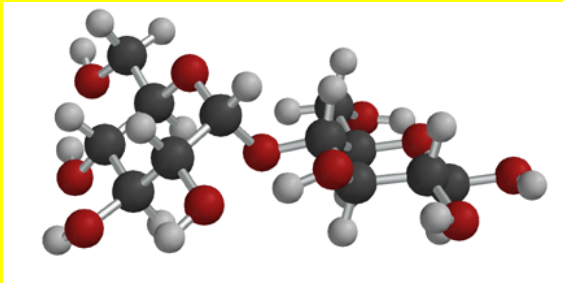
The dosage of oral chondroitin used in human clinical trials is 800–1,200 mg per day. Most chondroitin appears to be made from extracts of cartilaginous cow and pig tissues (cow trachea and pig ear and nose), but other sources such as shark, fish, and bird cartilage are also used.

Összefoglalás: monoszacharidok tipikus reakciói



Tartalomjegyzék:

1.) Bevezető
2.) **Monoszacharidok**
2.1) Konstitúció és konfiguráció
2.2.) Aldo- és ketotriózok
2.3.) Aldotetrózok
2.4.) Aldopentózok
2.5.) Aldohexózok
2.6.) Ketohexóz
2.7.) konformáció
3.) Monoszacharidok reakciói
4.) **Diszacharidok**
4.1.) Nem-redukáló diszacharidok
4.2.) Redukáló diszacharidok
4.3.) Diszacharidok konformációs tulajdonságai
5.) **Poliszacharidok**
6.) Különleges biológiai jelentőséggel bíró cukrok
7.) Glikoproteinek
8.) Szénhidrát antibiotikumok

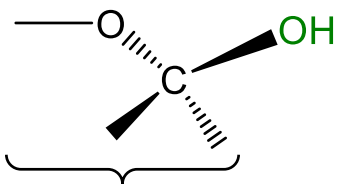


4. Diszacharidok

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.

Di-, oligo- és poliszacharidok osztályozása

glikozidos -OH



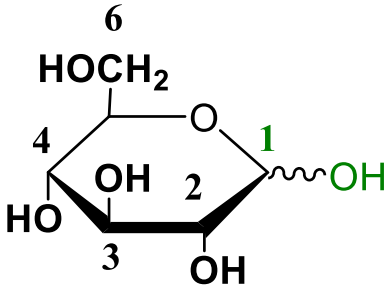
glikozilcsoport

2 (több) monoszacharid összekapcsolódása vízkilépés során.
A formális éterkötés legalább egyik -OH-ja glikozidos -OH!

típus

nem redukáló diszacharidok:
van C_1-O-C_1' kötés, s ezért
nincs szabad glikozidos OH,
nincs mutarotáció

redukáló diszacharidok:
nincs C_1-O-C_1' kötés, s ezért
van szabad glikozidos OH,
van mutarotáció



Fontosabbb diszacharidok (redukáló és nem-redukáló):

Diszacharid	monoszach.	monoszach.	kapcsolódás módja	oldhatóság g/100 ml 20° C
trehalóz	D-glükóz	D-glükóz	α(1→1)α	~ 69
szacharóz	D-glükóz	D-fruktóz	α(1→2)β	~ 212
maltóz	D-glükóz	D-glükóz	α(1→4)	~ 108
cellobióz	D-glükóz	D-glükóz	β(1→4)	~ 12
laktóz	D-galaktóz	D-glükóz	β(1→4)	~ 18
gencibióz	D-glükóz	D-glükóz	β(1→6)	~ 100

4.1.) Nem-redukáló diszacharidok I:

A trehalóz: - **előfordulás** (gombák, élesztő, algák, rovarok, stb.) 1832-ben Wiggers rozsból

- oldhatósága vízben: 68,9 g/100 ml (20°C)
- **szerkezet felderítés**:

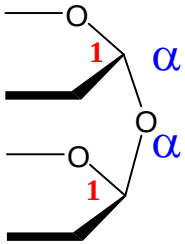
1.) molekula képlete: $C_{12}H_{22}O_{11}$

2.) 1 mol savas hidrolízise **2** mol D-**glükózt** eredményez.

3a.) negatív Benedict- v. Tollens-próba → **nem redukáló** cukor

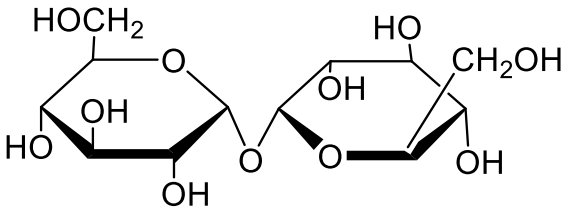
3b.) nem mutarotál, nem képez fenil-oszazont és nem oxidálható brómos vízzel → nincs benne félacetálcsoport.

Tehát a glükóz **C1-ek** vannak **összekötve**, mert csak így lehet mindkét C=O acetál formában jelen.



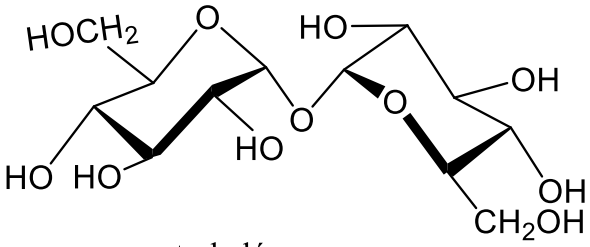
4.) a glikozidkötés sztereokémiája enzimatikus hidrolizissel:

- az **α-glükozidáz** enzim igen, a β-glükozidáz nem hidrolizálja



5.) kimerítő **metilezés** oktametil származékot ad, amely hidrolizálva 2 mol. 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glükózt eredményez:

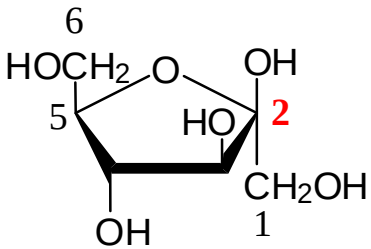
memo: - trehal**áz** enzim bontja,
- a repülő rovarok energiaforrása



trehalóz
α-D-glükopiraznoz**il**-α-D-glükopiranoz**id**

4.1.) Nem-redukáló diszacharidok II:

β-D-fruktofuranóz



A szacharóz (nádcukor, répacukor)

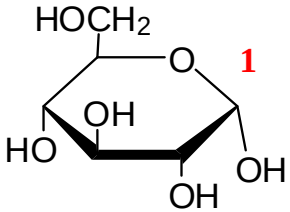
minden fotoszintézist végző növényben azonosítható!

oldhatósága vízben: 211,5 g/100 ml (20 °C)

szerkezet felderítés:

1.) molekula képlete: $C_{12}H_{22}O_{11}$

2.) 1 mol savas hidrolízise 1 mol D-**glükózt** és 1 mol D-**fruktózt** eredményez.

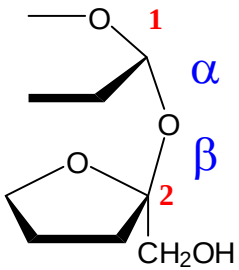


α-D-glükopiranóz

3a.) negatív Benedict- v. Tollens-próba → **nem redukáló** cukor

3b.) nem képez oszazont és nem mutarotál → nincs benne félacetál csoport

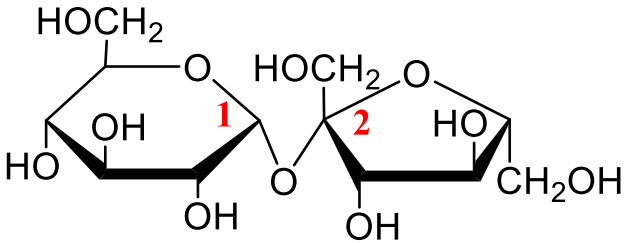
Tehát a **glükóz C1**-e és a **fruktóz C2**-je van összekötve, mert csak így lehet mindkét CO acetál formában jelen



4.) a glükozid kötés sztereokémiája enzimatikus hidrolízissel:

- az **α**-glükoz**idáz** enzim igen, a β-glükozidáz nem hidrolizálja
- a **szukráz** enzim hidrolizálja, ami csak a β-fruktofuranozid kötést bontja

5.) kimerítő **metilezés** oktametil származékot ad, amely hidrolizálva 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glükózt és 1,3,4,6-tetra-O-metil-D-fruktózt eredményez:

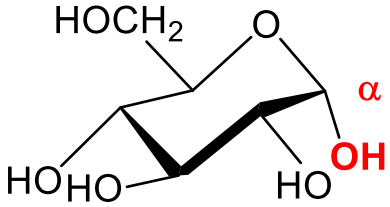


szacharóz

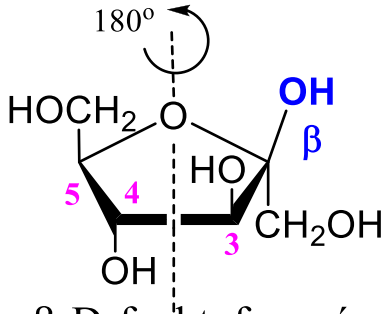
α-D-glükopiranoz**il**-β-D-fruktofuranoz**id**

Hogyan rajzoljunk szacharózt:

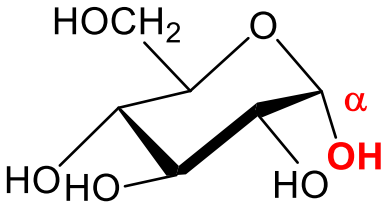
1) Rajzoljuk fel a két monomert (az α-D-glükópiranózt és a β-D-fruktófuranózt, majd forgassuk el 180º-kal az utóbbit

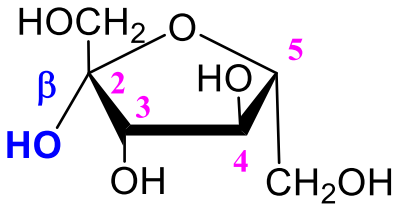


α-D-glükopiranóz
szõlõcukor

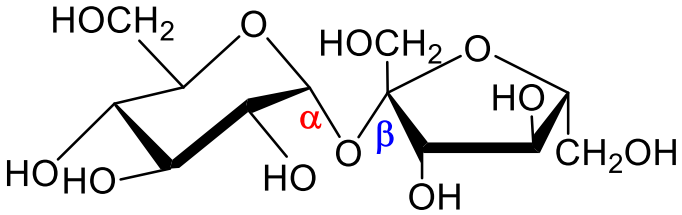


β-D-fruktofuranóz
gyümölcscukor



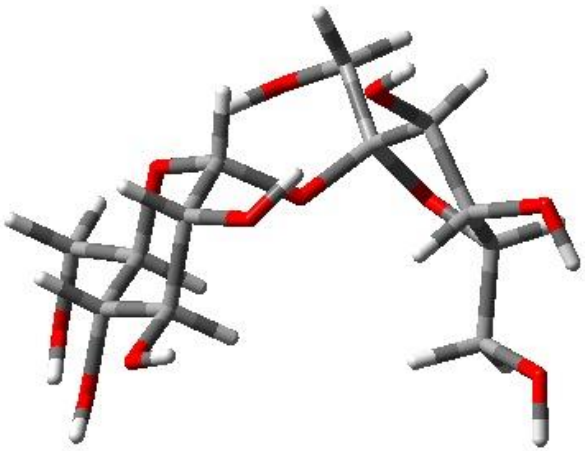


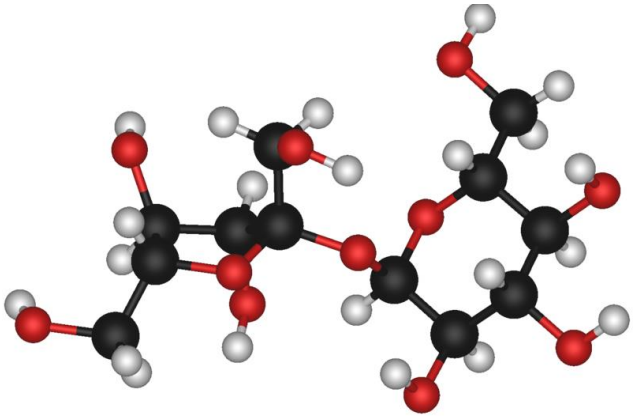
2) Kössük össze a két glüközidos –OH-t.



szacharóz
α-D-glükopiranoz**il**-β-D-fruktofuranoz**id**

Ipari hasznosítása: az **invert cukor**, ami a nádcukor vagy répacukor híg oldatának savakkal való főzésekor, vagy az invertáz enzimmel való bontás után kapott **szőlőcukor**ból **és gyümölcscukor**ból álló keverék.





4.2.) Redukáló diszacharidok I:

A maltóz (malátacukor):

- keményítő részleges hidrolízise során (pl. diasztáz enzim) maltóz azonosítható!
- oldhatósága vízben: 108 g/100 ml (20 °C)
- szerkezet felderítés:

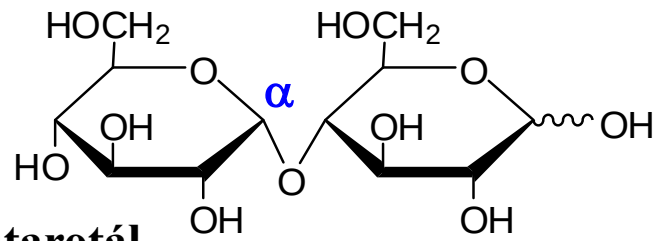
1.) molekula képlete: $C_{12}H_{22}O_{11}$

2.) 1 mol savas hidrolízise **2** mol D-**glükózt** eredményez.

3a.) pozitív Benedict- v. Tollens-próba → **redukáló** cukor

3b.) képez oszazont → van benne félacetál csoport

Tehát az **egyik** Glükóz **C**1-e **szabad** kell legyen!



3c.) két anomer formája létezik: α-(+)-maltóz $[a]_D^{25}$=+168° és

β-(+)-maltóz $[a]_D^{25}$=+112°

ami idővel $[a]_D^{25}$=+136° egyensúlyi keverékké **mutarotál**.

4.) a glükozid kötés sztereokémiája enzimatikus hidrolízissel:

- az **α-glükozidáz** enzim igen, a β-glükozidáz nem hidrolizálja

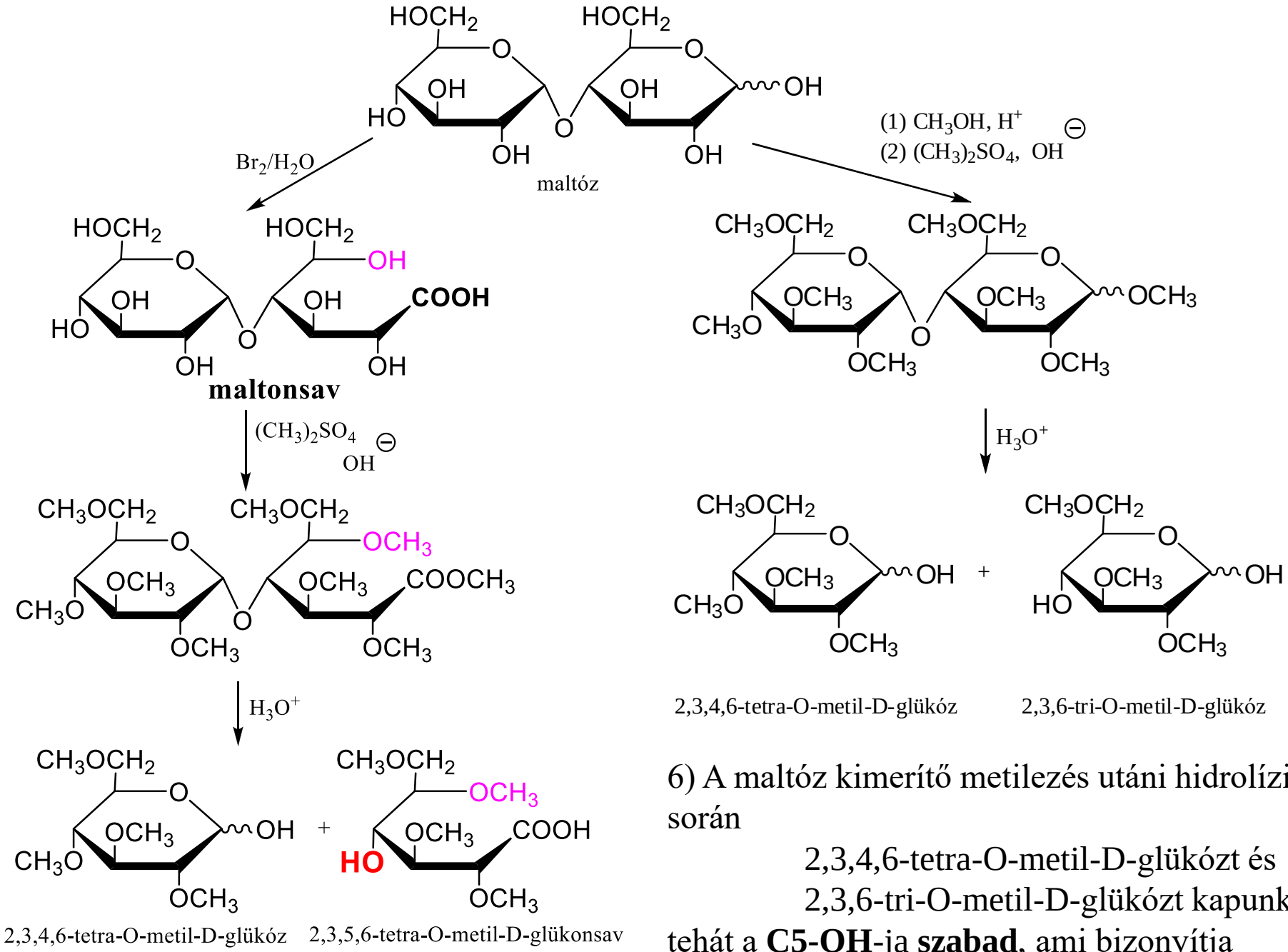
5) **oxidálható** brómos vízzel maltonsavvá,

amit ha kimerítő **metilezés** után hidrolizálunk, akkor kapjuk

a 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glükóz és

a 2,3,5,6-terta-O-metil-D-glükonsav keverékét

mivel a glükonsav **4 –OH-ja** szabad maradt ezért azon **keresztül kapcsolódnak** össze.

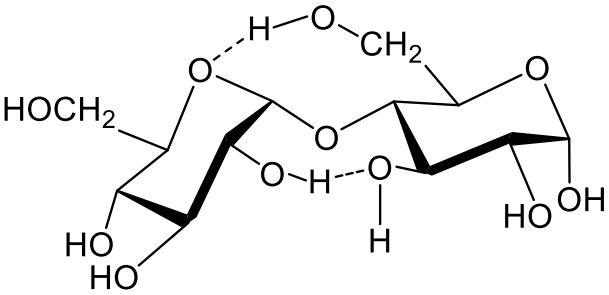


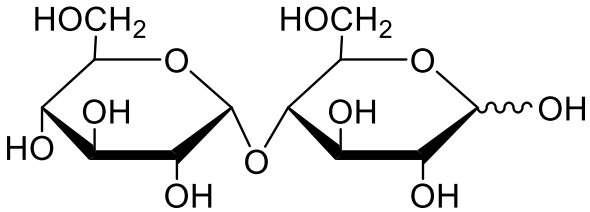
6) A maltóz kimerítő metilezés utáni hidrolízise során

2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glükózt és
2,3,6-tri-O-metil-D-glükózt kapunk,

tehát a **C5-OH**-ja **szabad**, ami bizonyítja hogy a második gyűrű is piranóz!

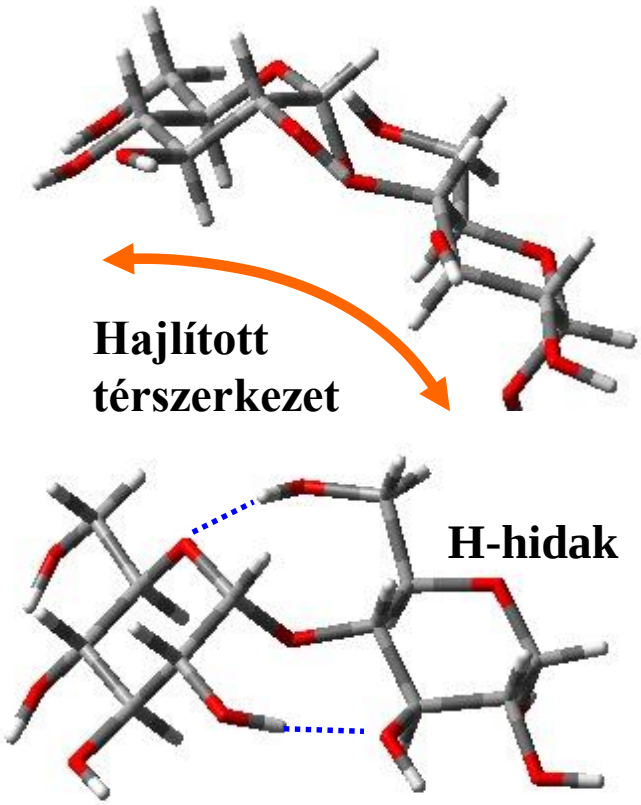
A maltóz (malátacukor) térszerkezete:





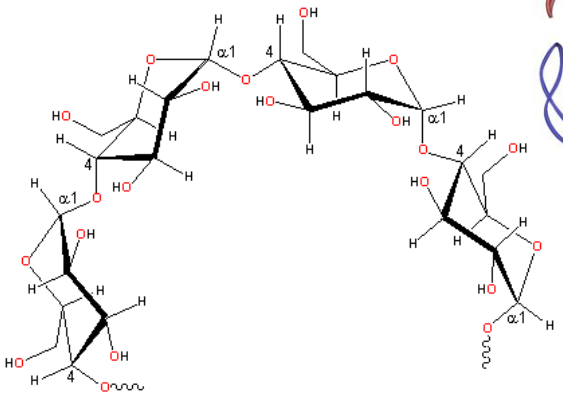
maltóz

α-D-glükopiranoz**il**-D-glükopiran**óz**

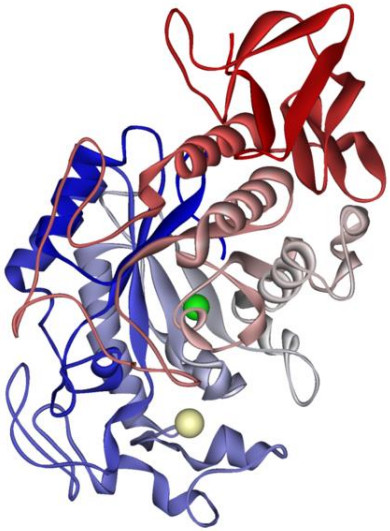


memo: maltáz-enzim bontja

Erjesztés során a cereáliákban (pl. árpa) lévő keményítőből az **amiláz enzimeknek** köszönhetően maltózt kapunk.



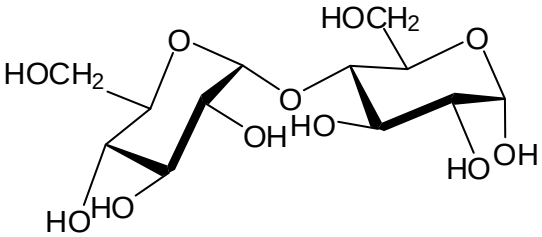
keményítő:
növények energiaraktára



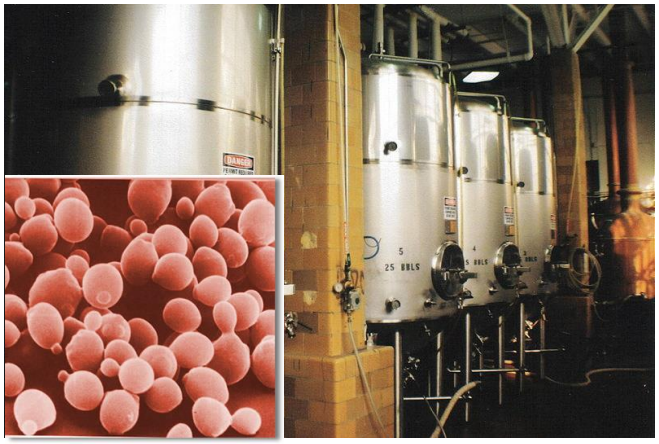
Fermentálás során az élesztő a maltózt EtOH-ra és CO_2-re bontja: $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2$, amely folyamat piroszőlősav (**egy ketokarbonsav:** $CH_3COCOOH$), majd acetaldehid keletkezésén keresztül megy.

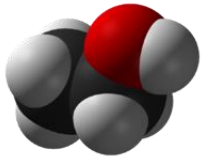
Eduard Buchner

1907 Nobel-díj



maltóz
α-D-glükopiranozil-D-glükopiranóz



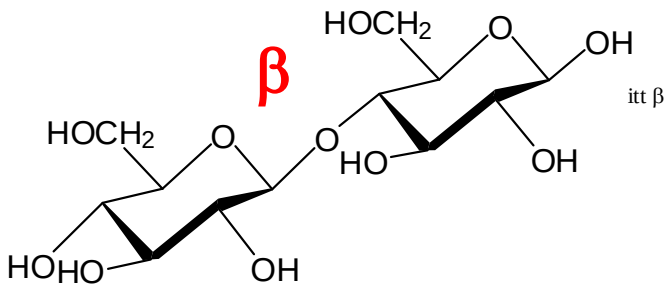


4.2.) Redukáló diszacharidok II:

A cellobióz a cellulóz részleges hidrolízise során azonosítható!

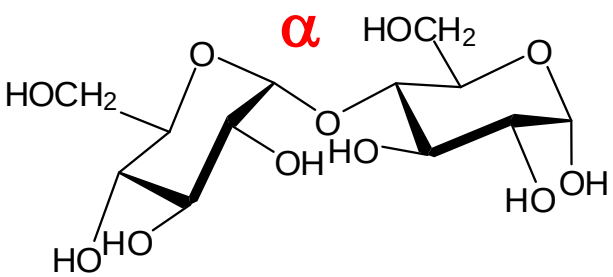
oldhatósága vízben gyenge, csak 12 g/100 ml (20 °C)

Szerkezete olyan mint a maltózé, kivéve annak glikozidkötését.



cellobióz

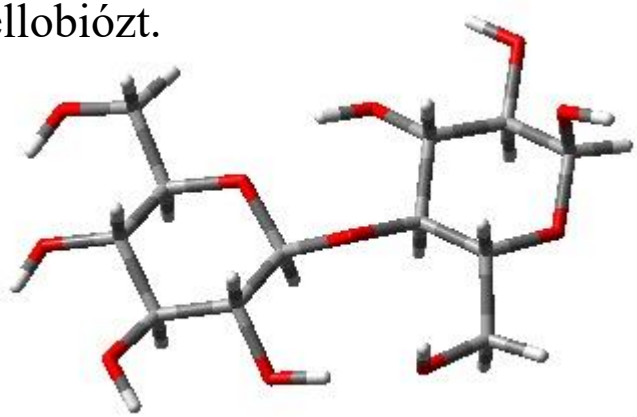
4-O-(β-D-glükopiranozil)-D-glükopiranóz



maltóz

4-O-(α-D-glükopiranozil)-D-glükopiranóz

A glükozidkötés sztereokémiáját bizonyítja az, hogy enzimatikus hidrolízis során az α-glükozidáz enzim nem, míg a **β-glükozidáz hidrolizálja** a cellobiózt.



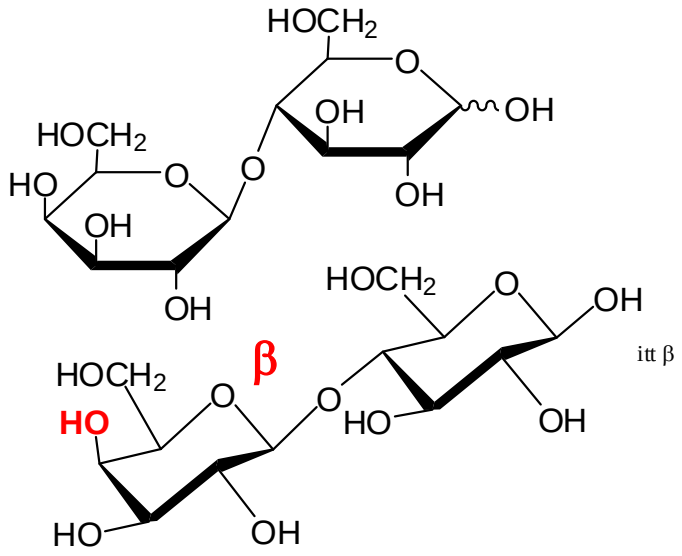
memoriter: mint a cellobióz csak az első nem Glc hanem Gal

4.2.) Redukáló diszacharidok III:

A laktóz vagy tejcukor legtöbb újszülött emlős tápláléka!

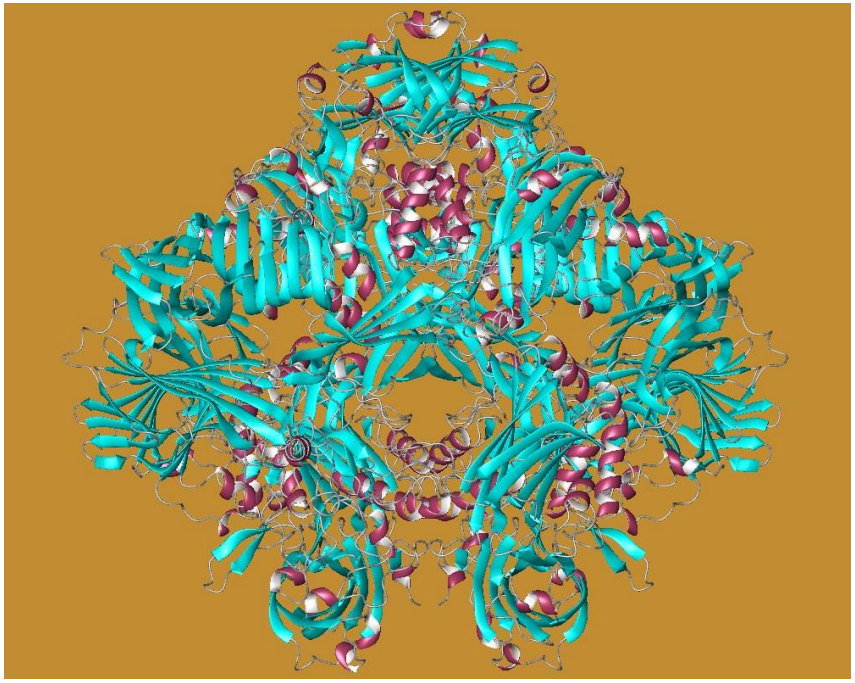
oldhatósága vízben: 18 g/100 ml (25 °C)

Szerkezete hasonlít a cellobiózéhoz, de az első cukor itt D-galaktóz



laktóz

4-O-(β-D-galaktopiranozil)-D-glükopiranóz

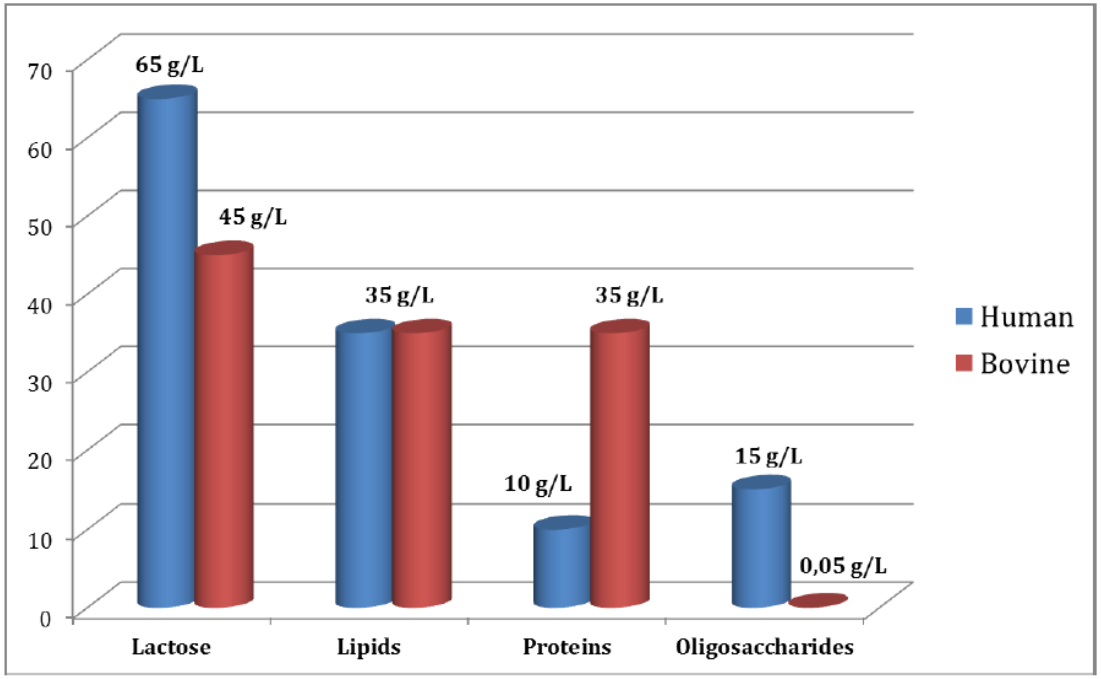


A laktáz (v. β-D-galaktozidáz) enzim bontja galaktózra és glükózra, ami eztán felszívódik.

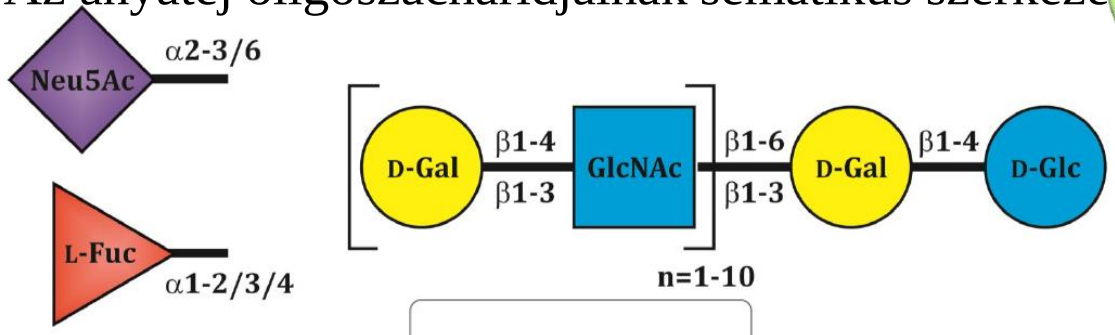
memo: felnőtt korban a **laktáz** gén kikapcsolódhat, ami tejérzékenységhez (laktóz intoleranciához) vezet.

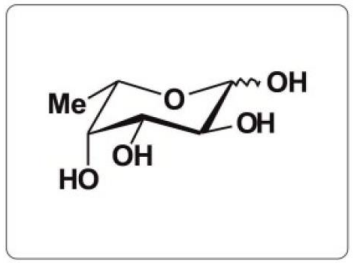
memo: mivel a glükóz és a galaktóz együtt édesebb érzetet kelt mint a laktóz, ezért az enzimet pl. a fagylaltipar is használja.

Az anyatej kémiai összetétele:

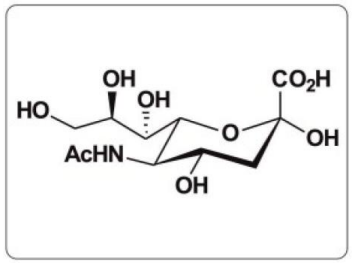


Az anyatej oligoszacharidjainak sematikus szerkeze





Fucose

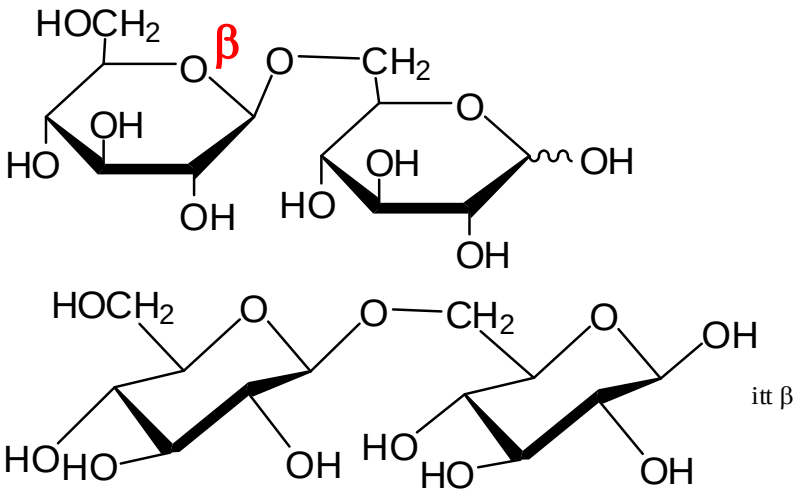


Sialic acid

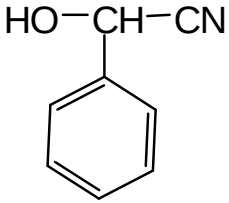
memo: a kb. 200 MS-el már azonosított oligoszacharidból mintegy 130 pontos szerkezete is ismert.

4.2.) Redukáló diszacharidok IV:

A genciobióz (keserű mandula alkotórésze, aglikonja a mandulasavnitril)

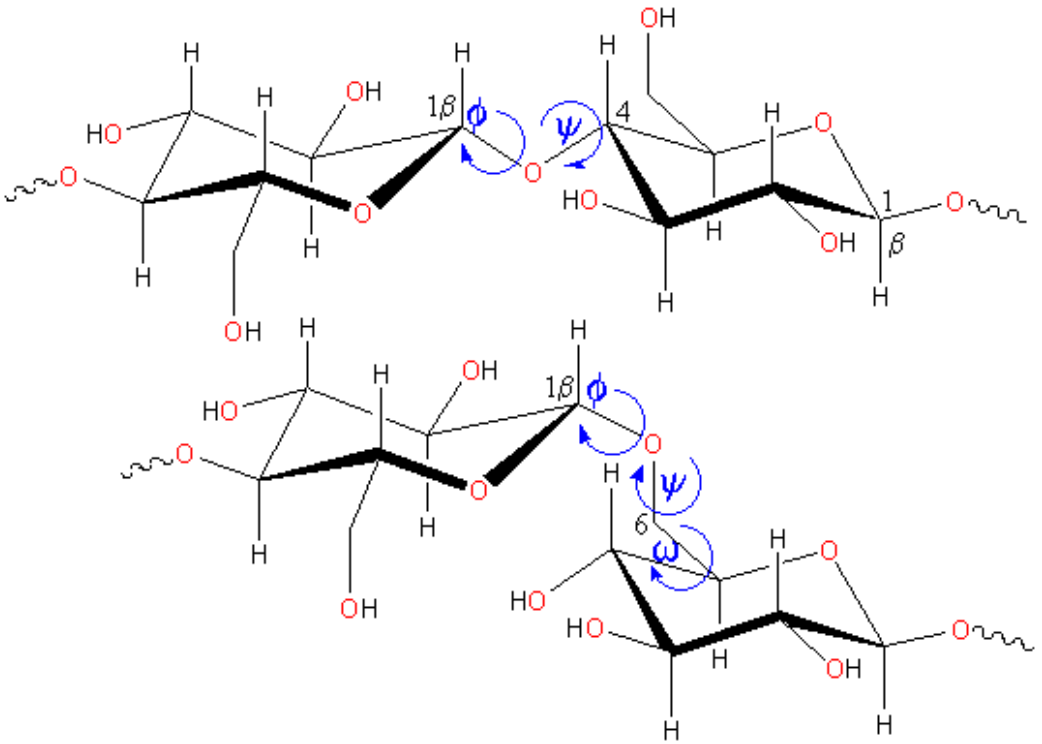


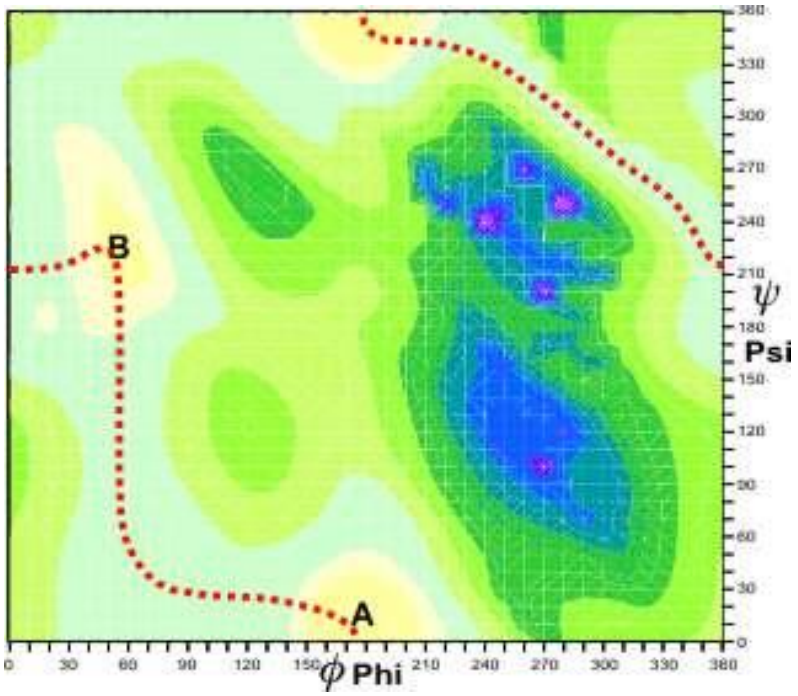
genciobióz
6-O-(β-D-glükopiraznozil)-D-glükopiranóz



memoriter: mint a cellobióz, csak az a kapcsolódás nem 1-4 hanem 1-6

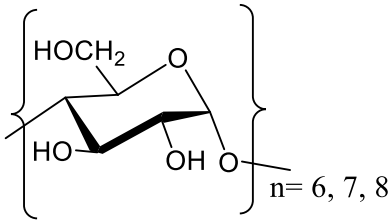
4.3.) Diszacharidok konformációs tulajdonságai:



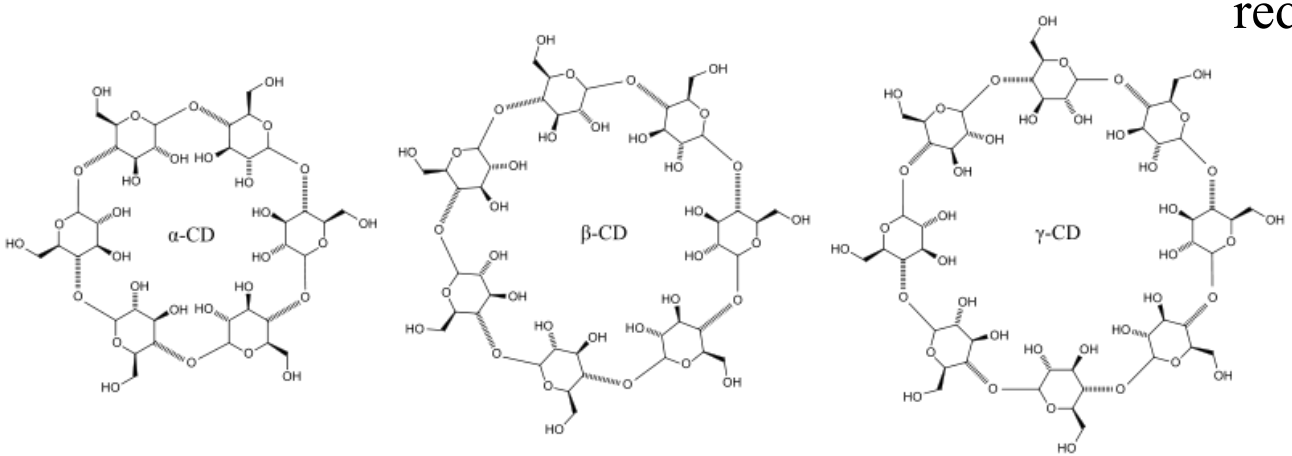


$\varphi_H = H_1C_1OC_4$ or H1C1OC6
$\psi_H = C_1OC_4H_4$

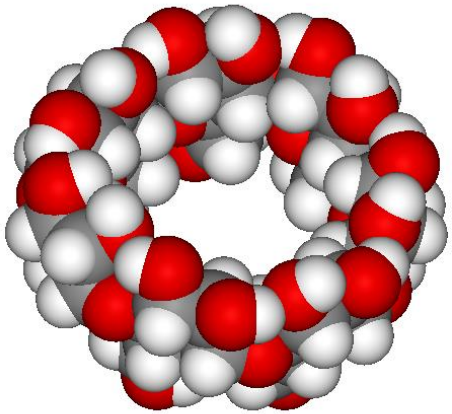
Oligoszacharidok: ciklodextrin

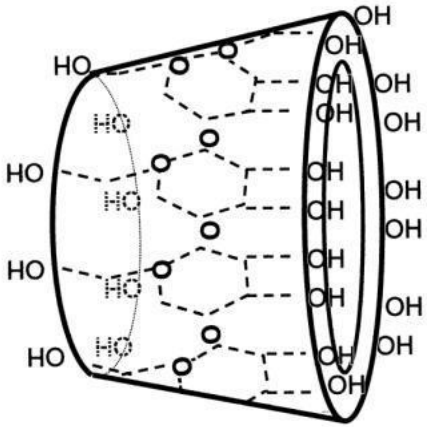


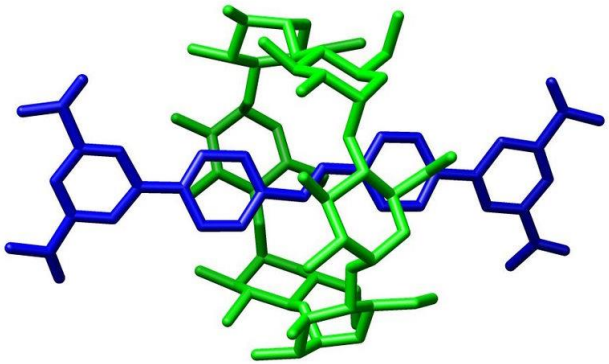
6, 7 vagy 8 α-D-glükopiranózil egységből felépülő gyűrűs, nem redukáló makromolekula



A ciklodextrinek hengeres téralkatúak; belül apoláros, kívül poláros karakterű



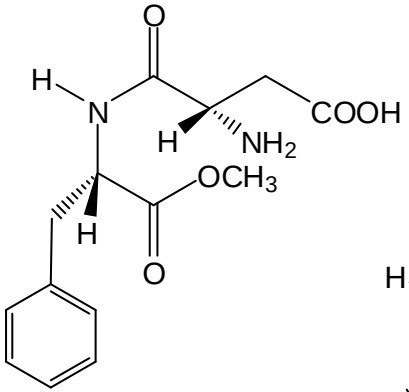




Mesterséges édesítőszerek

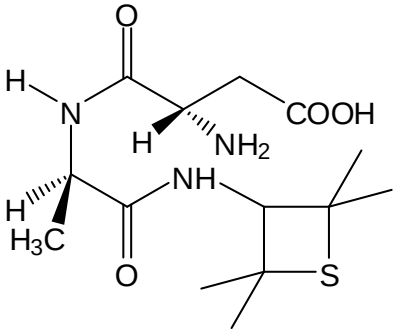
Alap édesítőszerek: szacharóz és a fruktóz (kalória túlfogyasztás és fogproblémák)
Megoldás: mesterséges édesítőszerek

- **Aszpartám** H-L-Asp-L-Phe-OMe
  (**100** édesebb, mint a szacharóz)
  gondok: - lassan hidrolizál (italok)
  - hőre bomlik (sütés)
  - fenilketonureások nem ehetik.



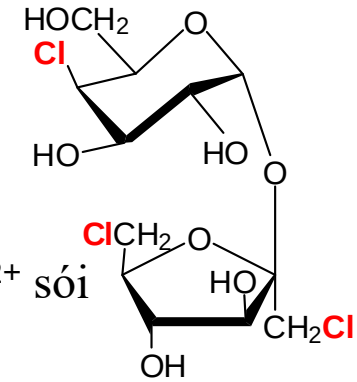
aszpartám

- **Alitám** (**2000** édesebb, mint a szacharóz)



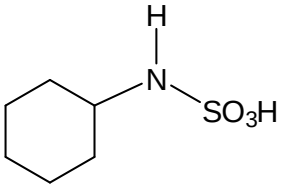
alitám

- **Szukralóz**: a szacharóz triklórszármazéka
  (600 édesebb, mint a szacharóz)
  hőre stabil, fogakat nem bántja

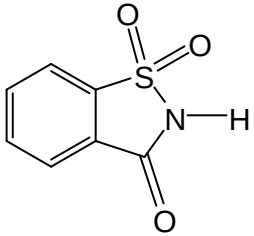


szukralóz

- **ciklamát + szacharin** 10:1 keverék Na^+ vagy Ca^{2+} sói
  - gondok: rákkeltő (betiltva)

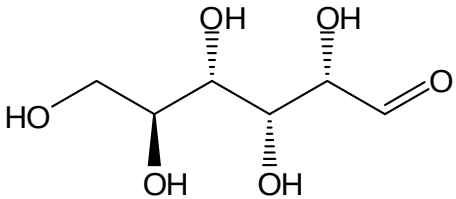


ciklamát



szacharin

- **L-hexózok** édesek, de nem metabolizálnak,
  viszont drága az előállításuk

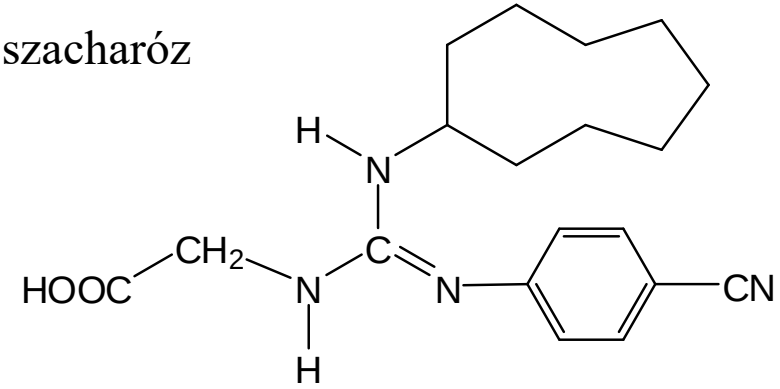


L-glükóz

Mesterséges édesítőszerek

Racionális tervezés:
mai tudásunk alapján 8 kötődési pont azonosítható (H-híd és vdW)
a szubsztrát és a receptor között.

pl **szukronsav 200 000** édesebb, mint a szacharóz



szukronsav

Minek mi az ára?

why Orbit gum seems to have the same addictive powers as crack?

5. Poliszacharidok v. glikánok

pl. keményítő, glikogén, cellulóz

Homo- és heteropoliszacharidok

A keményítő: (kukorica, búza, burgonya, rizs)

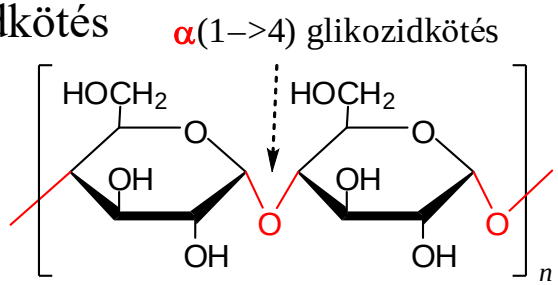
Vízzel forralva a kolloidból **két komponenst** kaphatunk:

1) amilóz (10-20%)

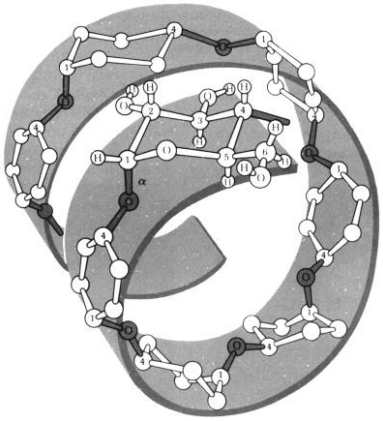
(~ 1000 D-Glükóz) csupa **α**-(1→4) glikozidkötés

lineáris polimer

maltózra hasonlít



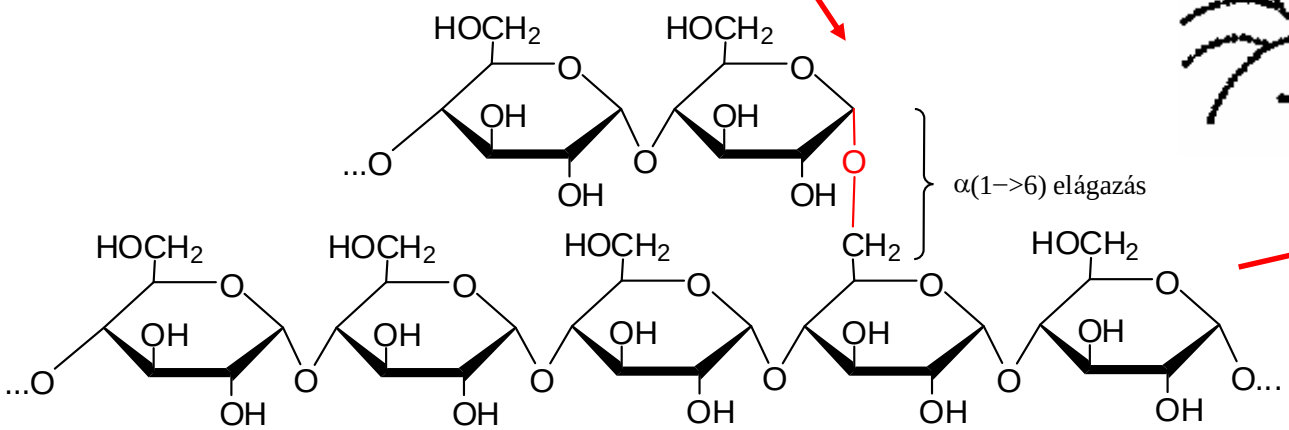
amilóz részlet $n > 500$



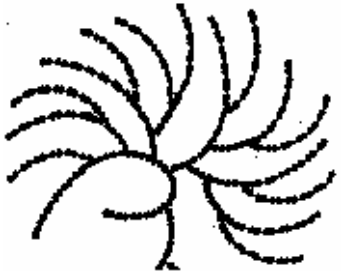
2) amilopektin (80-90%)

elágazó polimer,

elágazás 20-25 cukronként



amilopektin



A glikogén: α-(1→4) glikozidkötések miatt csavarodó polimer, mint az amilopektin, csak **még több** elágazással (elágazás 10-12 cukronként)

MW ~ 10^5 kDa

szerepe: állatok szénhidrát depója

- mérete miatt **nem diffundál** ki a sejtből, (helyben használatos)
- nem okoz akkora **ozmózis** nyomást, mint tenné azt sok ezer elemi glükóz,
- a sok elágazás miatt **sok a végcsoport** ahonnan az enzimek ha kell, akkor hatékonyan és gyorsan hidrolizálják le a glükóz molekulákat.

memo: Az állatok **energiát** két fajta molekulában tárolnak:

- **zsírsavak** trigliceridjeként (redukáltabbak, tehát magasabb az energiatartalmuk)
- **glikogén** (oxidáltabbak, tehát kevesebb a tárolt energia)

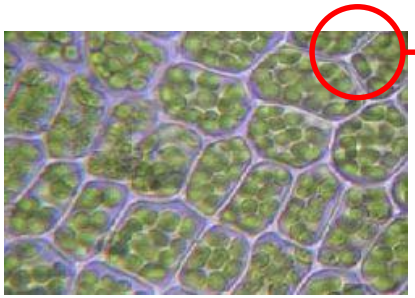
kérdés: miért van két szimultán rendszer?

válasz: - glikogénből glükóz hamar képződik és a monoszacharid gyorsan diffundál a vízben (**gyors segély**)

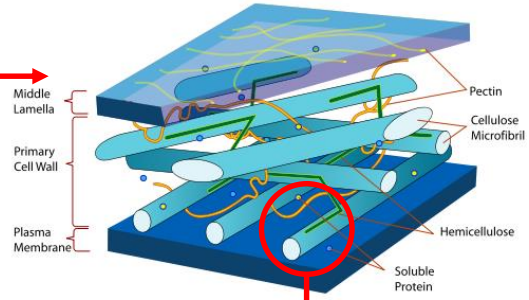
- zsírsavészterek nem diffundálnak vízben (transzport: hidrolízist követően albuminhoz kötve), nehezebben mobilizálható: „**kalóriabomba**”.

A cellulóz: csupa β(1→4) glikozidkötés következtében egy lineáris polimert kapunk, melyek H-hidakkal vannak összezipzárazva → merev + oldhatatlan fibr.!

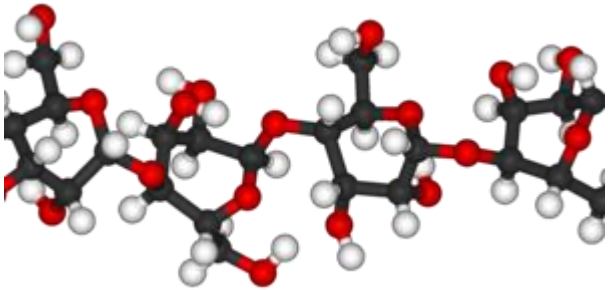
memo: a β(1→4) kötés mellett a glükó-konfiguráció is fontos; pl. D-Galaktóz nem ad ilyen zárt rendszert.



A növényi sejteket elválasztó sejtfal fő komponense a **cellulóz**, **hemicellulóz** és **pektin**.

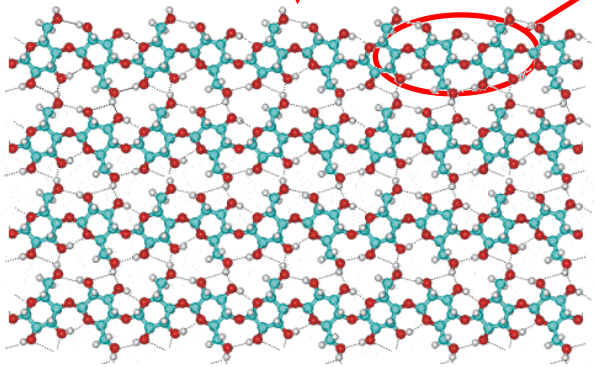


áttetsző sejtfal



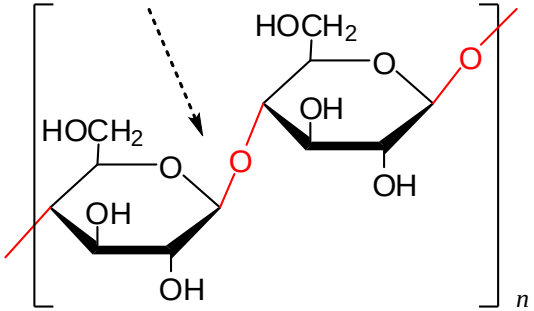
cellulóz részlete

memo:
- hemicellulózt főleg D-pentózok és kevesebb L-cukor alkotja,
- a pektin „gerince” az α-(1-4)-kapcsolt D-galakturonsav molekulák

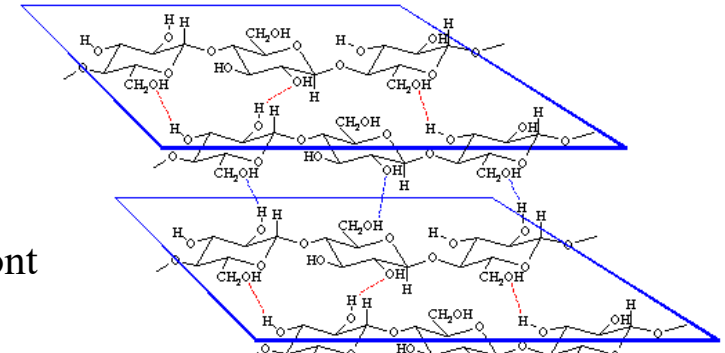


vízoldhatatlan cellulóz réteg

β(1–>4) glikozidkötés



cellulóz részlet



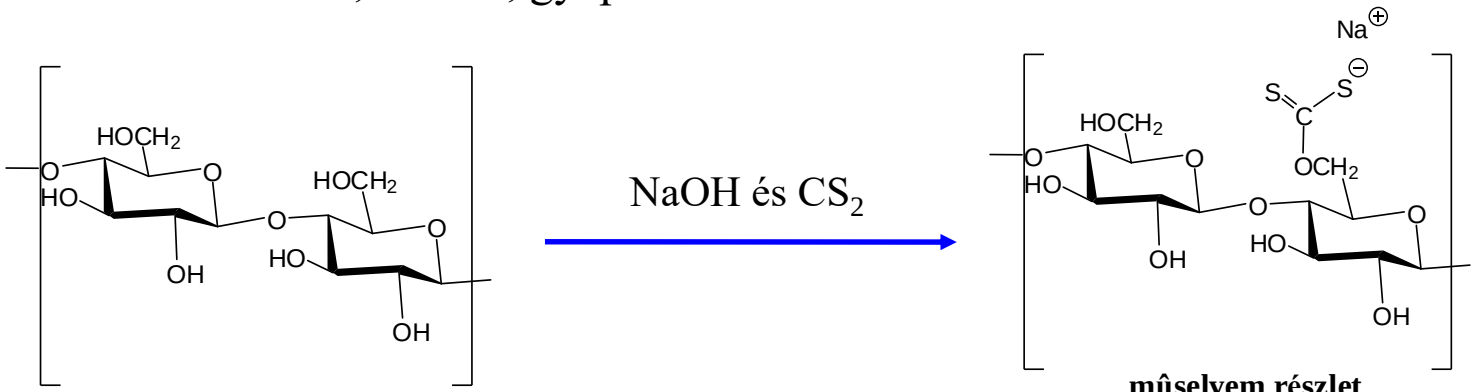
memo: humán emésztő enzim nem bontja a β(1-4)-kötést ezért „**hiába legelünk**”. A tehén emésztő rendszerében élő baktériumok viszont bontják ezt a kötéstípust.

memo: **L-glükóz** ugyanilyen jó polimer lenne, akkor miért nincs? Ki érti: az evolúció esetlegessége?

Fontos **cellulóz származékok:** csupa β(1→4) glikozidkötés lineáris polimer fibrillum.

- cellulóz triacetát (acetát) → textílipar
- cellulóz trinitrát v. nitrocellulóz (lőgyapot) → robbanószer
- műszál és cellofán

ipari cellulóz források: fa, kender, gyapot



cellulóz részlete

mûselyem részlet

cellulóz—OH + CS_2 $\xrightarrow{NaOH}$ cellulóz—O—C(=S)—S^- Na^+ cellulóz-xantogenát

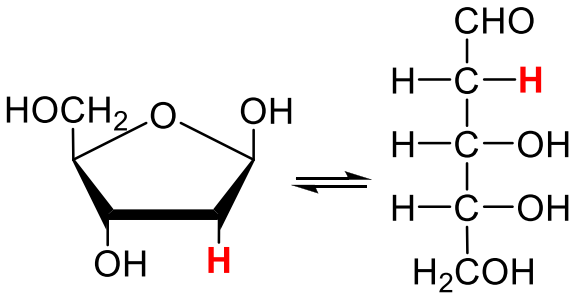
cellulóz—O—C(=S)—S^- Na^+ $\xrightarrow{H_3O^+}$ cellulóz—OH viszkóz, cellofán, mûselyem

Tartalomjegyzék:

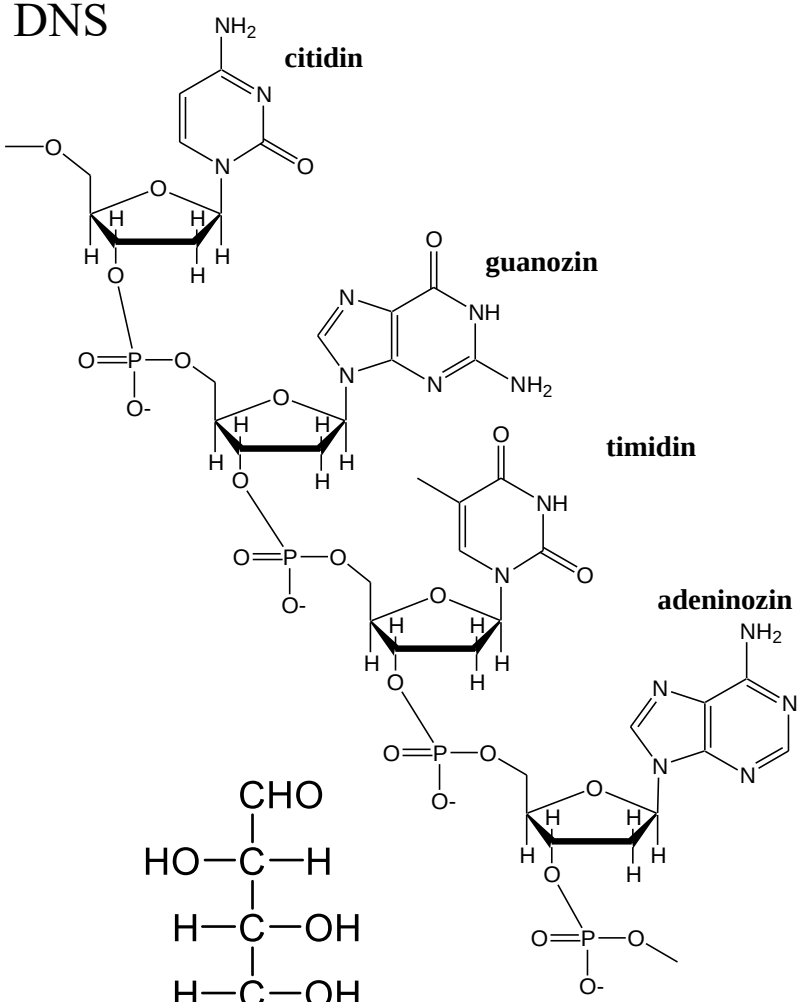
1.) Bevezető
2.) Monoszacharidok
2.1) Konstitúció és konfiguráció
2.2.) Aldo- és ketotriózok
2.3.) Aldotetrózok
2.4.) Aldopentózok
2.5.) Aldohexózok
2.6.) Ketohexóz
2.7.) konformáció
3.) Monoszacharidok reakciói
4.) Disacharidok
4.1.) Nem-redukáló diszacharidok
4.2.) Redukáló diszacharidok
4.3.) Diszacharidok konformációs tulajdonságai
5.) Poliszacharidok
6.) **Különleges biológiai jelentőséggel bíró cukrok**
7.) Glikoproteinek
8.) Szénhidrát antibiotikumok

6. Különleges biológiai jelentőséggel bíró cukrok I:

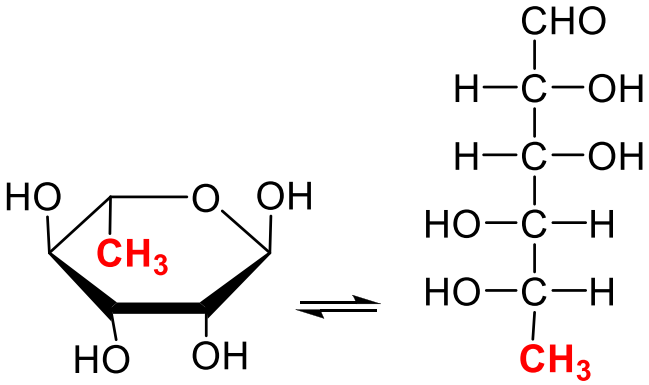
-dezoxicukrok (legfontosabb a 2-dezoxi-β-D-ribóz → DNS



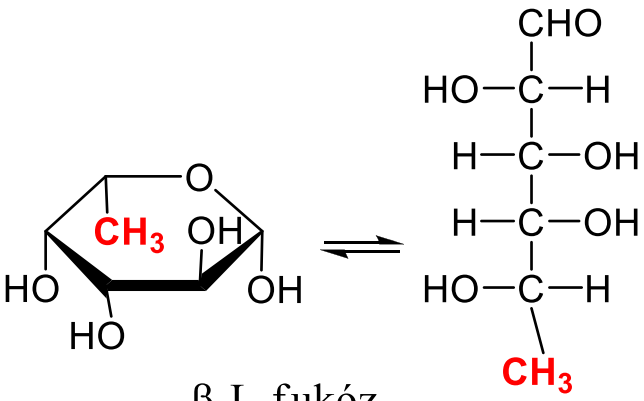
2-dezoxi-β-D-ribóz



Fontos még a poliszacharidokban előforduló:



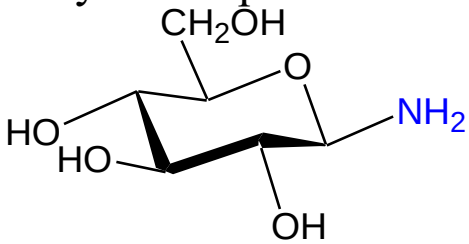
α-L-ramnóz
6-dezoxi-L-mannóz



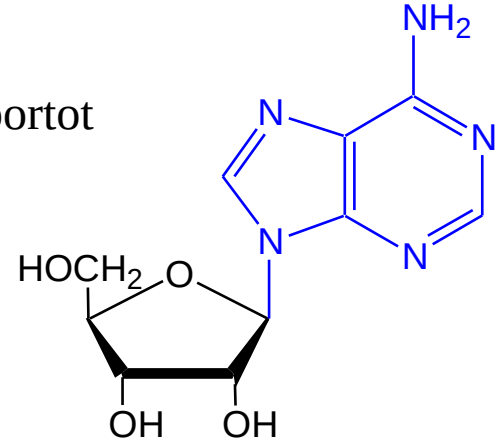
β-L-fukóz
6-dezoxi-β-L-galaktóz

6. Különleges biológiai jelentőséggel bíró cukrok II: nitrogént tartalmazó cukrok

Glikozilaminok: olyan cukrok amelyekben az **anomer** hidroxilcsoportot aminocsoport helyettesíti pl.:

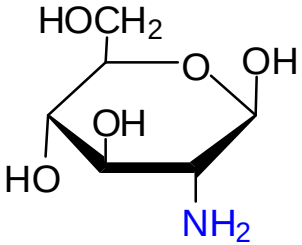


β-D-glükopiranozilamin

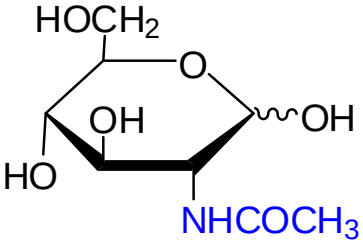


adenozin

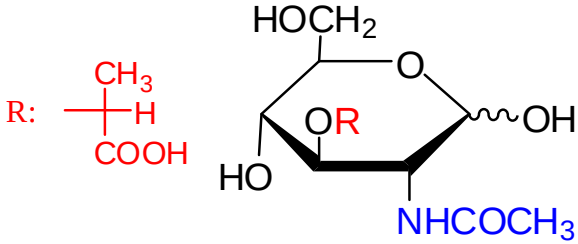
Aminocukrok: olyan cukor, melyben **nem anomer** hidroxilt helyettesít az aminocsoport, pl.:



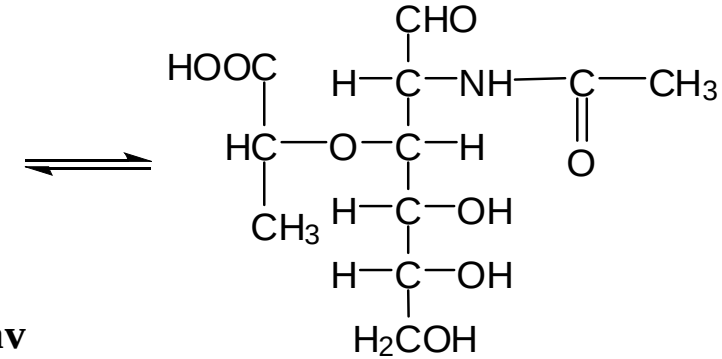
β-D-glükózamin



***N*-acetil-D-glükózamin**



***N*-acetil-D-muraminsav**



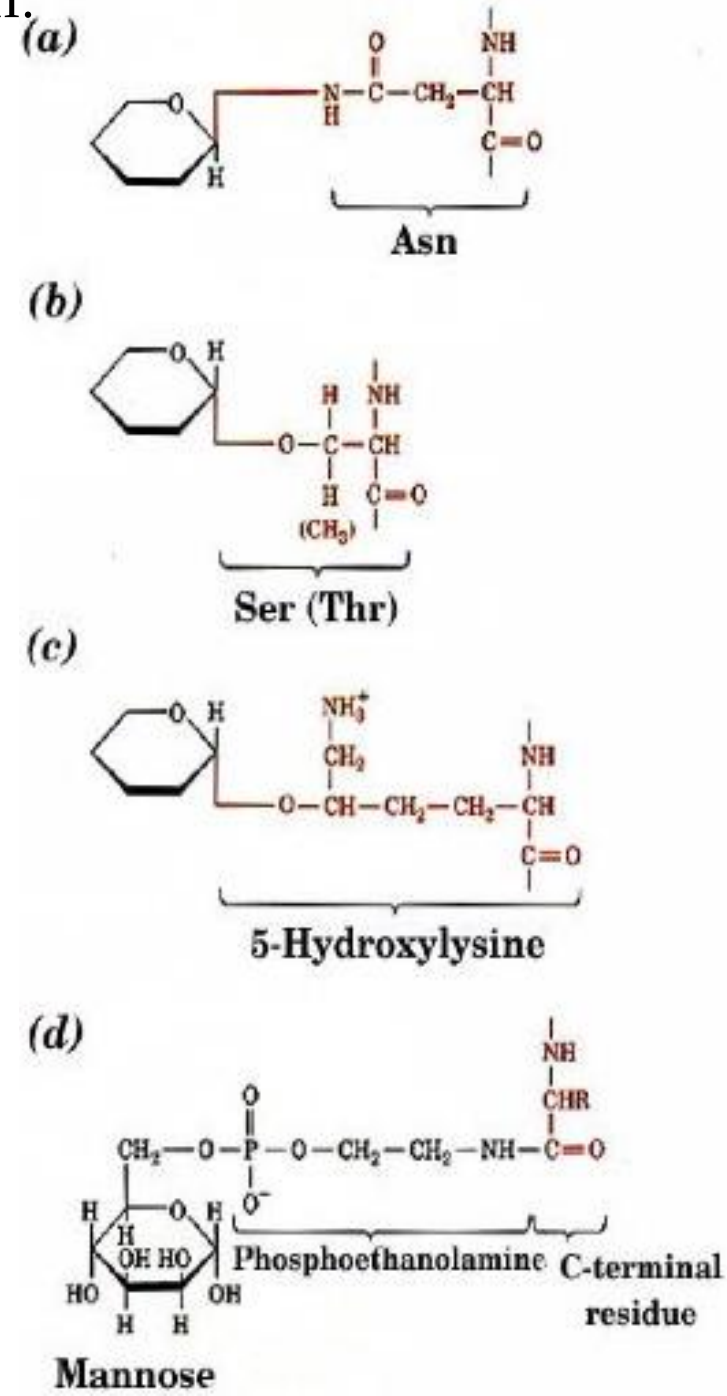
memo: a bakteriális sejtfal fontos komponensei.

6. Különleges biológiai jelentőséggel bíró cukrok III:
glikolizált aminosavak és glikopeptidek

- *N*-glikozidok: kovalens kötés az aszparagin oldalláncának savamid kötésén keresztül

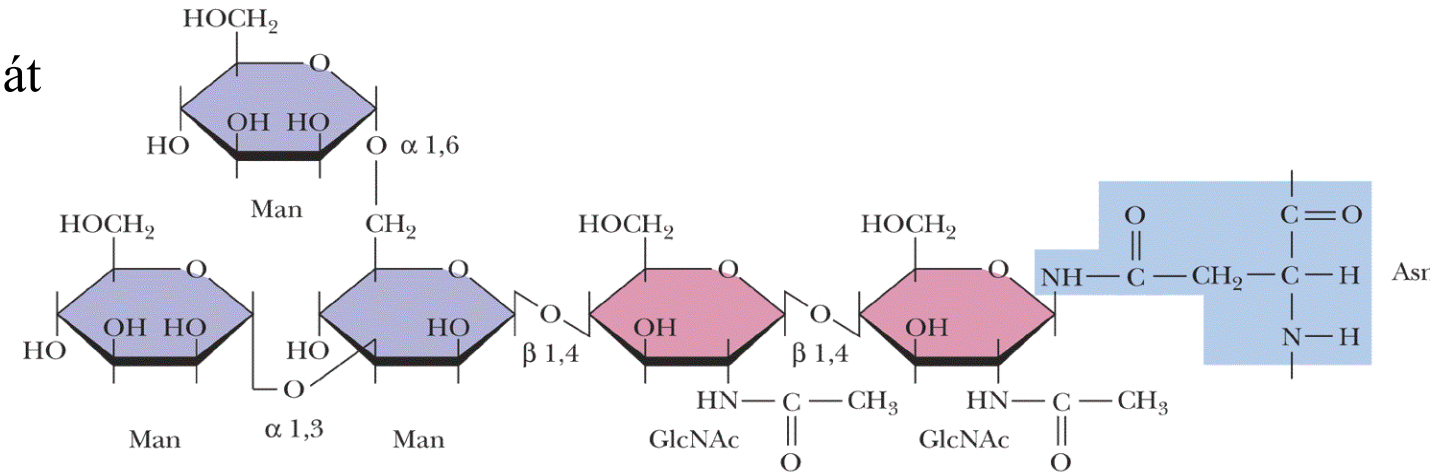
- *O*-glikozid: a Ser és a Thr oldalláncának hidroxilcsoportján keresztül

- specifikus glikolipidekben, hidroxilizinhez vagy foszfoetanolaminon át



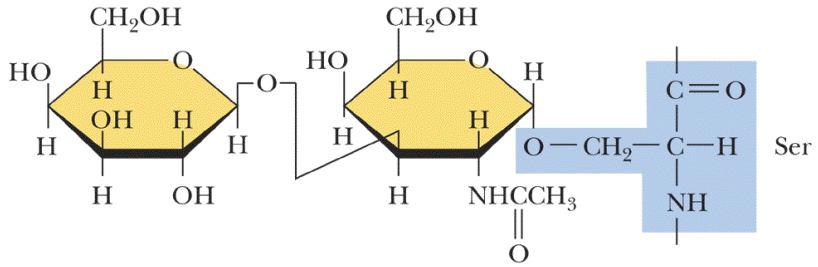
Aszparagin **N-glikozidos** kötésén át kapcsolódik össze a polipeptidlánc és a szénhidrát rész:

(b) Core oligosaccharides in N-linked glycoproteins

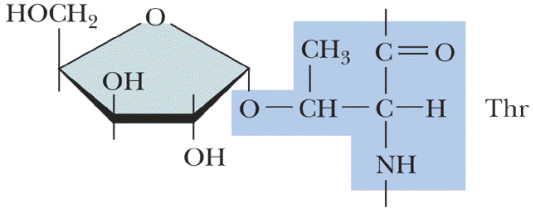


A szerin és a threonin **O-glikozidos** kötésén át kapcsolódik össze a polipeptidlánc és a szénhidrát rész:

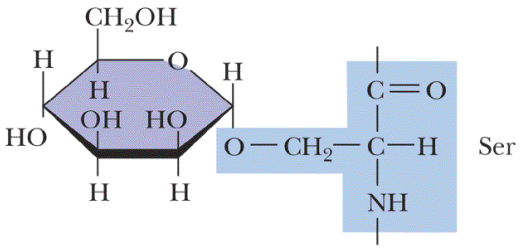
(a) O-linked saccharides



β-Galactosyl–1,3–α-*N*-acetylgalactosyl-serine



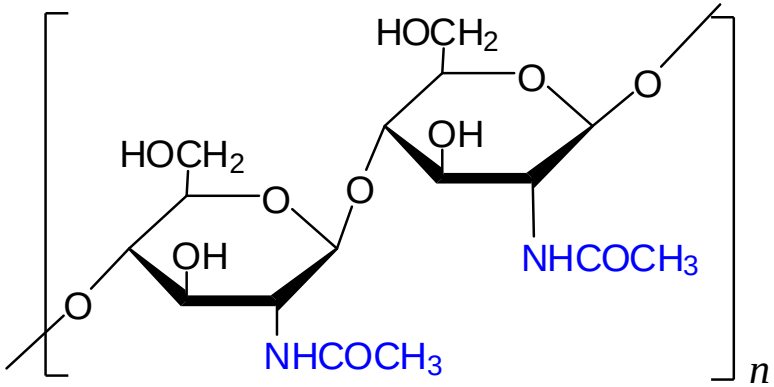
α-Xylosyl-threonine



α-Mannosyl-serine

Egyéb módosított cukrok:

A kitin rákok páncéljának, ízeltlábúak és pókok vázának poliszacharid alkotórésze: csupa β(1→4) kötés, mint a cellulózban!

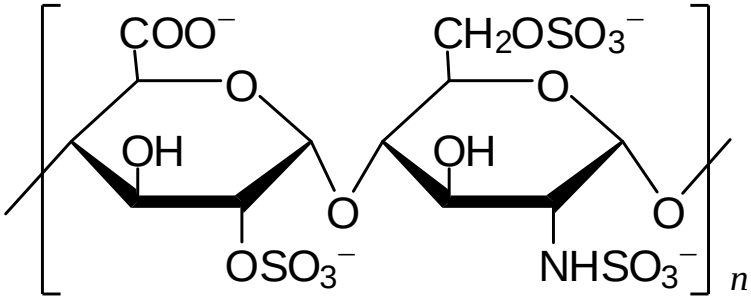


kitin

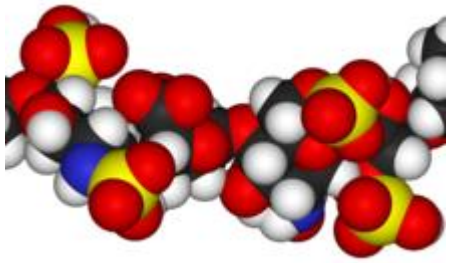
A heparin (3-40 kDa) összetevői:

- D-Glükuronát-2-szulfát és
- *N*-szulfo-D-Glükózamin-6-szulfát

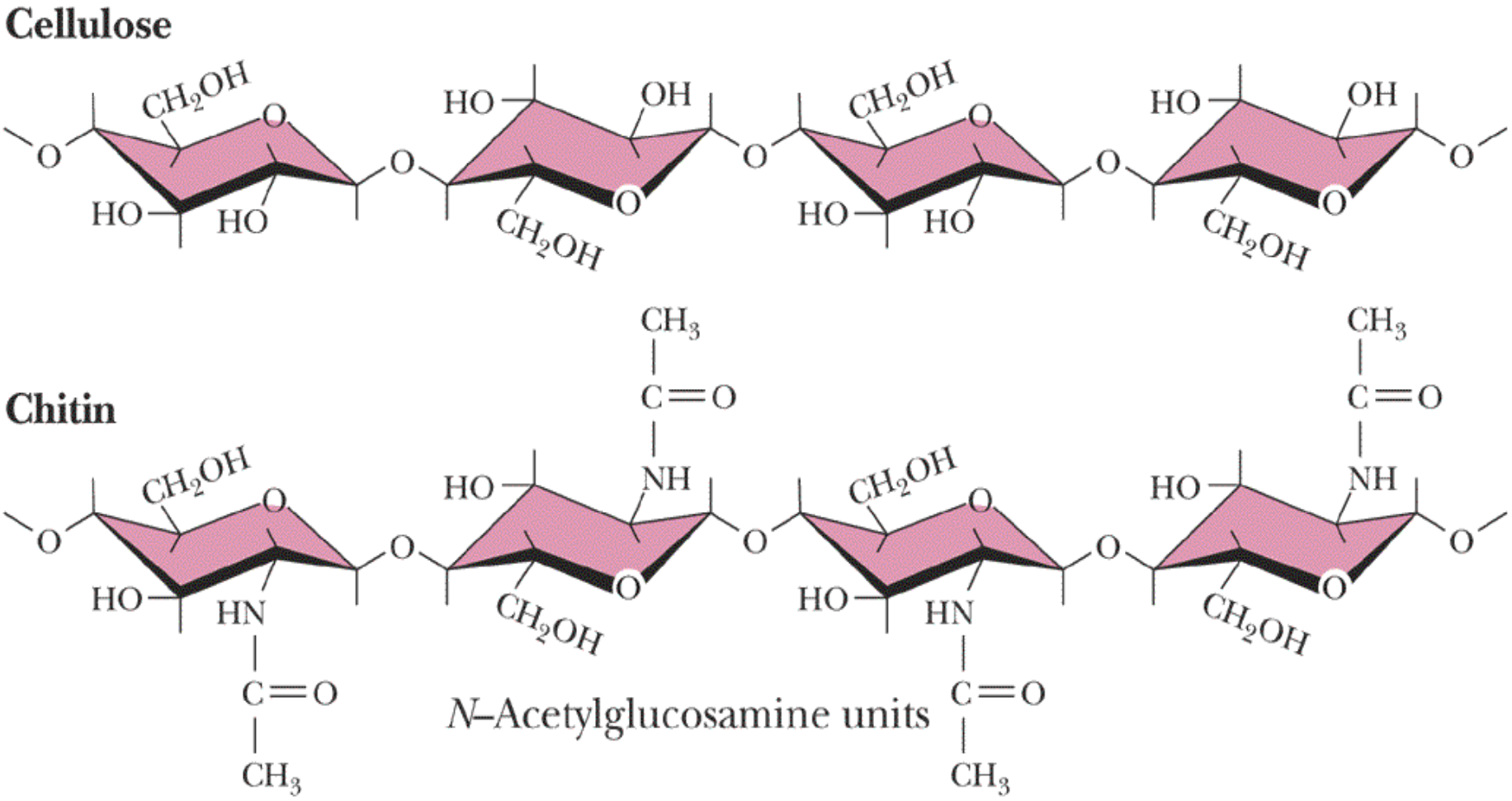
Egy természetes antikoaguláns makromolekula



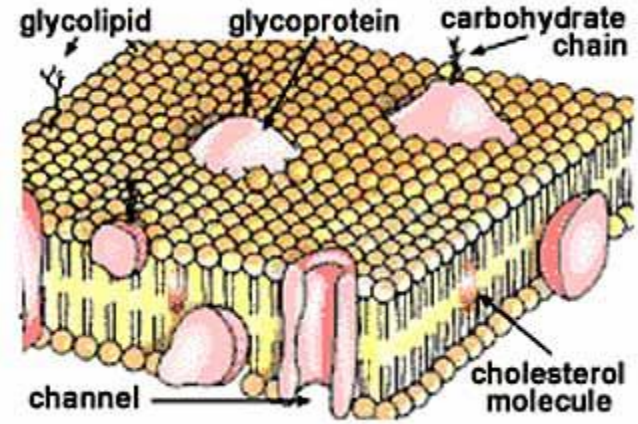
heparin

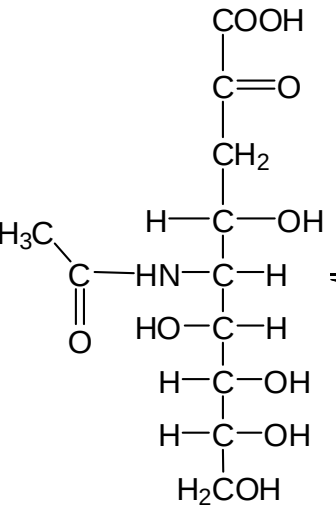


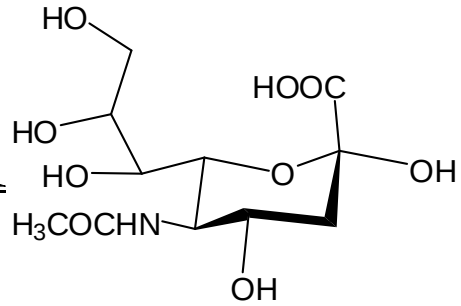
Mind a cellulóz mind a kitin lineáris térszerkezetű polimer:



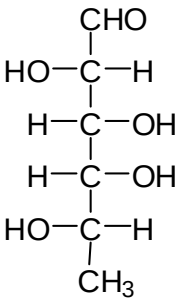
A sejtfelszín glikolipidjei és glikoproteinjei: a sejtfelismerés és az immunrendszer

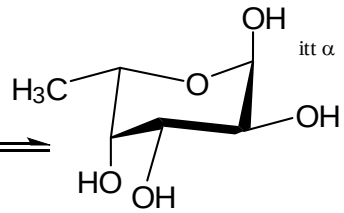






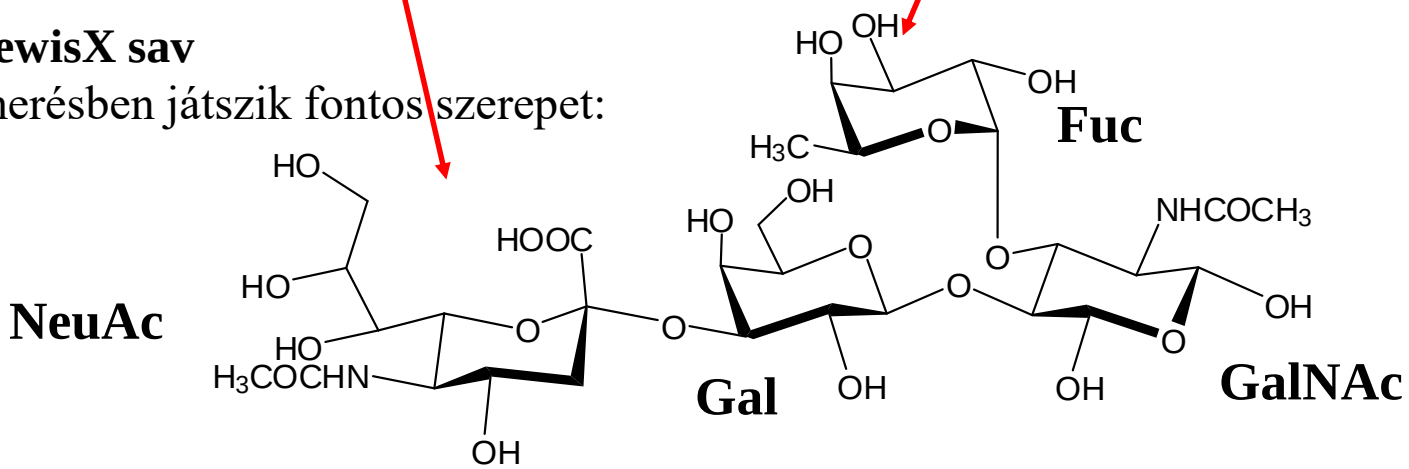
sziálsav
N-acetil-neuraminsav





L-fukóz
6-dezoxi-L-galaktóz

A **szialil LewisX sav**
a sejtfelismerésben játszik fontos szerepet:

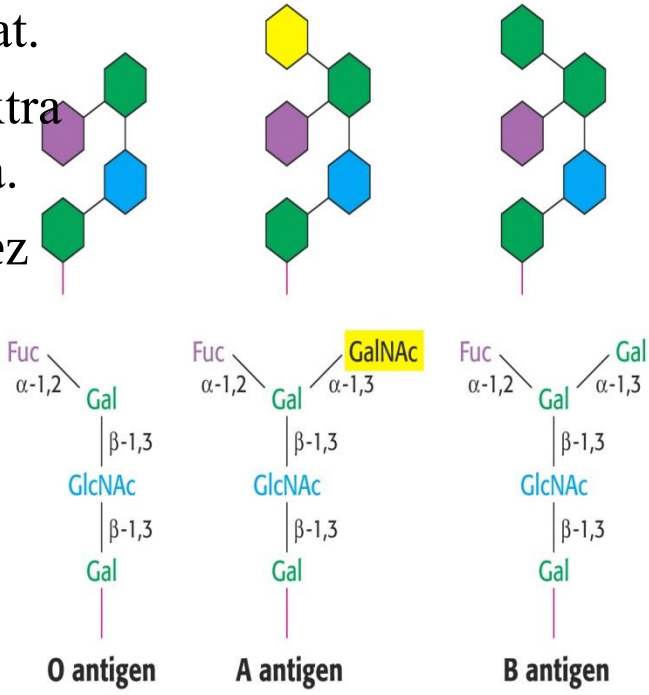


memo: szialilsavban gazdag glikoproteinek kapcsolódnak a szelektin nevű fehérjéhez.

7.) Glikoproteinek:

Karl Lansteiner
1930

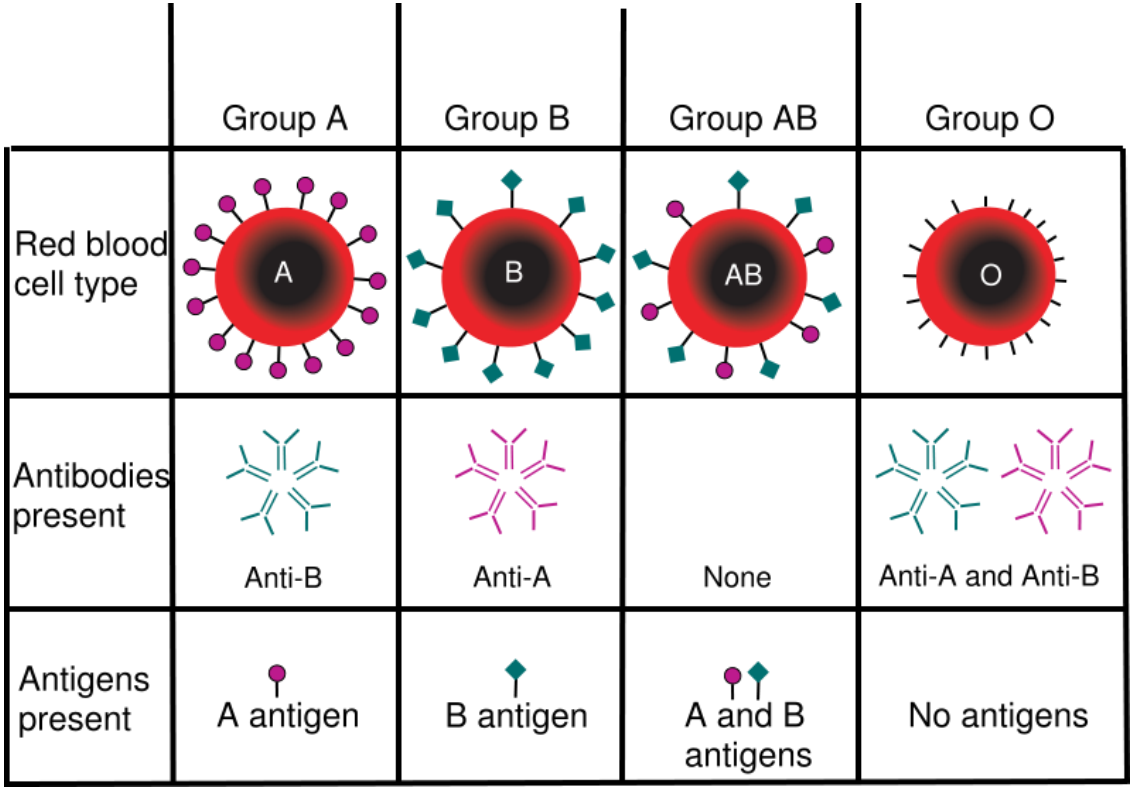
- Az eukarióták membránjának kb 5%-a szénhidrát, ezek glikoproteinek és glikolipidek formájában vannak jelen.
  - A vércsoport antigének szénhidrát része 3 különböző szerkezettel rendelkezik,
  - A három szerkezet közös oligoszacharid **alap vázát H antigénnek** nevezzük **(O vércsoport antigén)**
- A **glikozil transzferáz enzimek** katalizálják a H antigén alap vázra glikozidos kötéssel kötött monoszacharidokat.
  - Monoszacharid specifikus glikozil transzferázok extra monoszacharidot helyeznek a **H antigén alapvázra**.
  - A glikozil transzferáz **A** N-acetil-galaktozamin helyez az alap vázra (**A vércsoport**).
  - A glikozil transzferáz **B** galaktóz kötő enzim (**B vércsoport**).



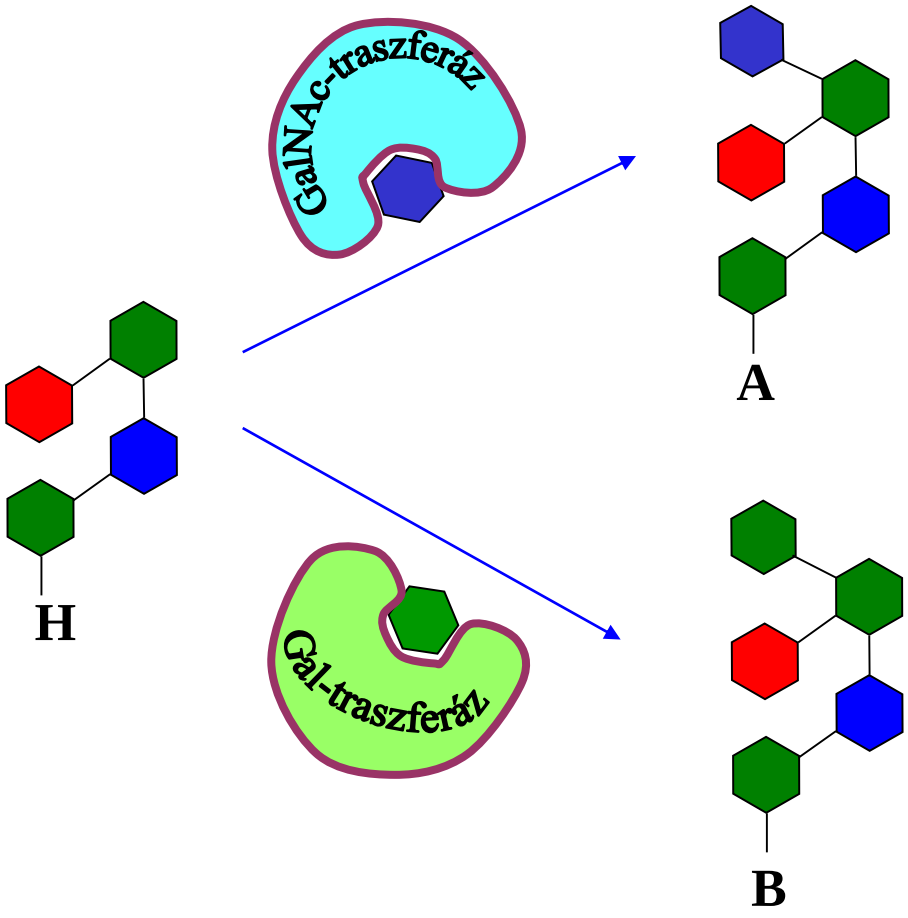
A vércsoport poliszacharidok: az A, B és 0 vércsoportokat az A, B és H sejtfelszíni marker poliszacharidok határozzák meg.

Az „A" vércsoportú személy vörösvérsejt felszínén **A antigén** ( ) található,
míg vérplazmájában **B antitest** úszik.
A „B" vércsoportú személy vörösvérsejt felszínén **B antigén** ( ) található,
míg vérplazmájában **A antitest** úszik.
A „AB" vércsoportú személy vörösvérsejt felszínén **A és B antigének** található,
míg vérplazmájában sem A sem B antitestek nem úsznak.
A „0" vércsoportú személy vörösvérsejt felszínén nincsen sem A sem B antigén,
míg vérplazmájában **A és B antitestek** úsznak.

Karl Lansteiner
1930



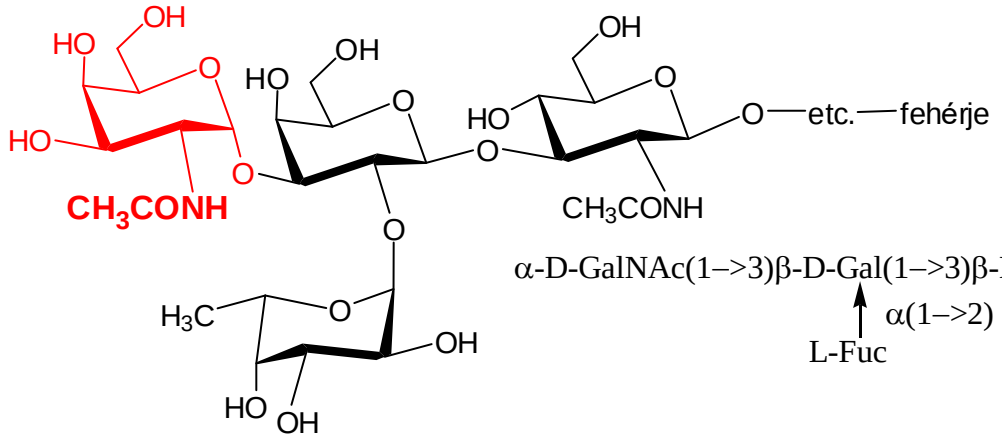
A vércsoport poliszacharidok: egyetlen enzim különbözősége:



Az **„A” vércsoportú** személy vérében a GalNAc-traszferáz, míg a „**B” vércsoportú** esetében a **Gal-transzferáz** enzim végzi a **H-antigén módosítását**.
A **0-s** vércsoportú személy esetében **egyik** enzim **sem aktív**.

A vércsoport poliszacharidok: A, B és H antigének a cukor részben különböznek:

A

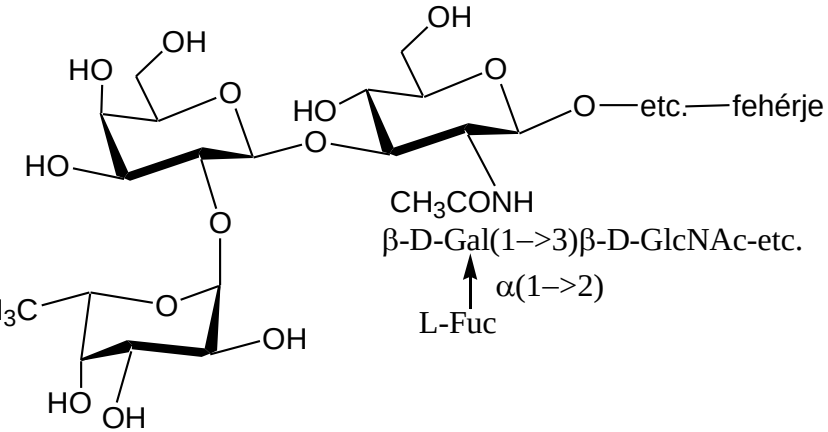


α-D-GalNAc(1–>3)β-D-Gal(1–>3)β-D-GlcNAc-etc.

α(1–>2)

L-Fuc

H

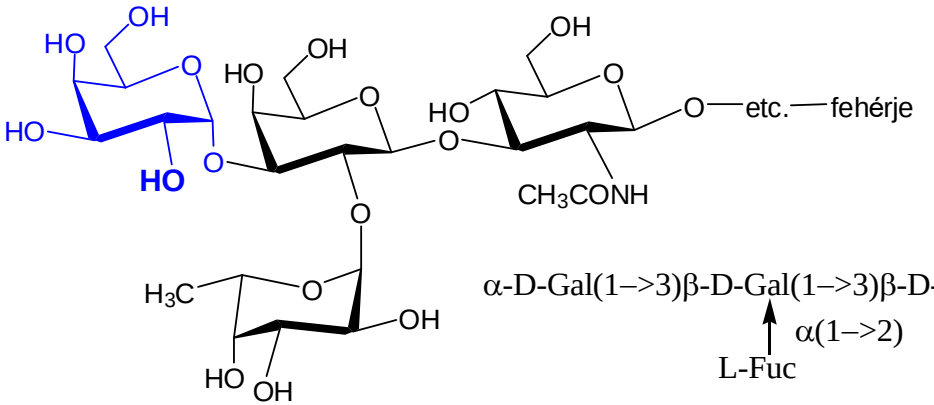


β-D-Gal(1–>3)β-D-GlcNAc-etc.

α(1–>2)

L-Fuc

B



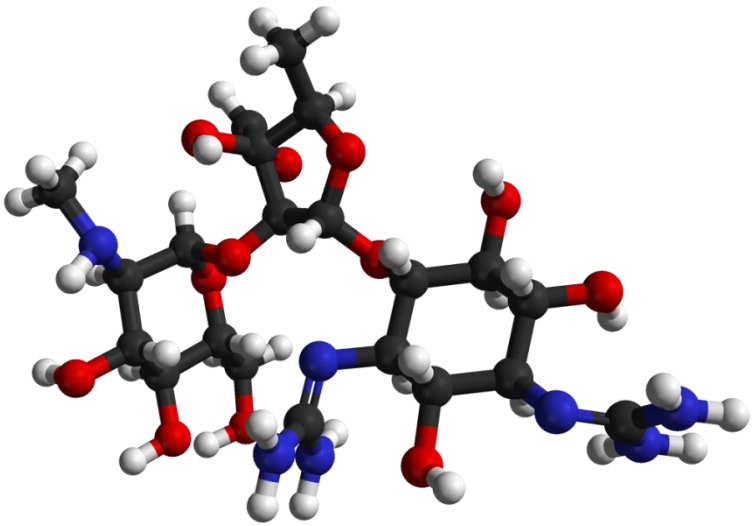
α-D-Gal(1–>3)β-D-Gal(1–>3)β-D-GlcNAc-etc.

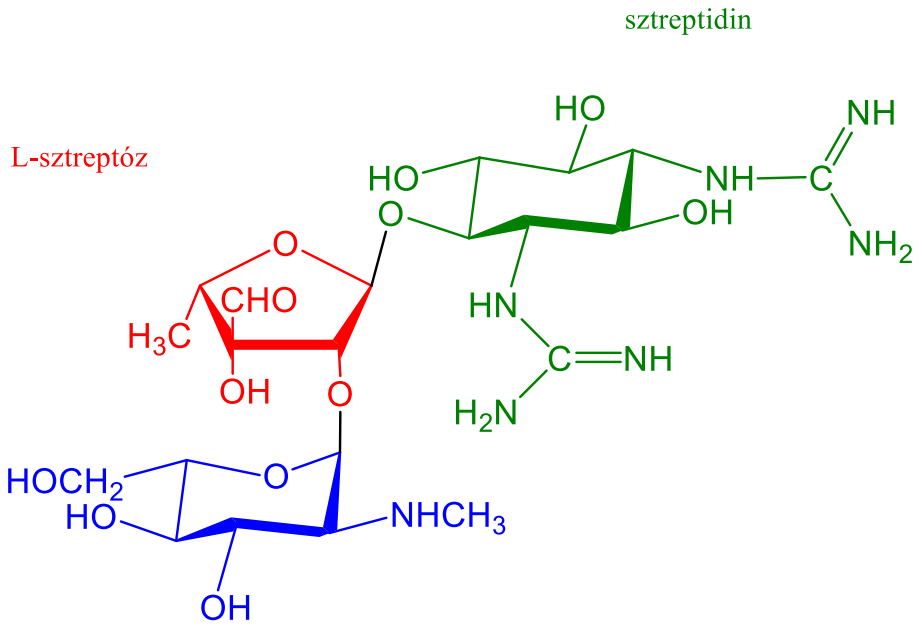
α(1–>2)

L-Fuc

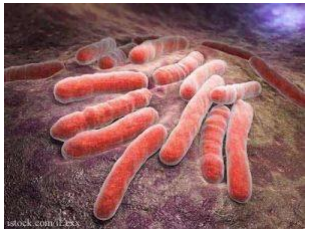
8.) Szénhidrát antibiotikumok: a sztreptomicin (1944-ben izolálták)

A sztreptomicin kémiai szerkezete:

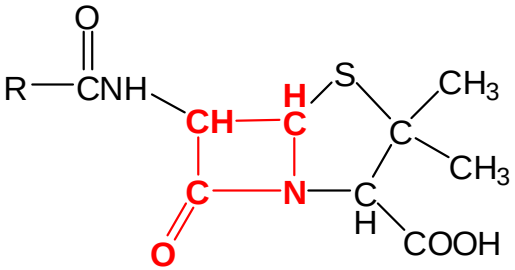




A tüdőtuberkulózis fertőzéses eredetű megbetegedés, amelyet a *Mycobacterium hominis* és *Mycobacterium bovis* nevű baktériumok okoznak



memo: igen hatékony antibiotikum a penicillin rezisztens baktériumtörzsek ellen.



Mi van a mézben?

A **méz** kb. 82%-a szénhidrát és 17%-a víz. Monoszacharidok közül fruktózt (38.2%) és glükózt (31%), diszacharidok közül (~9%) szacharózt, maltózt, izomaltózt, maltulózt, turanózt és kojibiózt tartalmaz. Oligoszacharid tartama (4.2%) viszonylag alacsony.

Szerves savak a mézben: hangyasav, ecetsav, vajsav, citromsav, borostyánkősav, tejsav, piroglutaminsav és glükonsav, valamint aromás karbonsavak. A legfontosabb ezek közül a glukonsav, amely a glükóz oxidáztól származik.
Aldehidek a mézben: hidroximetil-furfurol. (pH=5 alatt a cukrok egyik jellegzetes bomlásterméke.)

Enzimek a mézben: - **invertáz** (a szacharózt bontja glükózra és fruktózra), **amiláz** (a keményítőt darabolja kisebb cukrokra), **glükóz-oxidáz** (a glükózt glükonsav-laktonná, majd tovább glükonsavvá alakítja), **kataláz** (peroxidit bontja vízre és oxigénre) és a **savas-foszforiláz** (eltávolítja az inorganikus foszfátokat a szerves foszfátok közül).

Aminosavak a mézben: 18 szabad aminosavat tartalmaz, amelyek között **leggyakoribb a Pro**.

Vitaminok a mézben: kevés **B** vitamin (riboflavin, niacin, fólsav, pantoténsav és B6) és **C**-vitamin
Ásványanyagok a mézben: Ca, Fe, Zn, K, P, Mg, Se, Cr és Mn-ionok.
Antioxidánsok a mézben: flavonoidok (pl. pinocembrin), aszkorbinsav, Se (annál több minél sötétebb a méz)