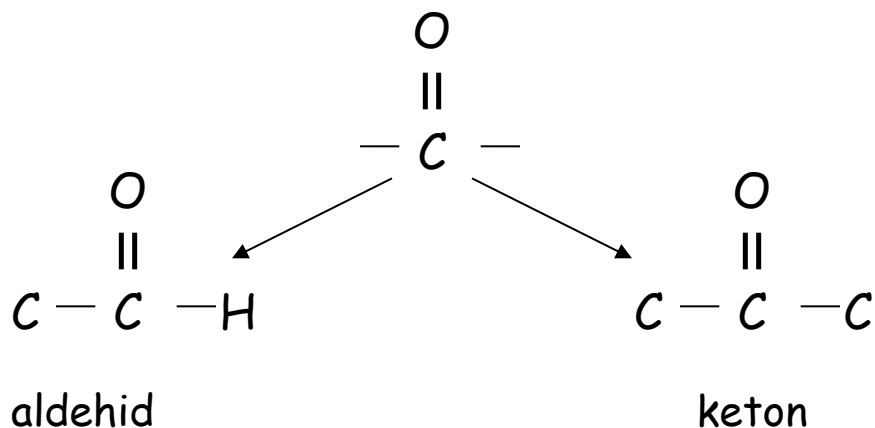


6. Előadás

Oxovegyületek.
Szénhidrátok: monoszacharidok.
Szénhidrátszármazékok.

23. Oxovegyületek

ALDEHIDEK, KETONOK - származtatás



Nomenklatura

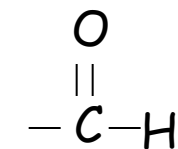
Típusnév:

alkánal
alkénal
alkinal

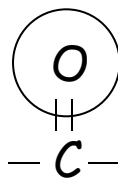
Típusnév:

alkánon
alkénon
alkinon

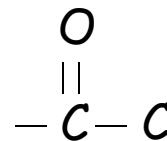
Csoport név:



formil

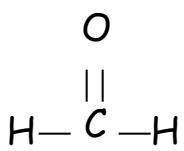


oxo

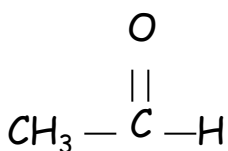


acil

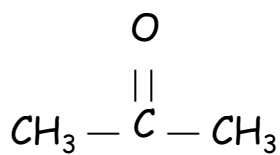
Példák:



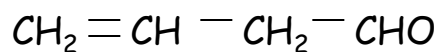
metanal



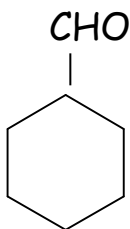
acetaldehyd*



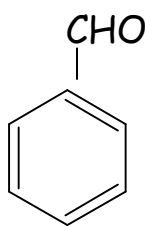
propanon,
dimetil keton,
aceton*



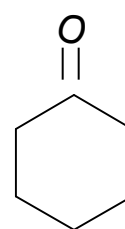
3-buténal



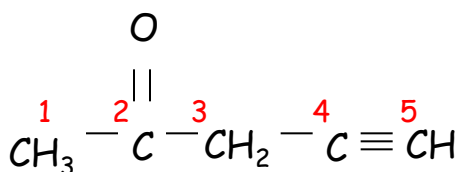
ciklohexán karbaldehyd



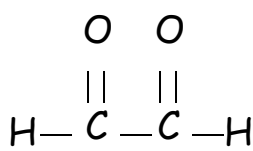
benzaldehyd



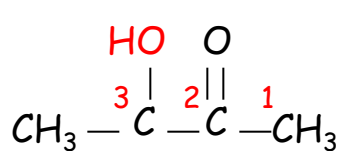
ciklohexanon



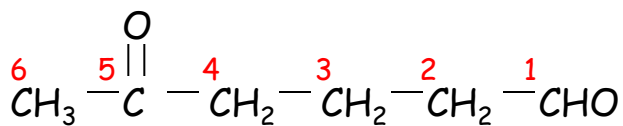
4-pentin-2-on



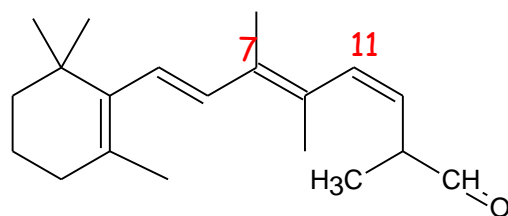
etándial,
gloxál*



3-hidroxi-2-butanon



5-oxo-hexánal

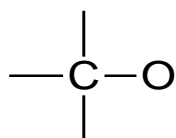


11-cisz-retinal

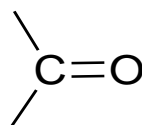
A szerkezet

<u>Kötésmód</u>	C(sp ²)	— σ	O(sp ²) koplánáris
	C(p)	— π	O(p)

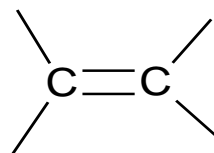
Kötéshossz:



1,43 Å



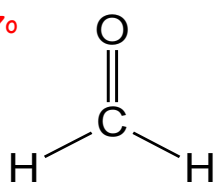
1,21 Å



1,33 Å

Kötésszög:

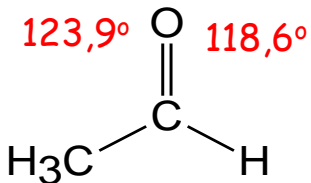
121,7°



116,5

formaldehyd

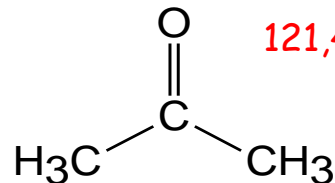
123,9°



117,5

acetaldehyd

118,6°

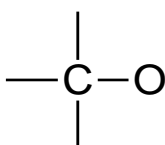


117,2

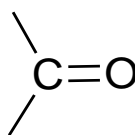
aceton

121,4°

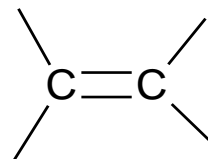
Dipólusmomentum:



1,7

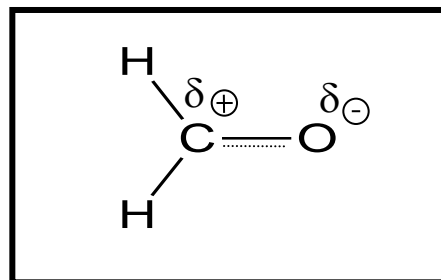
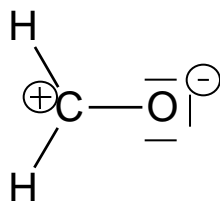
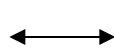
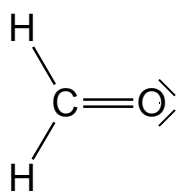


2,7



0,3

Határszerkezetek:



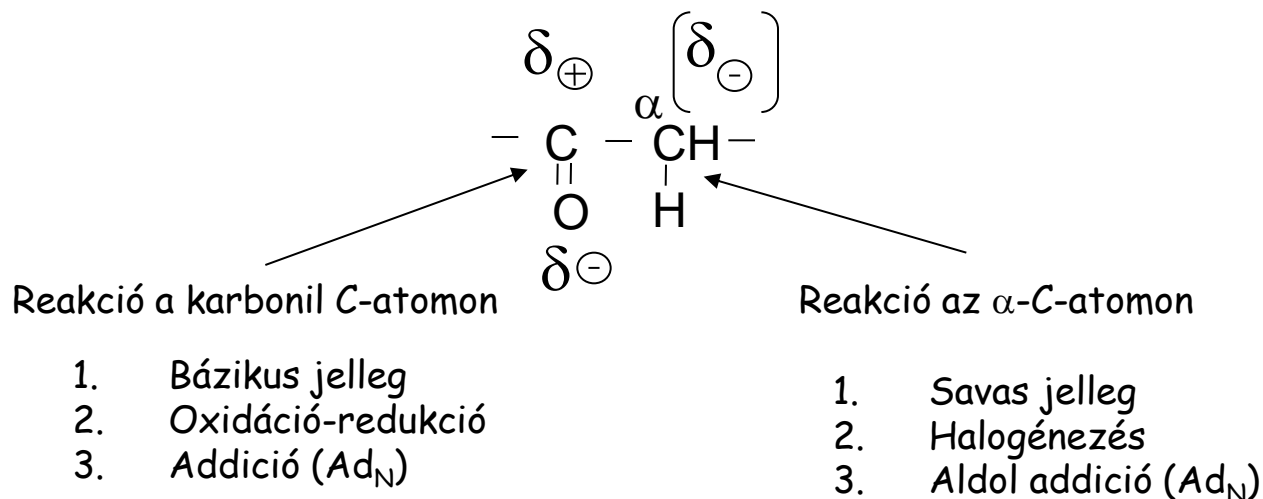
Fizikai tulajdonságok

<u>1. Forráspont</u>	Mt	Fp (°C)
CH ₃ -CH ₃	30	-89
HCHO	30	-21
CH ₃ -OH	32	65
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	58	-1
CH ₃ -CH ₂ -CHO	58	49
CH ₃ -CO-CH ₃	58	56
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH	60	97

<u>2. Oldékonyság</u>	g/100 ml H ₂ O	Fp (°C)
CH ₃ -CH ₂ -CH = CH ₂	-	-6
CH ₃ -CH ₂ -CH = O	20	49
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH	∞	97

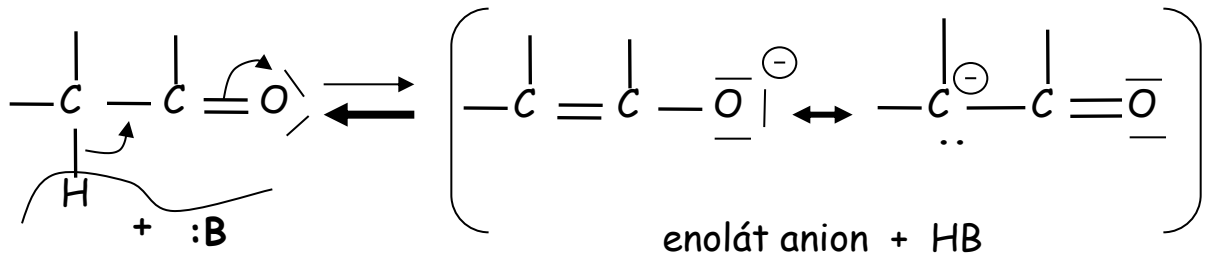
A. asszociációs képesség (μ) B. akceptor sajátság, H-híd

Kémiai reakciók

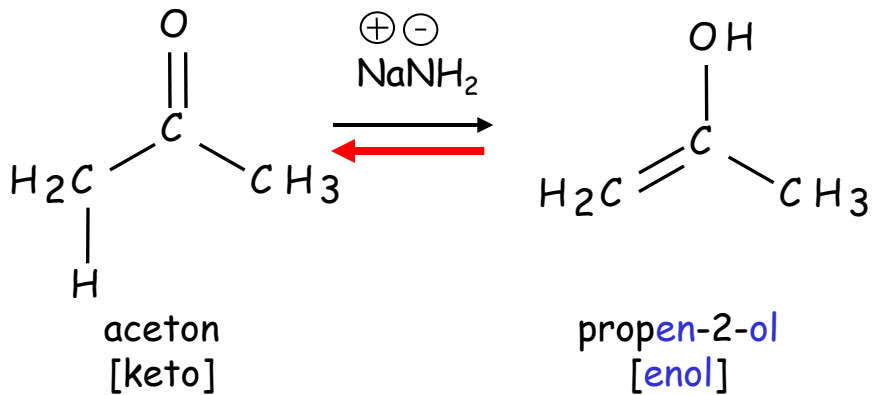


Reakció az α -C-atomon

1. Savi jelleg [C-H sav]



Példa

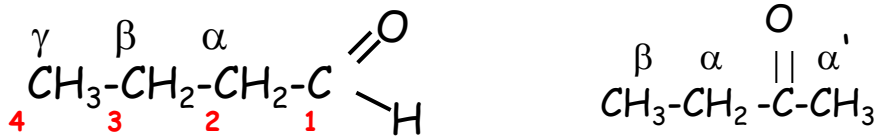


$\text{pK}_a(\text{oxo}) = 20$
99,99975 %

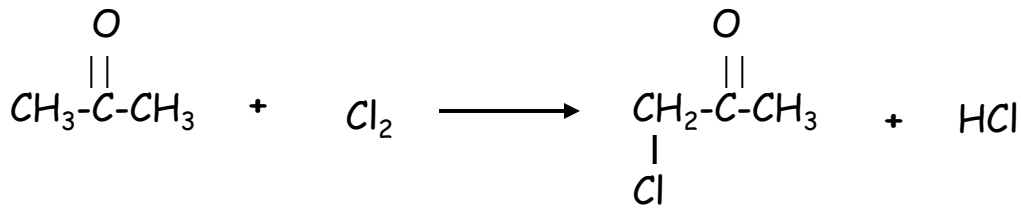
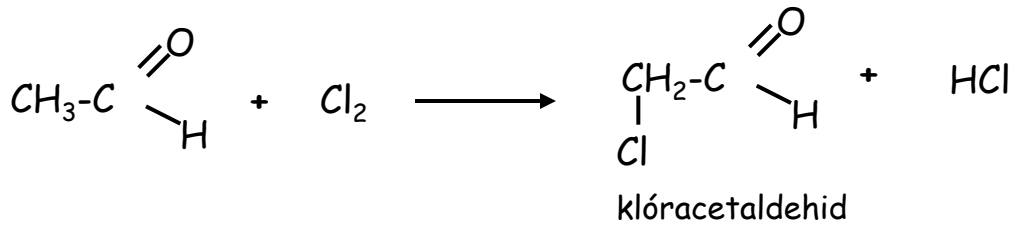
$\text{pK}_a(\text{enol}) = 14,4$
0,00025 %

Lásd még:
keto-enol tautóméria

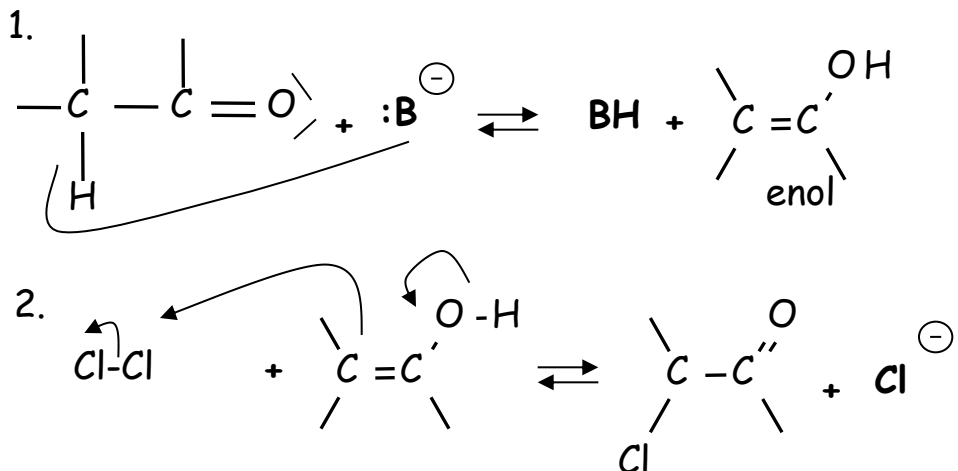
2. Halogénezés



a) Monohalogénezés: oldatban, sav/bázis katalízis



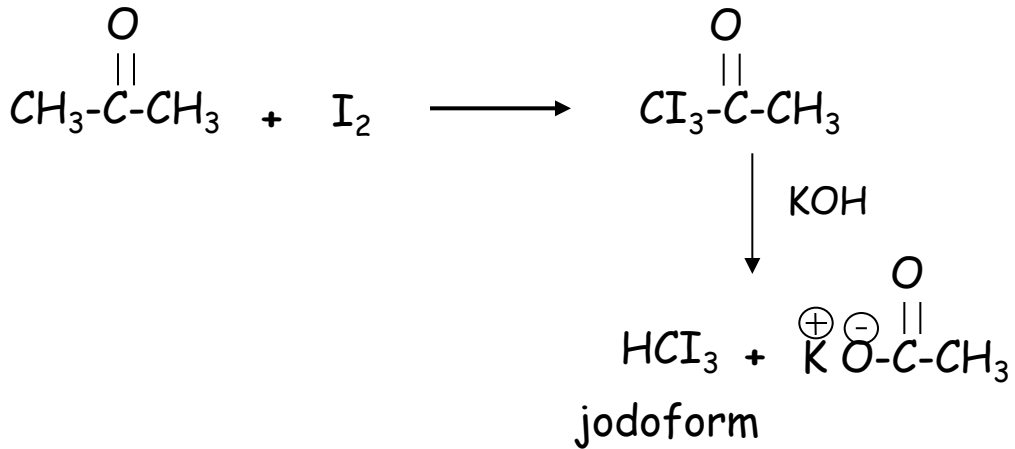
Mechanizmus:



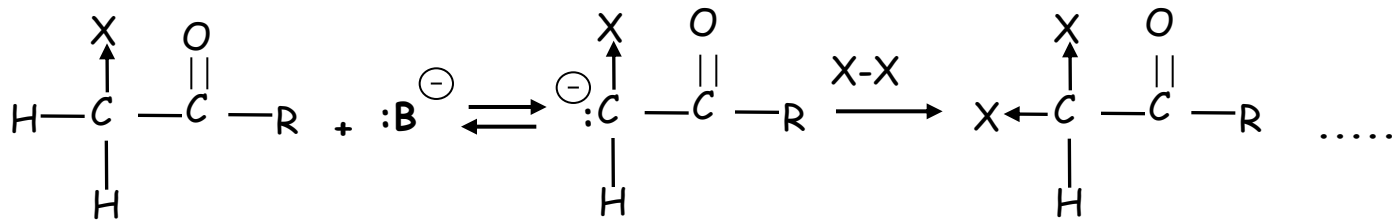
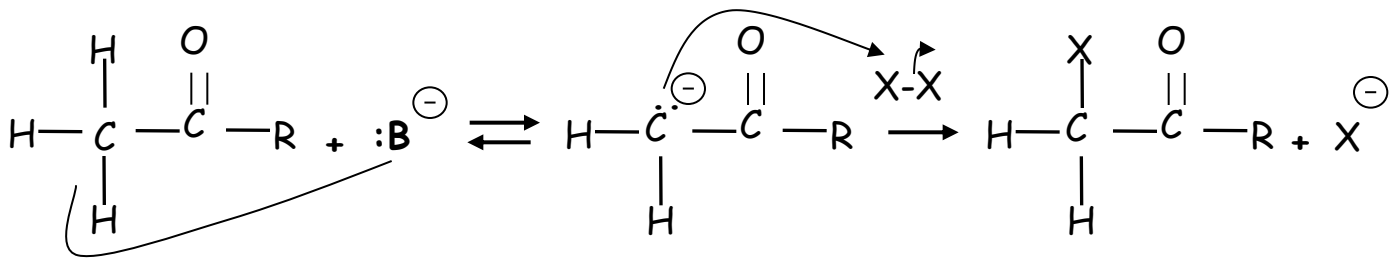
Bizonyíték:

a reakció első részében a sebesség „független” a halogén koncentrációtól

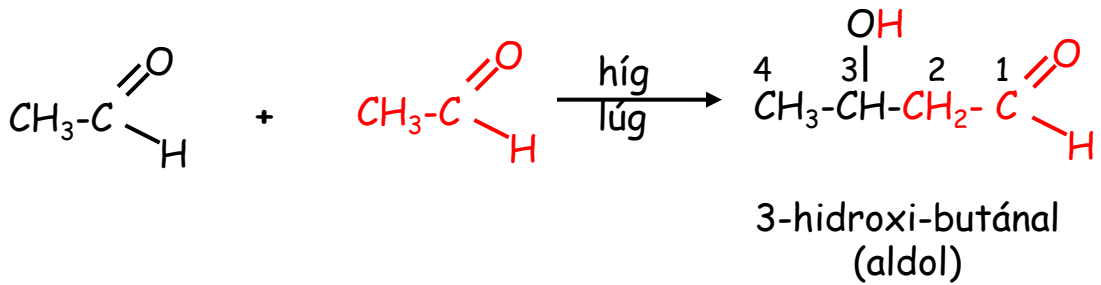
b) Polihalogénezés: HALOFORM reakció (jodoform, kloroform)



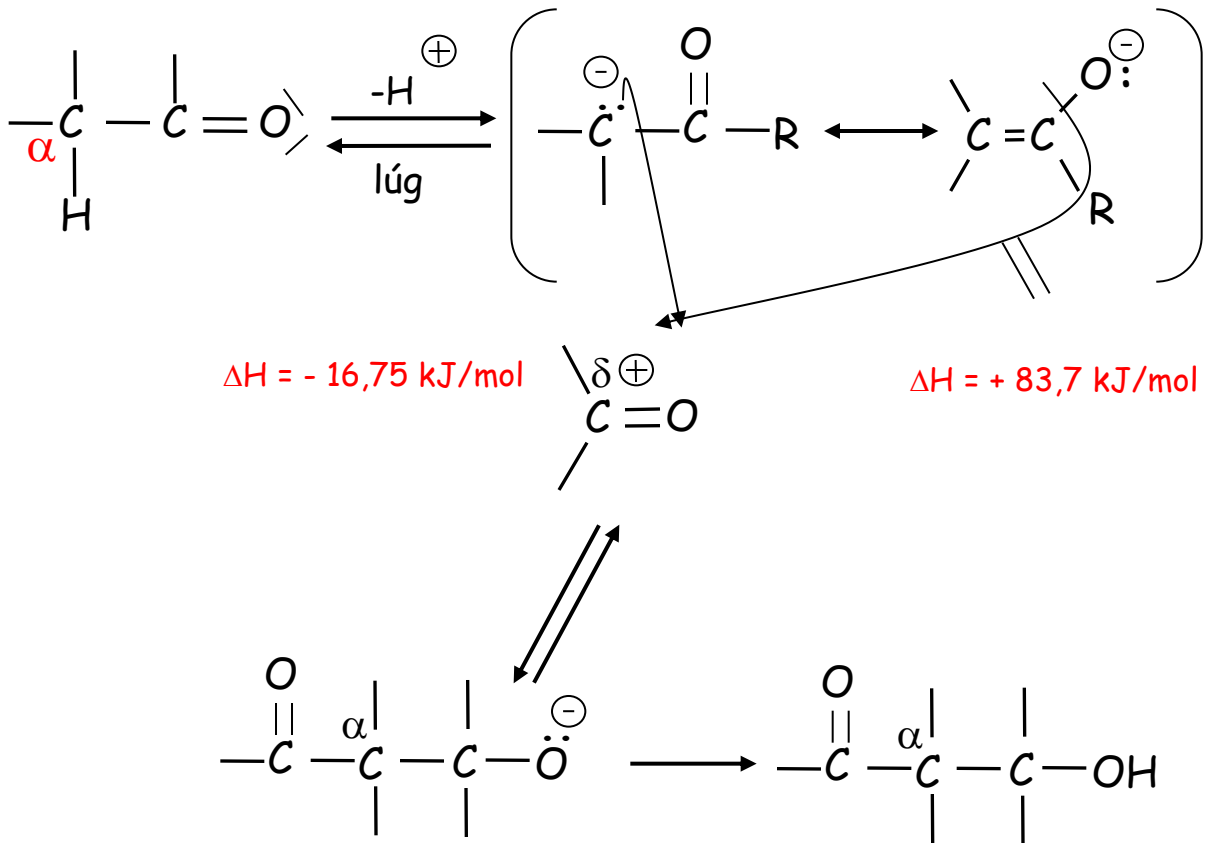
Mechanizmus: (lúg katalízis)



3. Aldol addíció/ aldol dimerizáció



Mechanizmus:

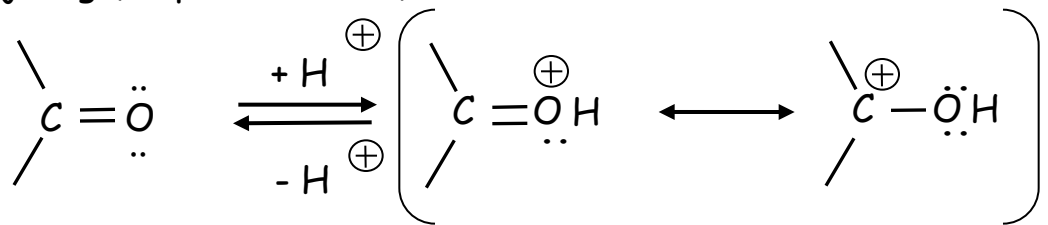


Megjegyzések:

1. Az aldehidek reakcióképesebbek, mint a ketonok.
2. Feltétel: legyen hidrogén az a C-atomon.

Reakció a karbonil C-atomon

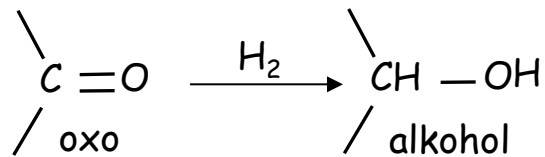
1. Bázikus jelleg (O protonálódás)



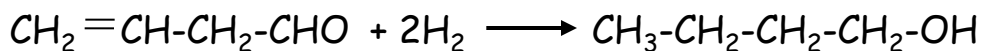
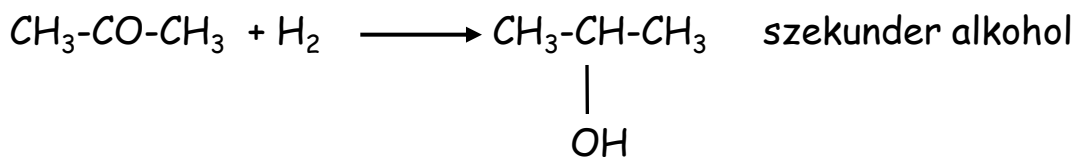
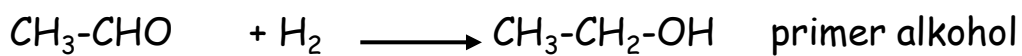
Az alkoholoknál gyengébb bázisok.

2. Redukció-oxidáció

a) Redukció:



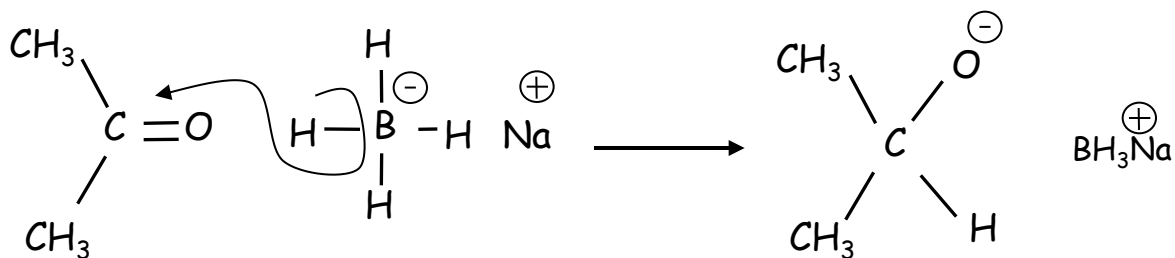
i) Katalitikus, Pt, Pd/C, Raney-Ni



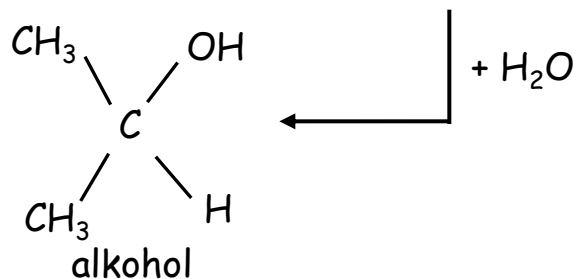
telítetlen oxovegyület

nincs szelektivitás

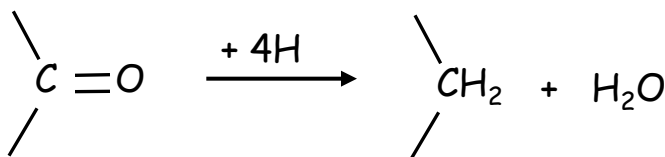
ii) Komplex fémhidridek, $\overset{\oplus}{\text{Li}} \overset{\ominus}{\text{AlH}}_4$, $\overset{\oplus}{\text{Na}} \overset{\ominus}{\text{BH}}_4$



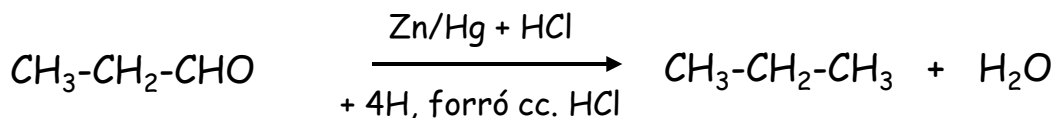
szelektív redukció!



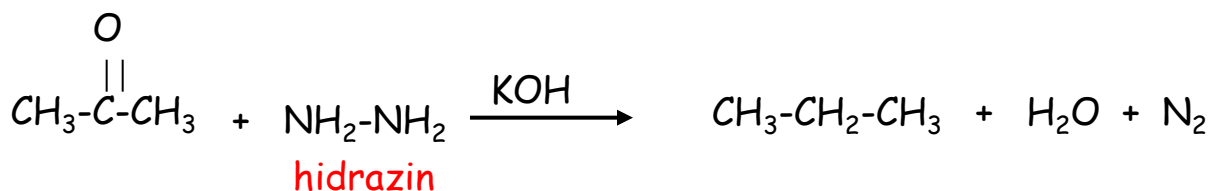
iii) Naszcens hidrogén



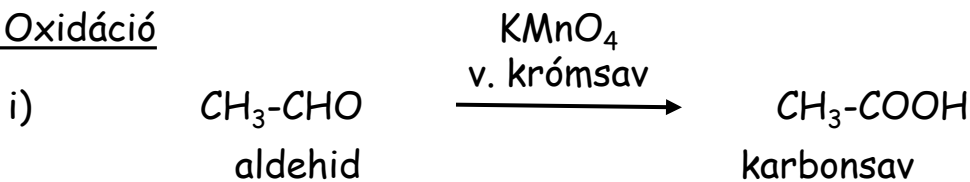
- Clemmensen redukció
savra nem érzékeny oxovegyületek



- Kizsnyer-Wolff redukció
lúgra nem érzékeny oxovegyületek



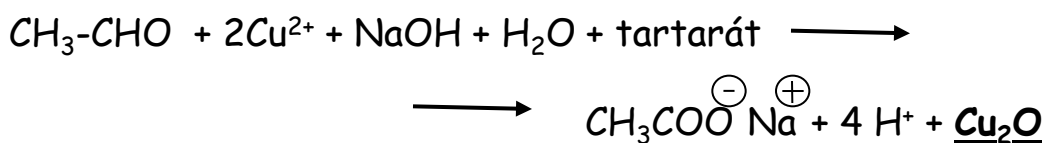
b) Oxidáció



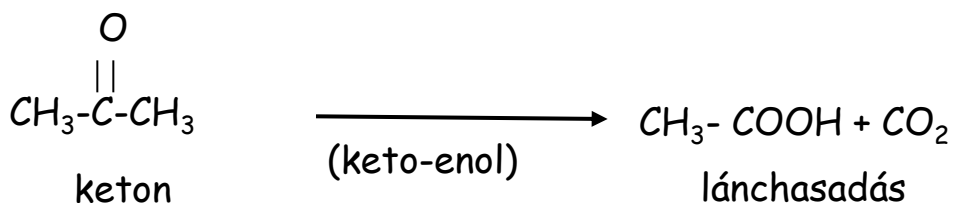
Tollens-próba



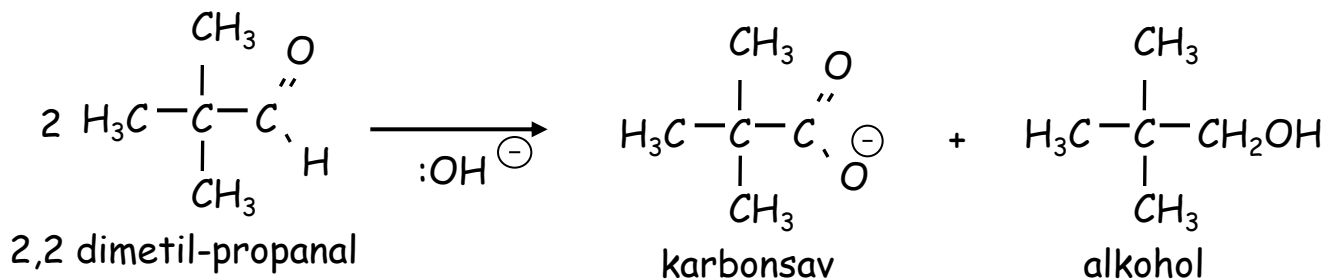
Fehling-próba



ii)

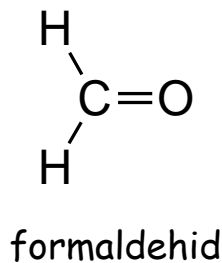
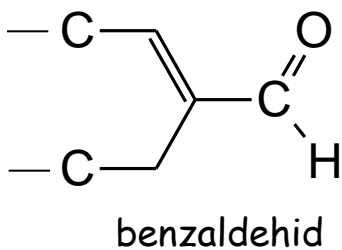


c) Cannizzaro reakció (oxido-redukció)

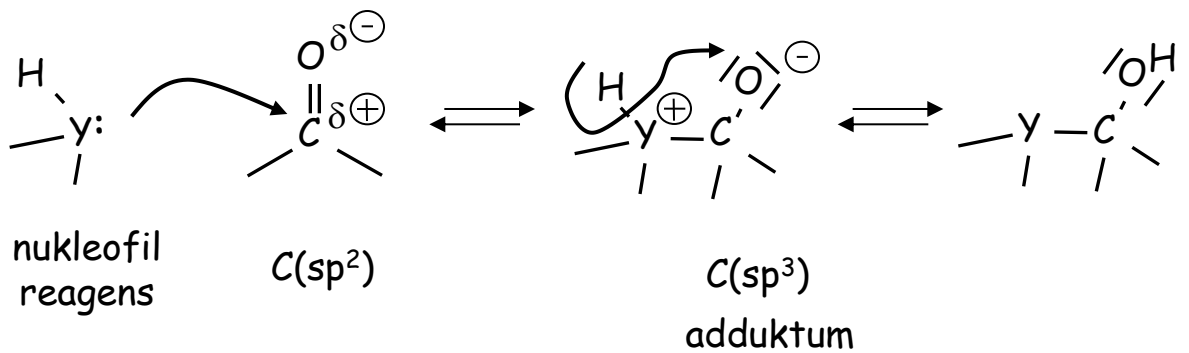


Feltétel: Az α-C-atomon nincs H vagy nincs α-C-atom.

Példák:



3. Nukleofil addíció



Felosztás:

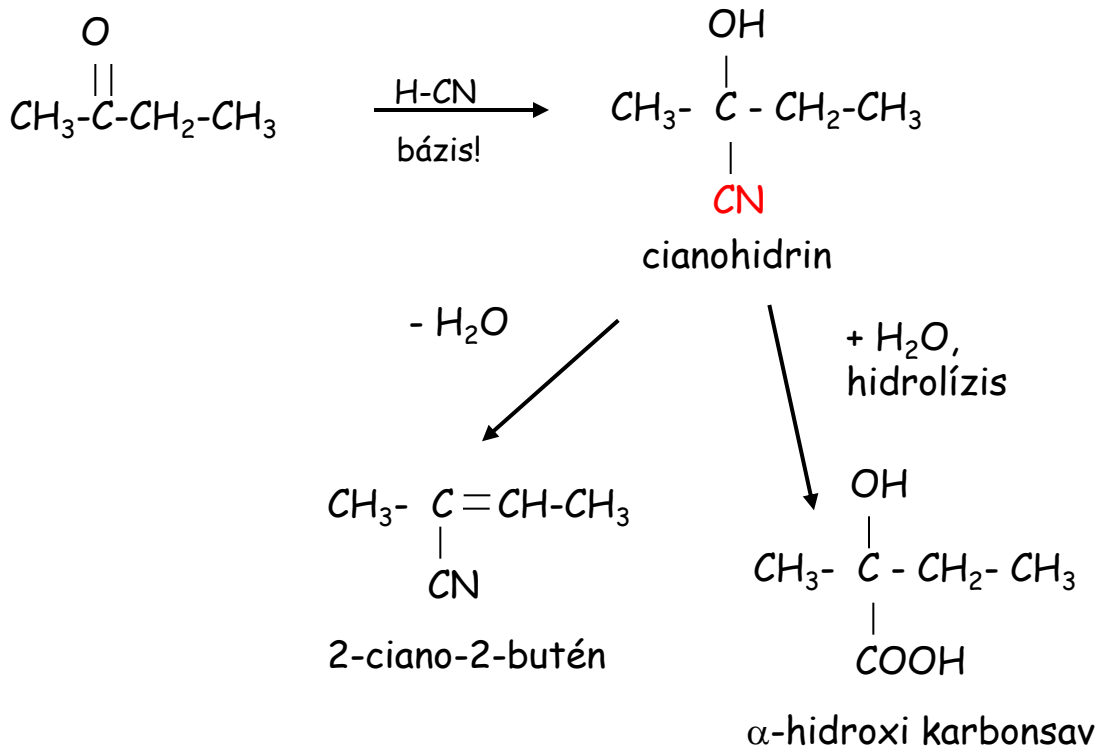
C nukleofil (HCN, R-Mg-X..)

O nukleofil (H₂O, R-OH..)

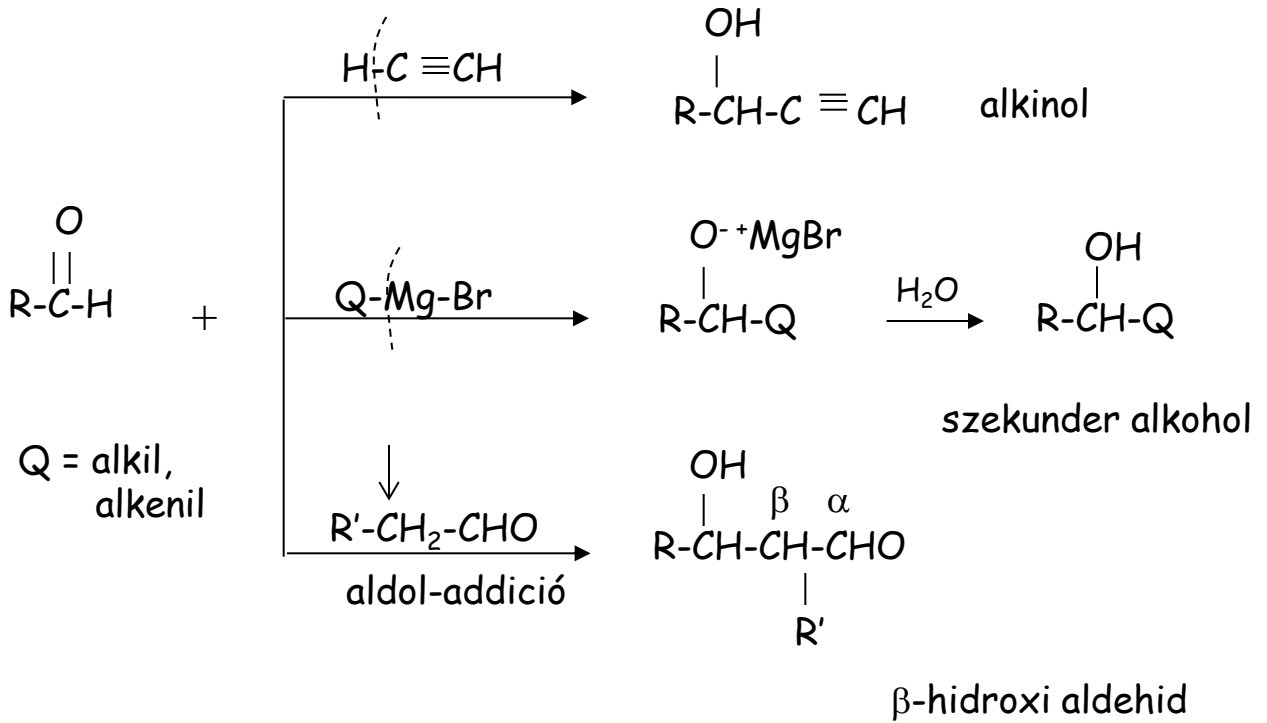
N nukleofil (NH₃, R-NH₂..)

a) Reakció C-nukleofilekkel

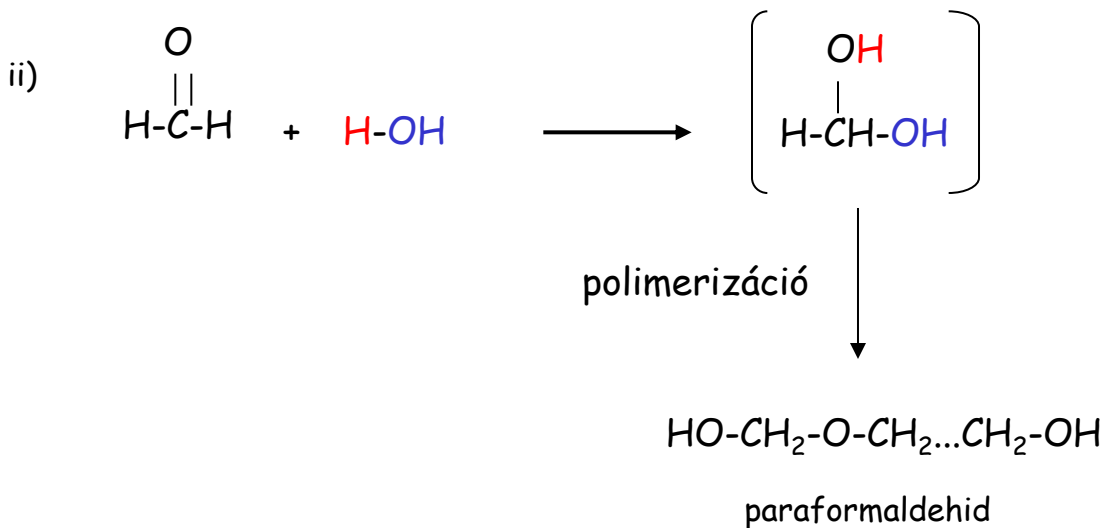
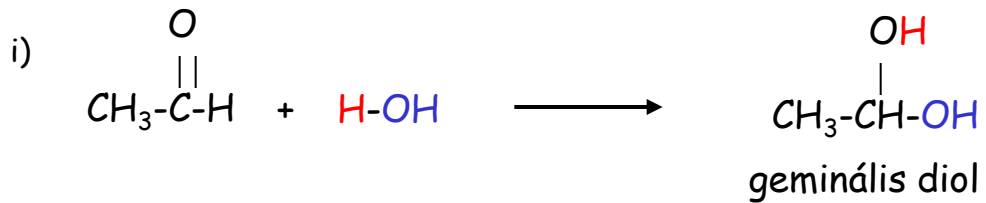
i)



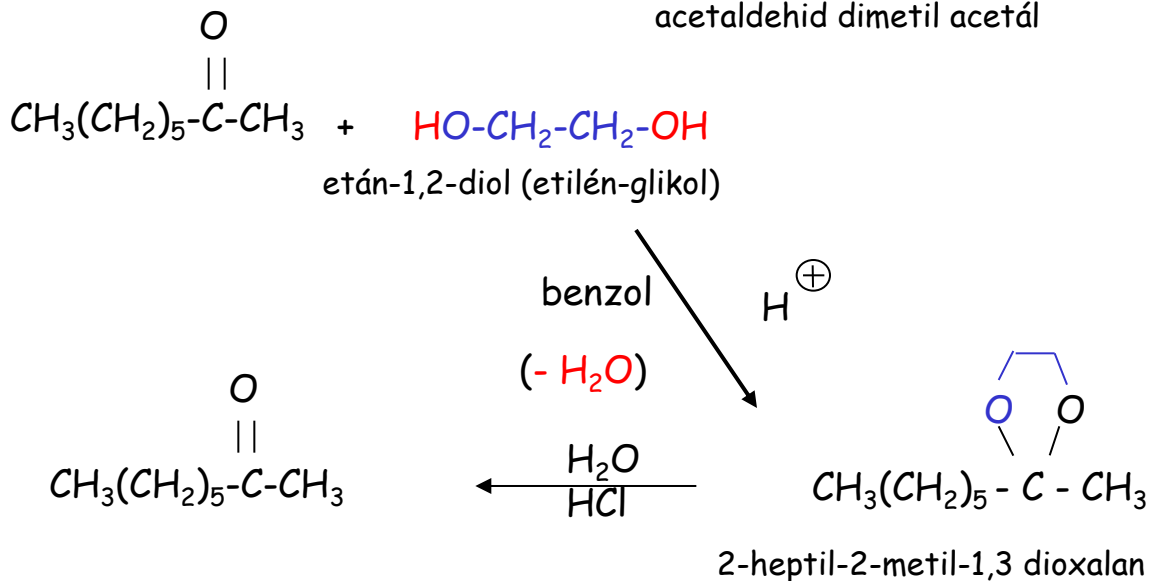
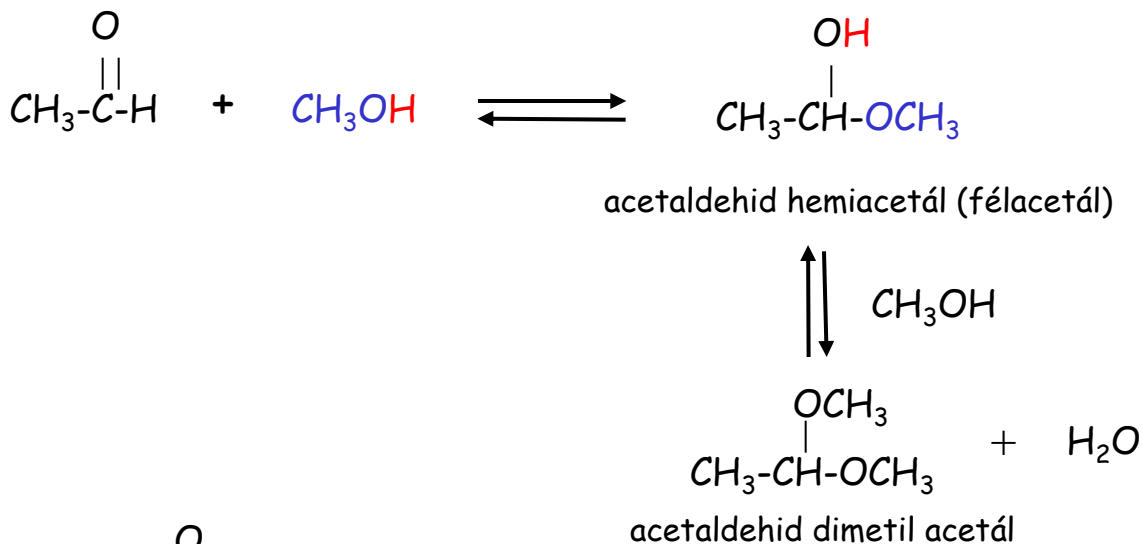
ii)



b) Reakció O-nukleofilekkel

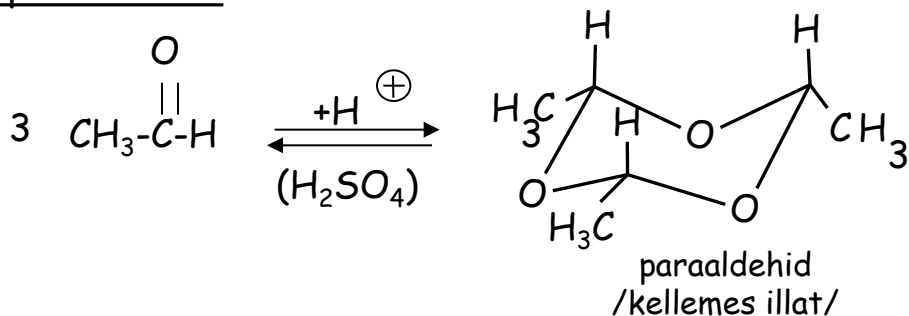


iii)



Jelentősége: karbonil csoport átmeneti védelme

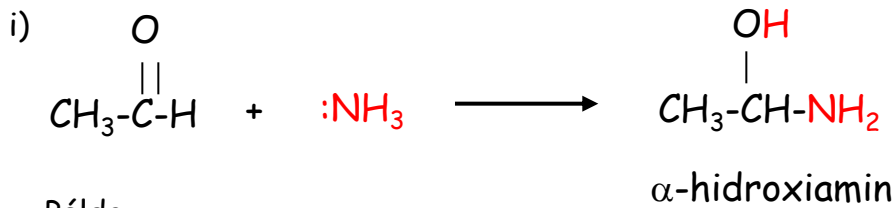
Egy speciális eset:



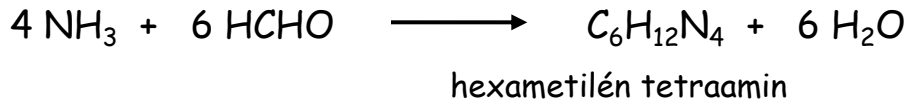
Tetramer:

metaldehid, szilárd, éghető \longrightarrow táborigőzőkészülék

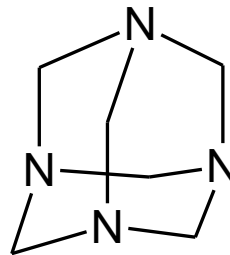
c) Reakció N-nukleofilekkel



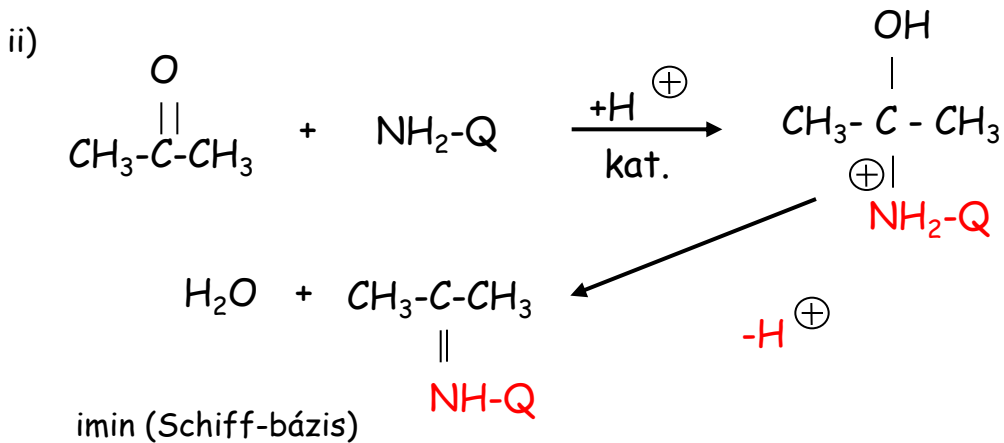
Példa



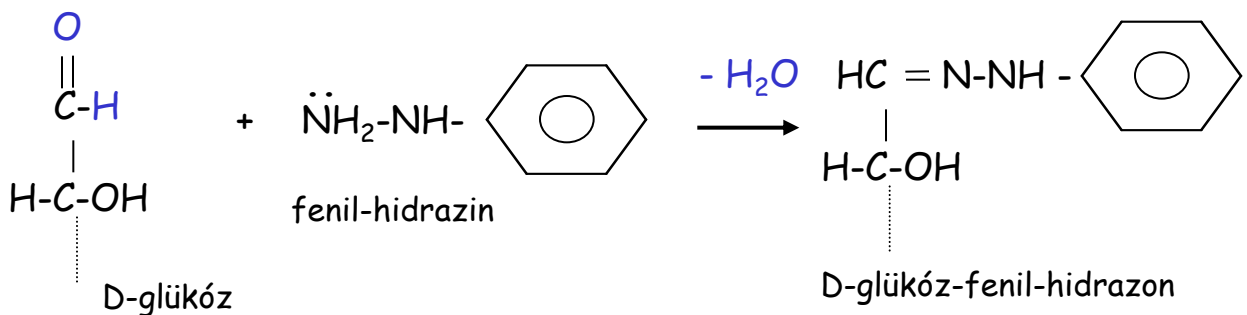
Felhasználás: műanyagipar,
gyógyászat (urotropin)



N-atom piramisos, CNC (kötésszög) 109 °

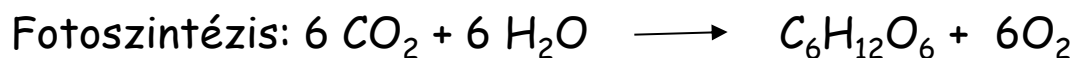


Felhasználás: E. Fischer, 1887, CHO szerkezetvizsgálat



Szénhidrátok (Saccharum, cukor)

Legnagyobb mennyiségben előforduló szénvegyület:
a cellulóz



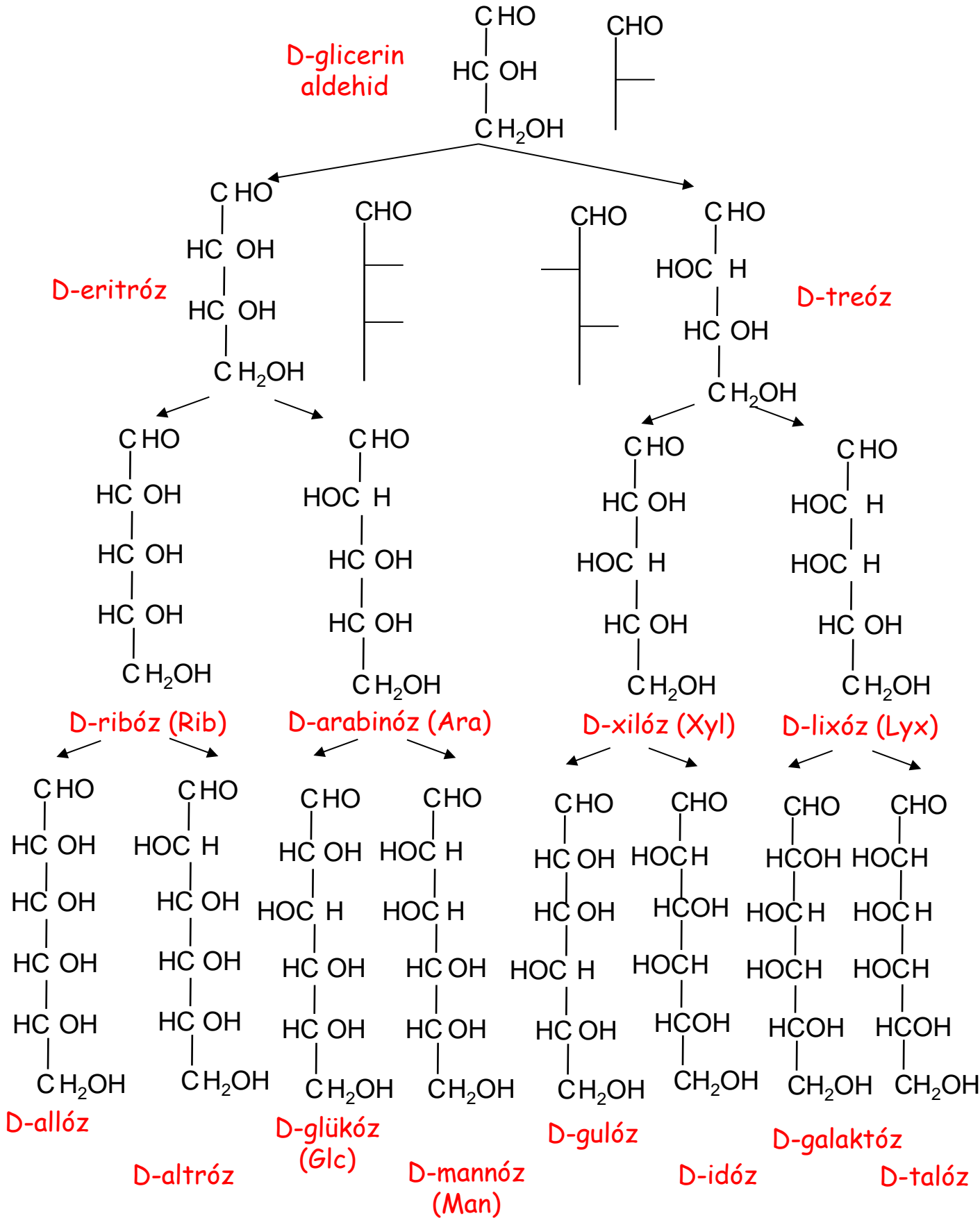
Funkciók

1. Üzemanyagok: energiatárolás
2. Energiatárolás: glikogén, keményítő
3. Vázanyagok: sejtfal - növények
sejtmembrán - állatvilág
4. Alkotórészek: nukleinsavak
antibiotikumok
alkaloidok
5. Kommunikáció:
 - sejt - sejt pl. adhéziós molekulák
 - vírus - sejt pl. influenza vírus

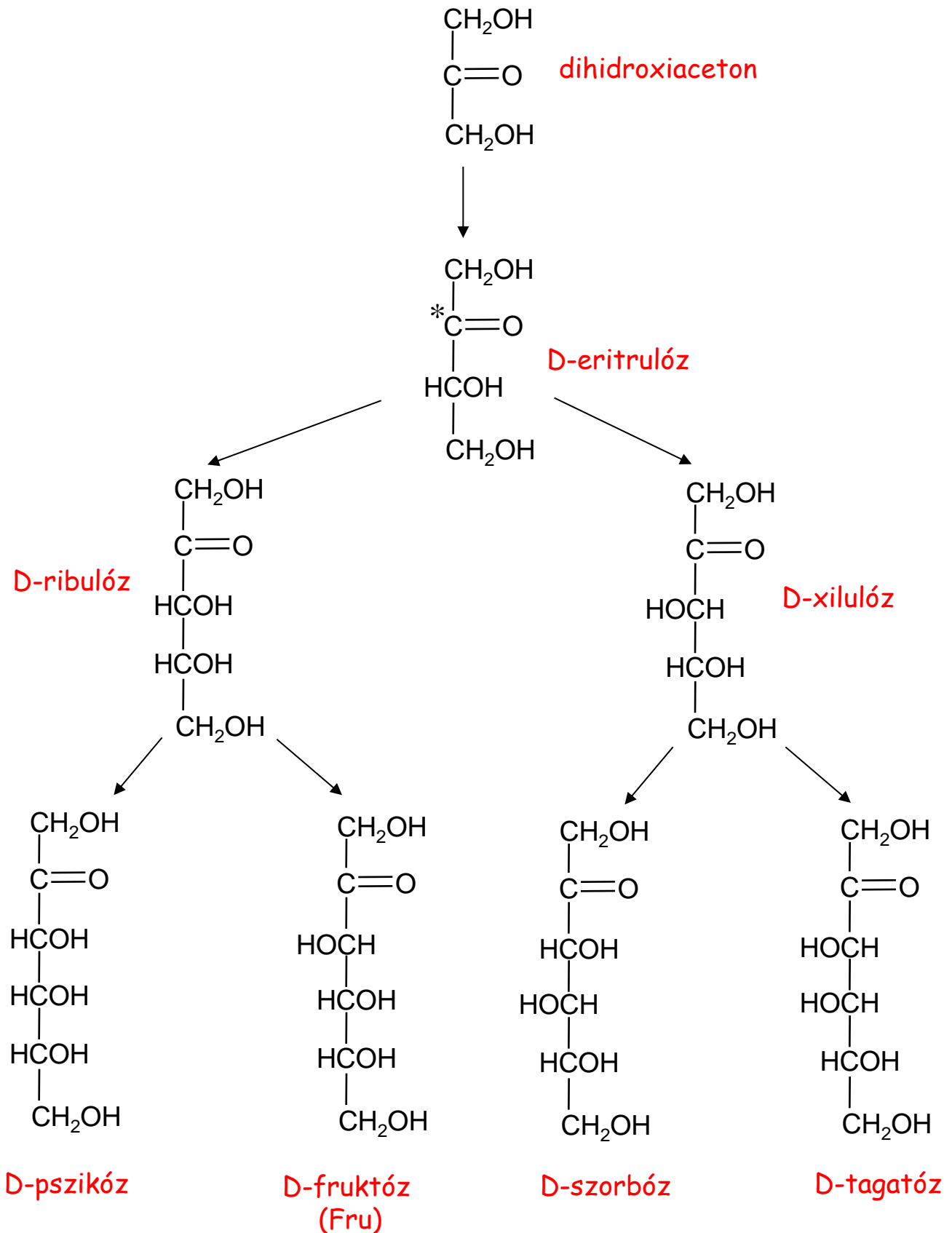
Csoportosítás

- Keton vagy aldehyd funkció jelenléte.
- A C atomok száma.
- A karbonil csoporttól legtávolabb eső kiralitás centrum.

1. Aldózok (polihidroxi aldehidek: aldotrióz, aldotetróz....)



2. Ketózok (polihidroxi-ke-tonok)

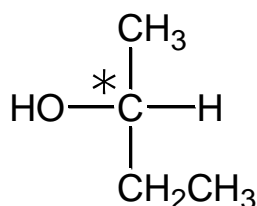


SZTEREOIZOMÉRIA TPUSAI

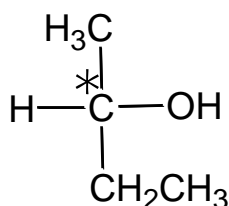
- Geometriai izoméria (cisz - transz)
- Optikai izoméria
- Konformációs izoméria

ALAPFOGALMAK

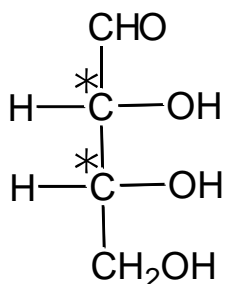
ENANTIOMEREK : Olyan optikai izomerek, amelyekben **egy** vagy **több** királis szénatom van és az **összes** királis szénatomra nézve tükörképi viszony áll fenn.



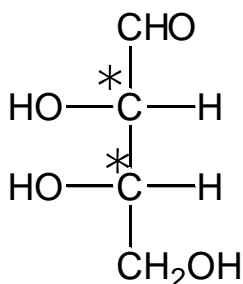
(R)-2-butanol



(S)-2-butanol



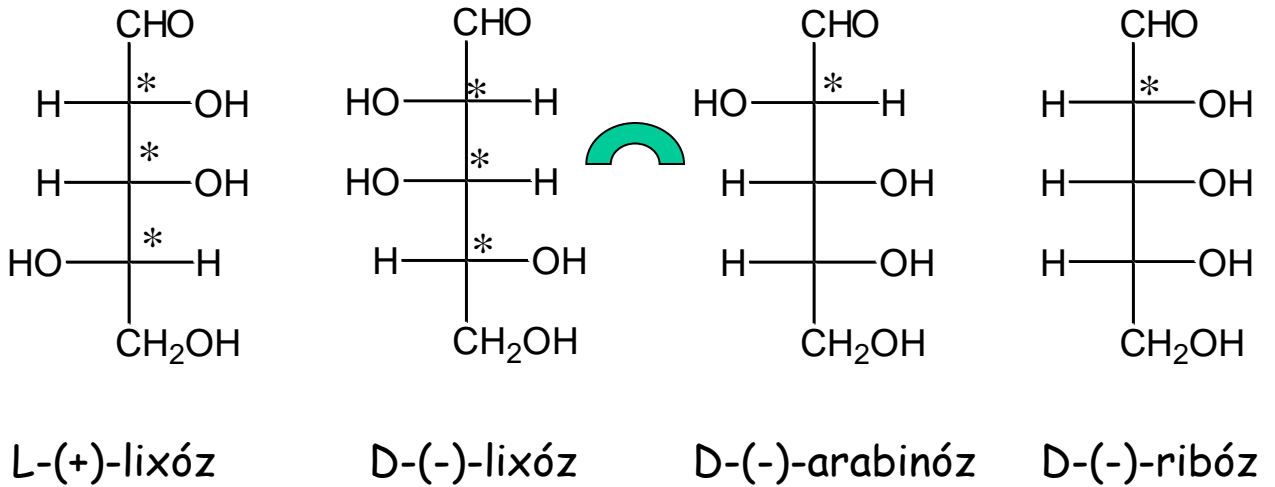
D-eritróz



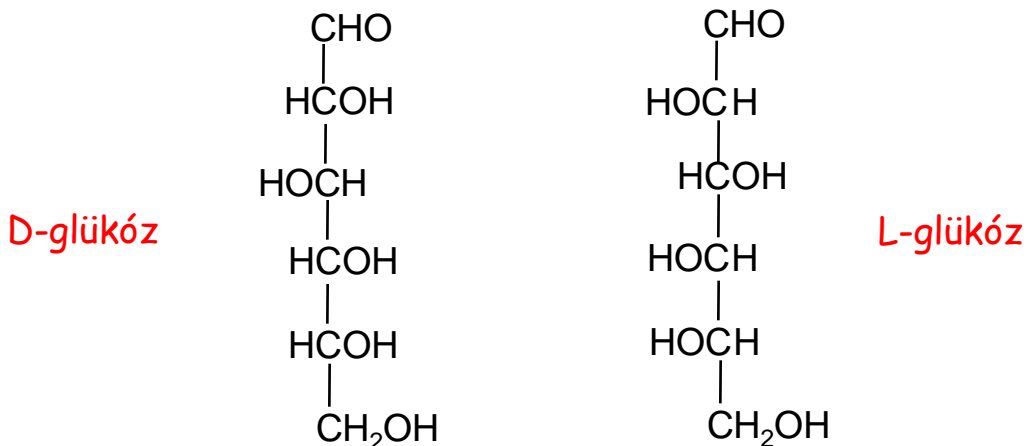
L-eritróz

Fizikai tulajdonságok azonosak.

DIASZTEREOMEREK: Olyan enantiomerek (optikai izomerek), amelyekben **több** királis szénatom van és **ezek közül egy vagy több** királis szénatomra nézve tükörképi viszony áll fenn.

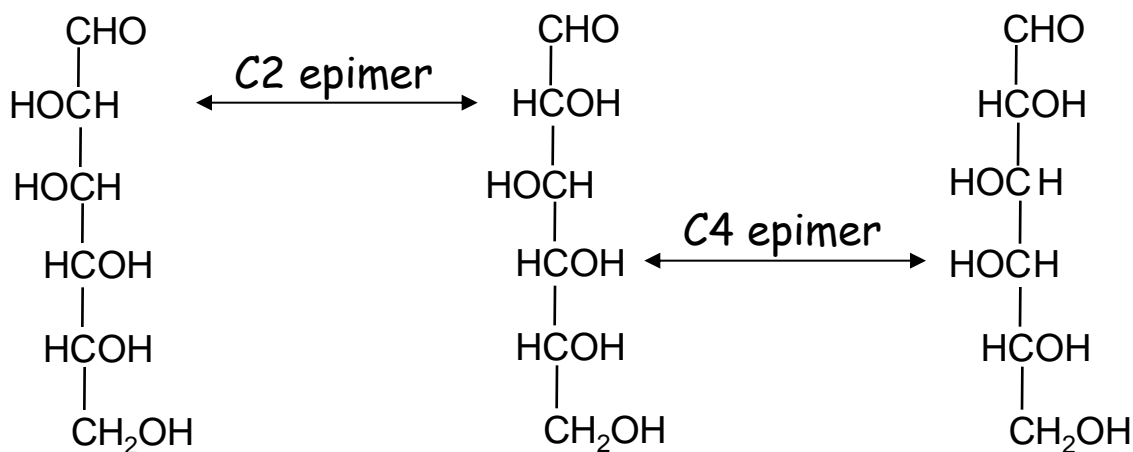


Példa (további): D/L-konfiguráció: diasztereo izomer pár



Fizikai tulajdonságok eltérnek.

EPIMEREK : Olyan diasztereomerek (optikai izomerek), amelyekben **egy vagy több** királis szénatom van és ezek közül **csak egy** királis szénatomra nézve tükörképi viszony áll fenn.

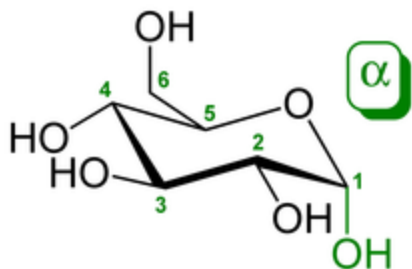


D-mannóz

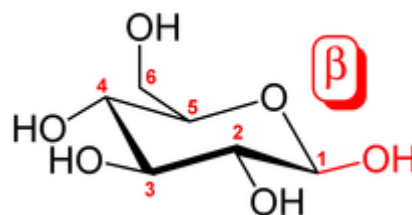
D-glükóz

D-galaktóz

ANOMEREK : Olyan epimerek (optikai izomerek), amelyekben **egy vagy több** királis szénatom van és ezek közül **csak egy**, a **glikozidos** (királis) szénatomra nézve tükörképi viszony áll fenn.



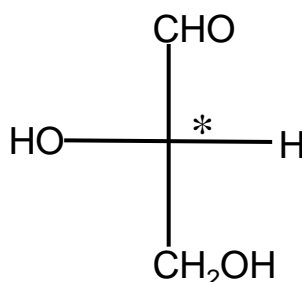
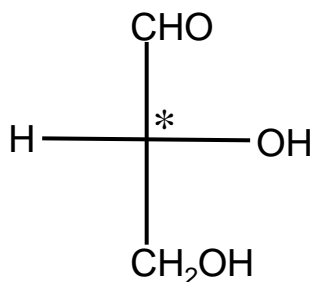
α-D-glükópiranóz



β-D-glükópiranóz

Nomenklatura

glicerín aldehyd (2R/2S)-2,3- dihidroxi propanal



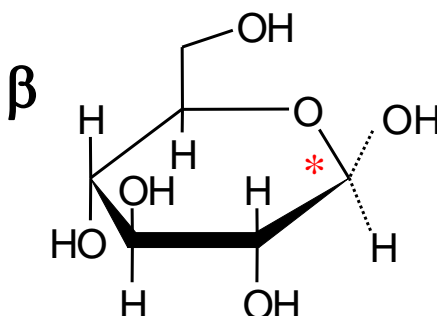
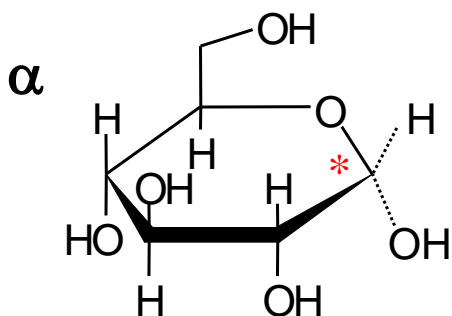
(+) = D (+)
= R (+)

M. A. Rosanoff (1996)
Cahn-Ingold-Prelog

(-) = L (-)
= S (-)

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

Új kiralitás centrum, glikozidos OH: α - β nomenklatura



Hagyományos elnevezés:

D-sorozatban: „Erősebben” jobbra fogató izomer \rightarrow α

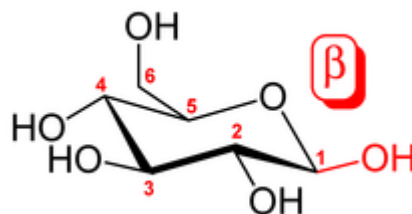
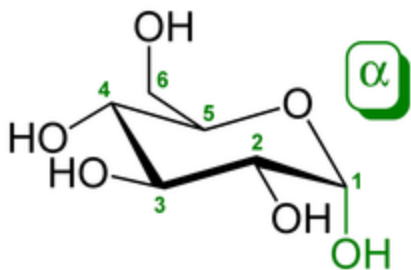
L-sorozatban: „Erősebben” jobbra fogató izomer \rightarrow β

Új elnevezés

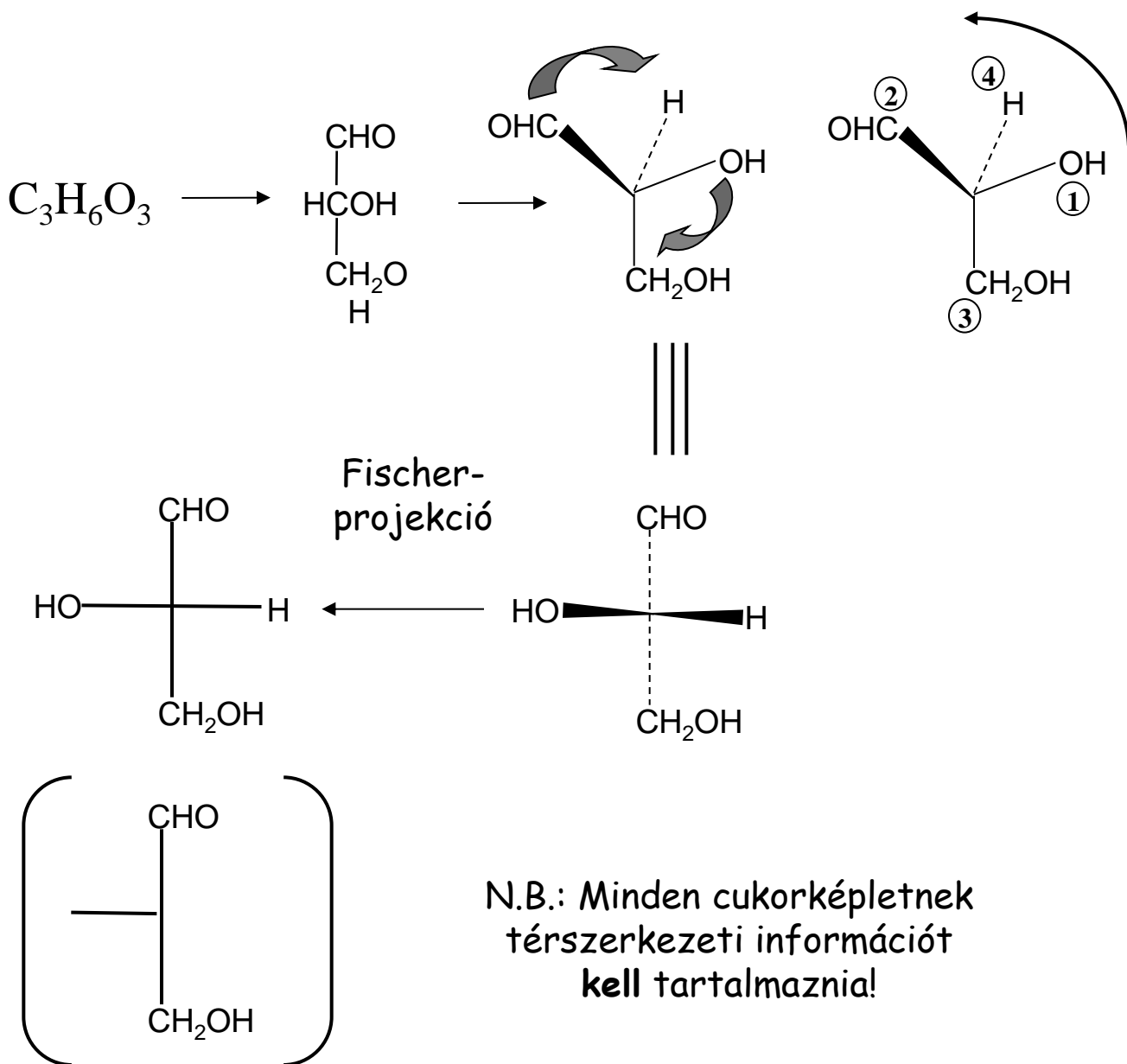


láncvégi (C_n) CH₂OH és glikozidos OH térállása **egyeznek** \rightarrow β

láncvégi (C_n) CH₂OH és glikozidos OH térállása **ellentétes** \rightarrow α



Ábrázolás



Fischer projekció (E. Fischer 1852-1919)

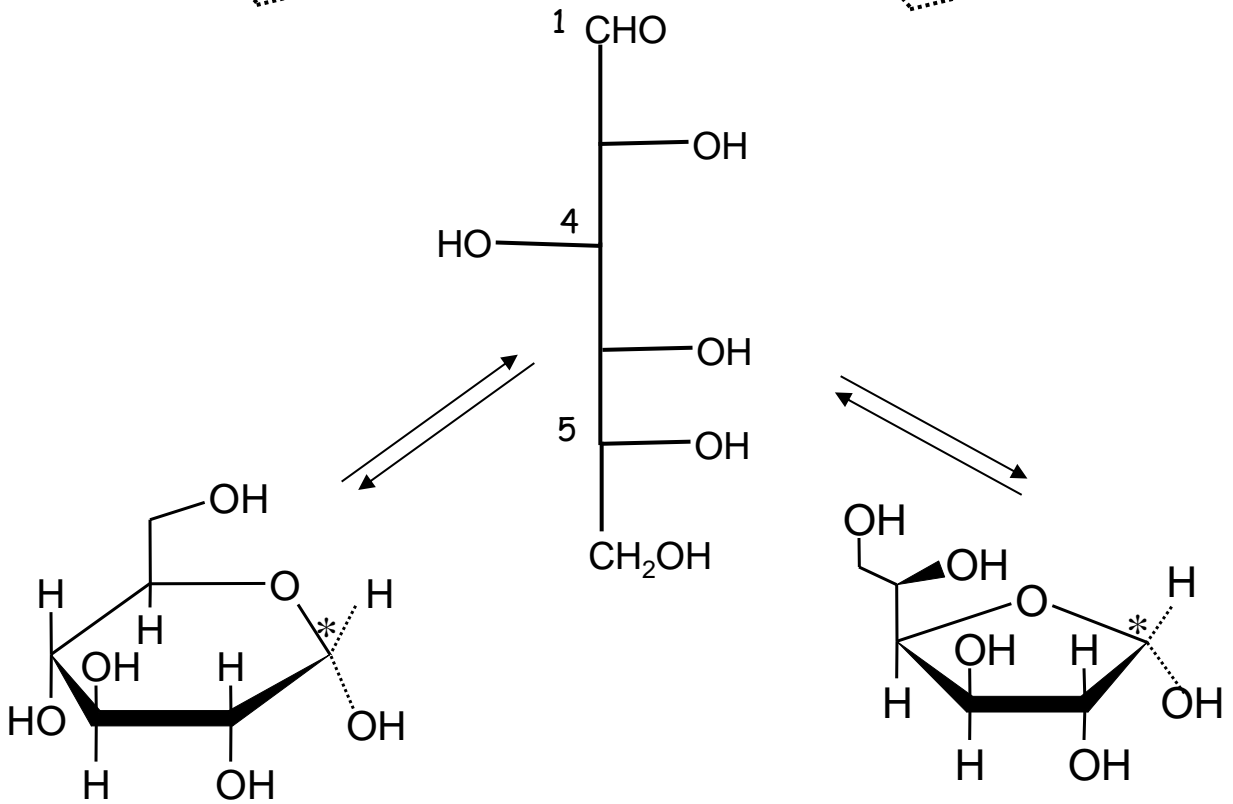
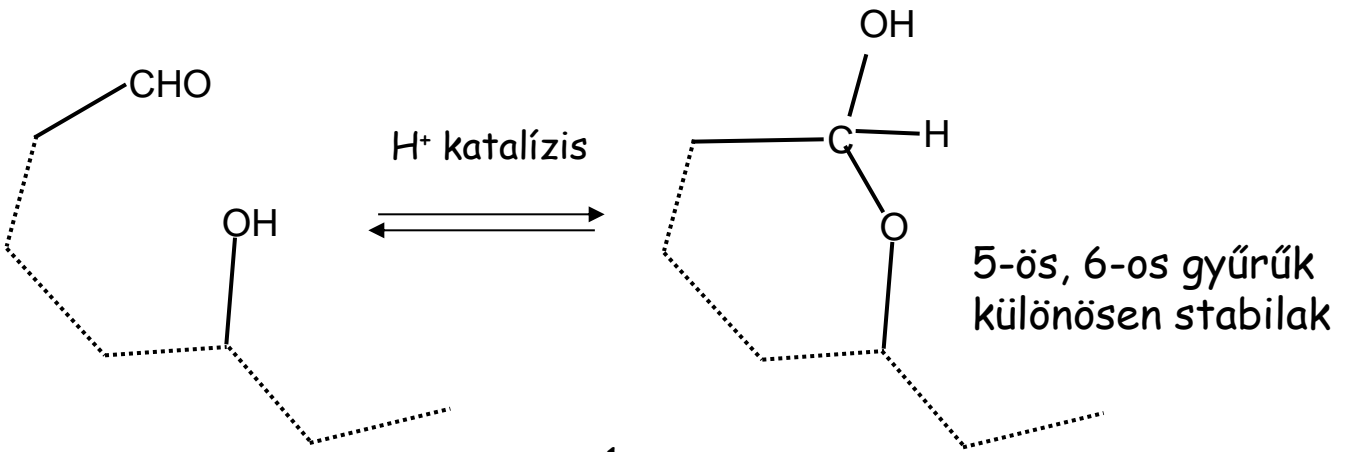
vízszintes vonalak:

a papir síkjától az olvasó felé

függőleges vonalak:

a papri síkjától a sík mögé

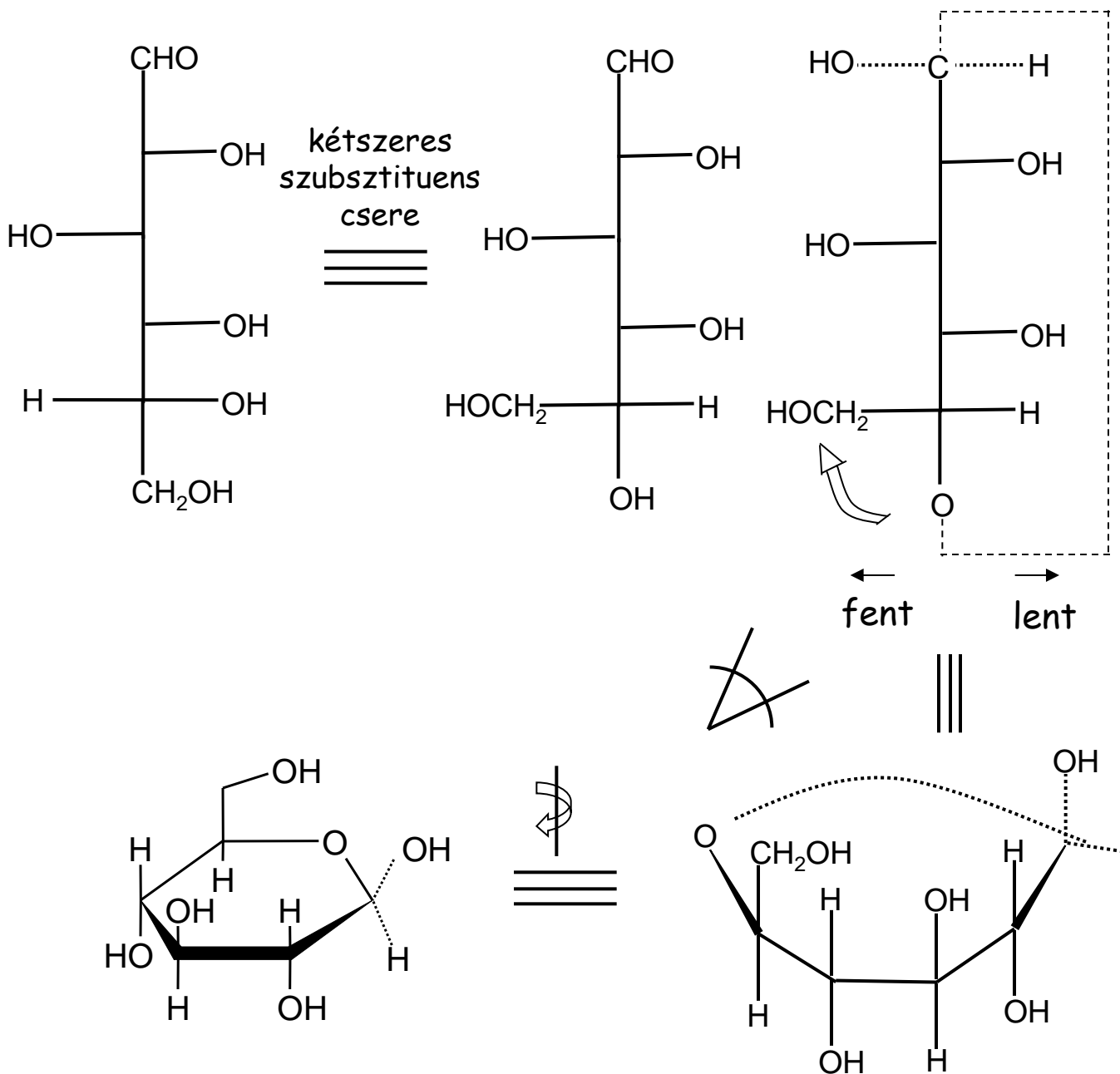
Szénhidrátok ciklofélacetál képzése: gyűrűs szerkezet



D-glükóz <1.5>

D-glükóz <1.4>

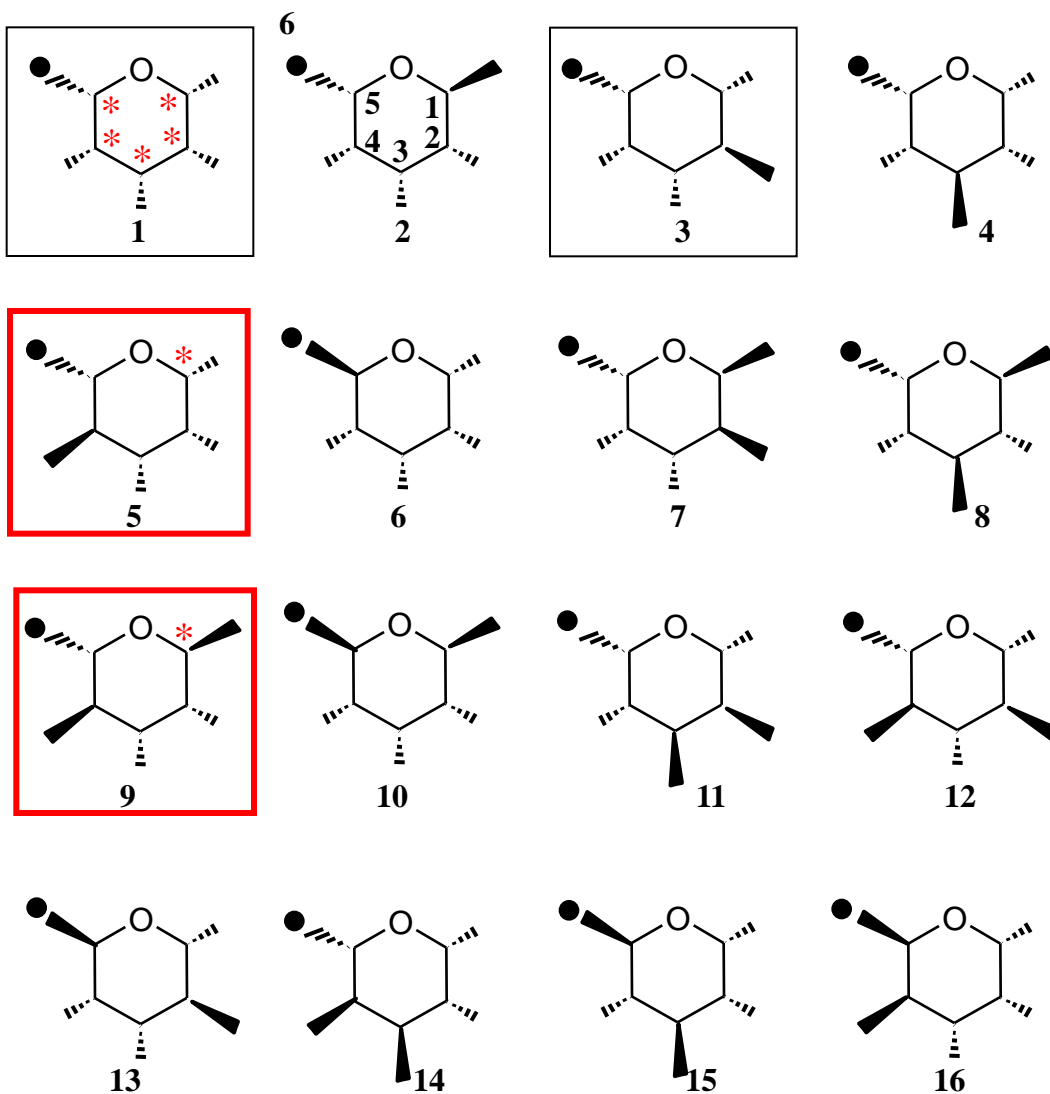
Hogyan kell a gyűrűt megszerkeszteni?



kell hozzá: - egy kevés térlátás
- sok gyakorlat, nagyon sok (!)

Aldohexóz sztereoiszomerek - I

* királítás centrum  fel  le

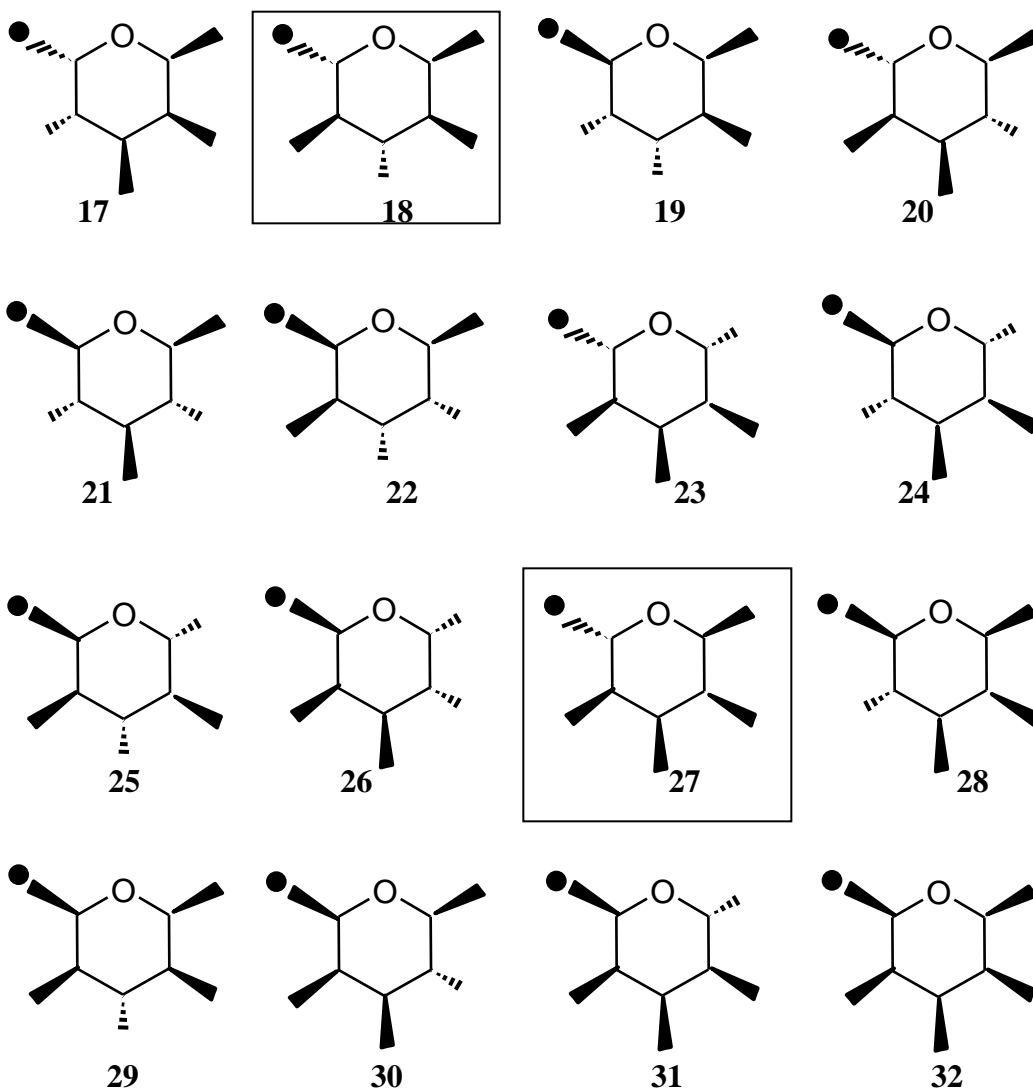


Epimer-pár: pl. 1 - 2, 1 - 3, 1 - 5, 8 - 20 stb.

Anomer-pár: pl. 1 - 2, 5 - 9, 31 - 32 stb.

Aldohexóz sztereoiszomerek - II

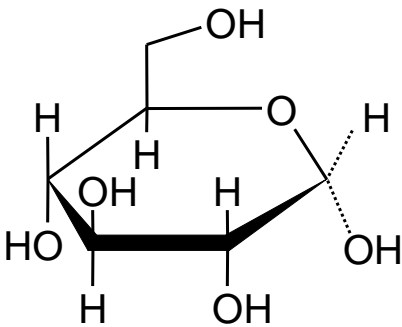
* királítás centrum \blacktriangleright fel \cdots le



Epimer-pár: pl. 17 - 27
 18 - 27
 28 - 32

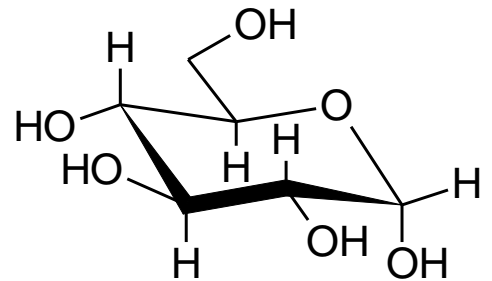
Enantiomer-párok: 1-32 6-27 11-22
 2-31 7-26 12-21
 3-30 8-25 13-20
 4-29 9-24 14-19
 5-28 10-23 15-18
 16-17

A gyűrű téralkata α-D-glükóz

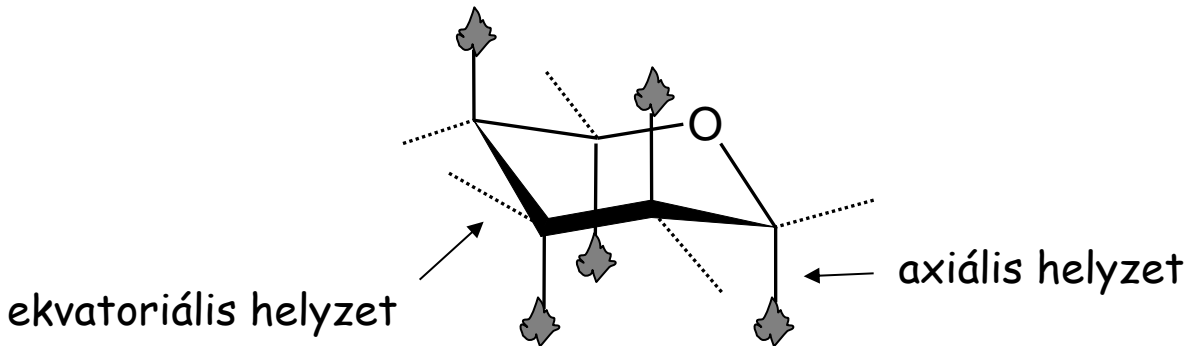


W. N. Haworth
leírás

valóságban
→

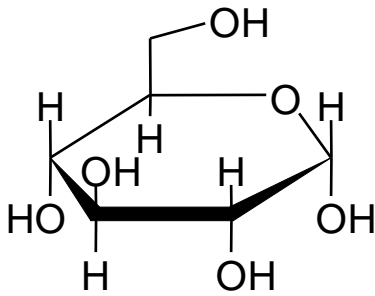


Sache - Mohr
leírás

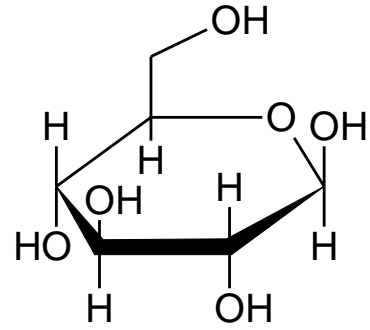




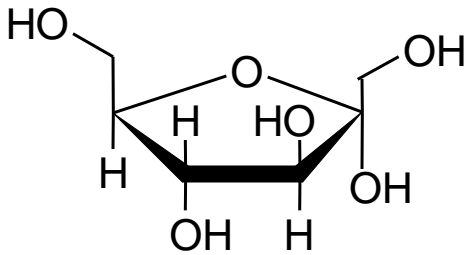
**W. N. Haworth leírás
(1926, Nd 1937 with Paul Karrer
University of Birmingham**



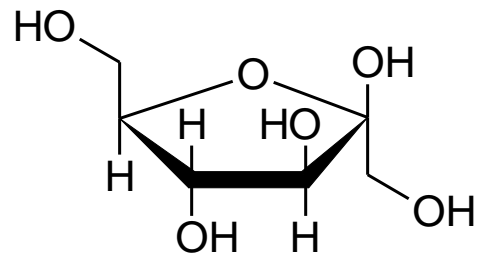
α -D-glükopiranóz



β -D-glükopiranóz

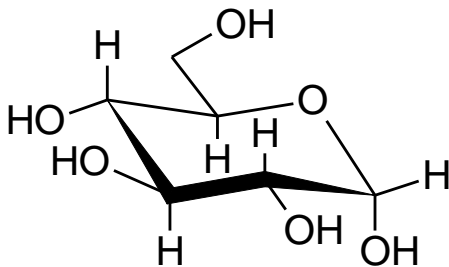


α -D-fruktofuranóz

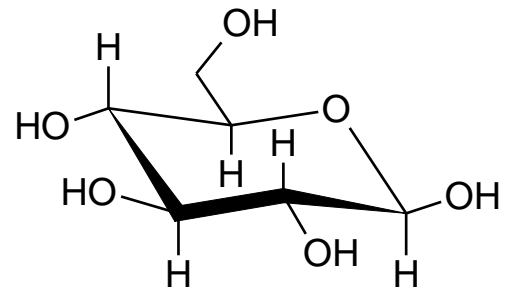


β -D-fruktofuranóz

Sache - Mohr leírás

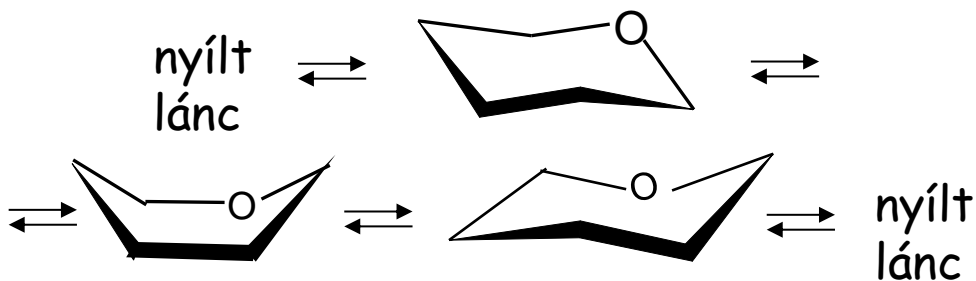


α -D-glükopiranóz

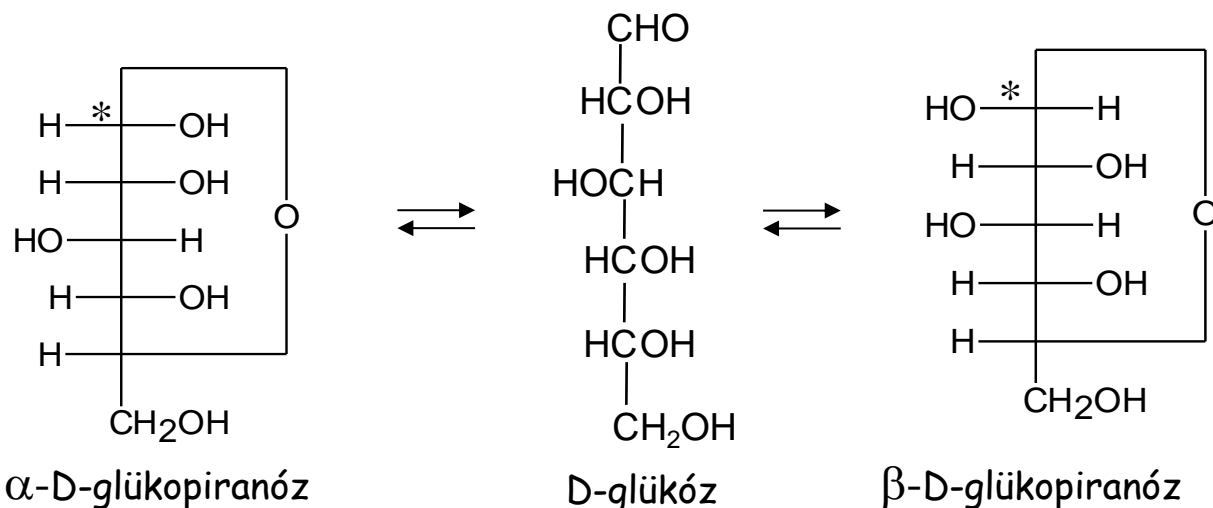


β -D-glükopiranóz

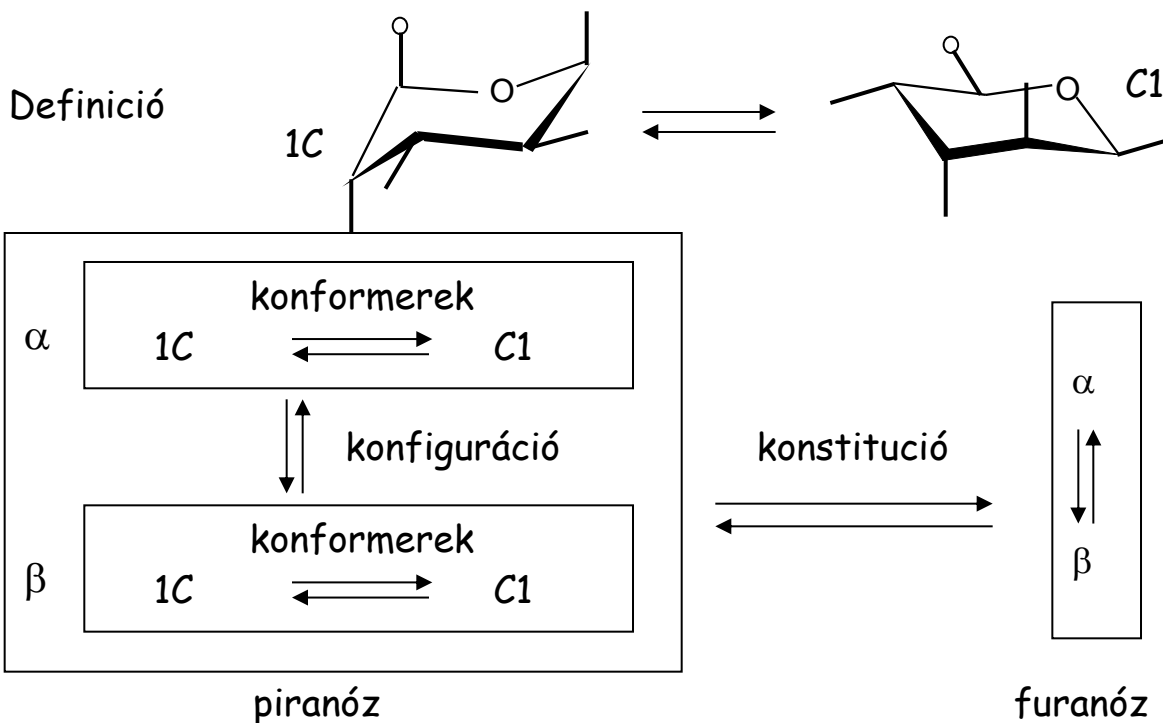
Konformáció analízis (lásd metil-ciklohexán)



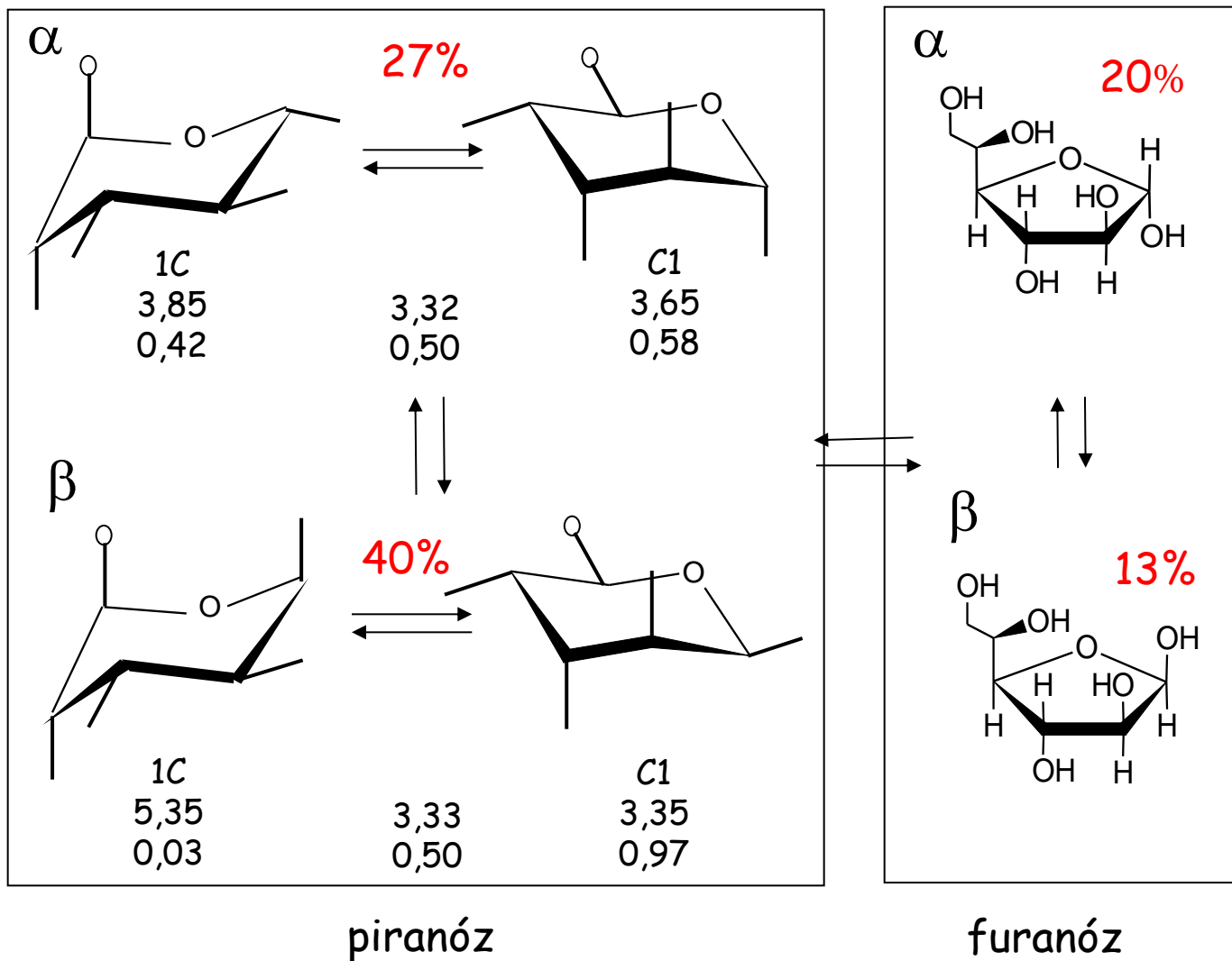
- van ötös, hatos és hetes gyűrű is
- esetenként akár a kád is lehet stabil



Egyensúly egy aldóz vizes oldatában



Egy példa: D-altróz



Esetenként egy monoszacharid többféle szerkezeti izomerje (lineáris, különböző tagszámú gyűrűs) is lehet stabil, létezhet kristályos állapotban.

A szerkezeti izomerek protikus oldószerben (pl. víz) egymásba átalakulnak. Az átalakulás egyensúlyra vezető folyamat.

Vizes oldatban (pH < 7 és pH = 7) csak a glikozidos szénatomhoz kapcsolódó OH csoport térállása változik.

A szék-kád, C1 -1C izoméria nemcsak oldatban, hanem kristályos állapotban is lejátszódik (IR).

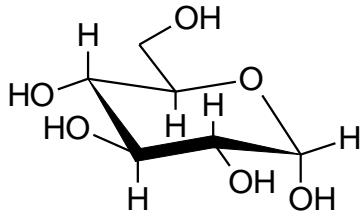
Aldóz-ketóz átalakulás csak lúgos oldatban megy végbe.

A szénhidrátok kémiai reakciói.

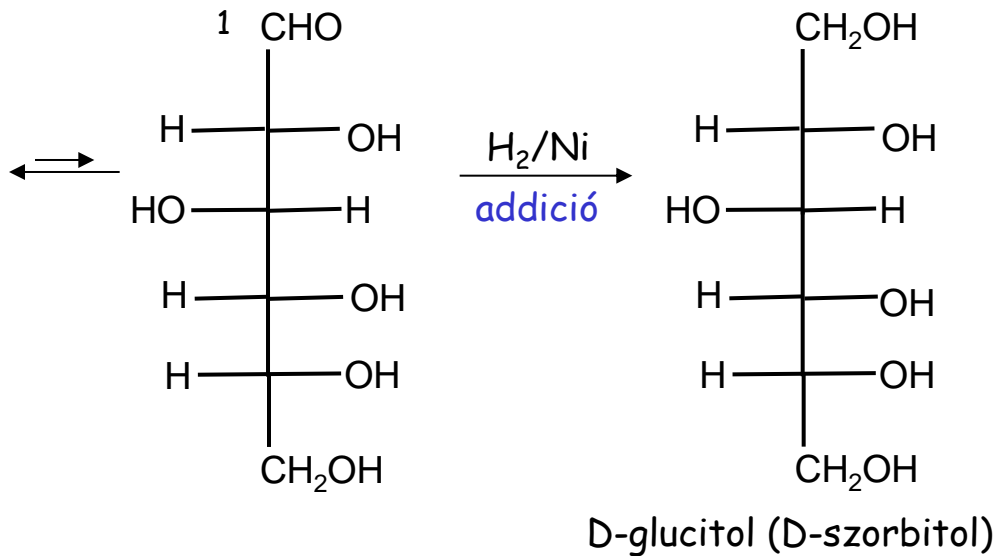
1. Redukció
2. Oxidáció
3. Észter képzés
4. a karbonil C atomon
- 4.1. Ciklusos félacetál képzés
- 4.2. Reakció N-nukleofillel
5. Éterképzés
6. Epimerizáció
7. Keto-enol átrendeződés

1. Redukció: oxo - alkohol (aldóz/ketóz \longrightarrow alditol)

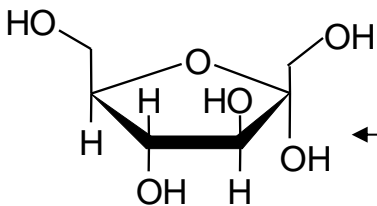
a) $H_2/kat.$



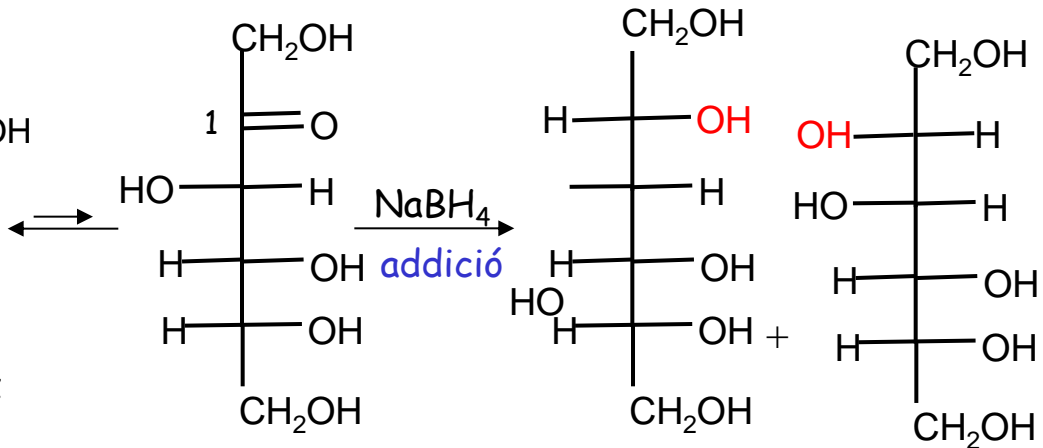
α -D-glükopiranoz



b) $NaBH_4$



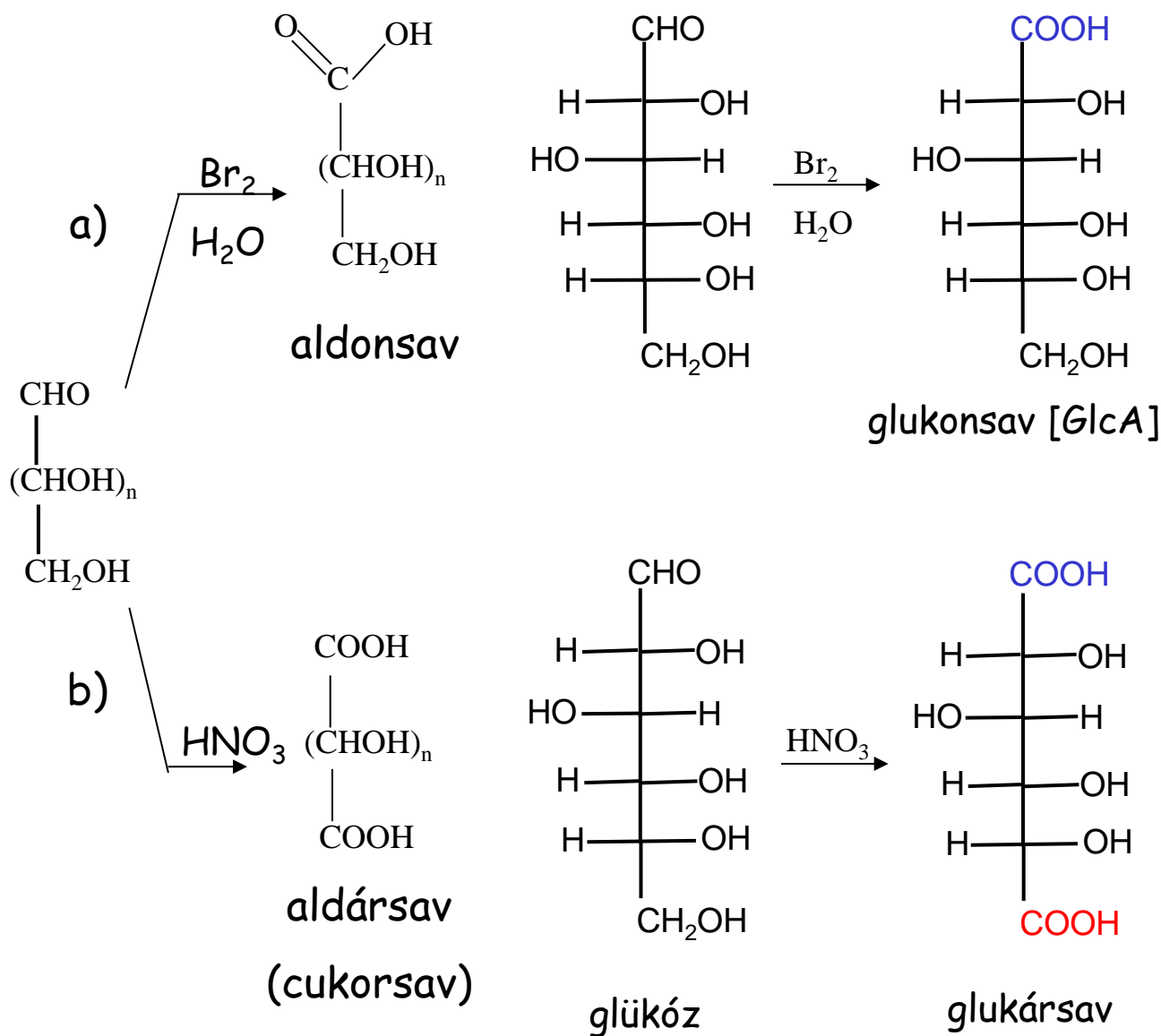
α -D-fruktofuranóz



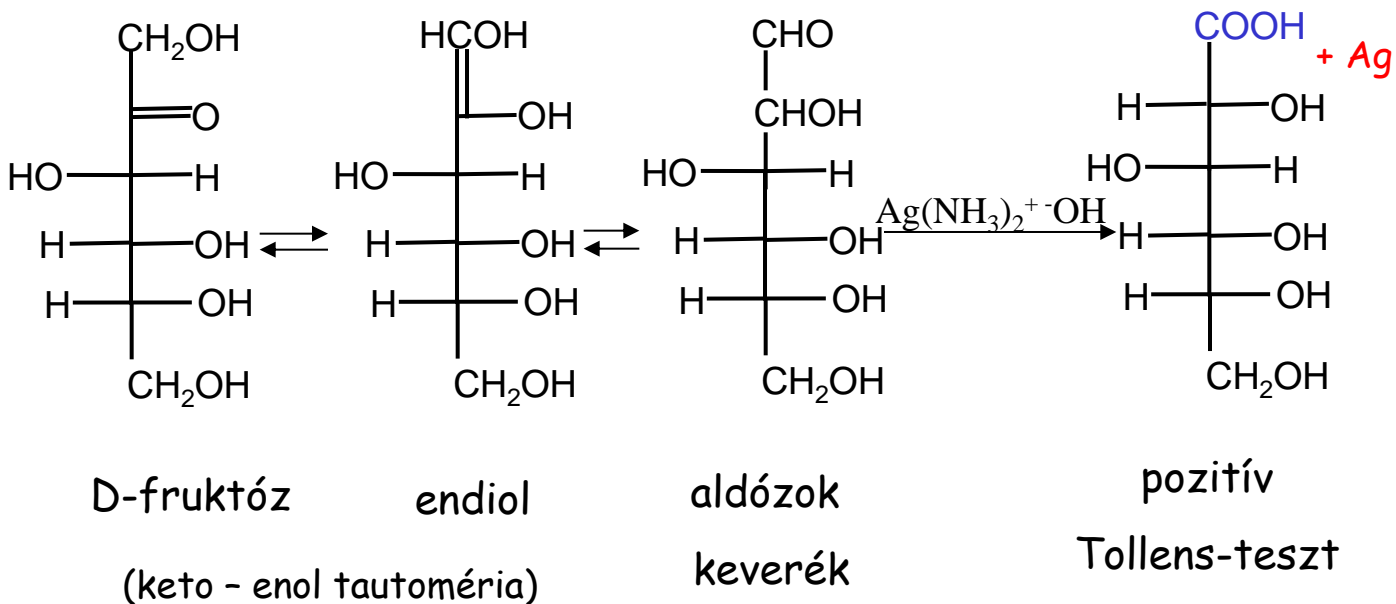
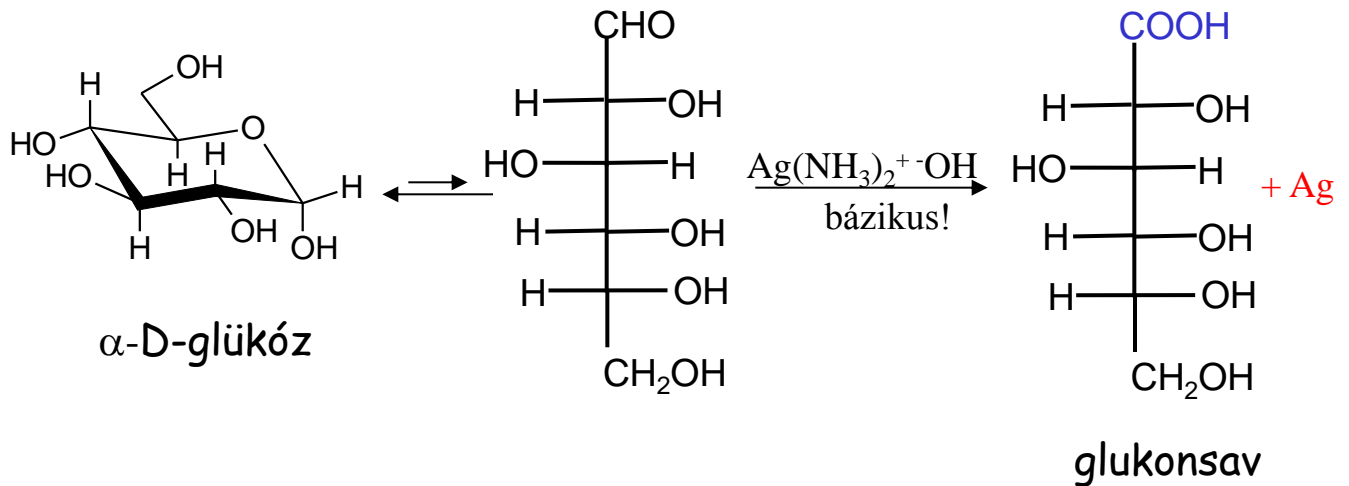
D-glucitol és D-mannitol

2. Oxidáció: oxo - karbonsav

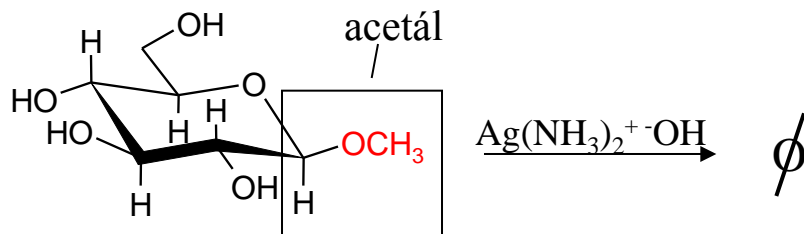
(aldóz/ketóz \longrightarrow aldonsav/aldársav)



c) Tollens-reakció *

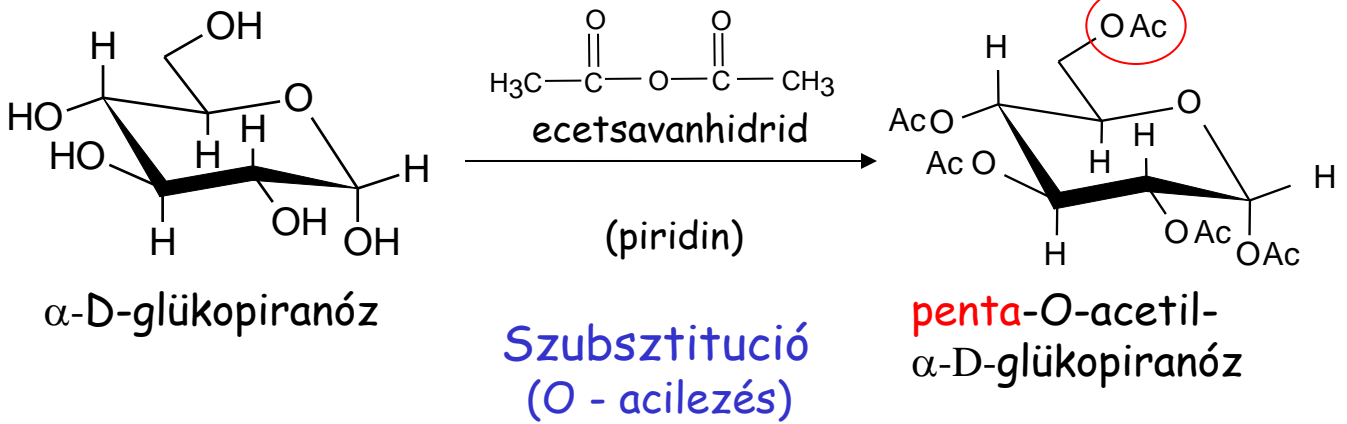


De:



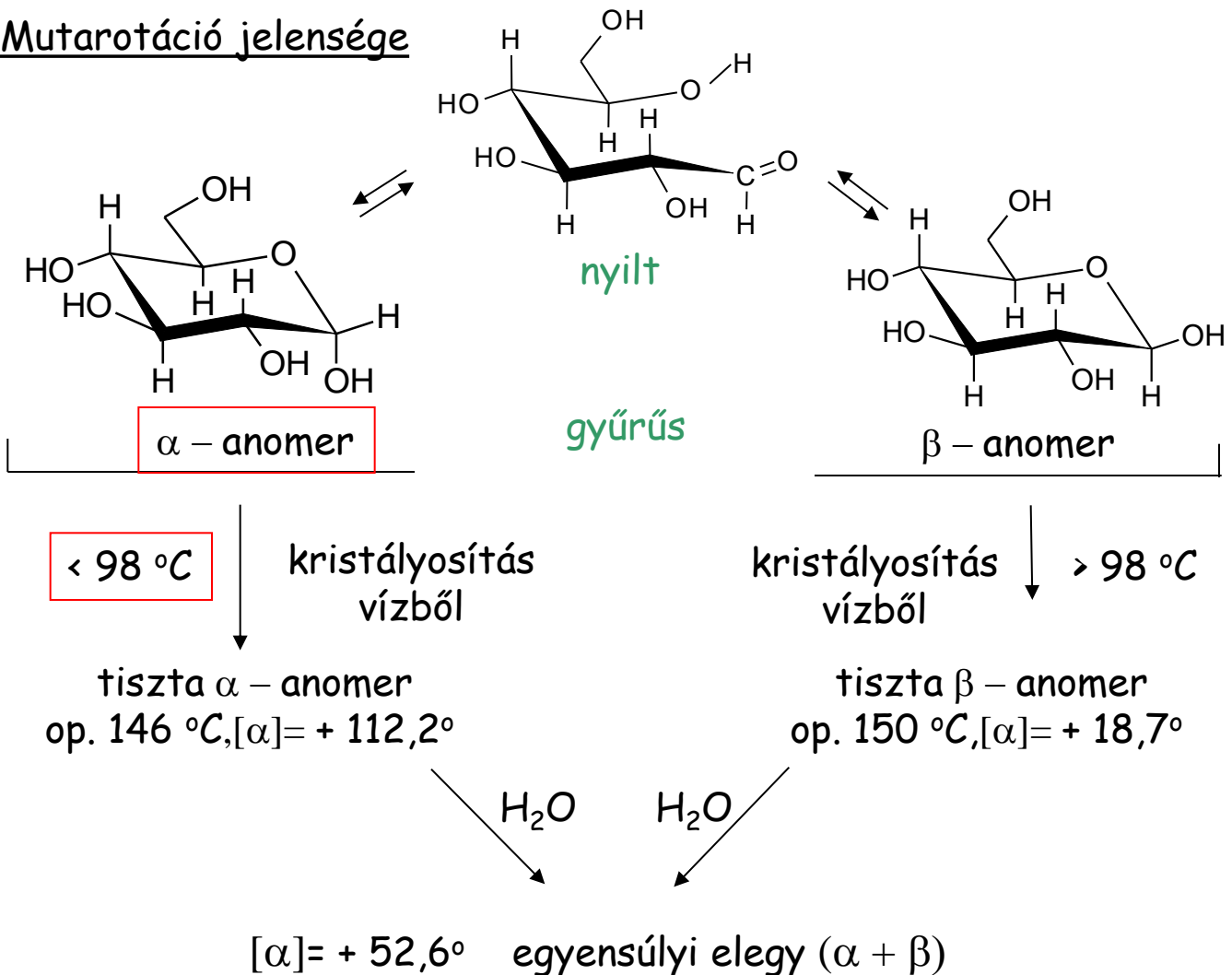
* Benedict-próba reagens: Cu^{2+} /citrát/lúg (oldat) \rightleftharpoons Cu_2O
 Cu^{2+} /tartarát/lúg (oldat) csapadék

3. Észterképzés

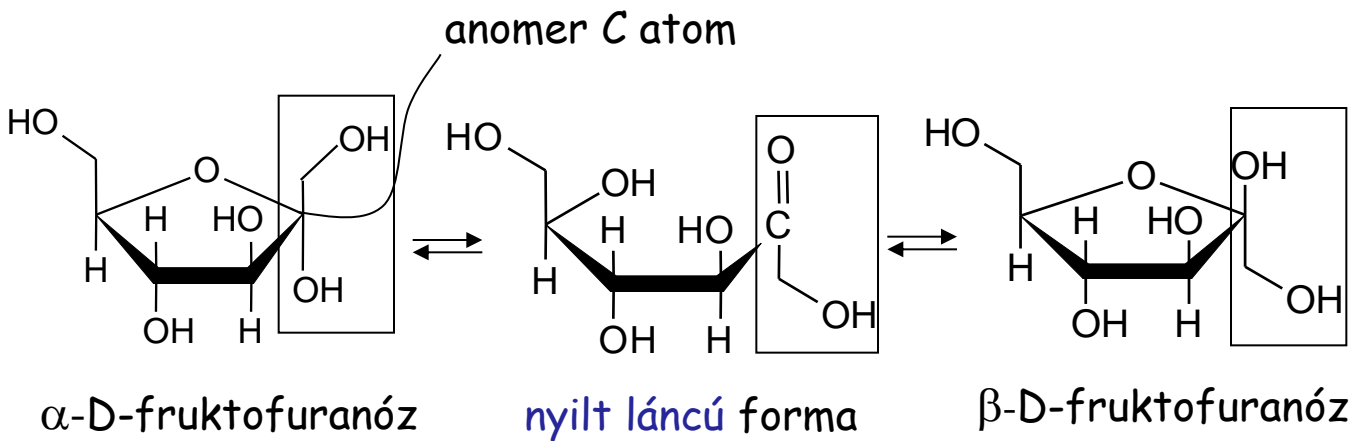


4.1. Ciklusos félacetál képzés (intramolekuláris nukleofil addíció)

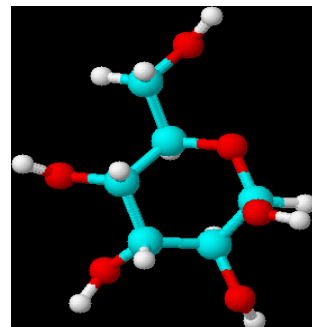
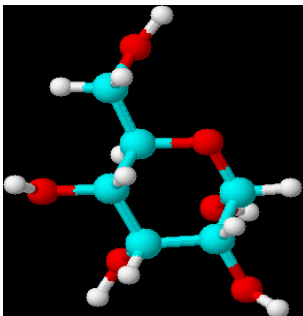
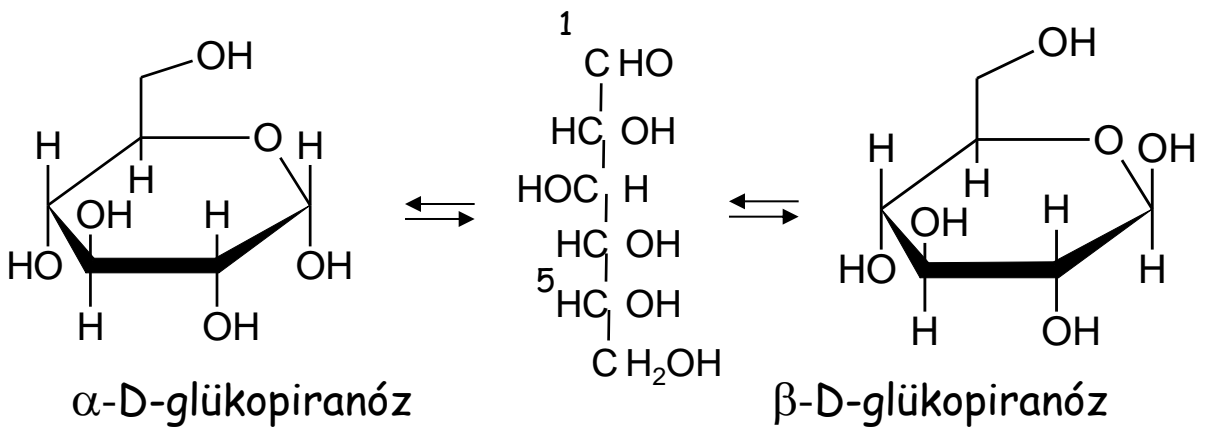
Mutarotáció jelensége



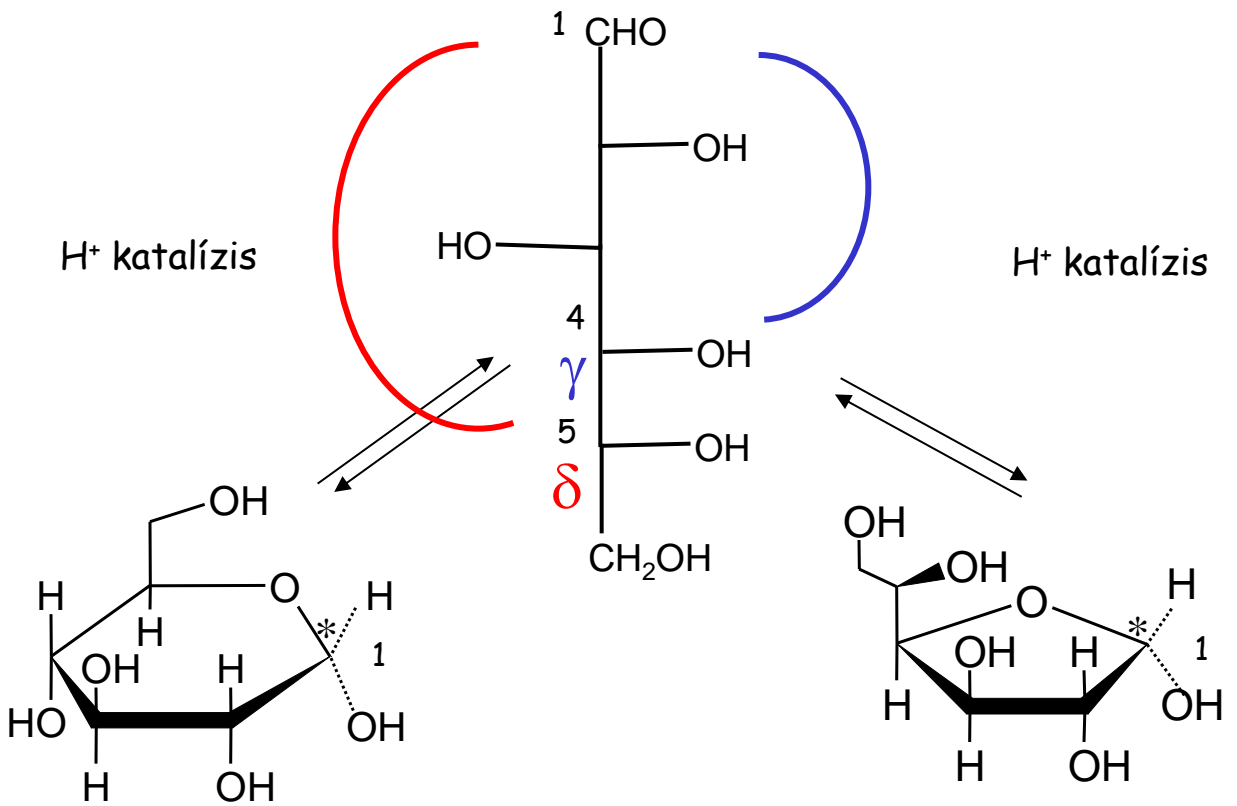
Hexózból 5 tagú gyűrű kialakulása



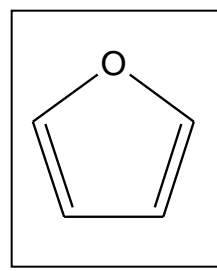
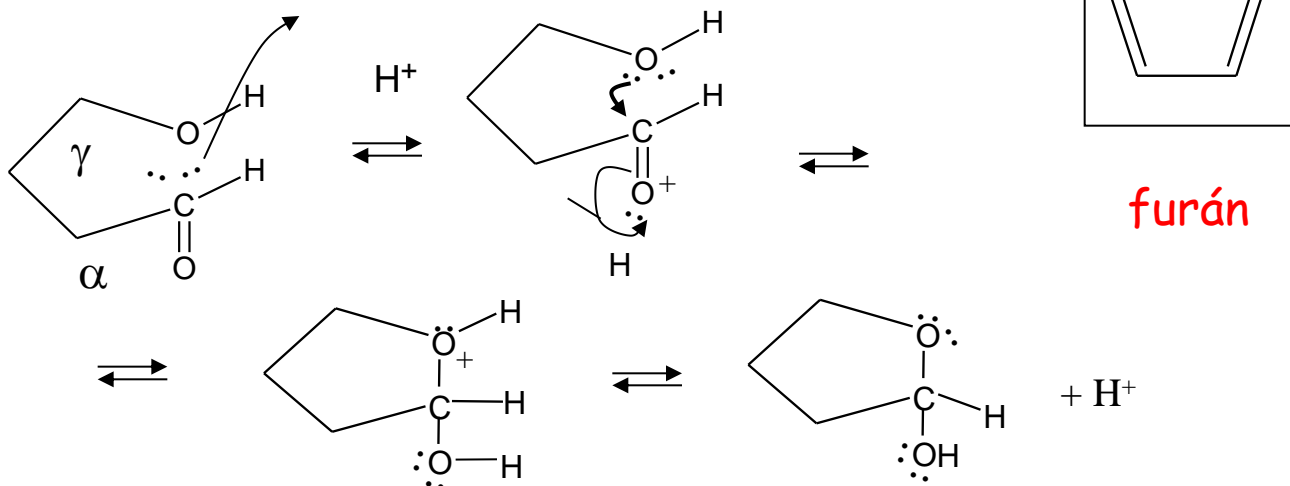
Hexózból 6 tagú gyűrű kialakulása



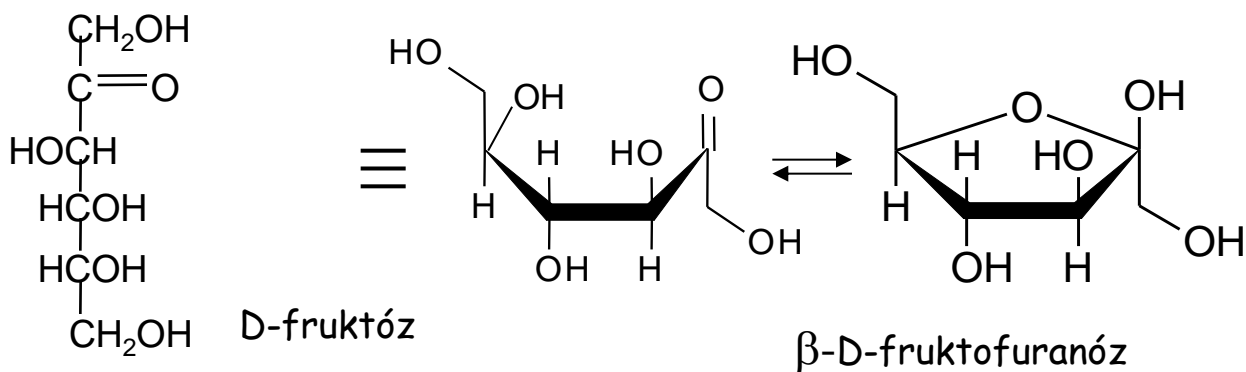
Értelmezés



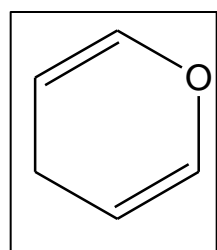
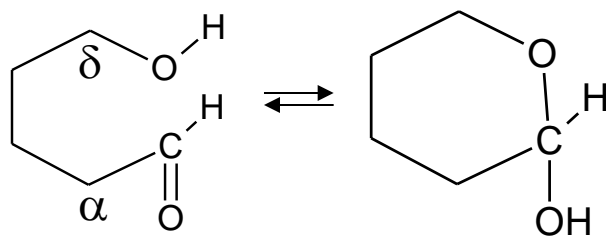
a) γ -hidroxi aldehyd: 5 tagú gyűrű



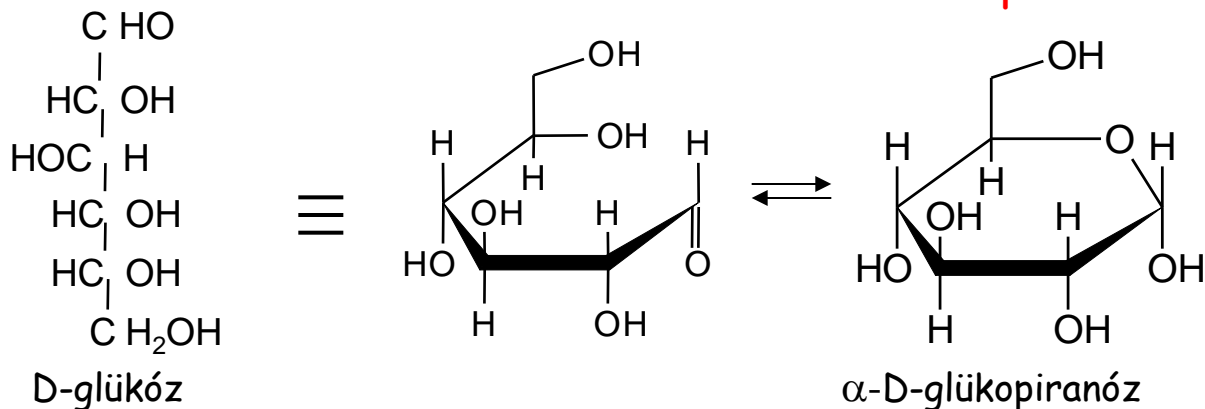
furán



b) δ -hidroxi aldehyd: hat tagú gyűrű



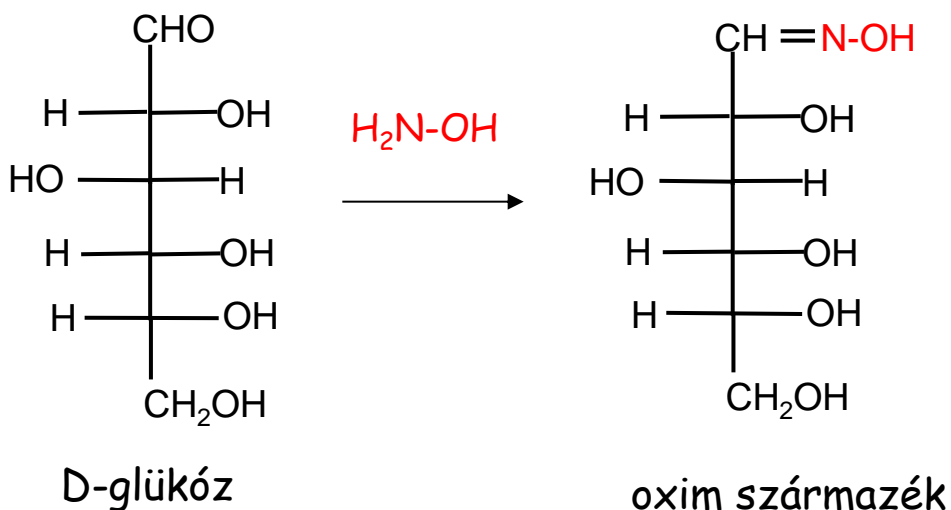
pirán



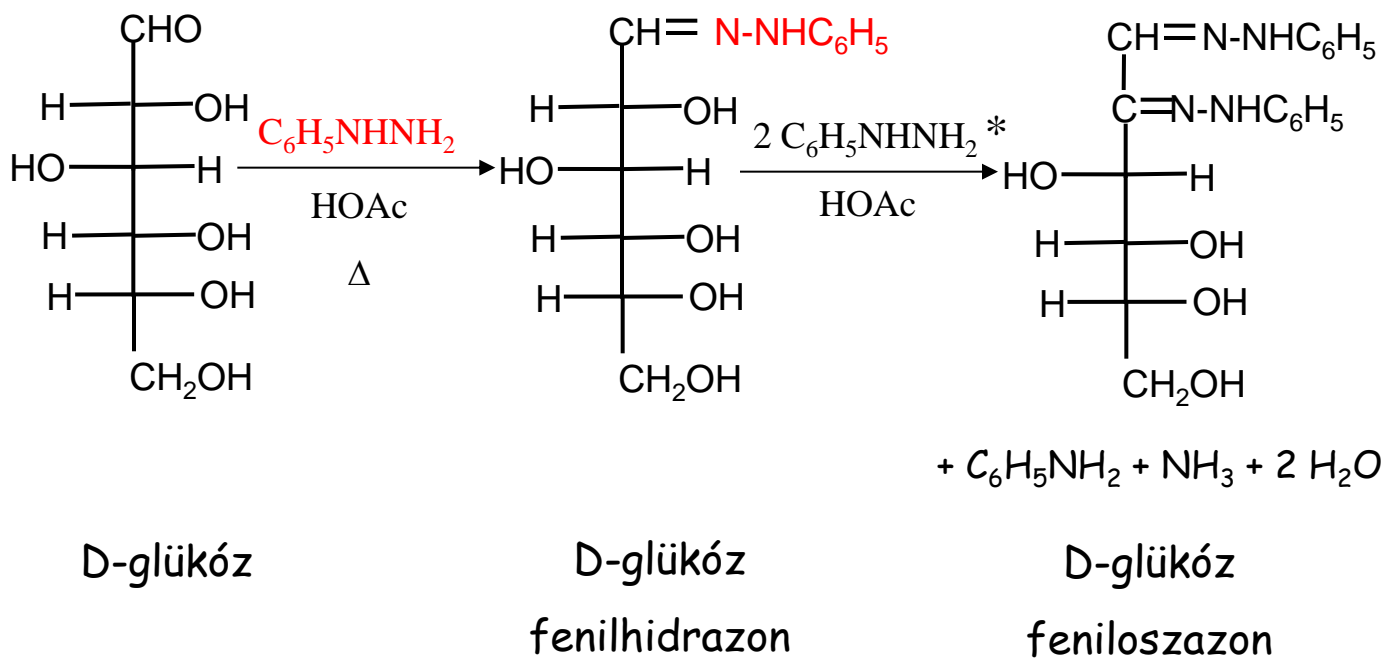
4.2. Reakció N- nukleofillel

(Nukleofil addíció)

Reakció hidroxil-aminnal



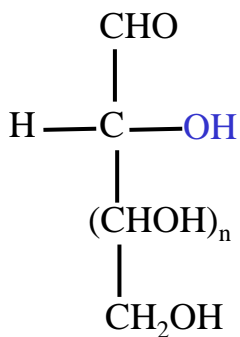
Reakció fenil-hidrazinnal



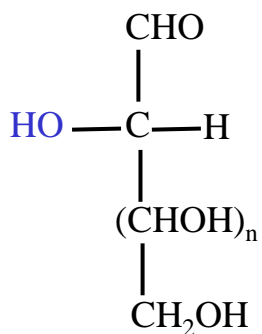
*a 2. fenil-hidrazin molekula redukál

+ C₆H₅NH₂ + NH₃ + 2 H₂O

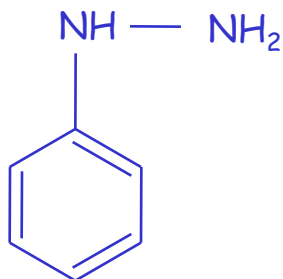
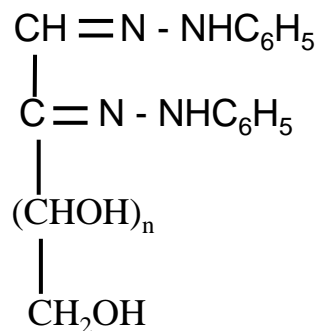
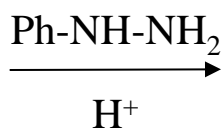
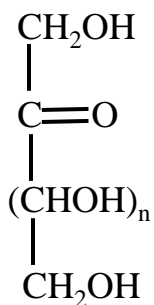
Fontos: aldóz epimerek vagy ketóz is!



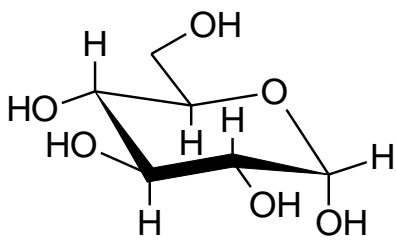
vagy



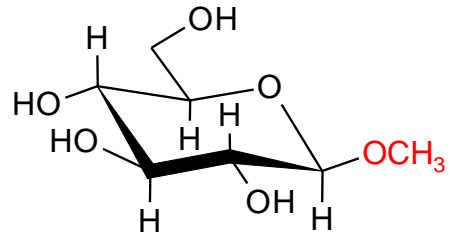
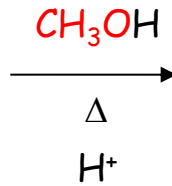
vagy



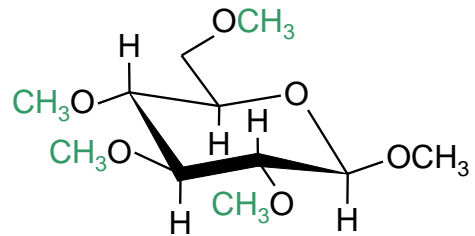
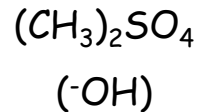
5. Éter (glikozid) képzés



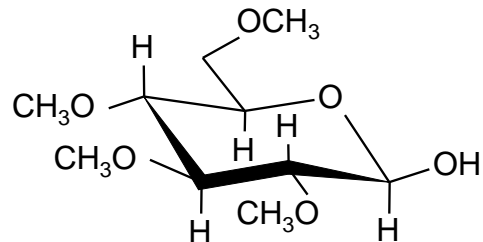
bármelyik anomer



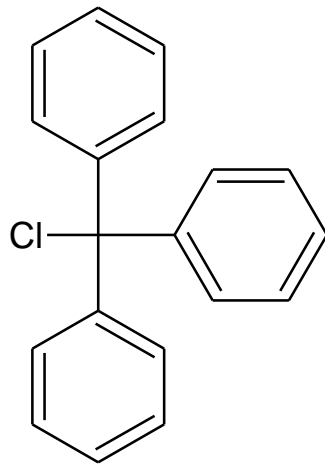
1-metil-D-glükózid
(keverék)



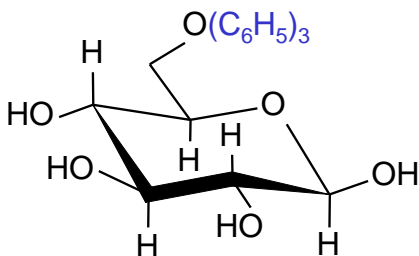
2,3,4,6-tetrametil-metil-D-glükózid



2,3,4,6-tetrametil-D-glükózid



tritol-klorid



6-tritol-D-glükózid

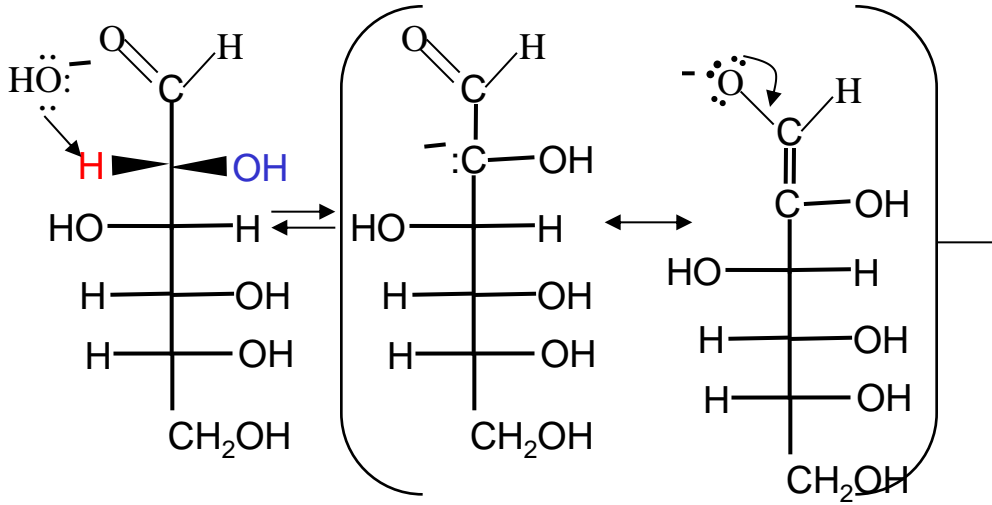
Reaktivitási sorrend:

glikozidos OH > primer OH > szekunder OH

6. Epimerizáció

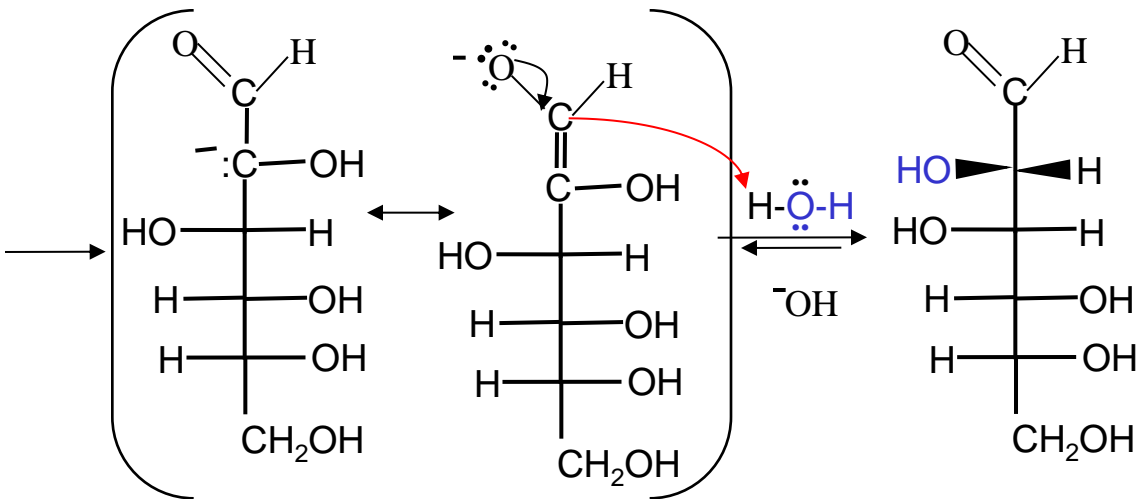
Katalizátor: bázis (^-OH)

Reakciócentrum: királis C^*



D-glükóz

enolát (tautomeria)



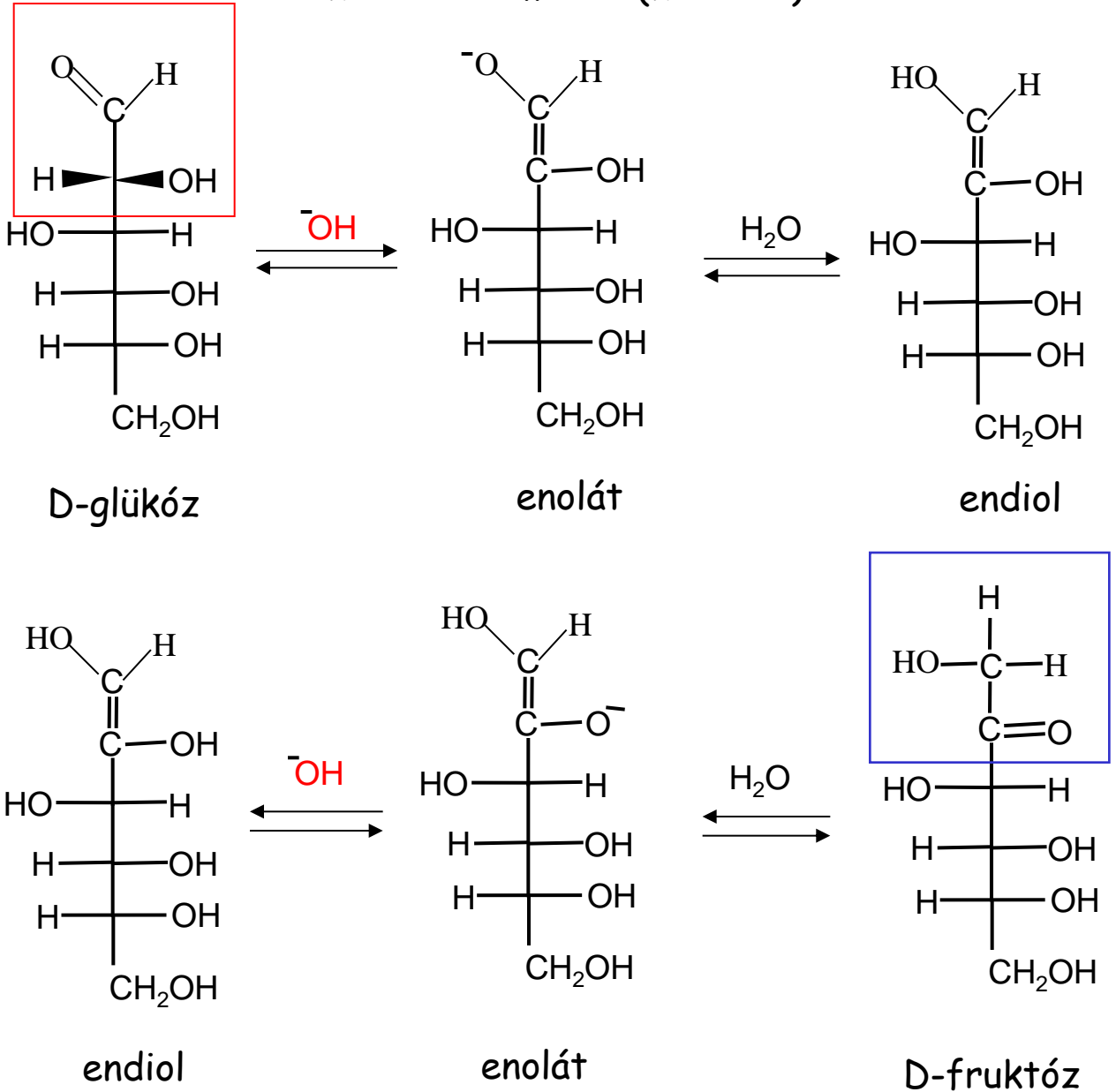
enolát

D-mannóz

7. Keto-enol (endiol) átrendeződés

Katalizátor: bázis (- OH)

Reakciócentrum: C (karbonil) és C^α

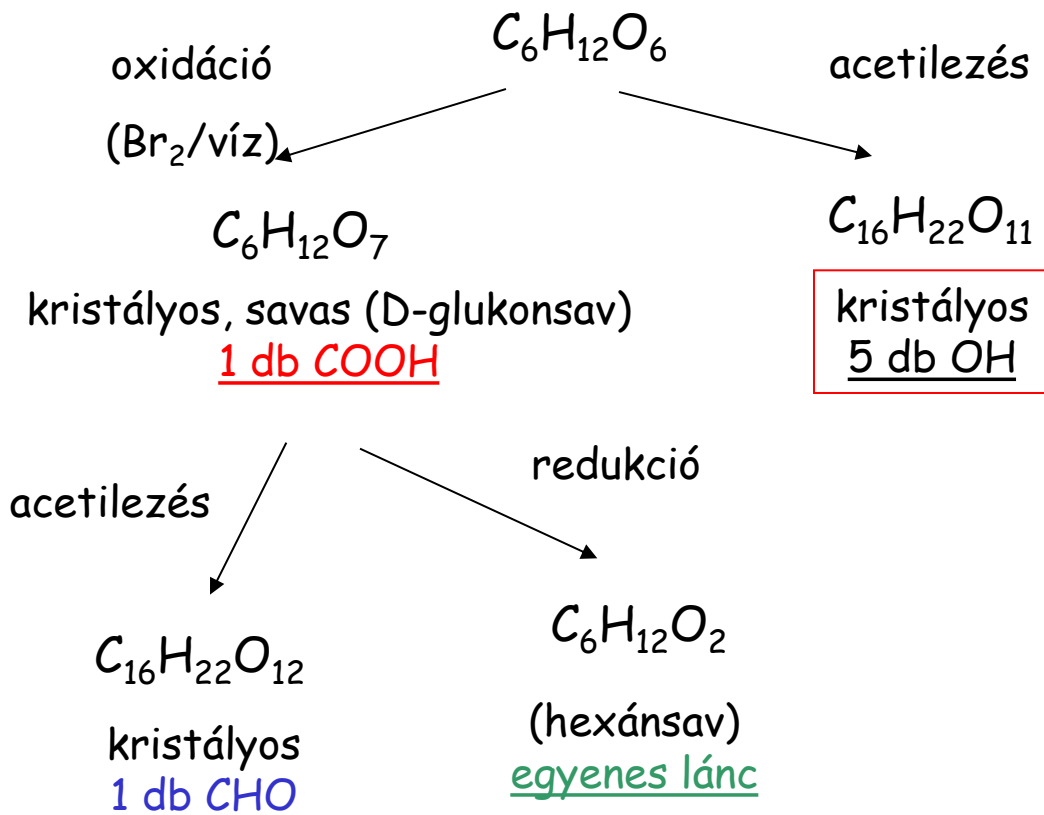


A D-glükóz szerkezetének meghatározása

Színtelen, kristályos, vizes oldata jobbra forgat

Primer szerkezet

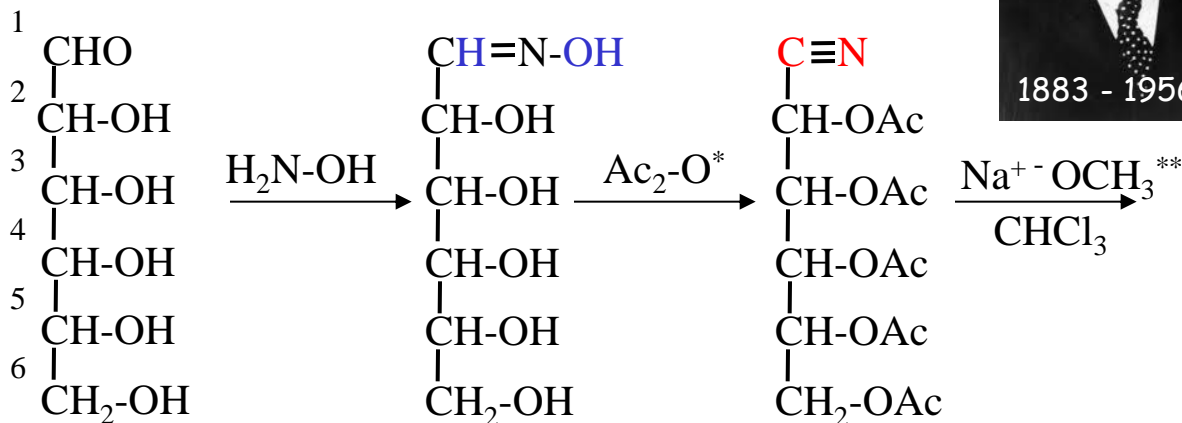
- 1) Elemanalízis → összegképlet: $C_6H_{12}O_6$
- 2) Funkciós csoport és váz meghatározás



3. Wohl - Zemplén-lebontás



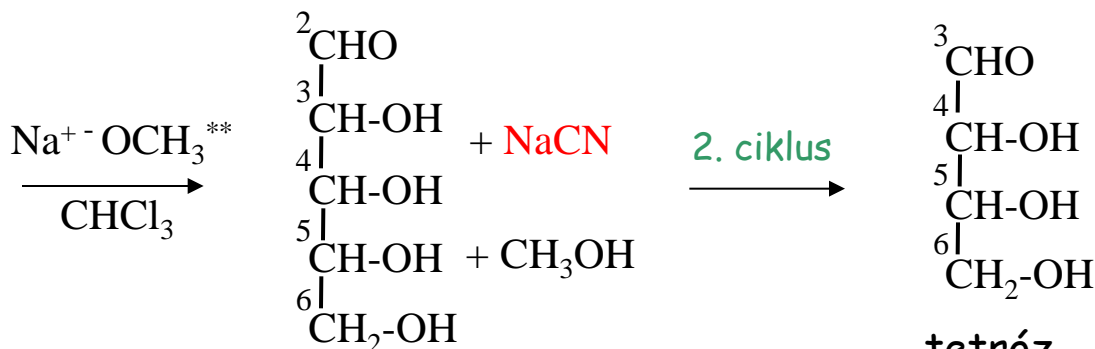
1883 - 1956



aldóz (glükóz)

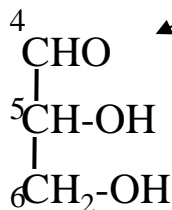
oxim

acetilezett aldonsav nitril



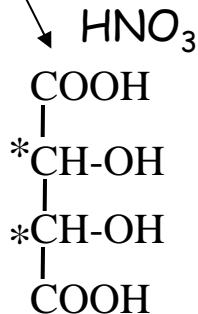
pentóz

tetróz



D-glicerinaldehid

oxidáció

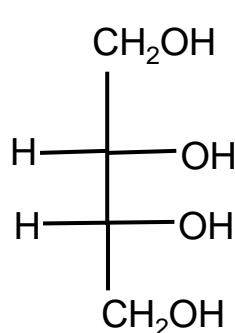


borkősav (nem forgat)

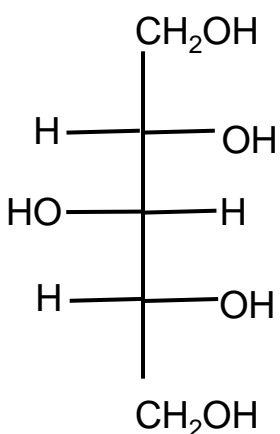
- Az OH csoportok acetilezése és az oxim csoport dehidratálása egyszerre megy végbe
- ** Bázis hatására ($\ominus \text{OCH}_3$) hidrolízis és hasadás

A szénhidrát (monoszacharid) származékok

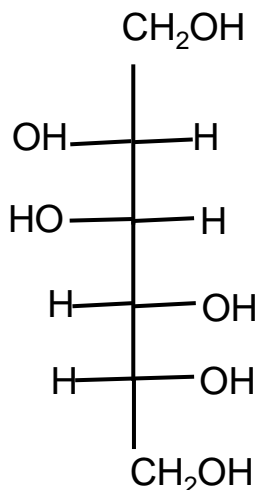
1. Cukor alkoholok, cukorsavak



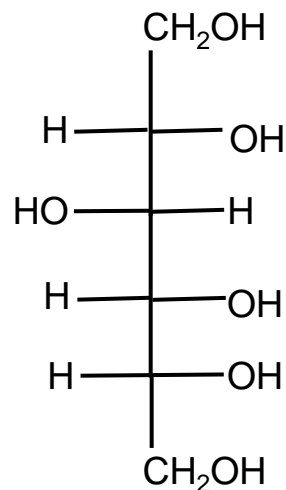
eritritol



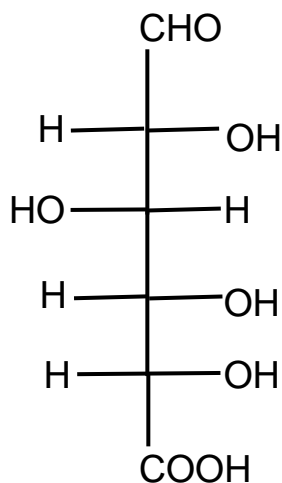
D-xilitol
(„nyirfa cukor“)



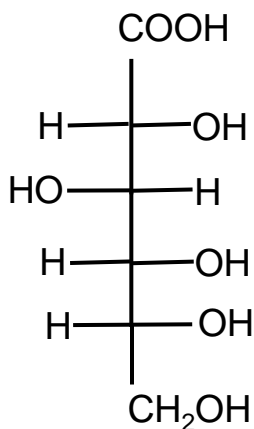
D-mannitol



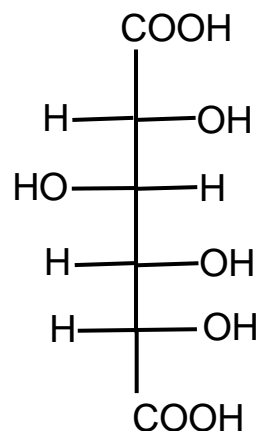
D-glucitol
(D-szorbitol)



[GlcUA]
(méregtelenítés)



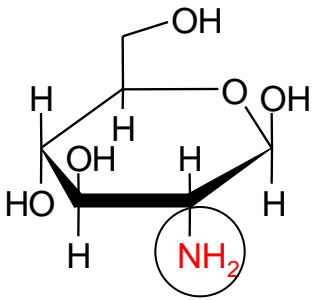
glukonsav
[GlcA]



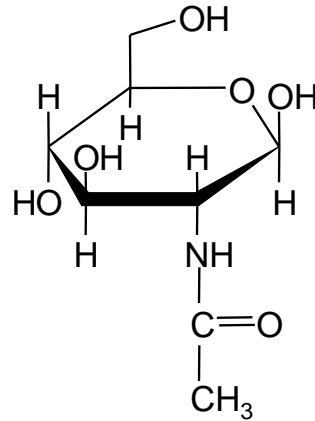
glukársav

2. Amino-szacharidok (amino-cukrok)

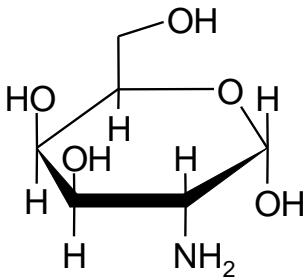
(természetes poliszacharidokban)



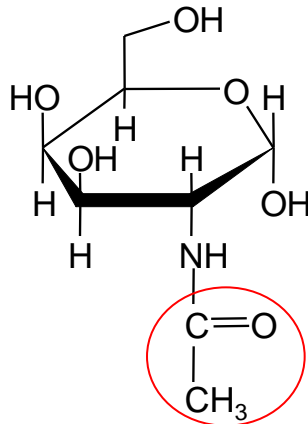
β -D-glükózamin vagy
 β -2-amino-2-dezoxi-D-
glükopiranoz [GlcN]
(kitin)



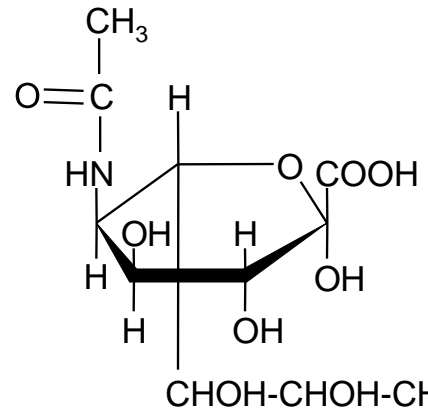
β -D-N-acetil-
glükózamin
[GlcNAc]



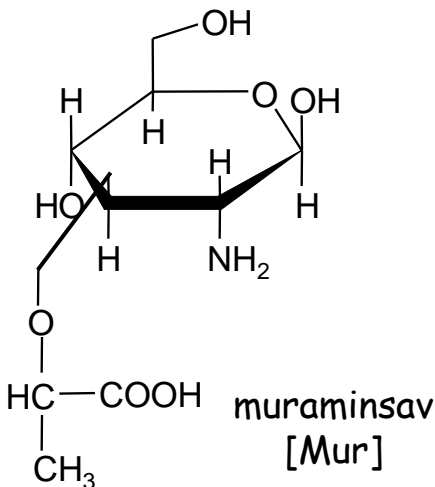
α -D-galaktózamin
[GalN]



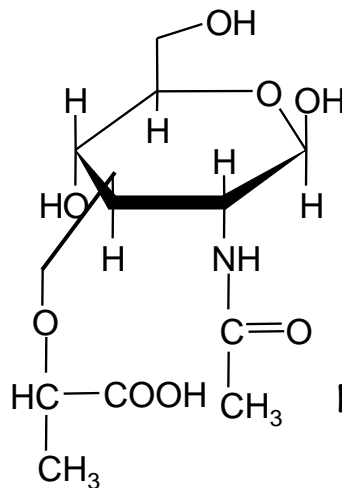
α -D-N-acetilgalaktózamin
[GalNAc]



N-acetilneuraminsav
[sziálsav, Sia, NeuNAc]



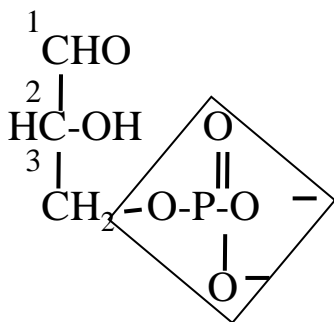
muraminsav
[Mur]



N-acetilmuraminsav
[MurNAc]
(baktérium fal)

3. Foszfát-észterek

(primer OH és/vagy szekunder OH származékok)

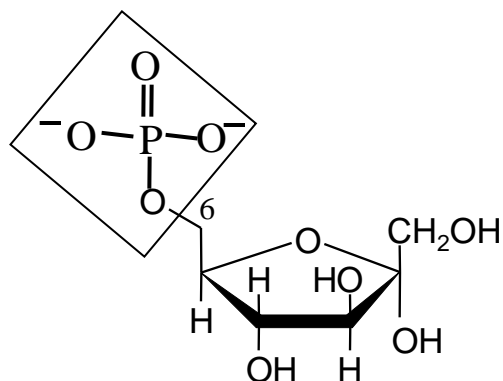


D-glicerinaldehyd-3-foszfát

$$\Delta G^{0*} = -12 \text{ kJ/mol}$$

$$pK_{a1} = 2,10$$

$$pK_{a2} = 6,75$$

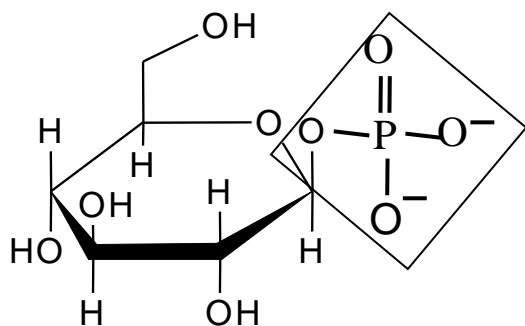


α -D-fruktóz-6-foszfát

$$\Delta G^{0*} = -13,8 \text{ kJ/mol}$$

$$pK_{a1} = 0,97$$

$$pK_{a2} = 6,11$$

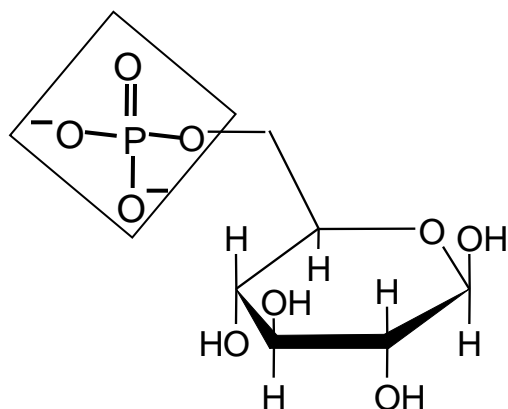


β -D-glükóz-1-foszfát

$$\Delta G^{0*} = -20,9 \text{ kJ/mol}$$

$$pK_{a1} = 1,10$$

$$pK_{a2} = 6,13$$



β -D-glükóz-6-foszfát

$$\Delta G^{0*} = -13,8 \text{ kJ/mol}$$

$$pK_{a1} = 0,94$$

$$pK_{a2} = 6,11$$

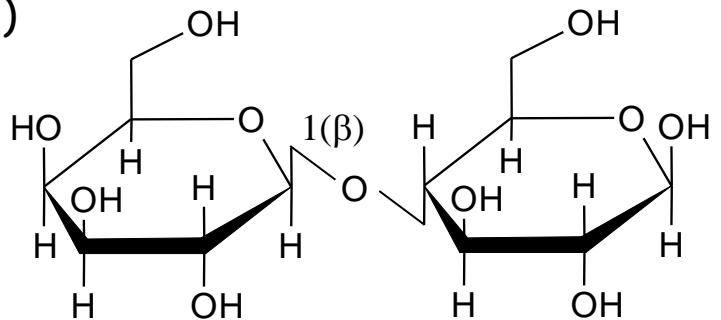
* ΔG^0 : az észter kötés hidrolízisekor felszabaduló energia

4. Glikozidok (glikozidos OH származékok)

- Csoportosítás: - O-glikozidok
- **N-glikozidok**
- C-glikozidok

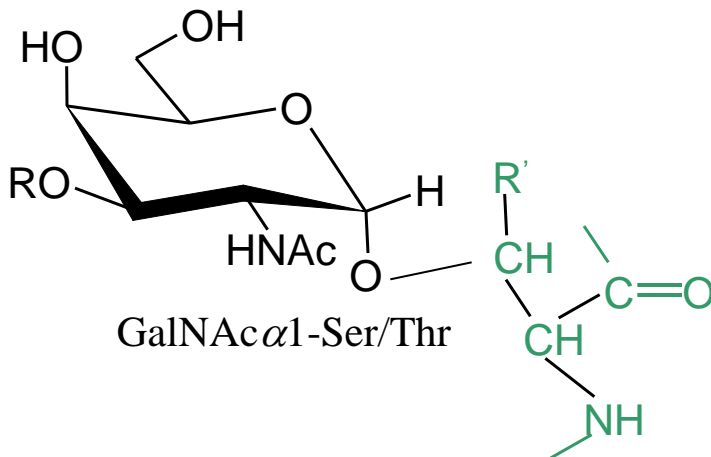
4.1 O-glikozidok (éterkötés)

- Lásd: diszacharidok



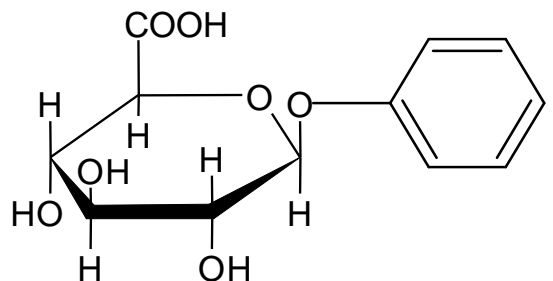
laktóz

- Hidroxi-aminosavak (Ser, Thr)



R' = H (Ser)
CH₃ (Thr)
R = oligoszacharid rész

- Fenolos hidroxi-aminosav (Tyr)
(méregtelenítés)



β-D-glükuronsav-feniléter

• Glikozid szteroidok



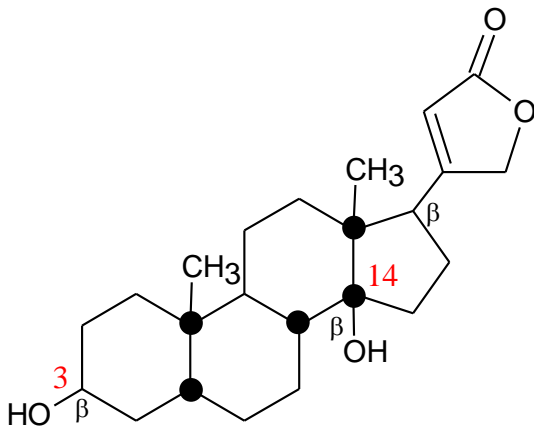
A. Szívre ható glikozidok

szívizomserkentők

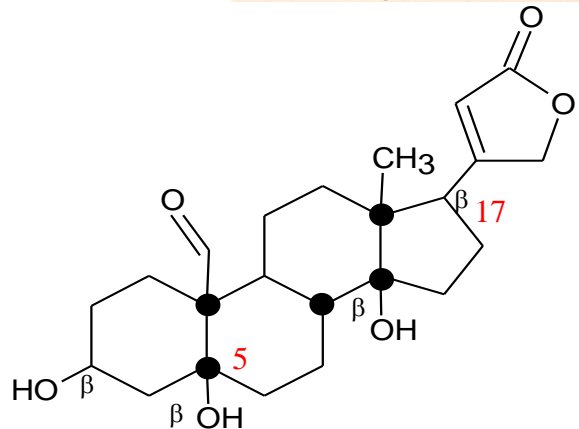
növényi eredet

- Digitalis fajok (gyűszűvirág)
- Strophantus félék

Alapváz: 5 β ,14 β -androsztán



digitoxigenin



sztrofantidin

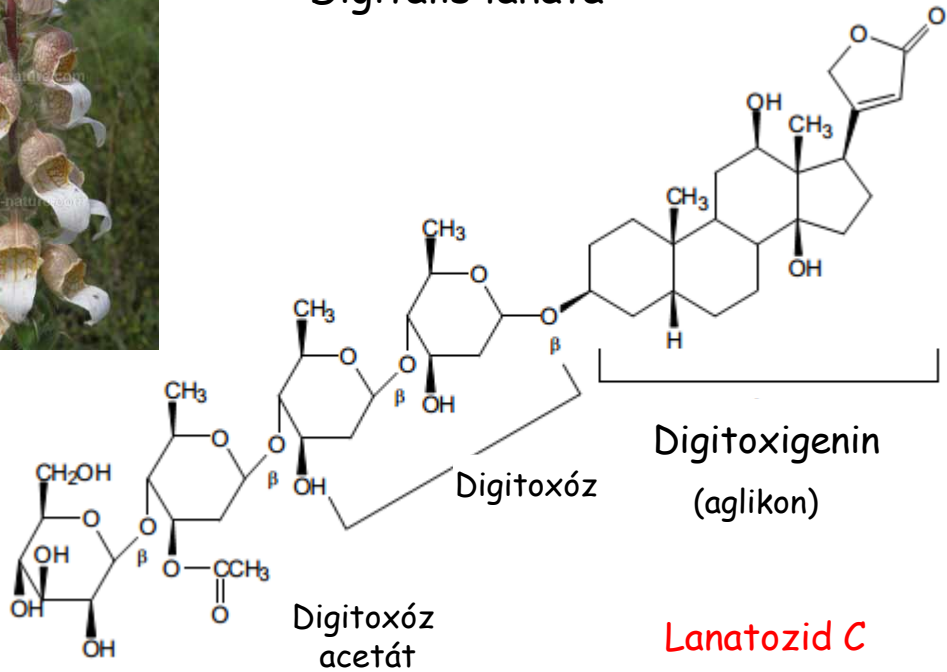
aglikon

Térszerkezet: 3 β , 5 β , 14 β OH-csoport
17 β butenolid-gyűrű

Glikozid kötés: 3 β OH \rightarrow O-glikozid
mono-, di-, tri- vagy tetraszacharid



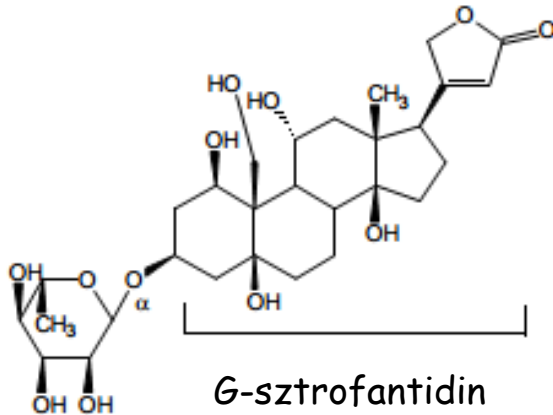
Digitalis lanata



D-glükóz

Lanatozid C

Stophanthus gratus



L-ramnóz



Quabain

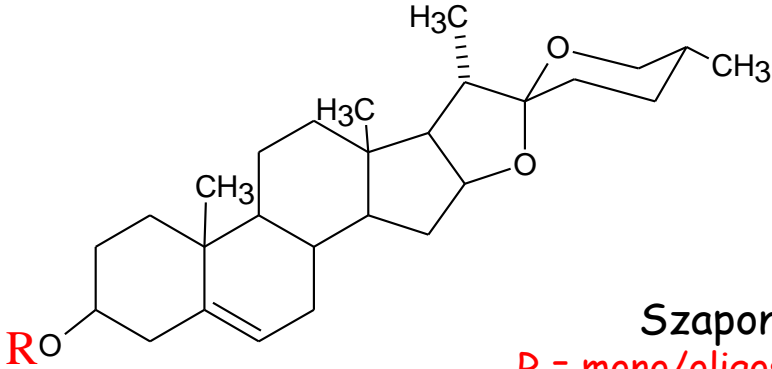
enzimgátló Na⁺/K⁺ pumpa
növényi, nyílvesző

B. Szaponinok

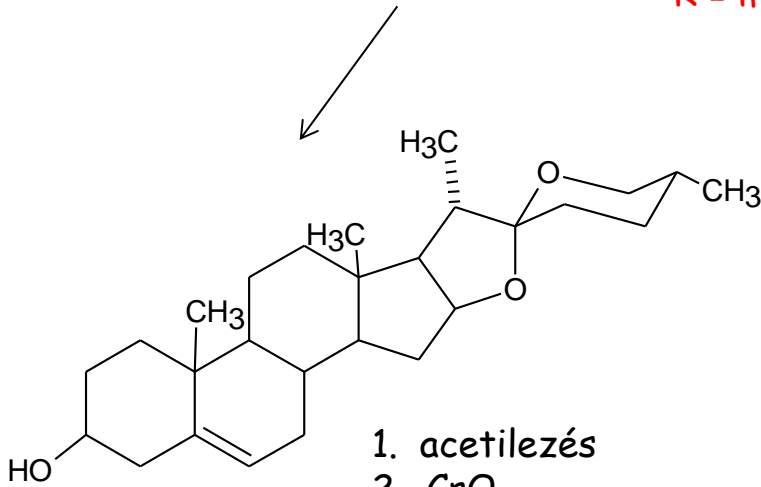
hemolizáló hatás
növényi eredet, ivarhormonok alapanyaga
aglikon: szapogeninek



Példa: dioszgenin (Dioscoreaceae faj)



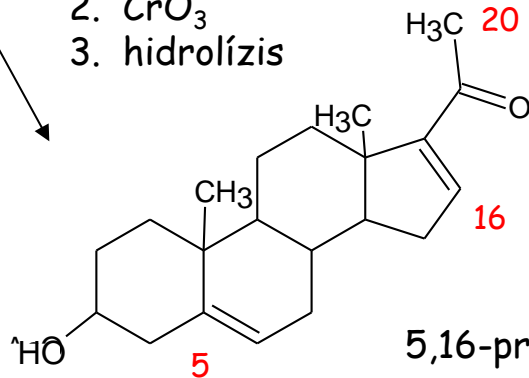
Szaponin
R = mono/oligoszacharid



16,17-spiroketál gyűrű

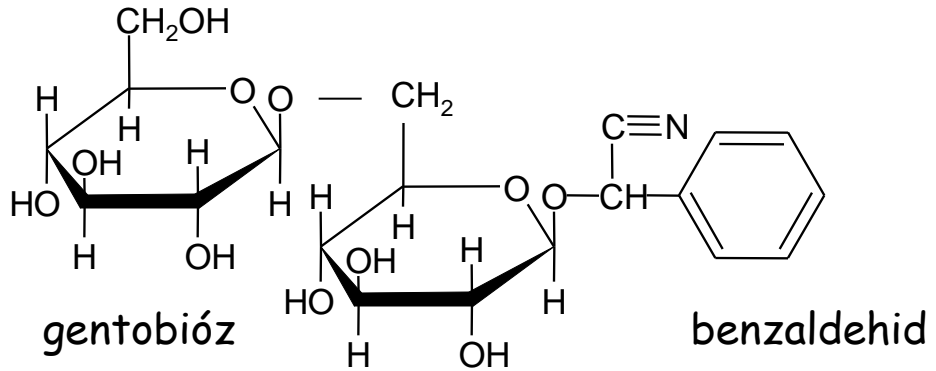
1. acetilezés
2. CrO_3
3. hidrolízis

dioszgenin



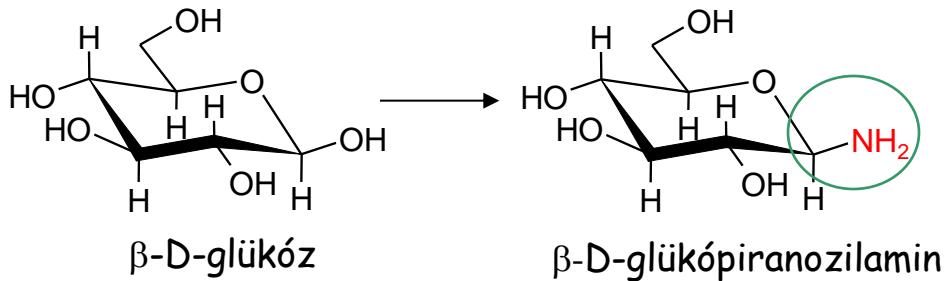
5,16-pregnadién-β-ol-20-on

- Amigdalín (keserű mandula magjából, hidrolízisekor HCN szabadul fel)

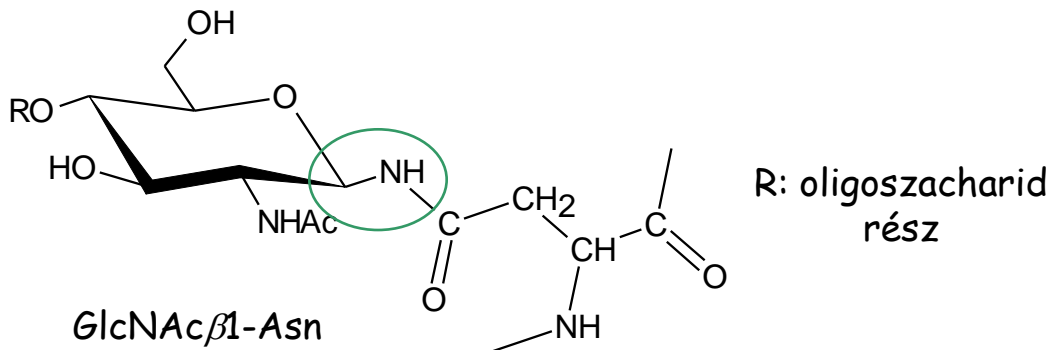


4.2 N-glikozidok (C - N amin kötés)

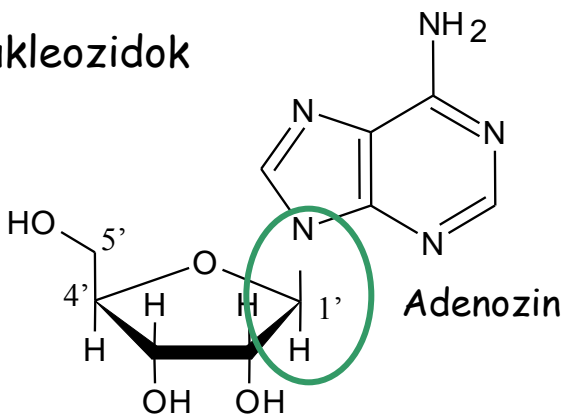
• Glikozil-aminok



• Asn (aminosav) De: Gln (nem)



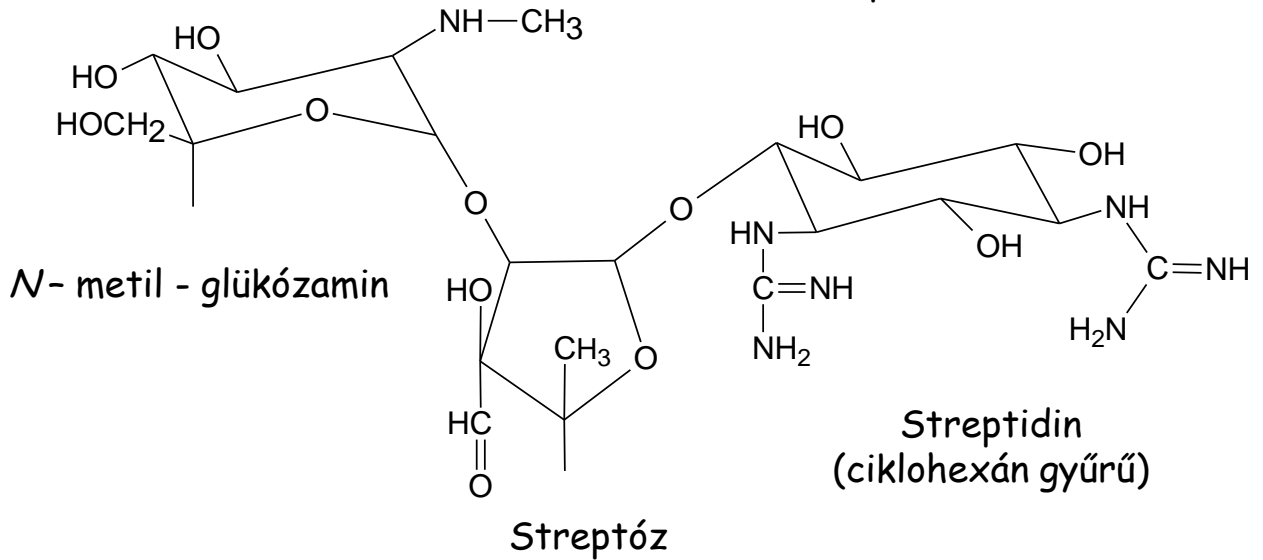
• Nukleozidok



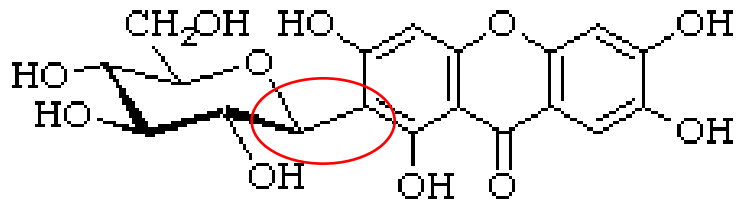
•Antibiotikumban (Streptomyces griseus)

Streptomycin (1944)

-antibiotikum
-protozoa ellenes



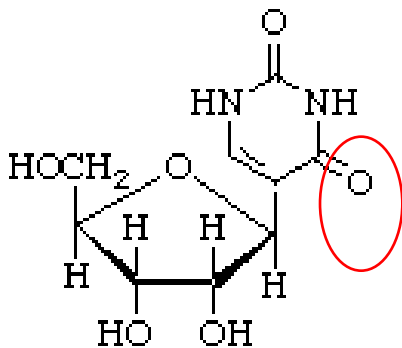
4.3 C - glikozidok (C - C kötés)



2-β-D-glükopiranozil-
-1,3,6,7-tetrahydroxixanten-9-on
(Mangiferin)

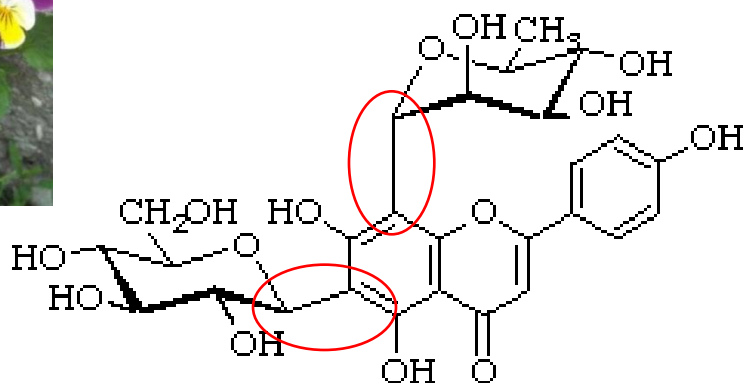
gyümölcs, pl mangó héjában
(Mangifera indica L)

Peroxiszóma Proliferátor Aktivátor Receptor (PPAR)



5-β-D-ribofuranoziluracil
(Pszéouridin)
(tRNS-ből)

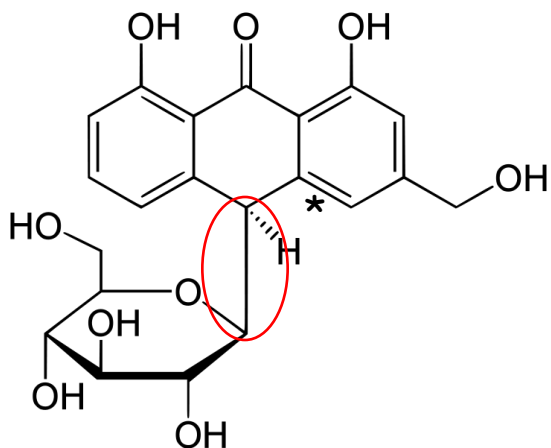
DE: Minden más glikozid hidrolizálható, a "C-glikozidok" C-C kötése általában nem. (glikoziloxi előtag)



6- β -D-glükopiranozil-4',5,7-trihidroxi-8- α -L-ramnopiranozil-flavon (violantin)

Háromszínű árvácska (*Violaceae*, *European Wild Pansy*)

Hatása: köptető, enyhe vízhajtó, nyálkaoldó.



(10*S*)-10- β -D-glükopiranozil-1,8-dihidroxi-3-(hidroximetil)antracén-9(10*H*)-on;

(triviális nevek: aloin A, (10*S*)-barbaloin)

Aloé, Aloe vera

vizből kristályos, sárga, keserű anyag,

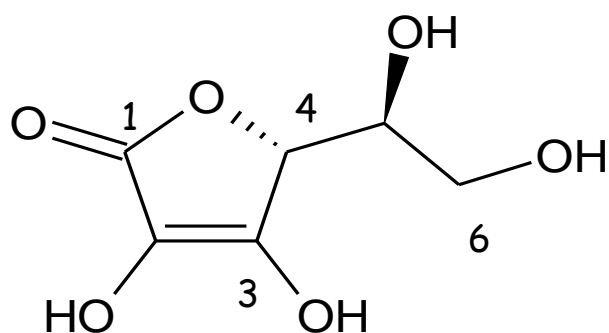
Hatása: erősen hashajtó

C-vitamin (L-aszkorbinsav)

felfedezés: 1928

izolálás: Szentgyörgyi (1932)

•skorbut



=

