



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

**konstitúciós izomerek:** szerkezeti izomerek

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

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

**laktolgyűrű:** ciklofélacetál gyűrű

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

**monoszacharid:** nem hidrolizálható további cukrokká

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

**oligoszacharid:** 2-10 monoszacharid építi fel

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

**poliszacharid:** >10 monoszacharid építi fel

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

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

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

**triszacharid:** három monoszachariddá hidrolizálható

# A cukorkémia koronázatlan királyai, kémiai Nobel-díjak:



Emil Fischer

1902 Nobel-díj

molecular structures of fructose, glucose, and many other sugars



Eduard Buchner

1907 Nobel-díj

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



Hans von Euler-Chelpin

1929 Nobel-díj  
fermentation of sugar



Sir Arthur Harden



Sir Norman.W Haworth

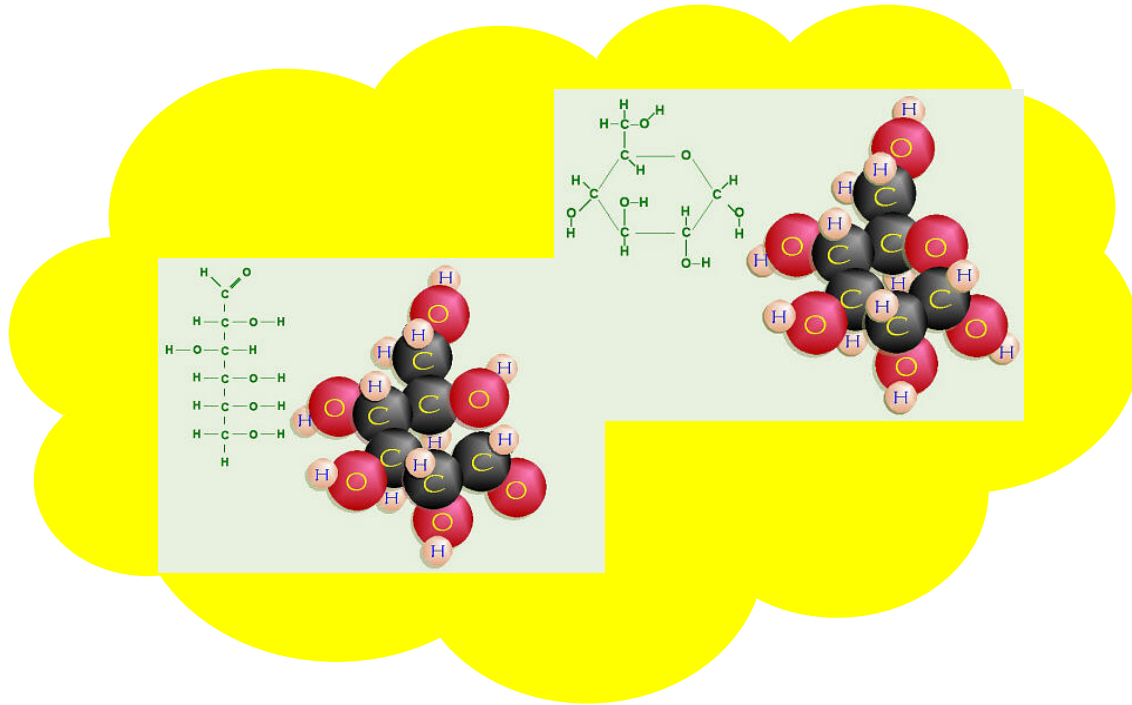
1937 Nobel-díj  
succeeded in synthesizing vitamin C

**Zemplén Géza**  
(1883 - 1956)



**Szent-Györgyi Albert**  
Orvosi Nobel-díj 1937





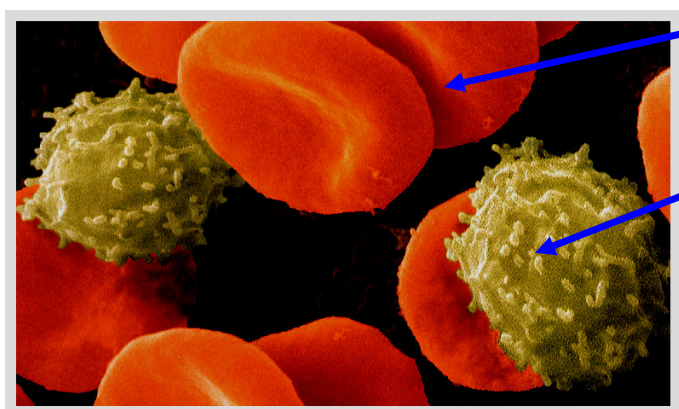
## monoszacharidok



A **méz** kb. 82%-a szénhidrát. Monoszacharidok közül fruktózt (38,2%) és glükózt (31%), diszacharidok közül (~9%) szacharózt, maltózt, izomaltózt, maltulózt, turanózt és kojibiózt tartalmaz. Oligoszacharid tartalma (4,2%) viszonylag alacsony.

# A szénhidrát, mint a felismerés eszköze I:

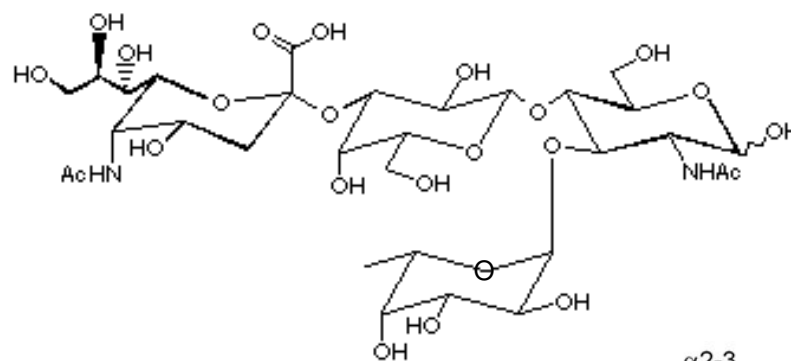
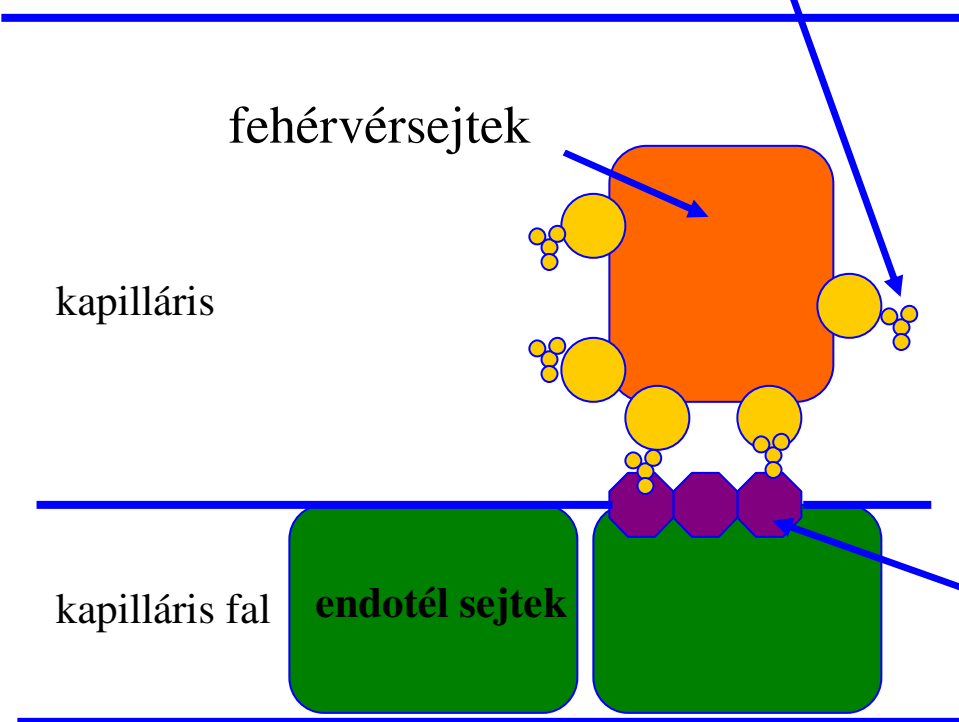
a sejtközi térben lévő fehérvérsejtek „szolgálat” közben.



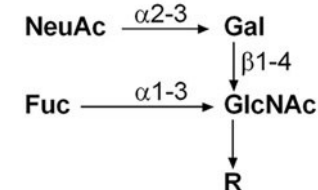
vörösvértest

fehérvérsejtek  
felületén lévő  
szialil Lewis-X  
glikopeptidek

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

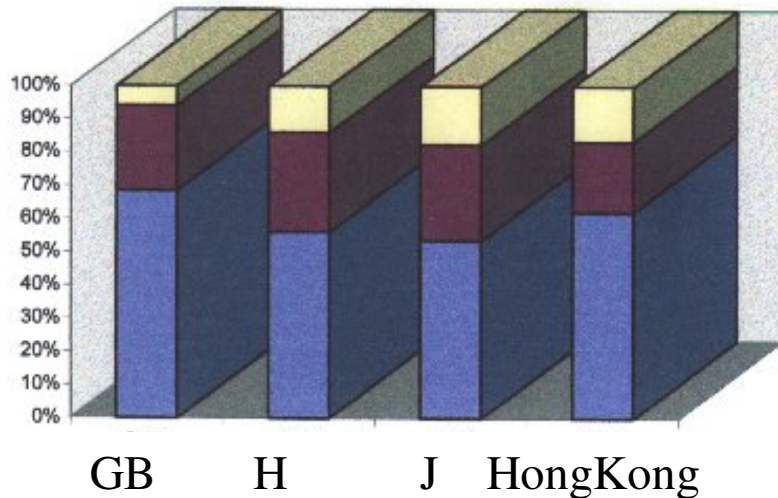


szelektin  
(fehérje)

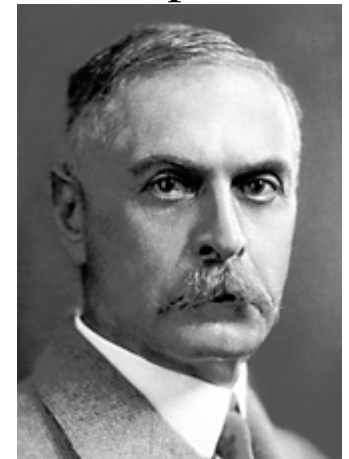


# A szénhidrát, mint a felismerés eszköze II: Az O-ás, A és B vércsoportok

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

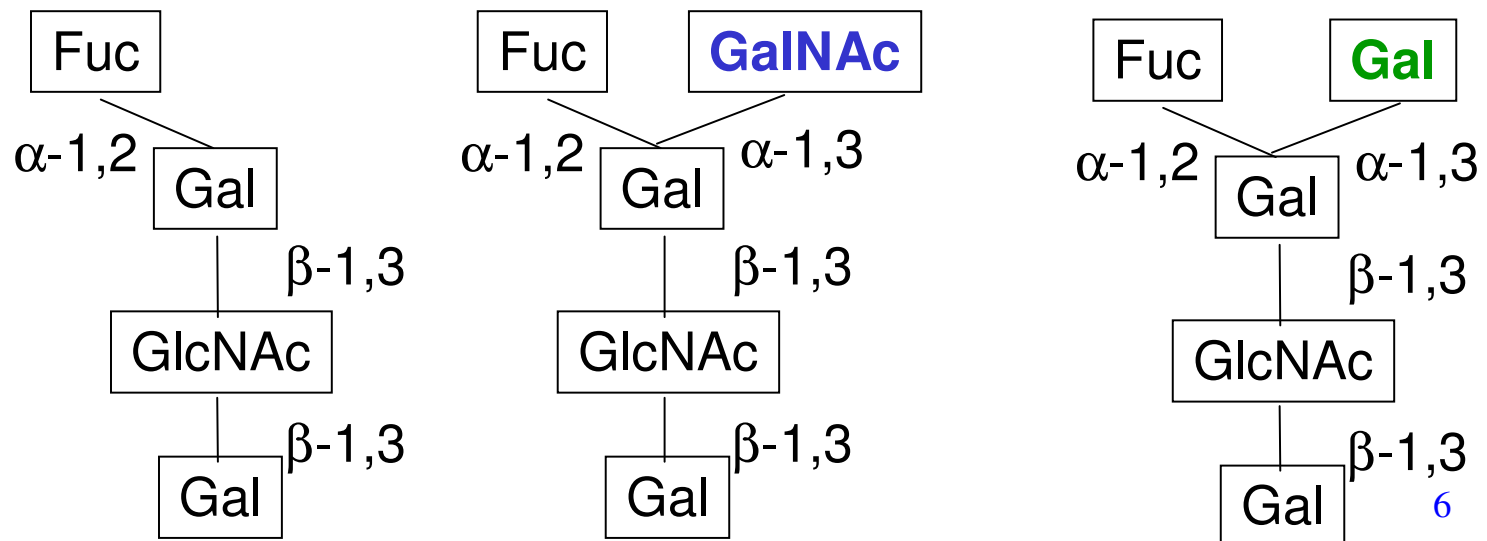


Vértranszfúzió során sokan meghaltak addig, míg 1901-ben Landsteiner meg nem fejtette a agglutináció rejtélyét.



*Karl Landsteiner  
Orvosi Nobel-díj  
(1930)*

Eltérő konstitúciójú sejt felszíni glikoproteinek:

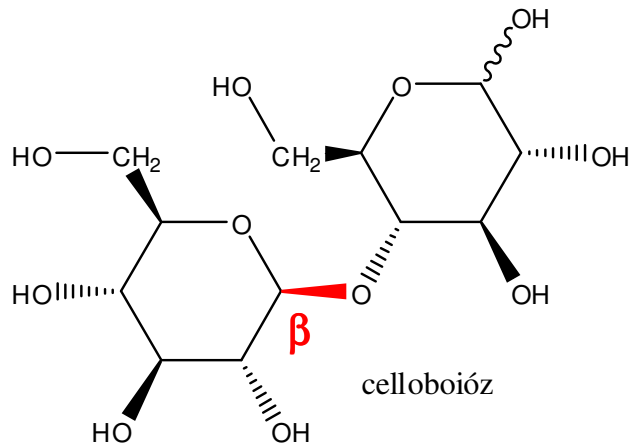




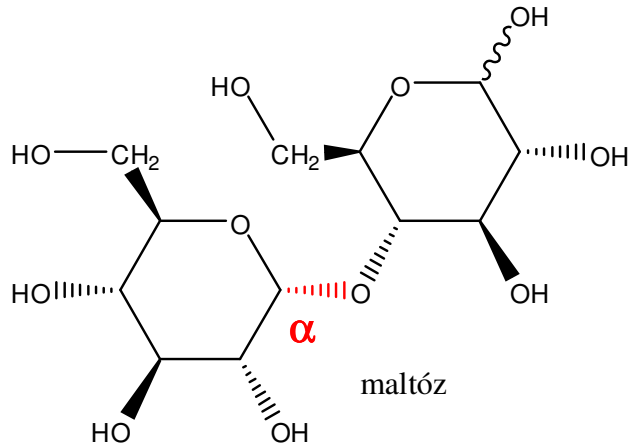
# A sztereokémia nagy hatása.

cellulóz (lineáris)  
keményítő (spirális)

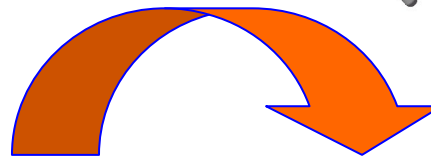
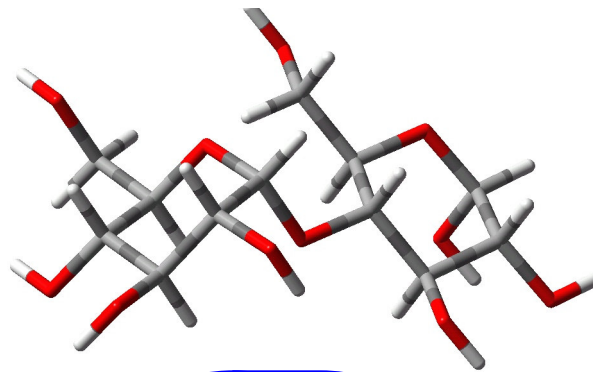
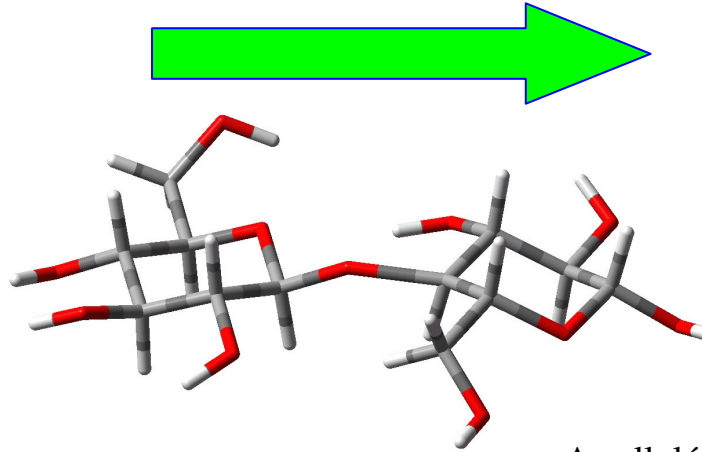
hidrolízis  $\Rightarrow$  cellobióz ( $\beta$ -forma)  
hidrolízis  $\Rightarrow$  maltóz ( $\alpha$ -forma)



cellobióz = 4-( $\beta$ -D-glükózil<1,5>)-  
-D-glükóz <1,5>



maltóz = 4-( $\alpha$ -D-glükózil<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<sub>2</sub>)

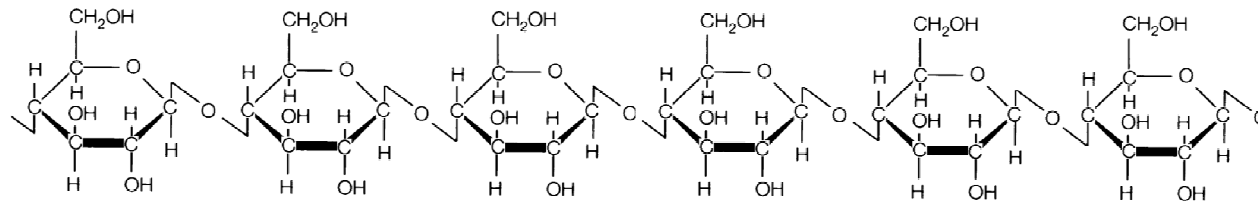


A cellulóz (Földünk legelterjedtebb szénvegyülete):

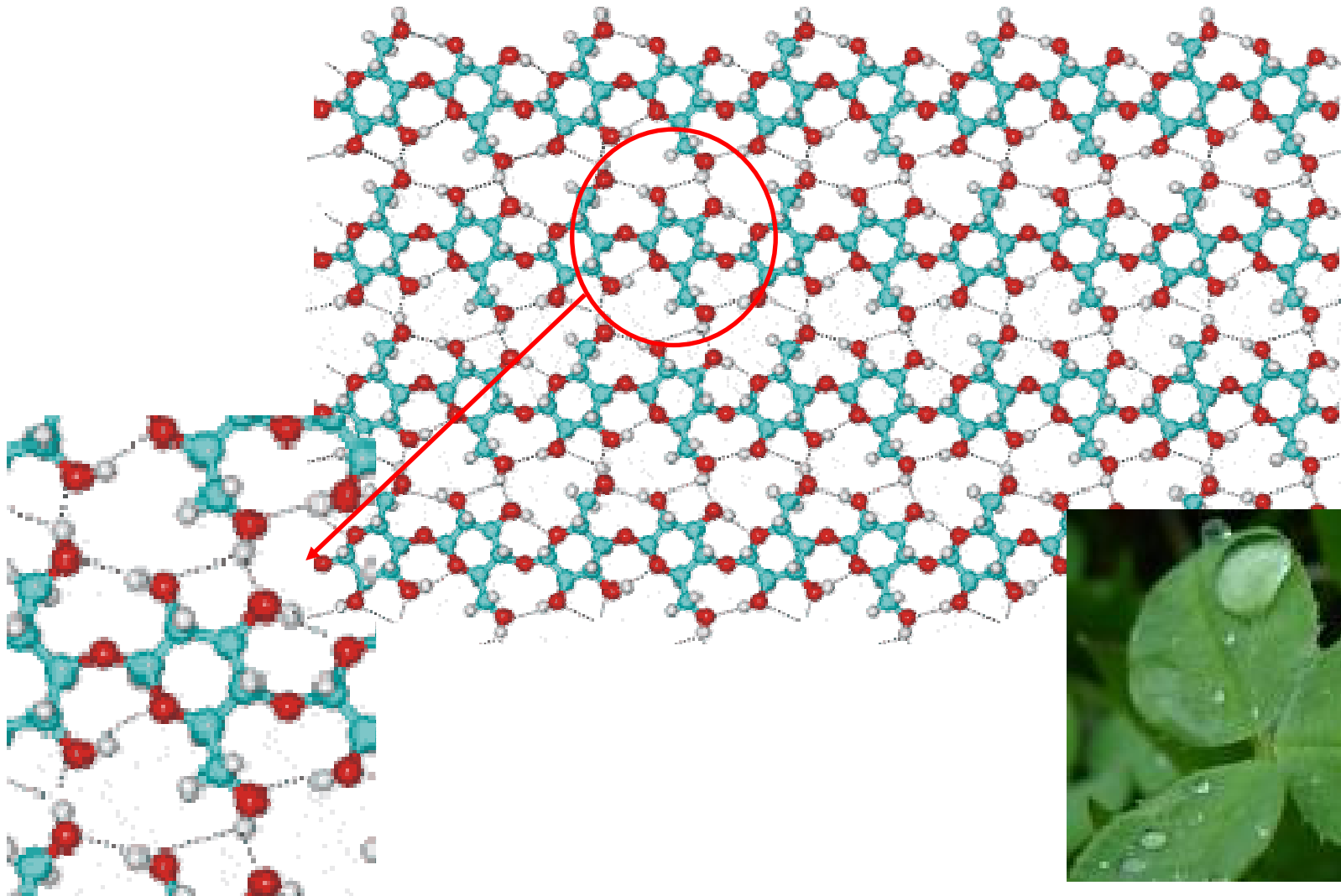
- minden -OH H-kötés akceptor és donor, ezért nem oldódik vízben a cellulóz



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

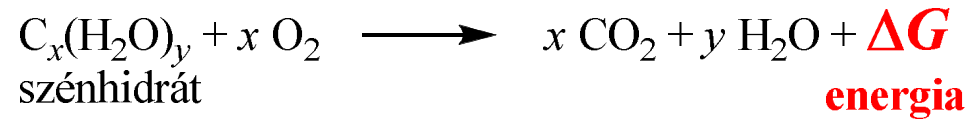
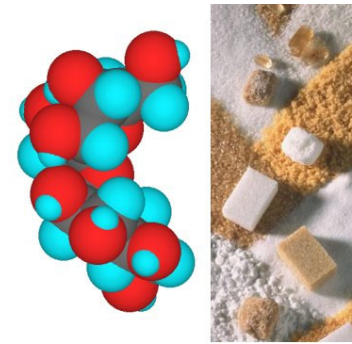
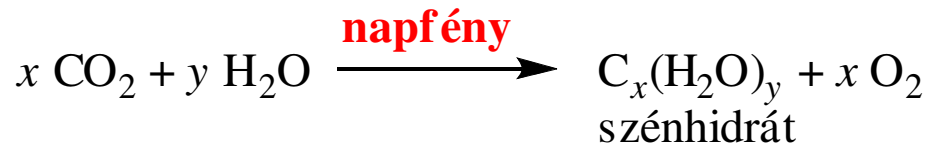


$[\beta\text{-D-glükózil}\langle 1,5\rangle]_n$

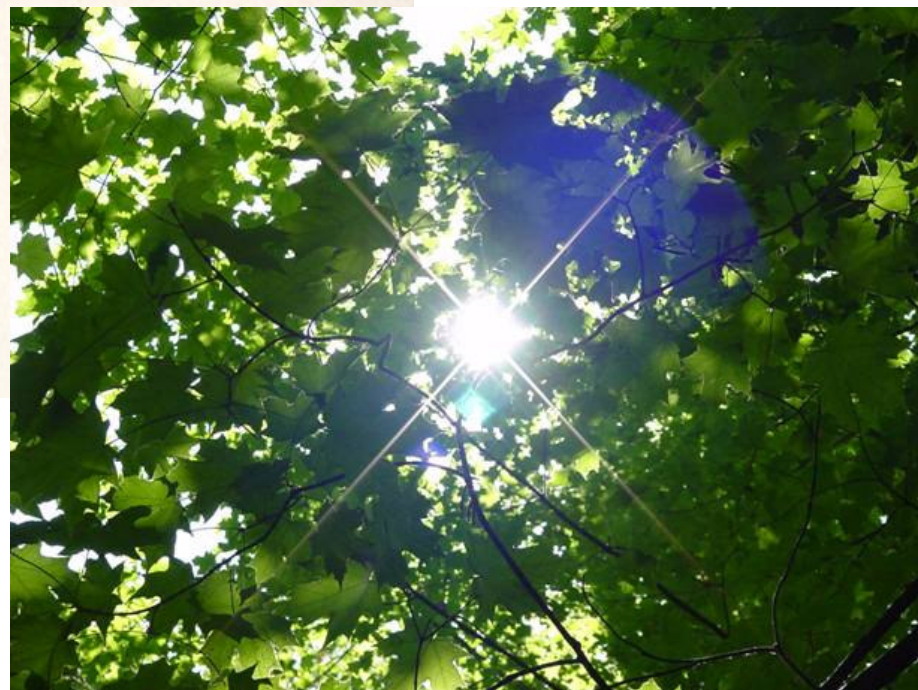
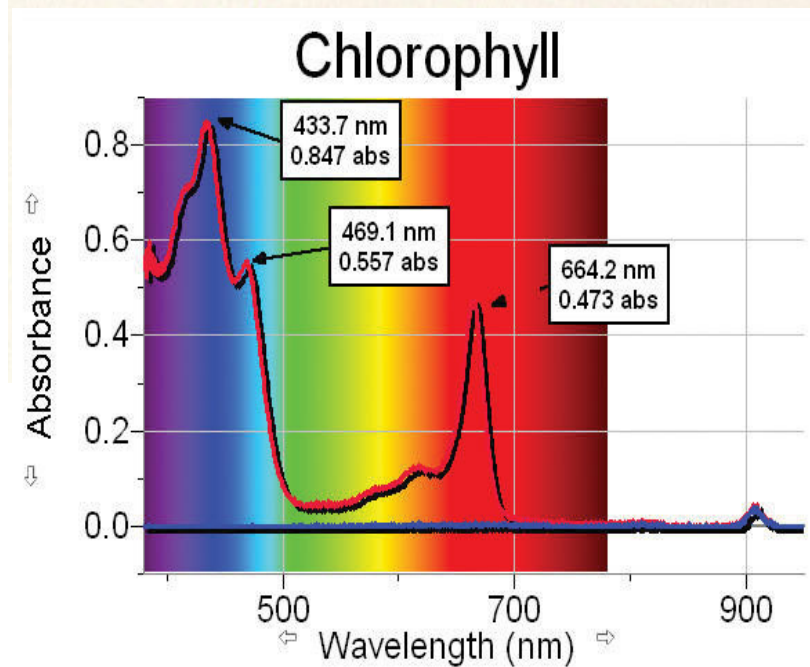
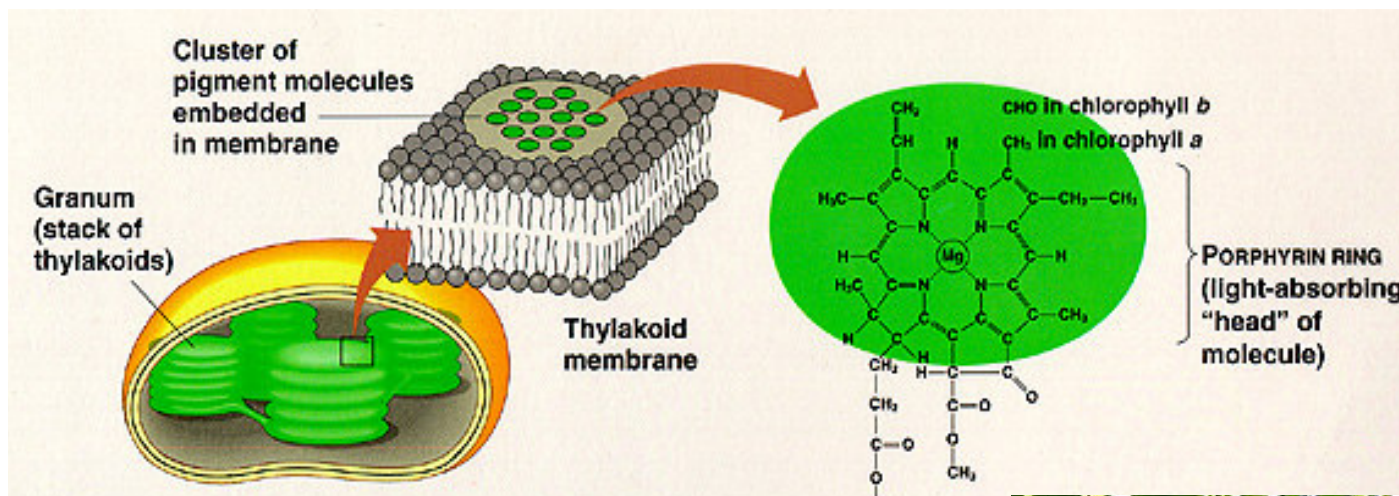
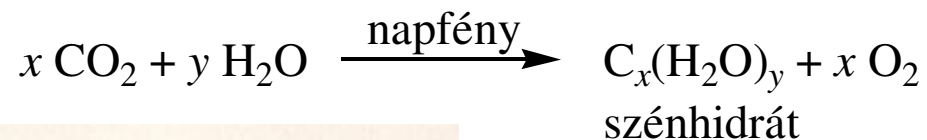




# Életünk alapja: a fotoszintézis során előállított energia és annak felhasználása



# Életünk alapja a fotoszintézis során előállított energia





# A szénhidrátok sokrétű biológiai szerepe:

## **Tartalék tápanyag**

(az energia molekuláris tárolása):

- keményítő (növények)
- glikogén (állatvilág)

## **Energiaforrás (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!

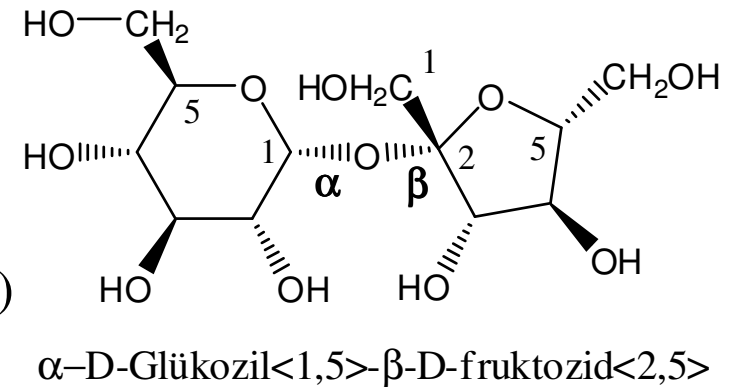


**cukor:** - hétköznapi értelemben a cukor, az a szacharóz (Eng.: sucrose)

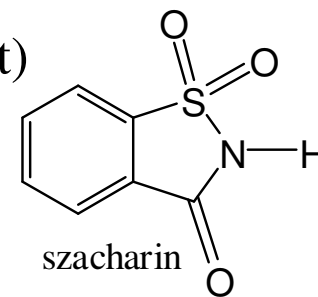
- tudományos értelemben a cukor vagy szacharid, az a monoszacharid

**Szacharid** — (lat. saccharum, <cukor>)  
mono-, di-, tri-, ... oligo-, poliszacharid

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



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

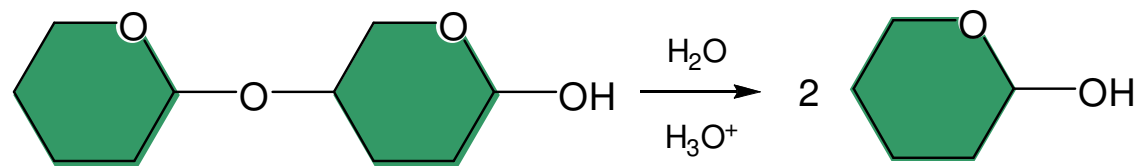


**Gliko előtag** — (gör. glüküsz, <édes>)  
glikolipid, glikopeptid, glikoprotein, glikokonjugátum, glikobiológia, stb.

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

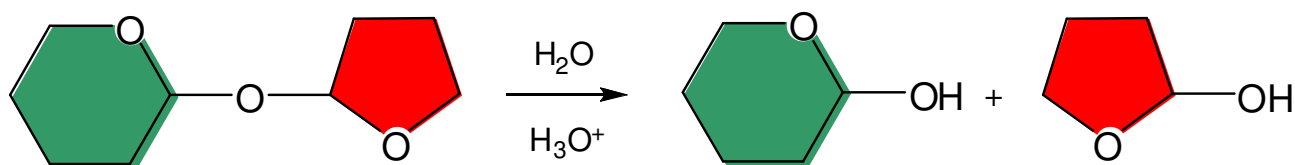
**monoszacharid:** nem hidrolizálható további cukrokká

**diszacharid:** két monoszachariddá hidrolizálható



1 mól maltóz  
**diszacharid**

2 mól glükóz  
**monoszacharid**



1 mól szacharóz  
**diszacharid**

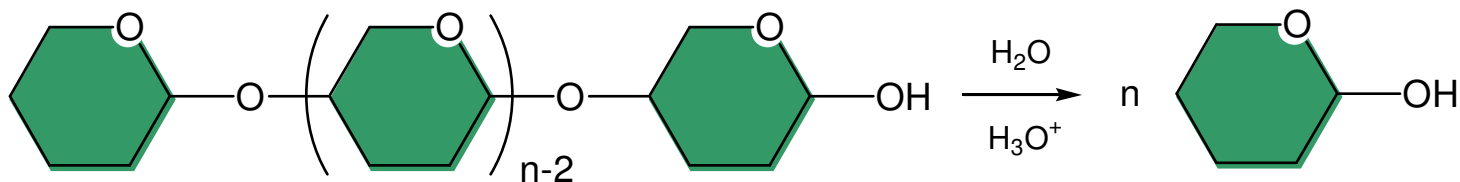
1 mól glükóz  
**monoszacharid**

+

1 mól fruktóz  
**monoszacharid**

**triszacharid:** három monoszachariddá hidrolizálható

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



1 mól keményítő vagy  
1 mól cellulóz  
**poliszacharid**

sok mól glükóz  
**monoszacharid**



# A szőlőcukor vagy glükóz konstitúciójának meghatározása

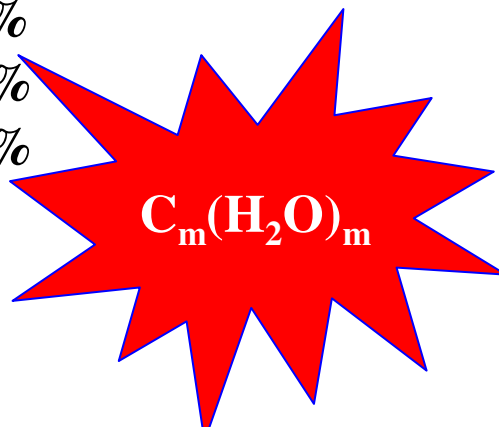
**E. Fischer**  
(1891–94)  
*D*-glükóz

kvalitatív analízis:

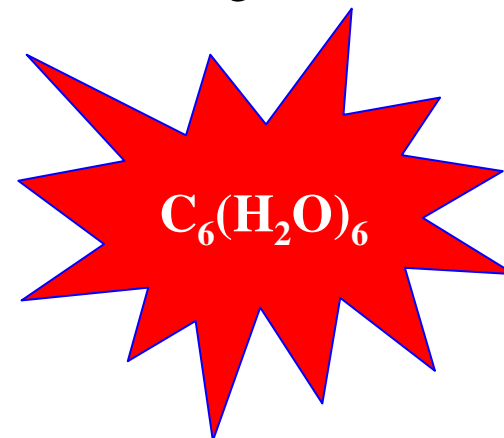


kvantitatív analízis:

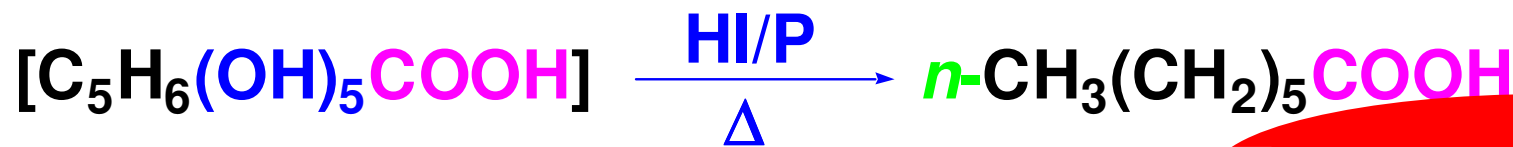
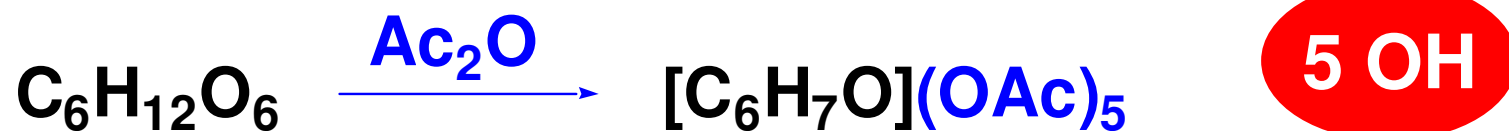
C: 40,0 %  
H: 6,7 %  
O: 53,3 %



molekulatömeg: 180 Da



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

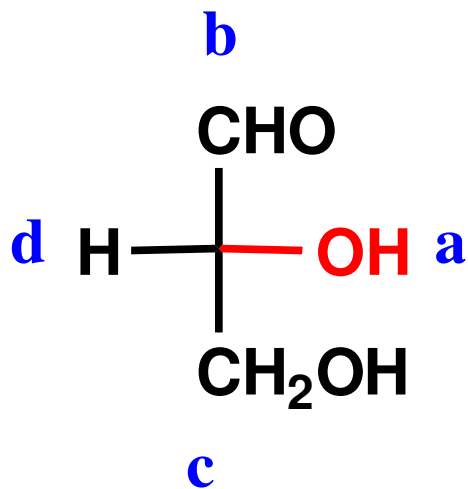


válasz: tehát egyenes szénláncú polihidroxi-oxovegyület

**Egyenes szénlánc**

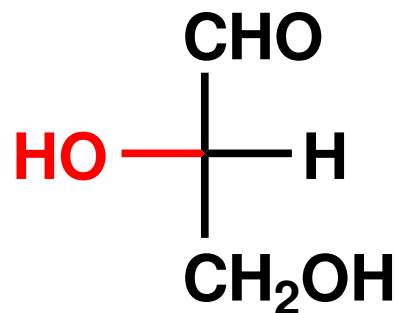


# Aldotrióz abszolút konfigurációjának meghatározása:



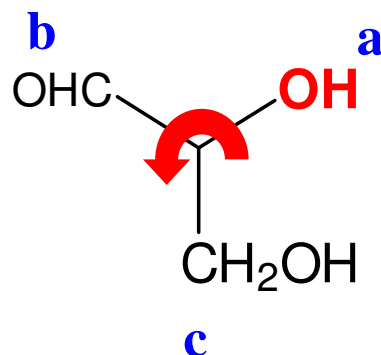
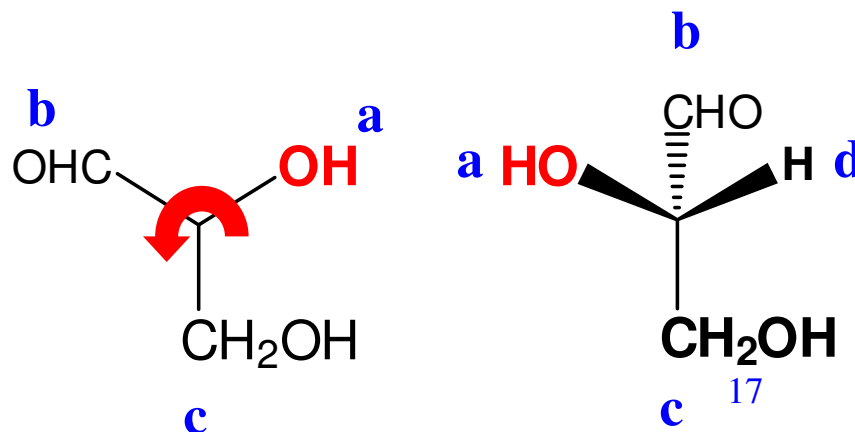
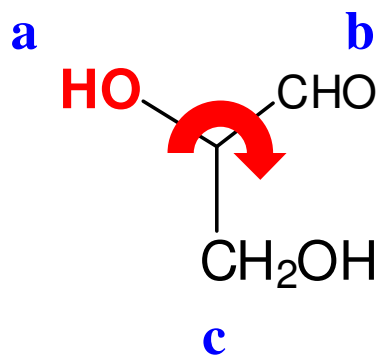
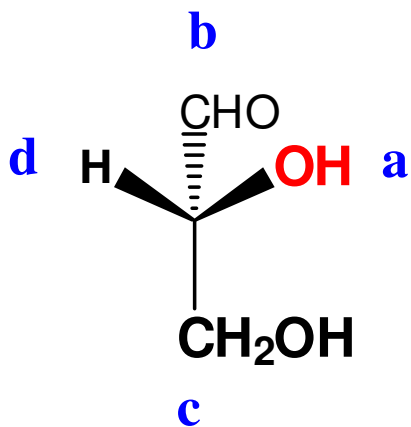
*(R)*-glicerinaldehid

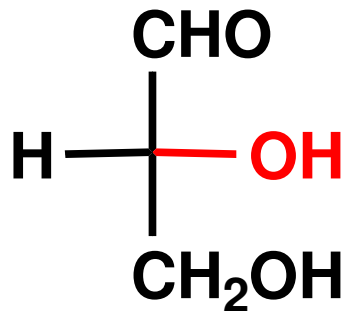
D-glicerinaldehid



*(S)*-glicerinaldehid

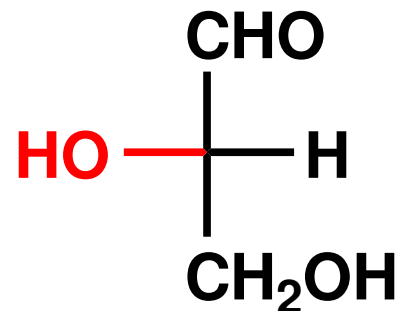
L-glicerinaldehid





*(R)*-glicerinaldehyd

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



*(S)*-glicerinaldehyd

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

M.A. Rosanoff, 1906: D/L

D-glicerinaldehyd

L-glicerinaldehyd

D-(+)-glicerinaldehyd

L-(-)-glicerinaldehyd

*D*-glicerinaldehyd

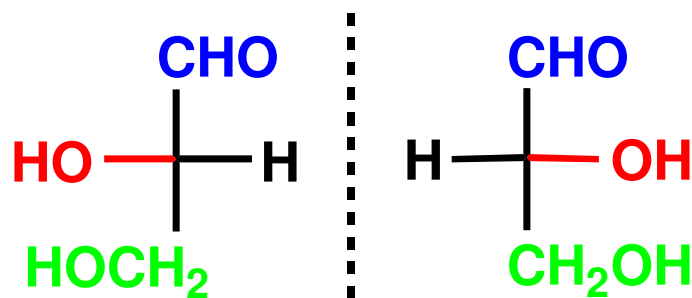
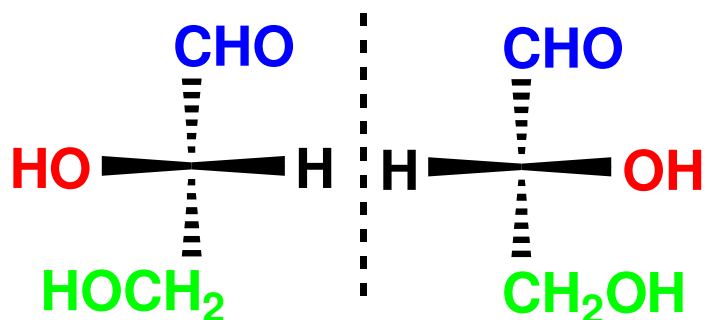
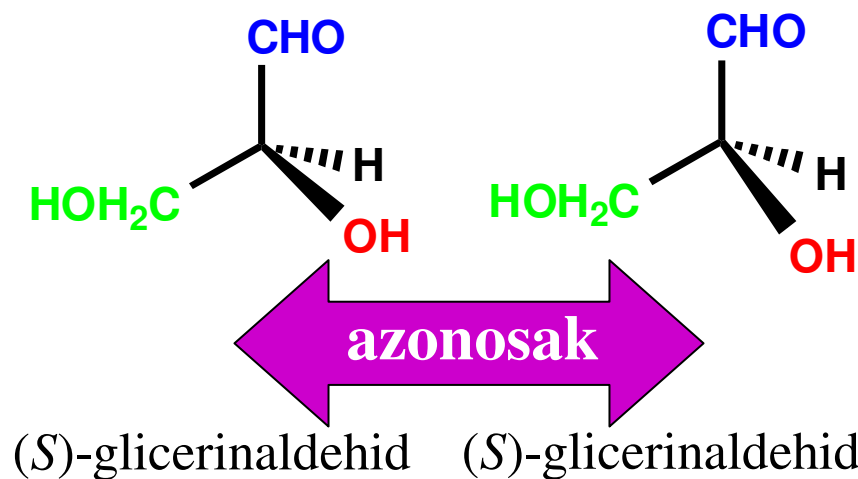
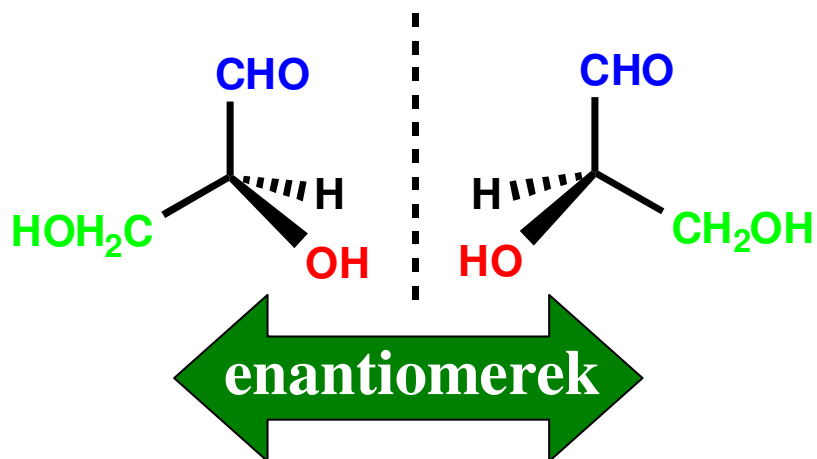
*dextro* (*d*) (+)

*levo* (*l*) (-)

*mezo* (*dl*) ( $\pm$ )

E. Fischer, 1906

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



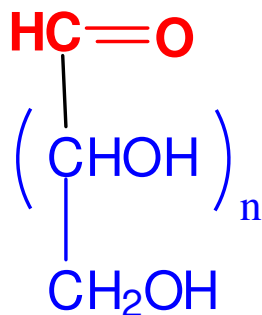
(*S*)-glicerinaldehid

(*R*)-glicerinaldehid

# A monoszacharidok mint polihidroxi-oxovegyületek:

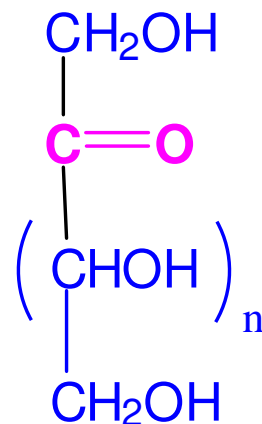
osztályozás:

- szénatomok száma szerint; **trióz**, **tetróz**, **pentóz**, **hexóz**, **heptóz**, stb.
- az oxovegyület típusa szerint: **aldehid** vagy **keton**



## Polihidroxi**aldehid**

aldotetróz	n=2
<b>aldopentóz</b>	<b>n=3</b>
<b>aldohexóz</b>	<b>n=4</b>
aldoheptóz	n=5



## Polihidroxi**keton**

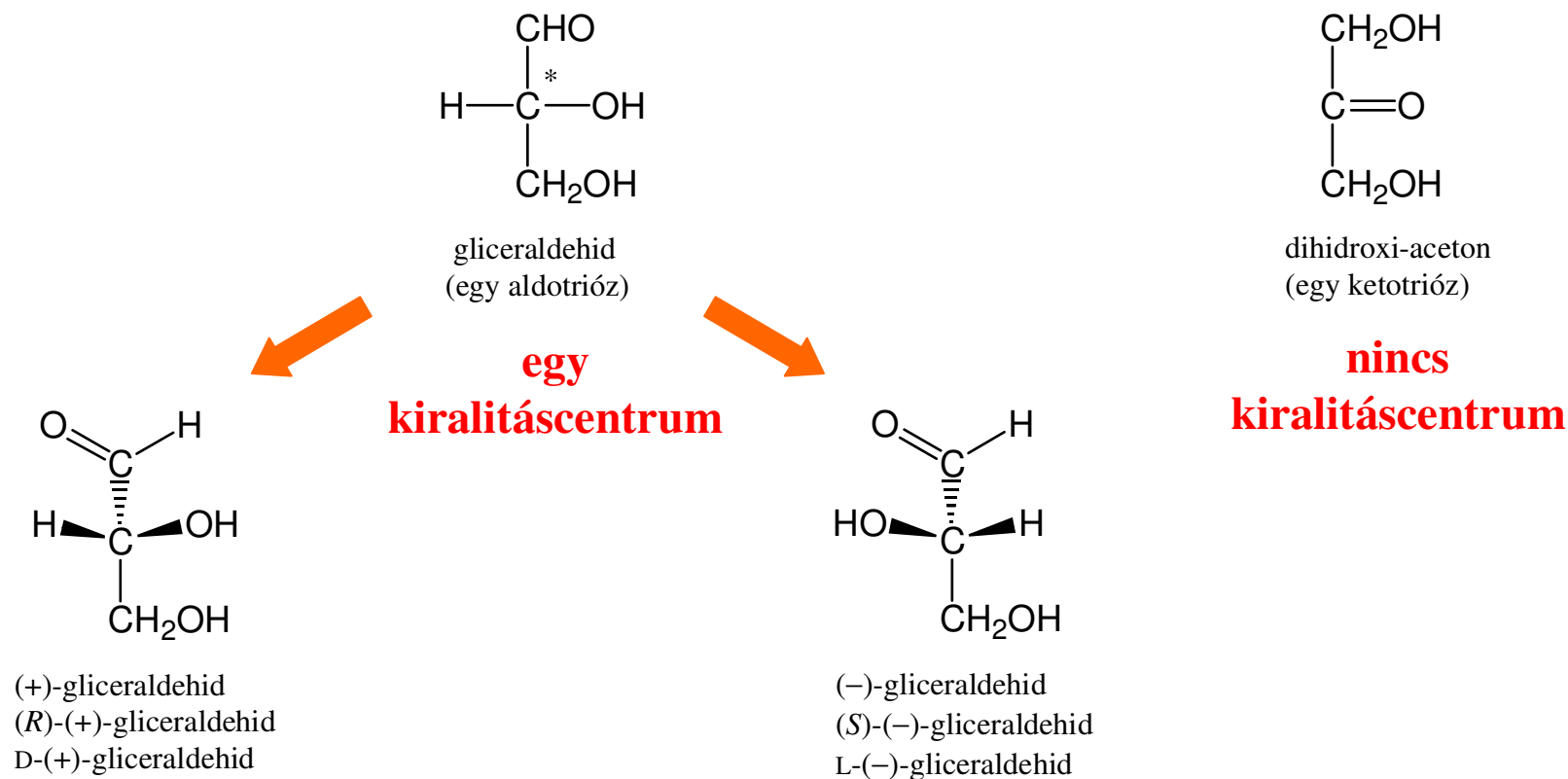
ketotetróz	n=1
ketopentóz	n=2
<b>ketohehexóz</b>	<b>n=3</b>

**kérdések:** hány kiralitás-centrummal rendelkezik egy

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



# Sztereookémiai jellemzők: konfiguráció, kiralitás, D/L-konvenció, stb.

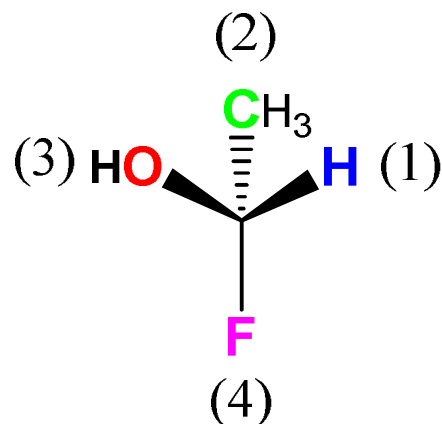


D-cukor:

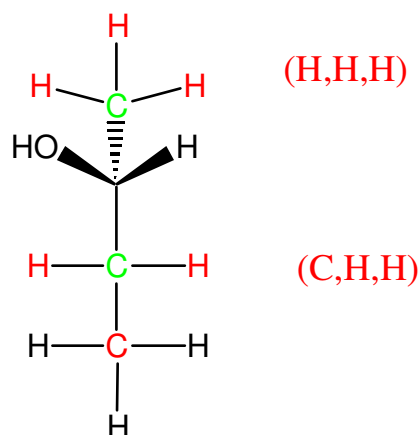
L-cukor:

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

# Az abszolút konfiguráció meghatározása, CIP szabály:



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

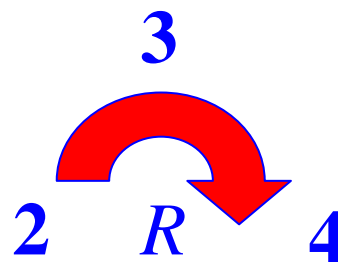


2) ha két szubsztituens királis szénhez kapcsolódó atomtípus azonos, akkor a konnektivitás mentén az első különbséget keressük (*szférák*)



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

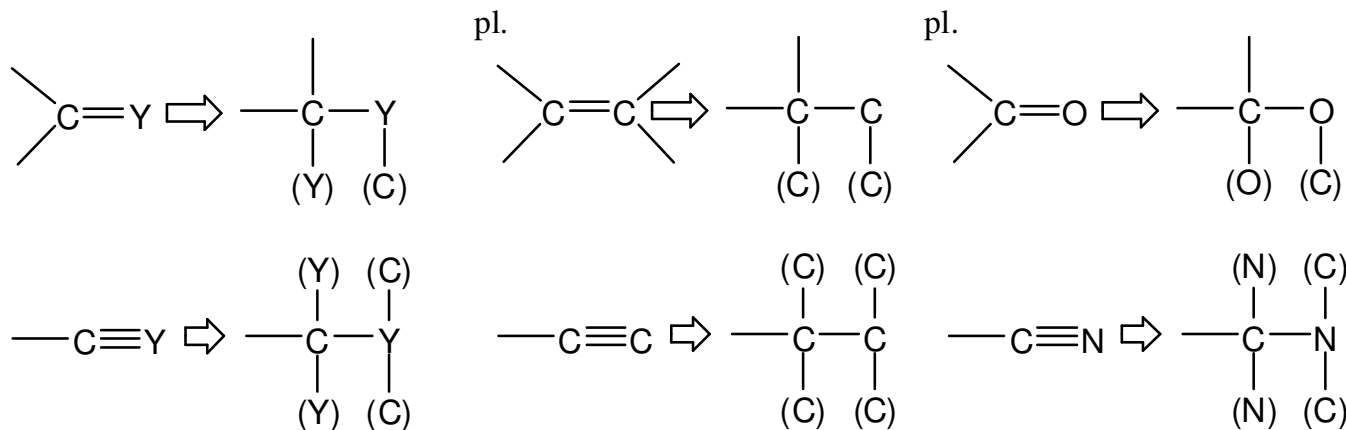
R.S.Cahn, C.K.Ingold és V.Prelog (1966)



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

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

4) A többszörös kötés esetén duplikálás, triplikálás

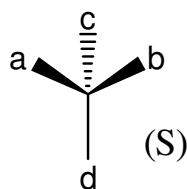
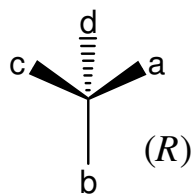
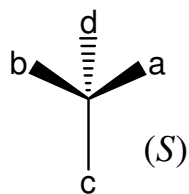
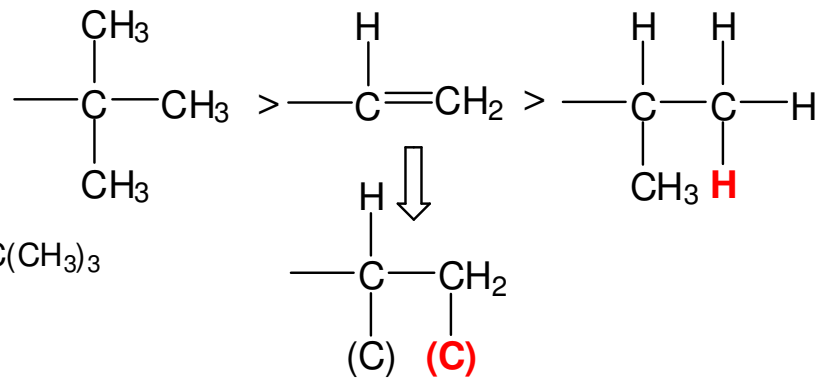
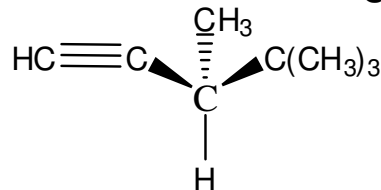
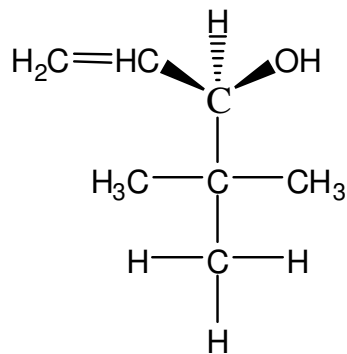
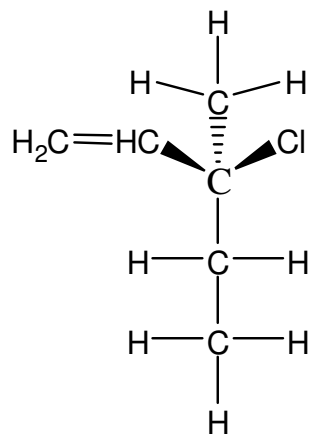


a ( ) atomok "meztelen" atomok, azaz nincs "folytatás"

**megjegyzés: prioritás sorrendek**

- Cl > -SH > -OH > -H
- CH<sub>2</sub>Br > -CH<sub>2</sub>Cl > -CH<sub>2</sub>OH > -CH<sub>3</sub>
- OH > -CHO > -CH<sub>3</sub> > -H

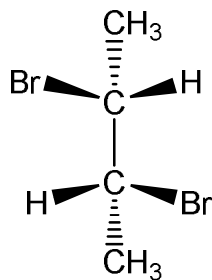
**példák:**



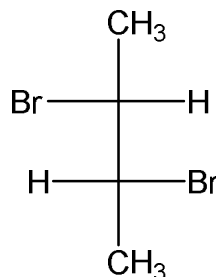
**kérdés:** hogyan tudjuk a kiralitáscentrumot körülvevő szubsztituensek **térbeli elhelyezkedését** következetesen **síkbeli rajzokon** visszaadni?

**válasz:** használjuk a Fischer-féle projekciót:

**példa:**



(*R,R*)-2,3-dibrómbután  
3D-ábrázolás



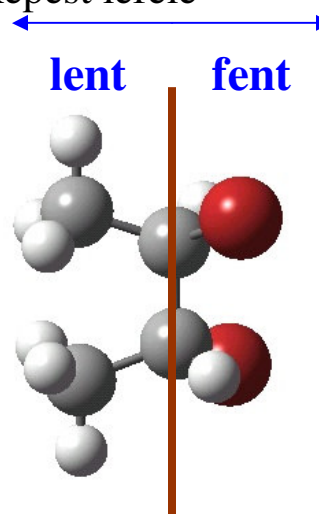
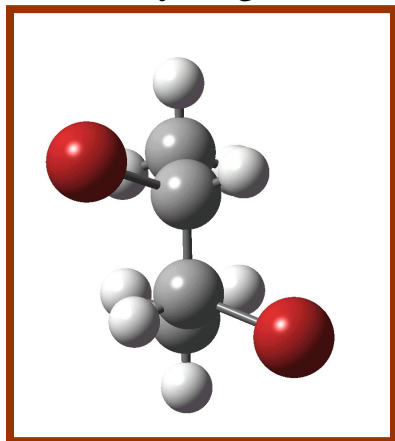
2,3-dibrómbután  
*Fischer*-projekciós ábrázolás



© Corbis

**Emil Fischer**

**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 hidrogénatom.

## konvenció:

## következmény:

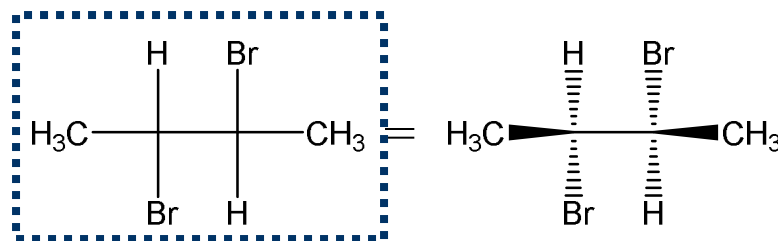
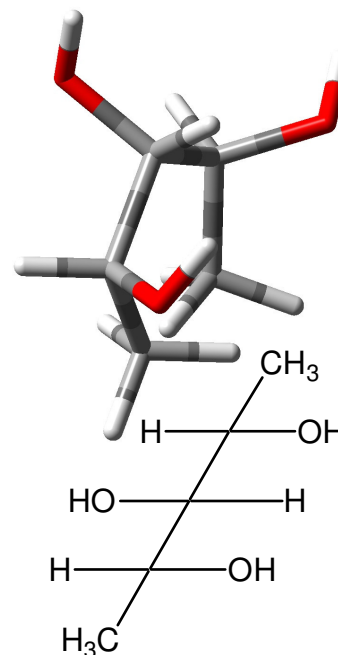
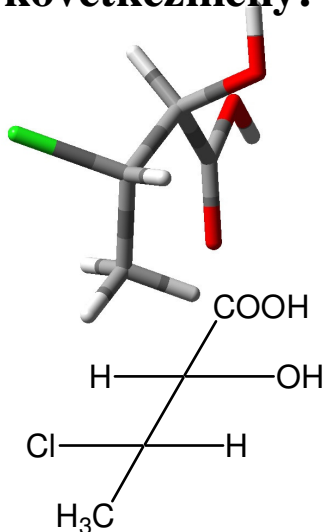
- a **főláncot függőlegesen** orientáljuk,
- az összes **szubsztituens fedő állásúnak** rajzoljuk:
- a **függőleges** kötések a **papírsík mögé** vetítődnek,
- a **vízszintes** kötések a **papírsík elé**.

Bruckner I-1 364

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

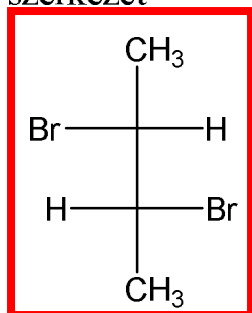
**kérdés:** mit lehet csinálni és mit nem egy Fischer-féle projekciós képlettel anélkül, hogy a konfigurációt megváltoztatnánk?

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

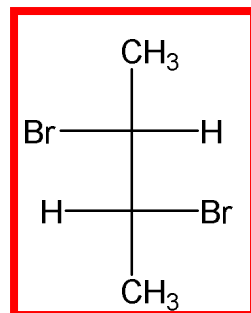


90° forgatás  
a papír síkjában

**A-val azonos**  
szerkezet



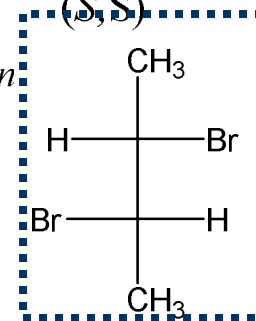
180° forgatás  
a papír síkjában



**A** (R,R)

180° forgatás  
a papír síkjára  
merőleges síkban  
(tükrözés)

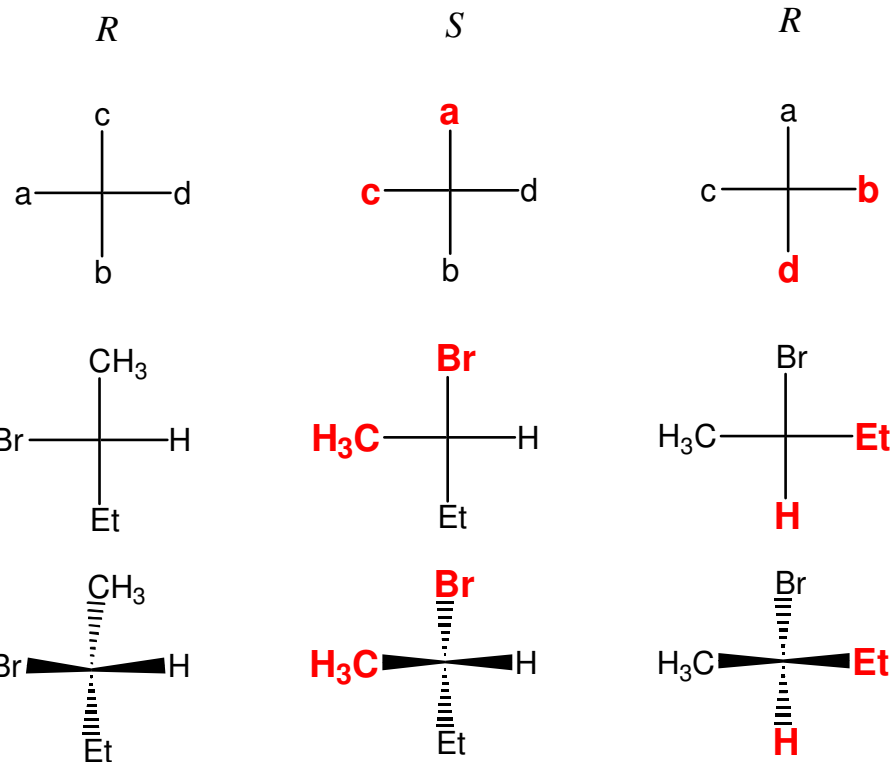
**A-val nem**  
azonos szerkezet  
**A** enantiomerje  
(S,S)



**kérdés:** szabad-e a szubsztituenseket felcserélni, ha a konfigurációt meg kívánjuk őrizni?

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

**példa:**

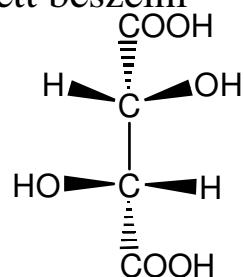




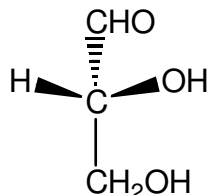
**kérdés:** mi a relatív konfiguráció?

**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. glicerin-aldehid) viszonyított konfigurációról

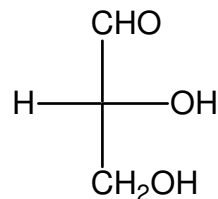
lehetett beszélni



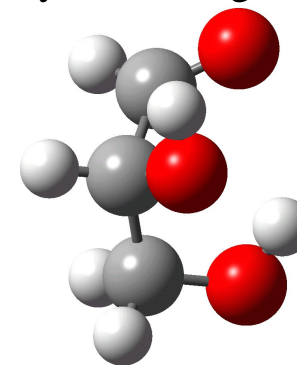
(+)-borkősav



D-(+)-glicerin-aldehid

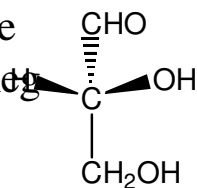


R abszolút



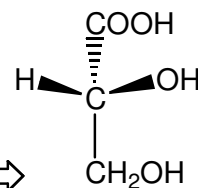
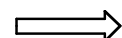
nem megengedett lépés mert a C-O kötést el kellene szakítani

**eljárás:** genetikus kapcsolat keresése avagy hogyan csinálnánk meg a szóbanforgó molekulát a glicerin-aldehidből úgy, hogy az eredeti konfigurációt megőrizzük:



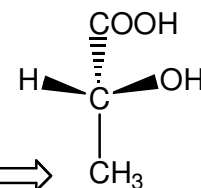
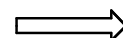
D-(+)-glicerin-aldehid

R abszolút  
D relatív



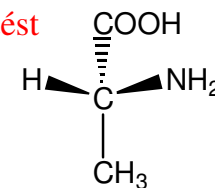
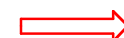
2,3-dihidroxi-propionsav

R abszolút  
D relatív



D-(-)-tejsav

R abszolút  
D relatív



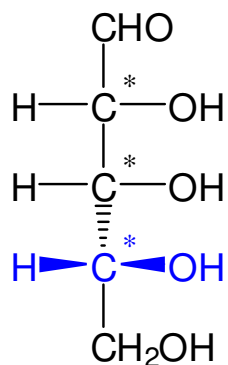
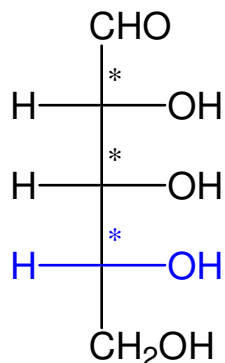
D-(-)-alanin

R abszolút  
D relatív

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

**memo:** A D-tejsavból egy -OH, -NH<sub>2</sub> cserével kapjuk a D-alanint.

# A Fischer-projekció: összefoglalás



egy **D**-aldopentóz  
C<sub>5</sub>

## D-cukor:

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

## Pozicionálás a síkban:

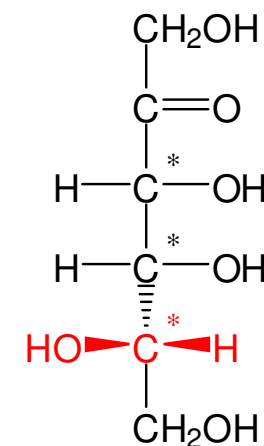
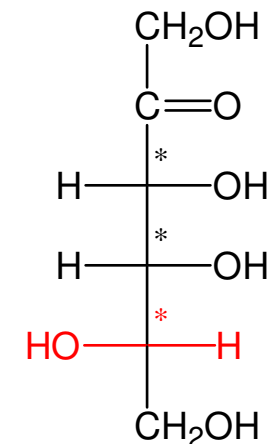
Az aciklusos monoszacharidok gerince **függőleges**; a formil- vagy a karbonilcsoport mindig felül helyezkedik el.

## Kódolási konvenció:

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

## Kiralitáscentrumok:

Értelmezésük és meghatározásuk külön-külön történik.



egy **L**-ketohehexóz  
C<sub>6</sub>

## L-cukor

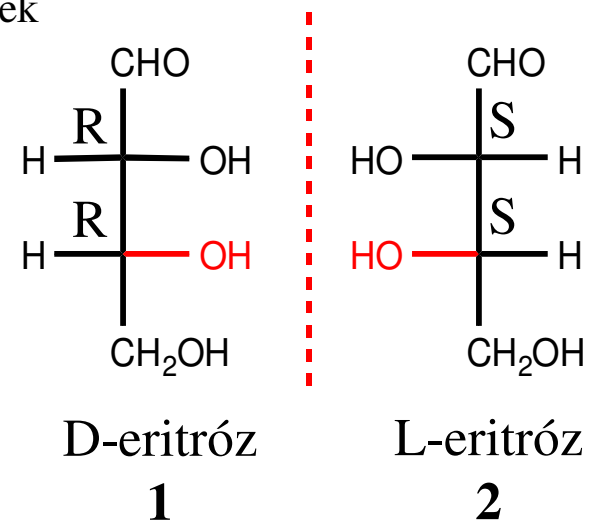
A CO-tól legtávolabbi, most az utolsó előtti szénatom OH-csoportja balra áll.

# Aldotetróz (2db kiralitás centrum): összesen 4 diasztereomer térszerkezet

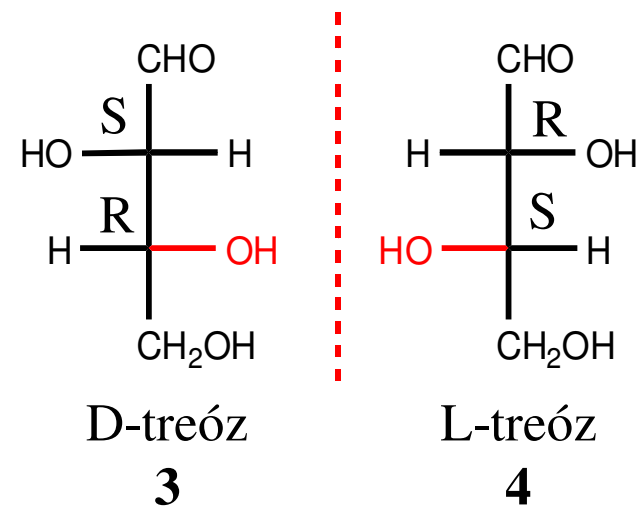
**kérdés:** milyen viszonyban vannak a sztereoizomerek egymással?

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

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



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

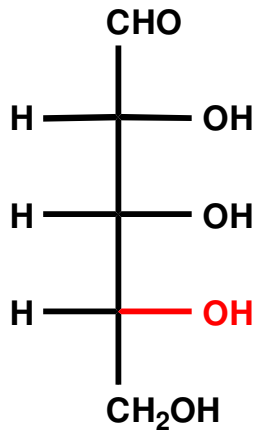


**memo:** A diasztereomer molekulák (fizikai tulajdonságaik) olvadás- és forráspontja eltérő, a törésmutatójuk különböző, az oldhatóságuk, az IR- és NMR-spektrumuk más és más.

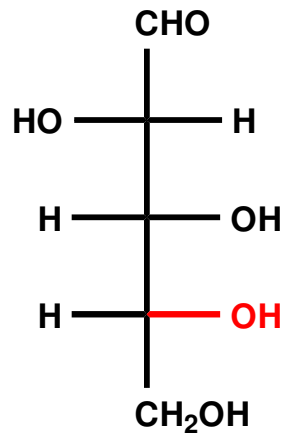
A két molekula **különböző** tulajdonságokkal rendelkeznek.

# Aldopentóz (3db királis centum): 8 db diasztereomer térszerkezet

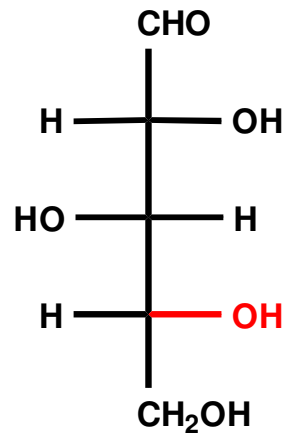
**D-ribóz**



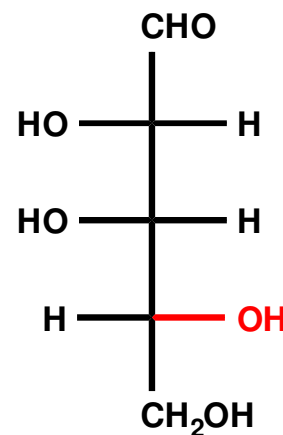
**D-arabinóz**



**D-xilóz**

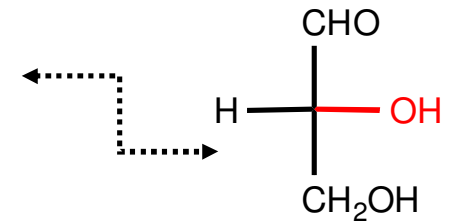


**D-lixóz**

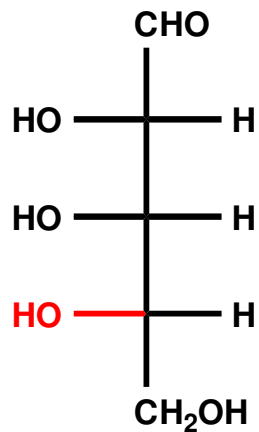


D- vagy L- ?

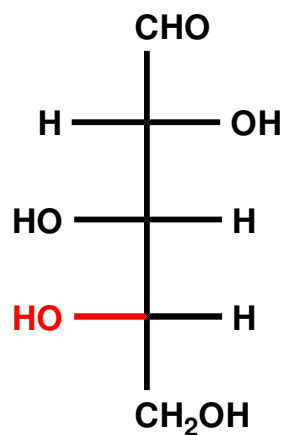
A legmagasabb sorszámú királis-centrum és a glicerin aldehyd konfigurációja



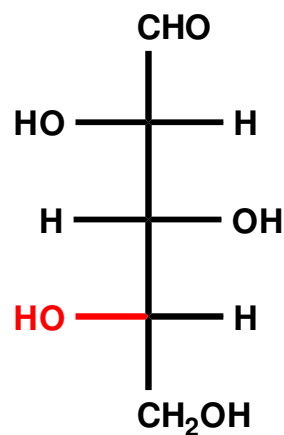
D-glicerin aldehyd



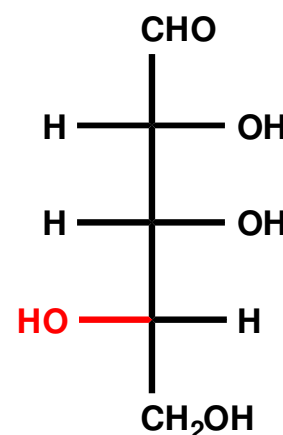
**L-ribóz**



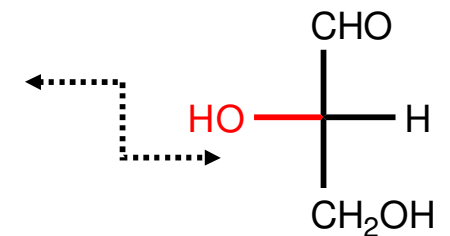
**L-arabinóz**



**L-xilóz**



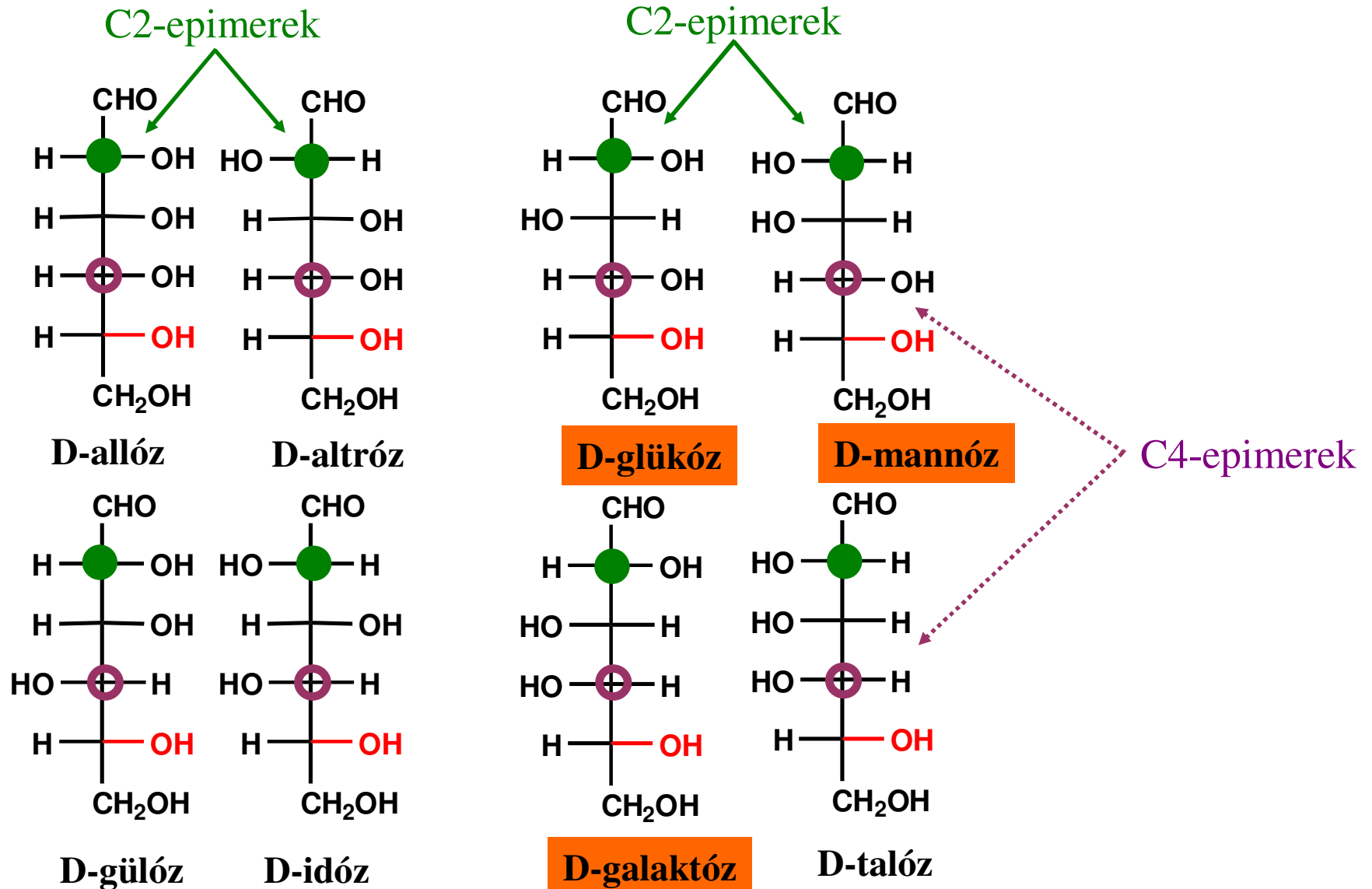
**L-lixóz**



L-glicerin aldehyd

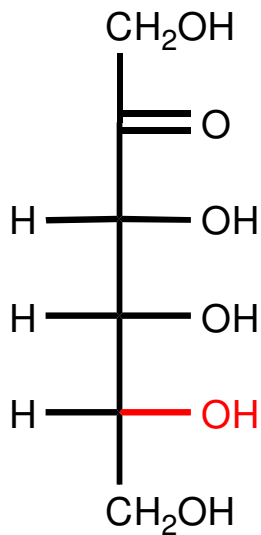
**kiemelt fontosságú cukor**

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



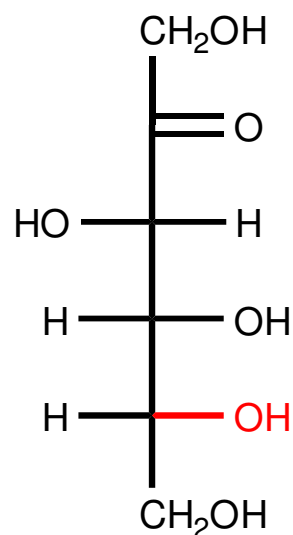
**kiemelt fontosságú cukor**

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



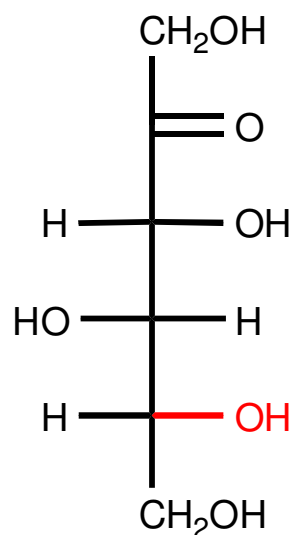
**D-pszikóz**

**ribohexulóz**



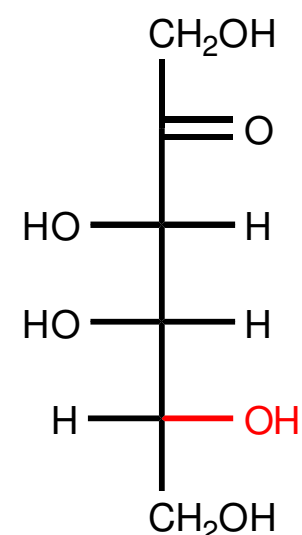
**D-fruktóz**

**arabinohexulóz**



**D-szorbóz**

**xilohexulóz**

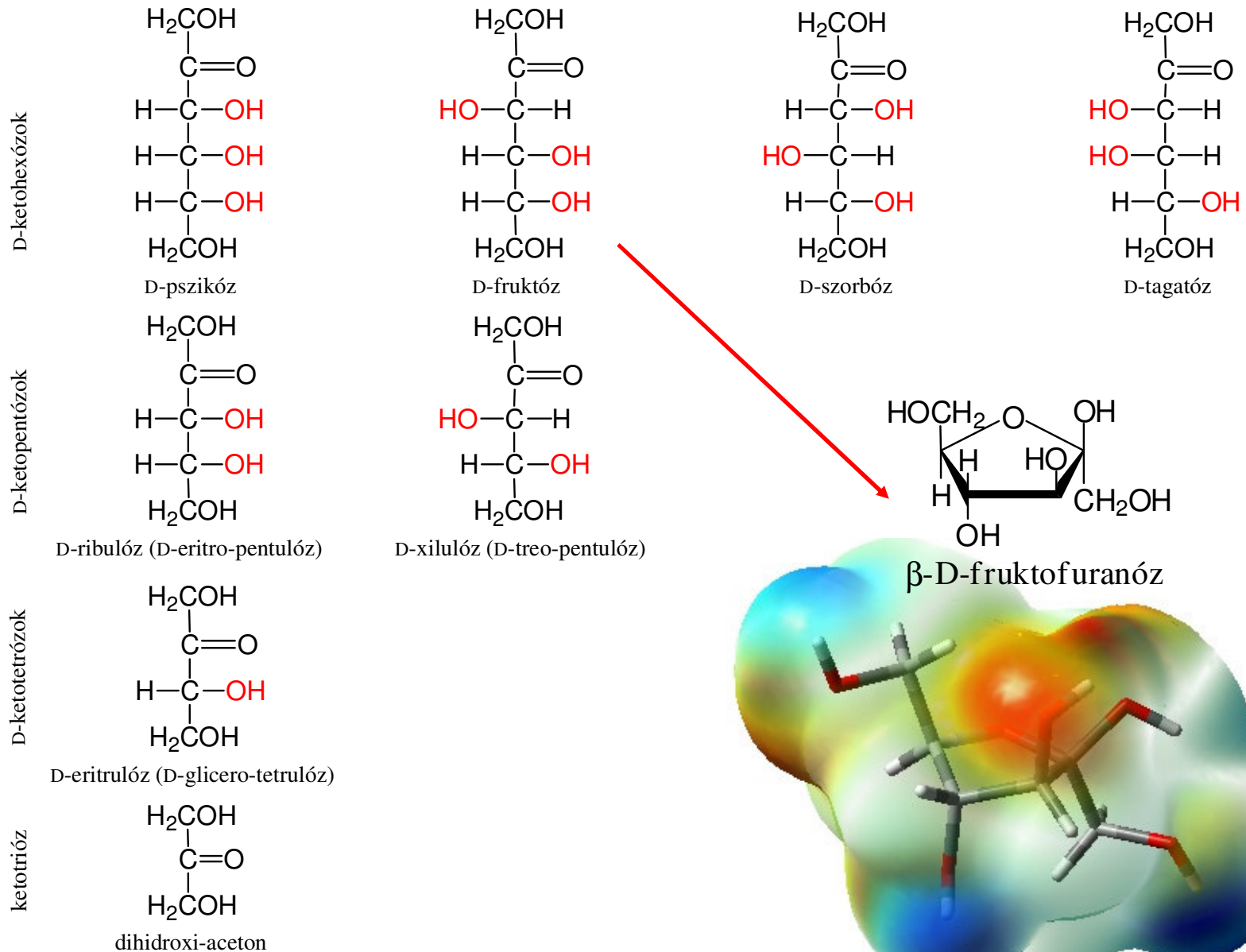


**D-tagatóz**

**lixohexulóz**



# Ketohexózok: összefoglalás

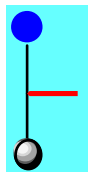


# Aldohexózok (4,3,2 és 1 királis C-vel): 16, 8, 4 és 2 sztereoizomer térszerkezet:

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

15 D-sorozatbeli aldózok sematikus rajza:

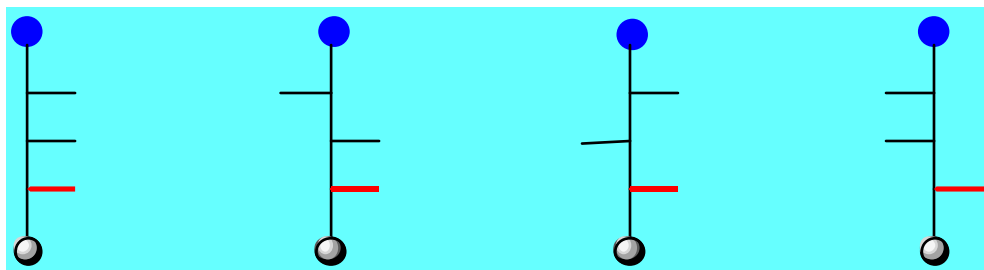
1 2



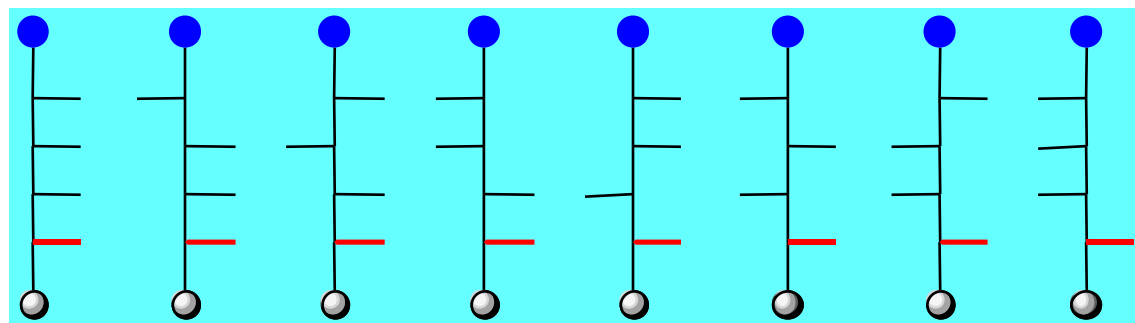
2 4



3 8

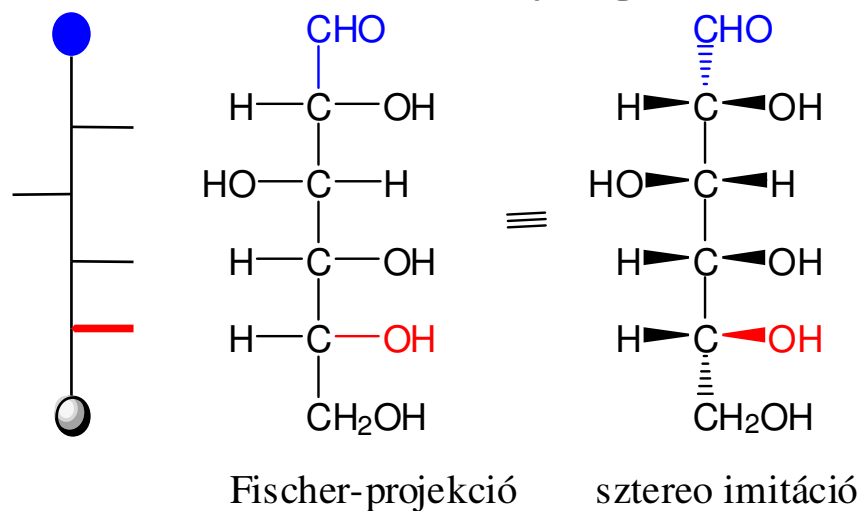


4 16



**2x15**

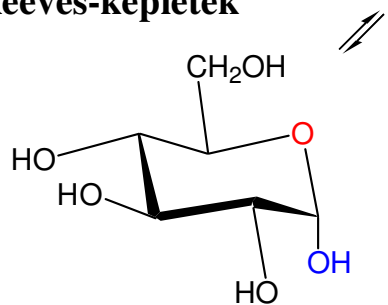
# Az aldohexózok tényleges szerkezete: nem lineáris, hanem ciklusos



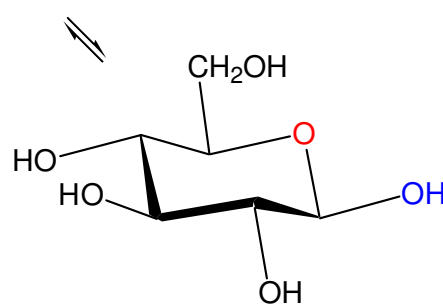
(2R,3S,4R,5R)-2,3,4,5,6-pentahidroxihexanal

avagy  
D-glükóz

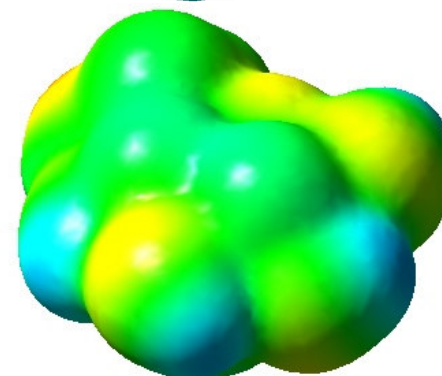
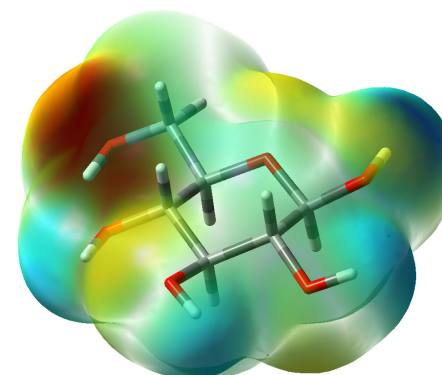
## Reeves-képletek



$\alpha$ -D-(+)-glükopiranoz

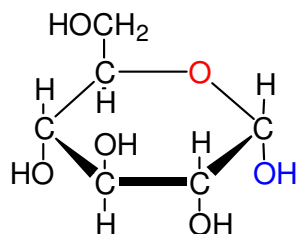


$\beta$ -D-(+)-glükopiranoz



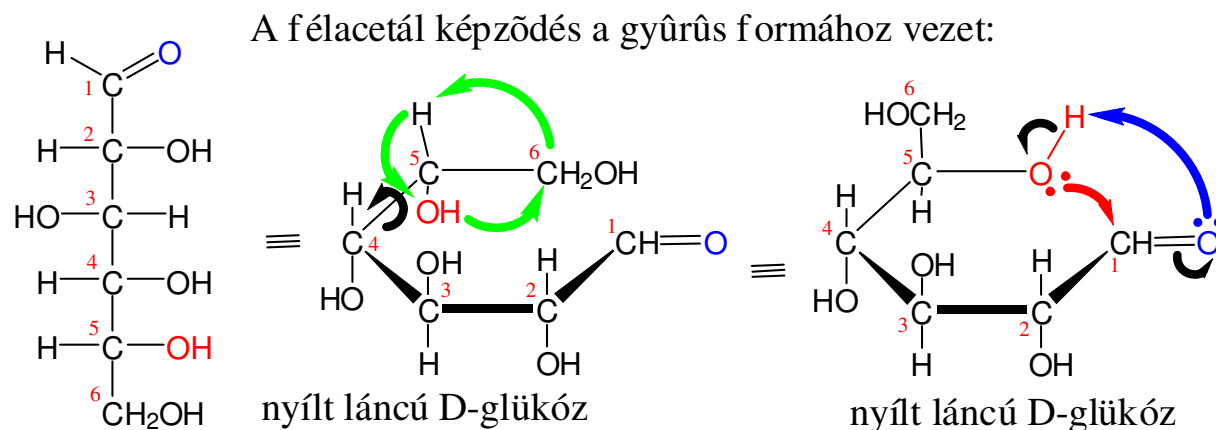
piros      kék      ↵  
-0.08 ≤ töltés. ≤ +0.08

## Haworth-képletek



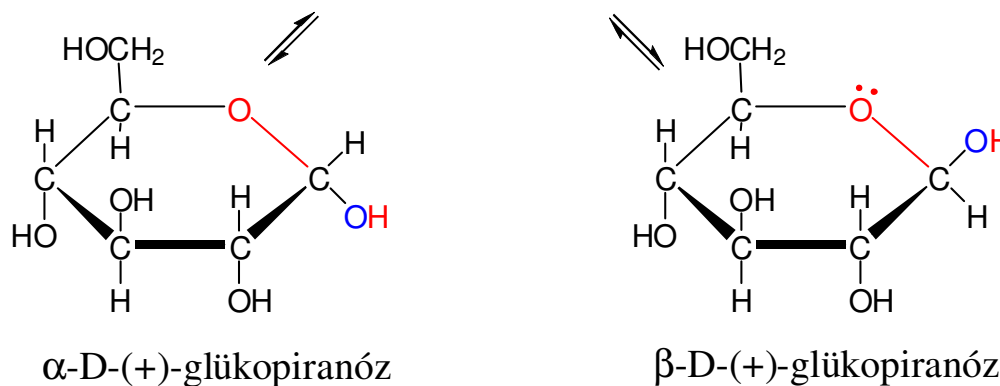
memo: átírási szójáték  
bal (3 betű): => fel (3 betű)  
jobb (4 betű): => lent (4 betű)

# Az aldohexózok tényleges szerkezete: nem lineáris, hanem ciklusos



Ciklizálással  
félacetál képződik,

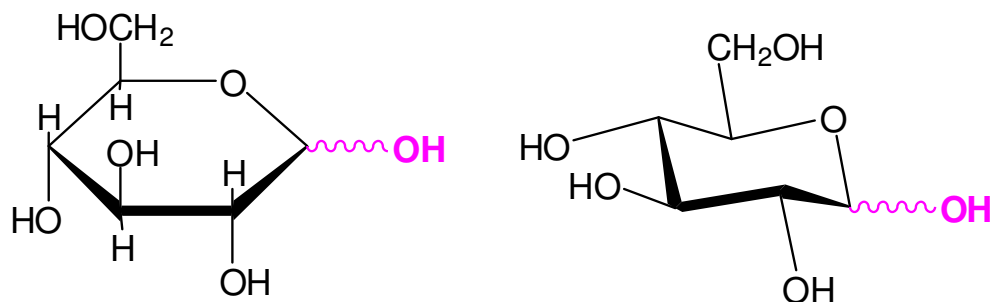
kiralitáscentrummá  
válí a C1-atom  
(anomer szénatom)



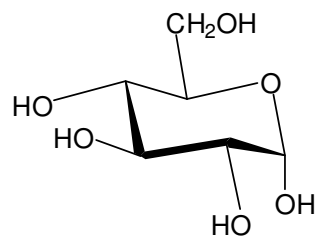
$\alpha/\beta$  -D-(+)-glükopiranoz: az anomer konfiguráció nem definiált

az így kialakuló  
diasztereomerek  
**anomerek**

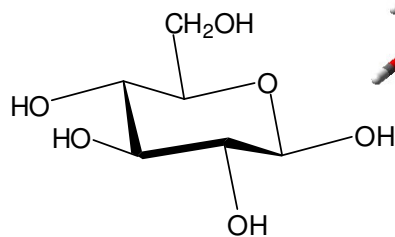
**C1-epimerek vagy  
 $\alpha$ -anomer ill.  $\beta$ -anomer**



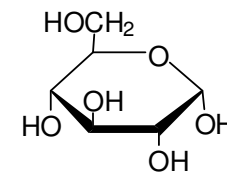
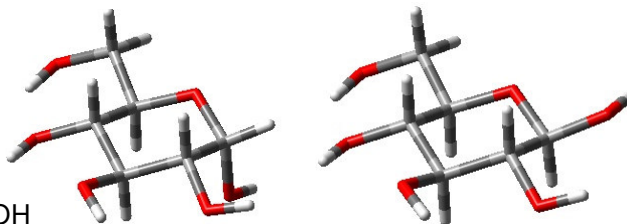
# A legfontosabb 3 aldohexóz gyűrűs szerkezete, téralkata:



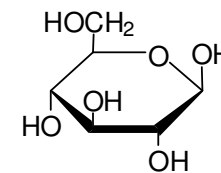
$\alpha$ -D-glükopiranoz



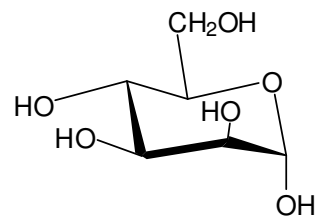
$\beta$ -D-glükopiranoz



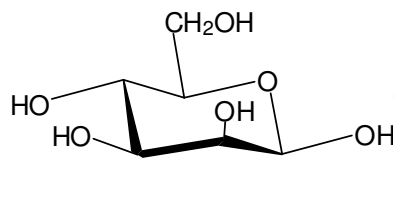
$\alpha$ -D-mannopiranoz



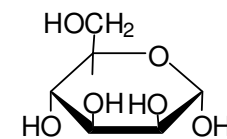
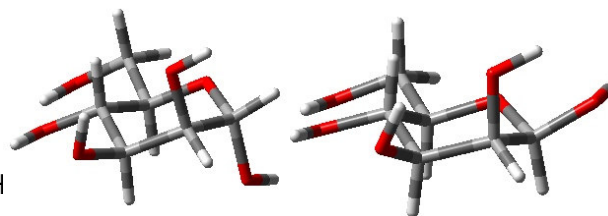
$\beta$ -D-mannopiranoz



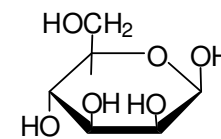
$\alpha$ -D-mannopiranoz



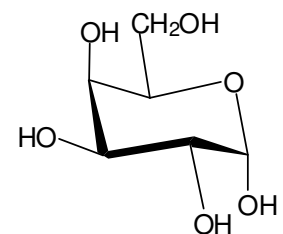
$\beta$ -D-mannopiranoz



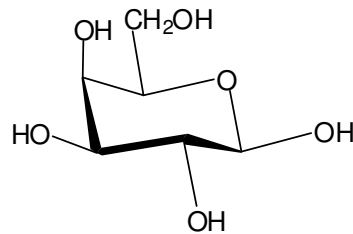
$\alpha$ -D-galaktopiranoz



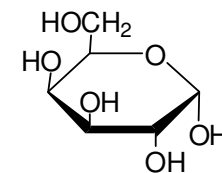
$\beta$ -D-galaktopiranoz



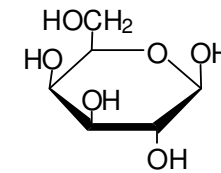
$\alpha$ -D-galaktopiranoz



$\beta$ -D-galaktopiranoz

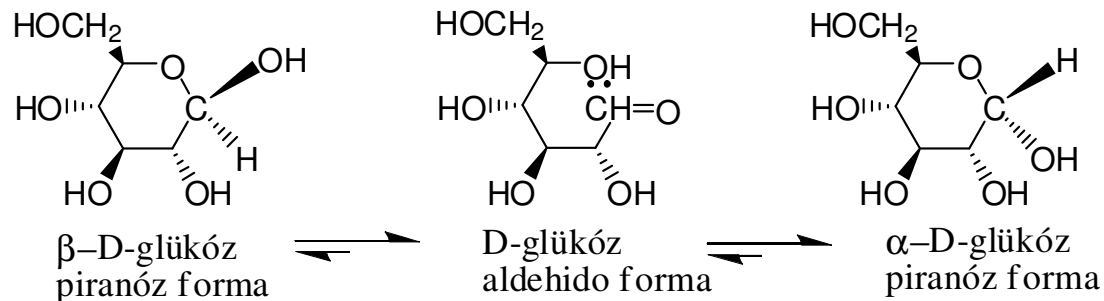
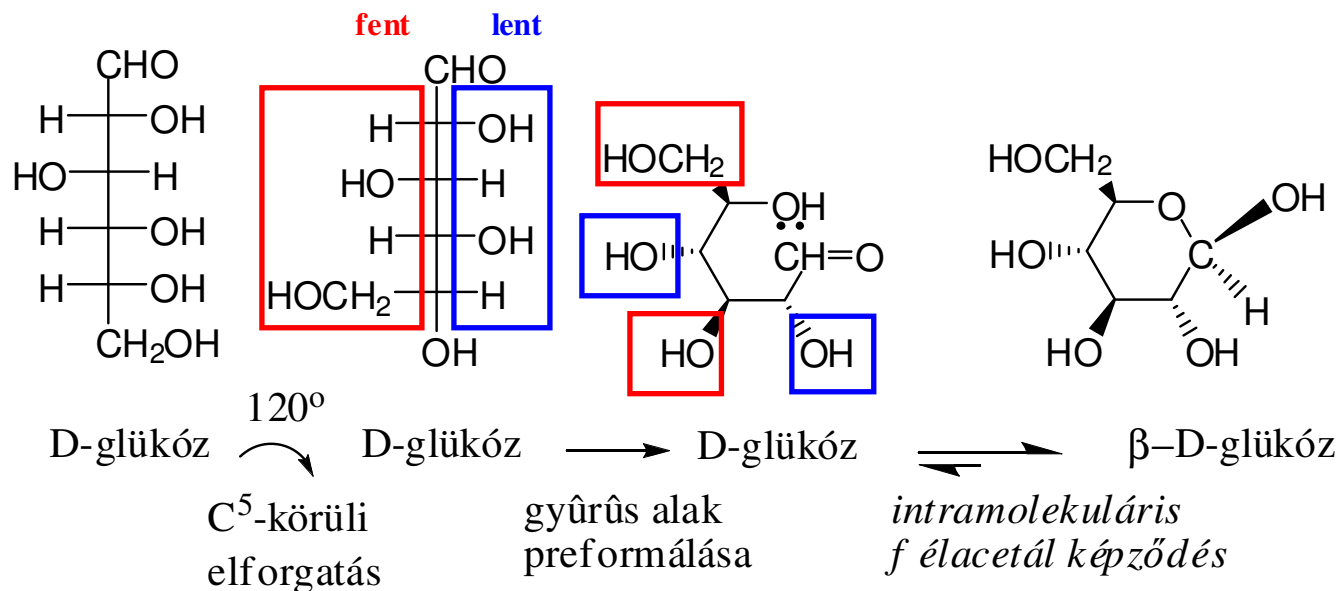


$\alpha$ -D-galaktopiranoz

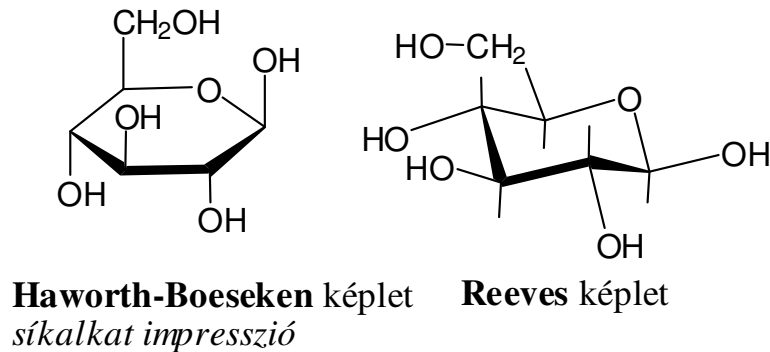


$\beta$ -D-galaktopiranoz

# Ciklusos félacetál képződése, avagy hogyan rajzoljunk ügyesen:

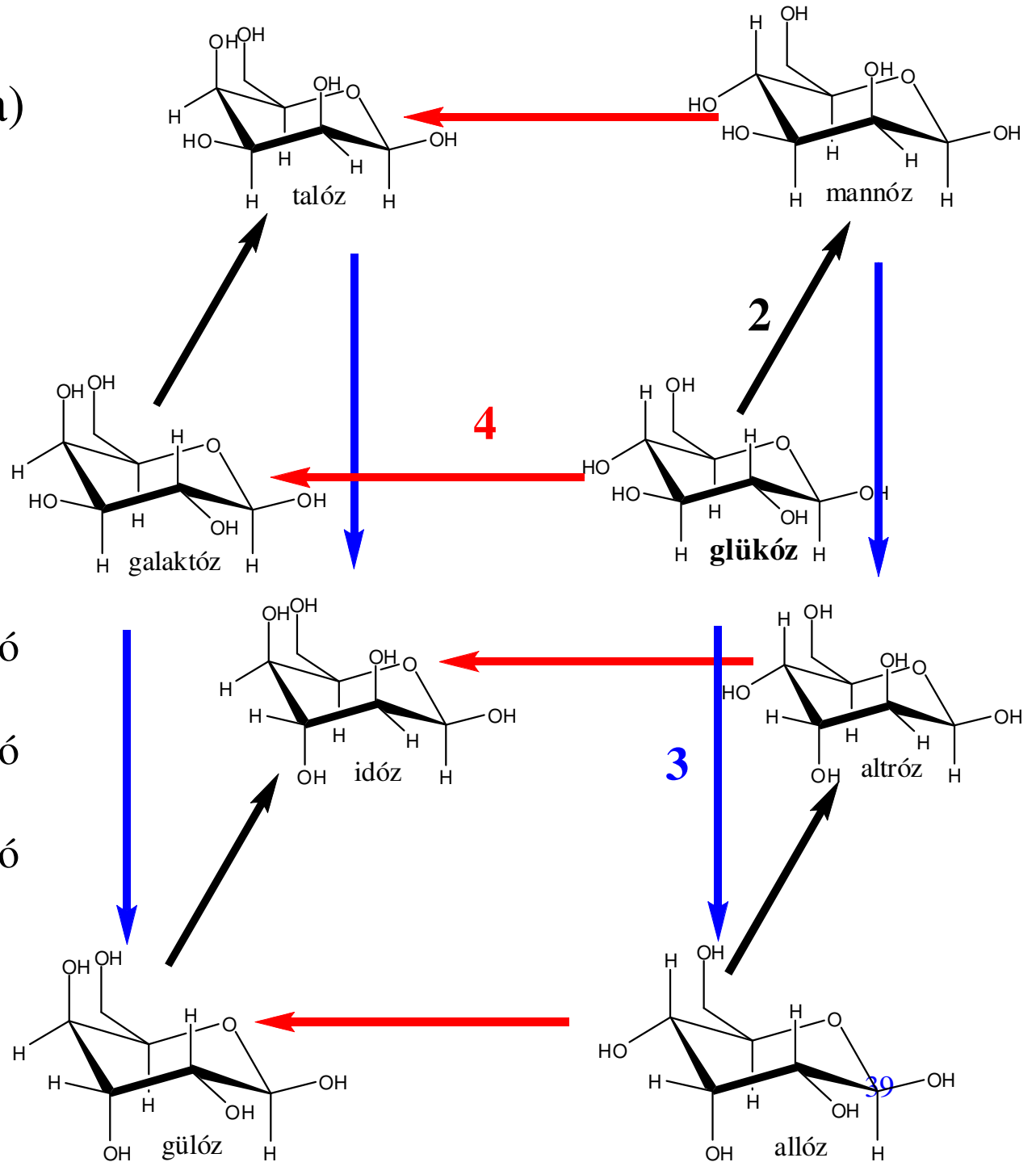


**memo:** a  $\beta$ -D-glükóz piranóz gyűrűs szerkezetének különböző ábrázolása



# A 8 D-aldohexóz

(kockacukor-cukorkocka)

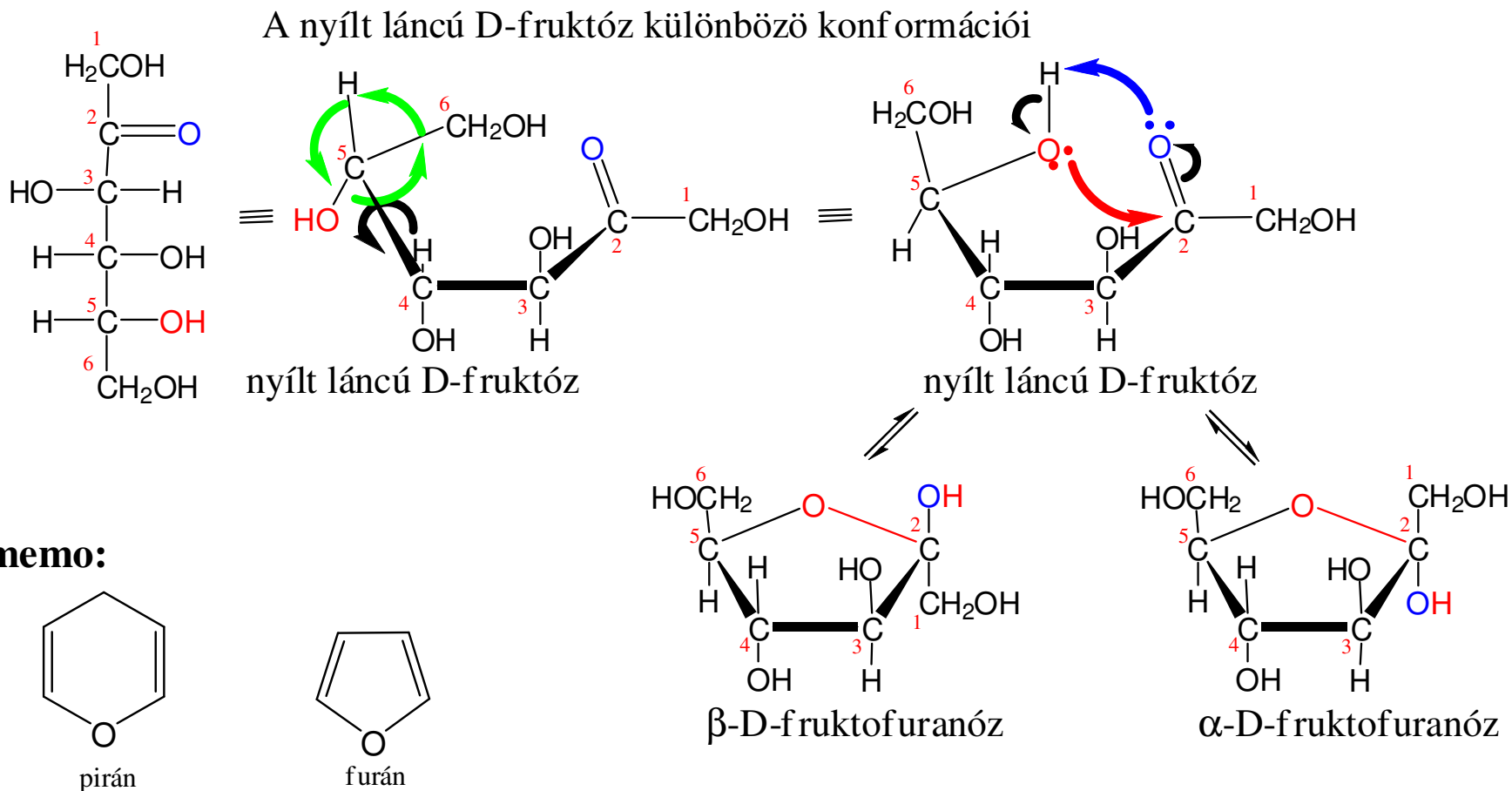


**→ C2 epimerizáció**

**→ C3 epimerizáció**

**→ C4 epimerizáció**

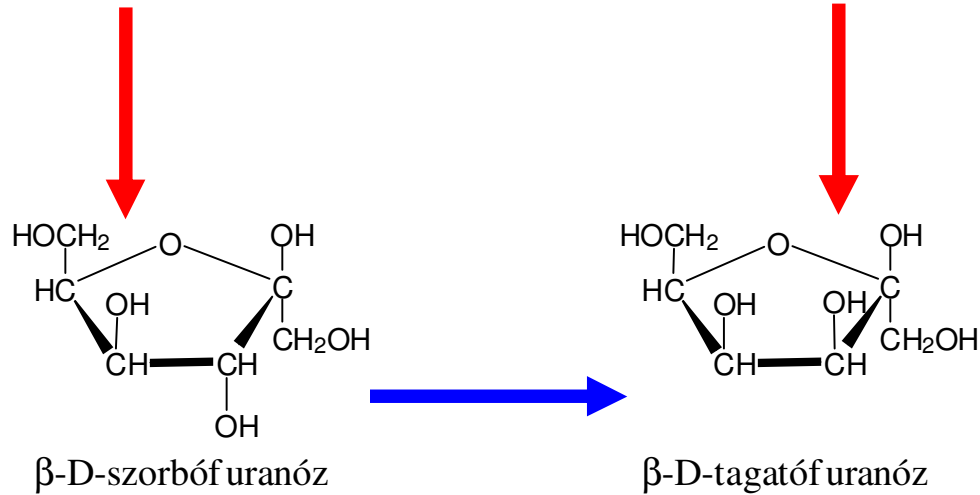
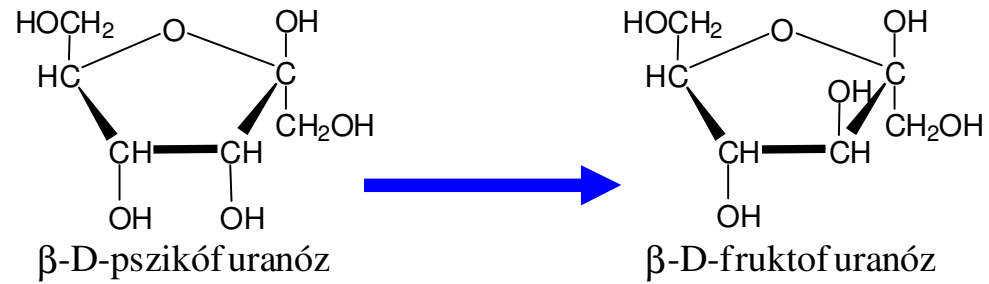
# Ciklusos félacetál képződése, avagy hogyan rajzoljuk a furanózokat:





# A 4 D-ketoohexóz

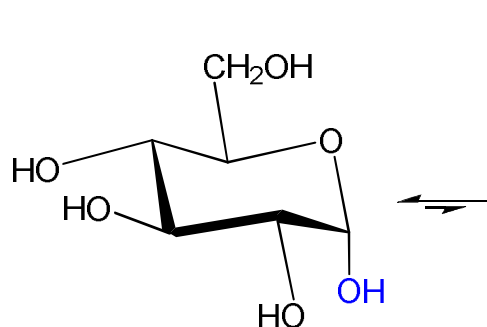
(2D-kockacukor-cukornégyzet)



 C3 epimerizáció

 C4 epimerizáció

## A mutarotáció jelensége:



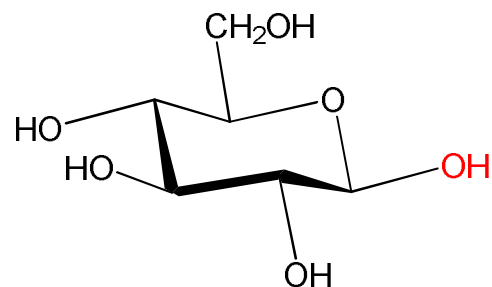
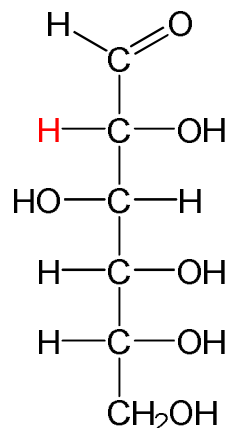
EtOH vagy H<sub>2</sub>O-ból kristályosítva

$\alpha$ -D-(+)-glükopiranoz

Op. 146°C

$[\alpha]_D^{25} = +112^\circ$

36 % egyensúlyi oldatban



vizes AcOH-ból vagy piridin kristályosítva

$\beta$ -D-(+)-glükopiranoz

Op. 150°C

$[\alpha]_D^{25} = +18,7^\circ$

64 % egyensúlyi oldatban



**nyílt láncú D-(+)-glükóz**

egy idő múlva beáll az egyensúlyi oldat, amely

forratása : **+52,7°** ( $= 0,36 \cdot 112^\circ + 0,64 \cdot 18,7^\circ$ )

**kérdés:** miért stabilabb a  $\beta$ -, mint az  $\alpha$ -anomer?

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

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

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

**kérdés:** minden hexopiranoz esetében a  $\beta$ - stabilabb, mint az  $\alpha$ -anomer?

**tapasztalat:**

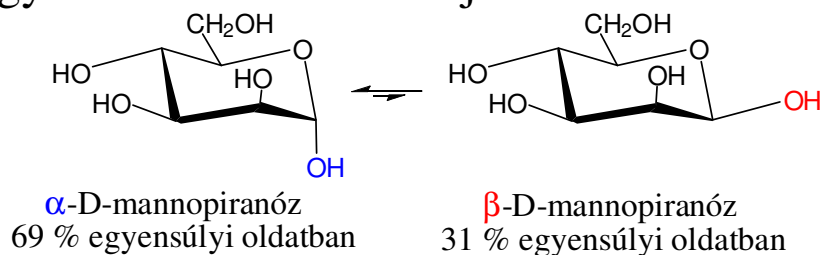
	„anomer” $\alpha$	$\beta$	T(C°)
<b>Ciklohexanol</b>	<b>11</b>	<b>89</b>	-
Glükóz	36*	64	20
Galaktóz	32	64	20
Mannóz	<b>69**</b>	<b>31</b>	20

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

**kérdés:** miért változik és fordul meg a stabilitási sorrend a mannóz esetében?

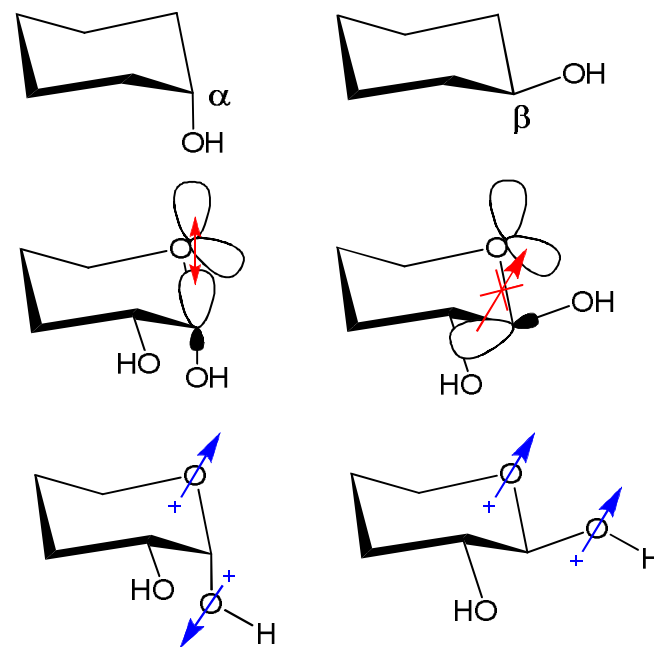
**válasz:** az anomer-effektus miatt. (nagysága 1-2 kcal.mol<sup>-1</sup>)

**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.

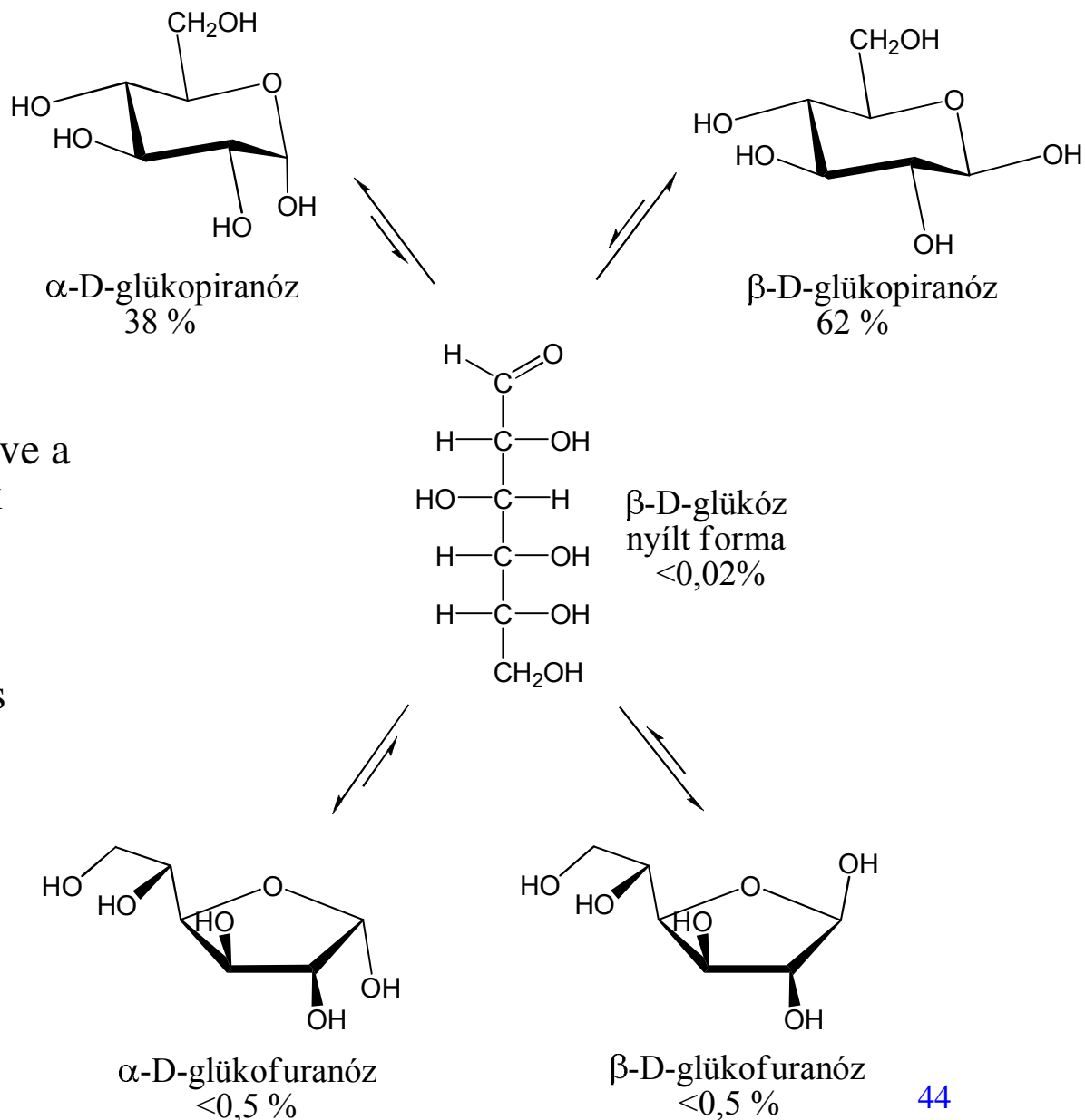


**magyarázat:**

(1) Az  $\alpha$ -anomer esetében **hiperkonjugáció** típusú stab. lép fel az endociklusos heteroatom (oxigén) **nemkötő** elektronpárja és az axiális  $\sigma^*$  molekulapálya között (ez a  $\beta$ -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.).



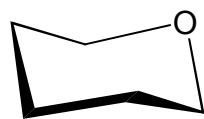
# A glükóz anomerjeinek és izomereinek egyensúlya:



## memo:

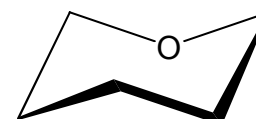
- 1) Az  $\alpha$ - és  $\beta$ - anomerek illetve a furanoz- és piranozgyűrűk egymással termikus egyensúlyt tartanak.
- 2) A lineáris forma fajlagos súlya kicsi, jelenléte mégis fontos egyes jelenségek magyarázatához.

# Monoszacharaidok konformációanalízise: a piranóz-gyűrű:



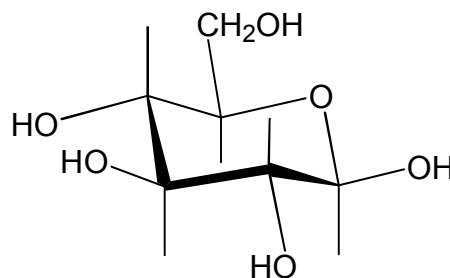
piranóz-gyűrű  
 ${}^4C_1$

C1 konformere

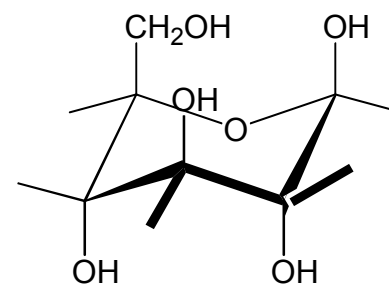


piranóz-gyűrű  
 ${}^1C_4$

1C konformere



$\beta$ -D-(+)-glükopiranoz  
legstabilabb C1 konformere



$\beta$ -D-(+)-glükopiranoz  
labilisabb 1C konformere

**memo:** rajzolástechnika: a felsőállású szubsztituens marad felsőállású!

**memo:** az összes szubsztituens a gyűrűátfordulás miatt a kedvező ekvatoriális pozícióból a sztérikusan kedvezőtlenebb axiális pozícióba kerül.

**Kvalitatív stabilitásvizsgálat:** ha  $T = 300\text{K}$ , akkor  $\Delta G \approx 6 \text{ kcal/mol}^{-1}$ , mivel  $RT (\ln K) = -\Delta G$ , ezért  $K \approx 5,7 \cdot 10^{-5}$ .

**Azaz** C1 forma 99,995%-ban, míg az 1C forma mindössze 0,005%-ban van jelen!

# Monoszacharaidok konformációanalízise

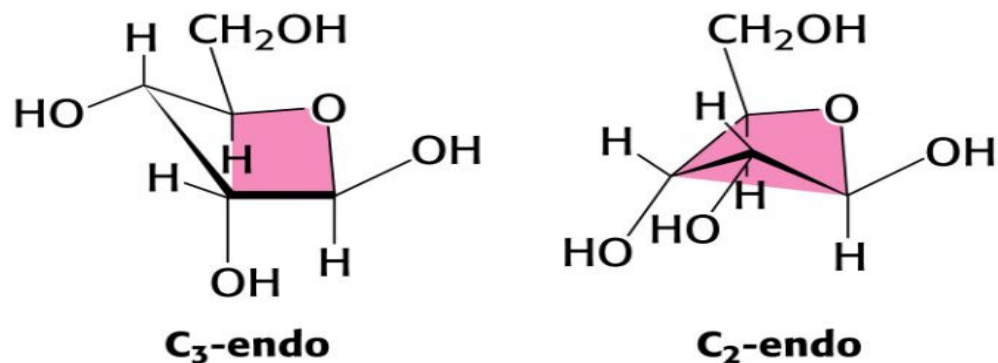
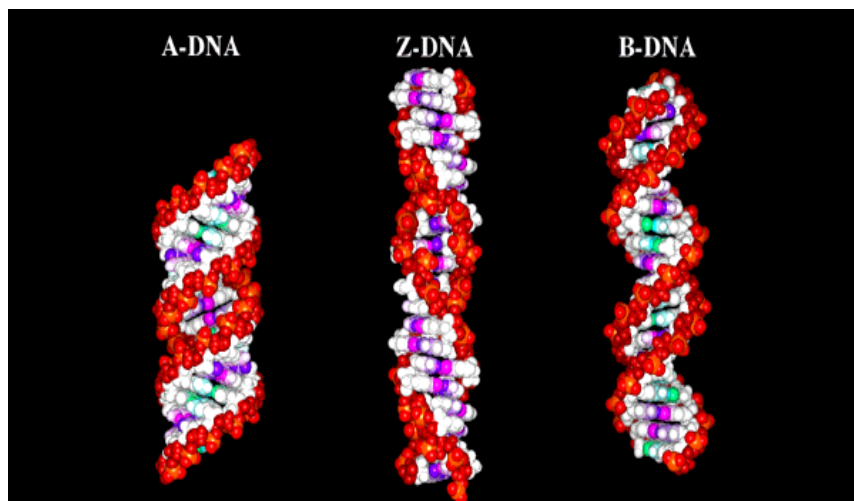
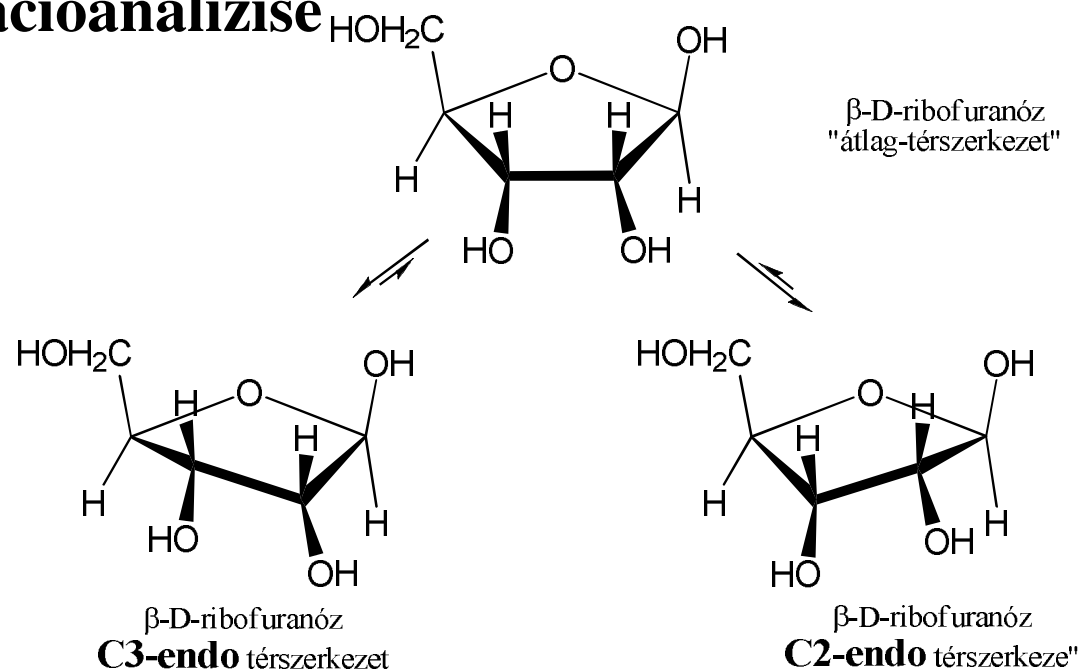
## a furanóz-gyűrű:

**kérés:** az gyűrűs váz 5 atomjából melyik 4 van egy síkban?

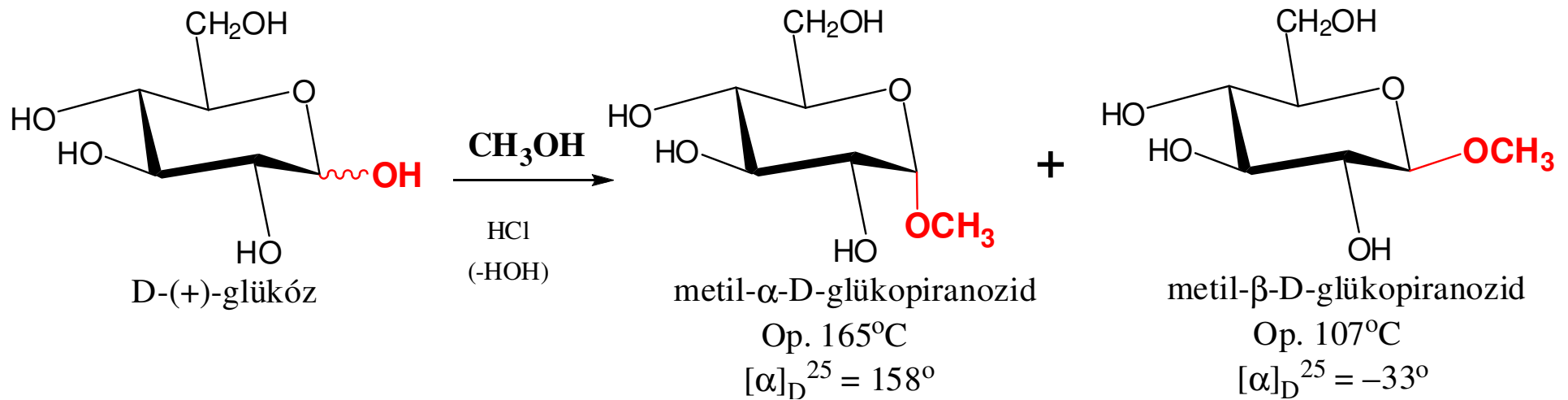
Ha a C3 emelkedik ki akkor C<sub>3</sub>-endo, ha a C2, akkor meg C<sub>2</sub>-endo formáról beszélünk.

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

- **A-forma** (C<sub>3</sub>-endo)
- **B-forma** (C<sub>2</sub>-endo).



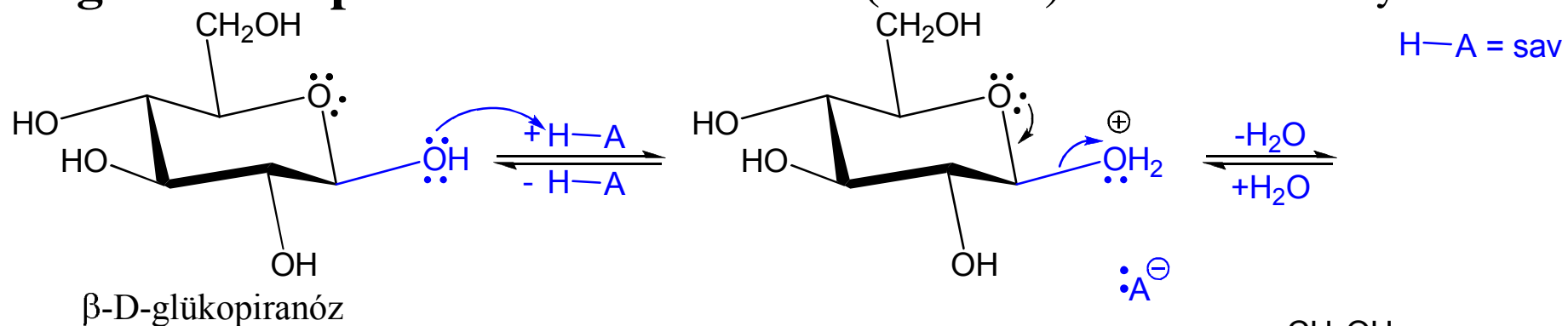
## A glikozid képzés:



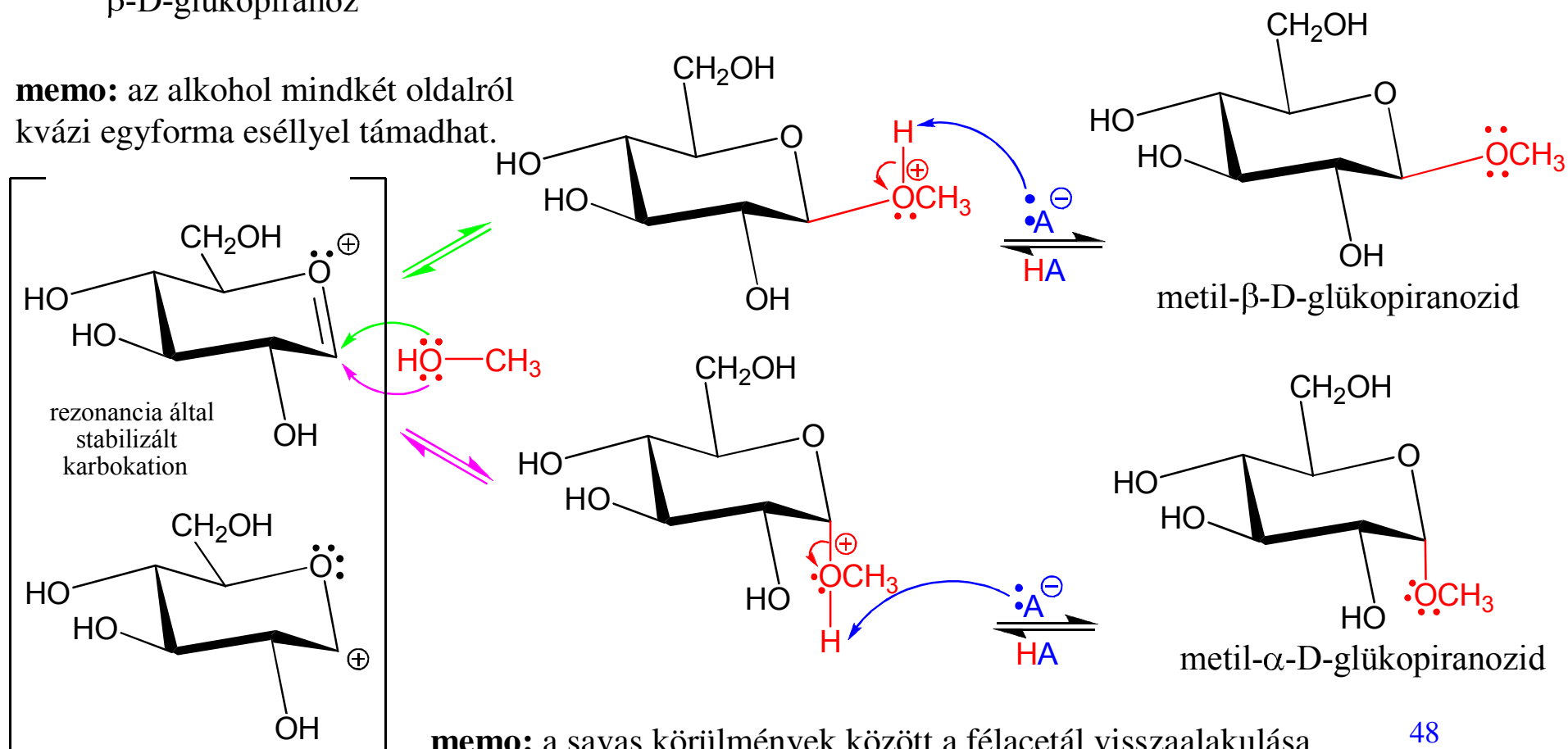
glikozidok: szénhidrátok acetáljai,  
bázikus oldatban stabilak,  
sav hatására cukorra és alkoholra hidrolizálnak,

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

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

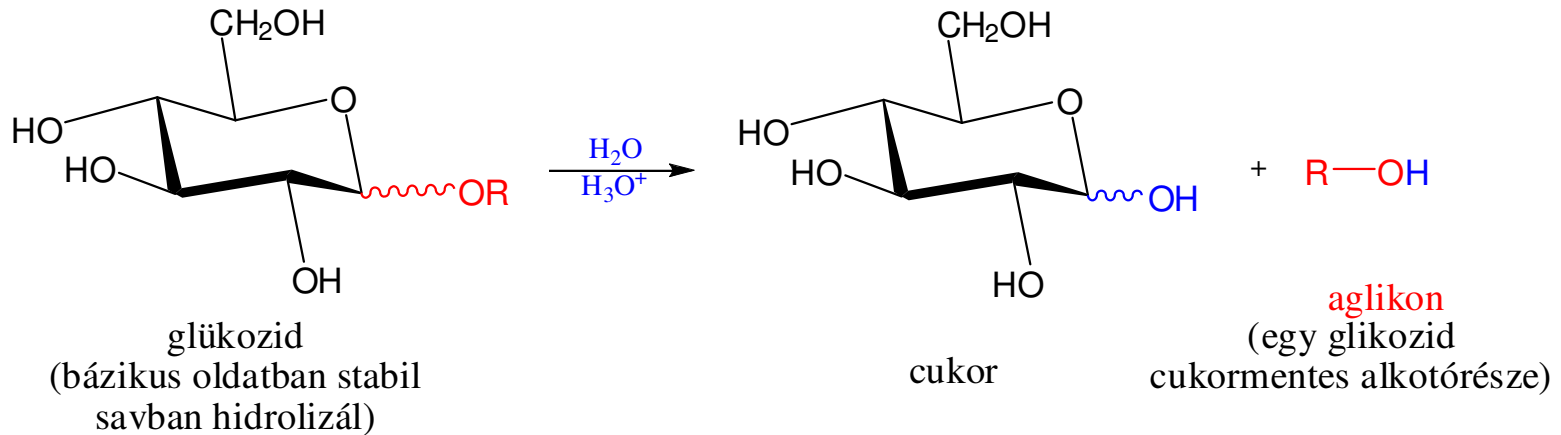


**memo:** az alkohol mindkét oldalról kvázi egyforma eséllyel támadhat.





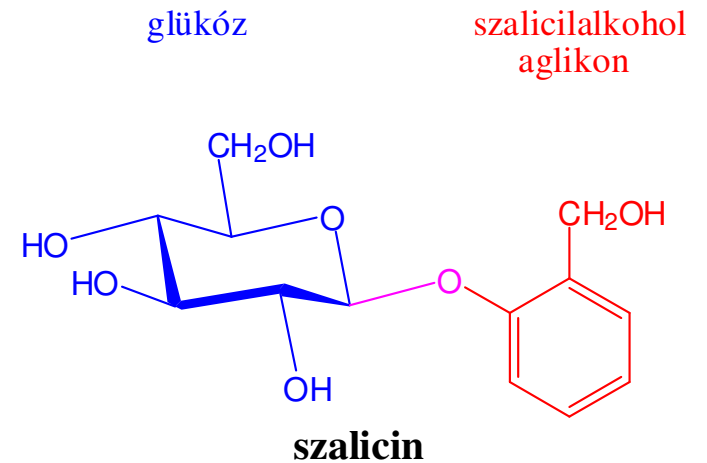
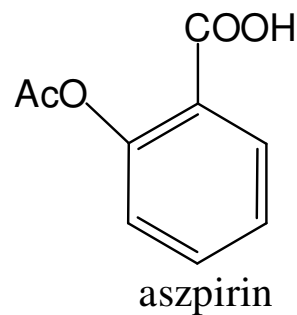
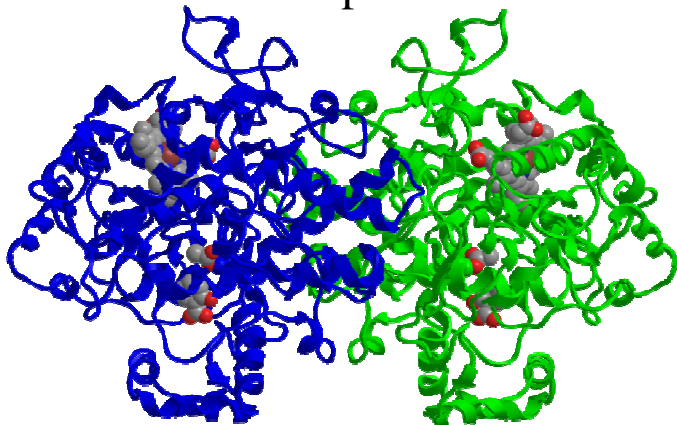
# Glikozidok hidrolízise:



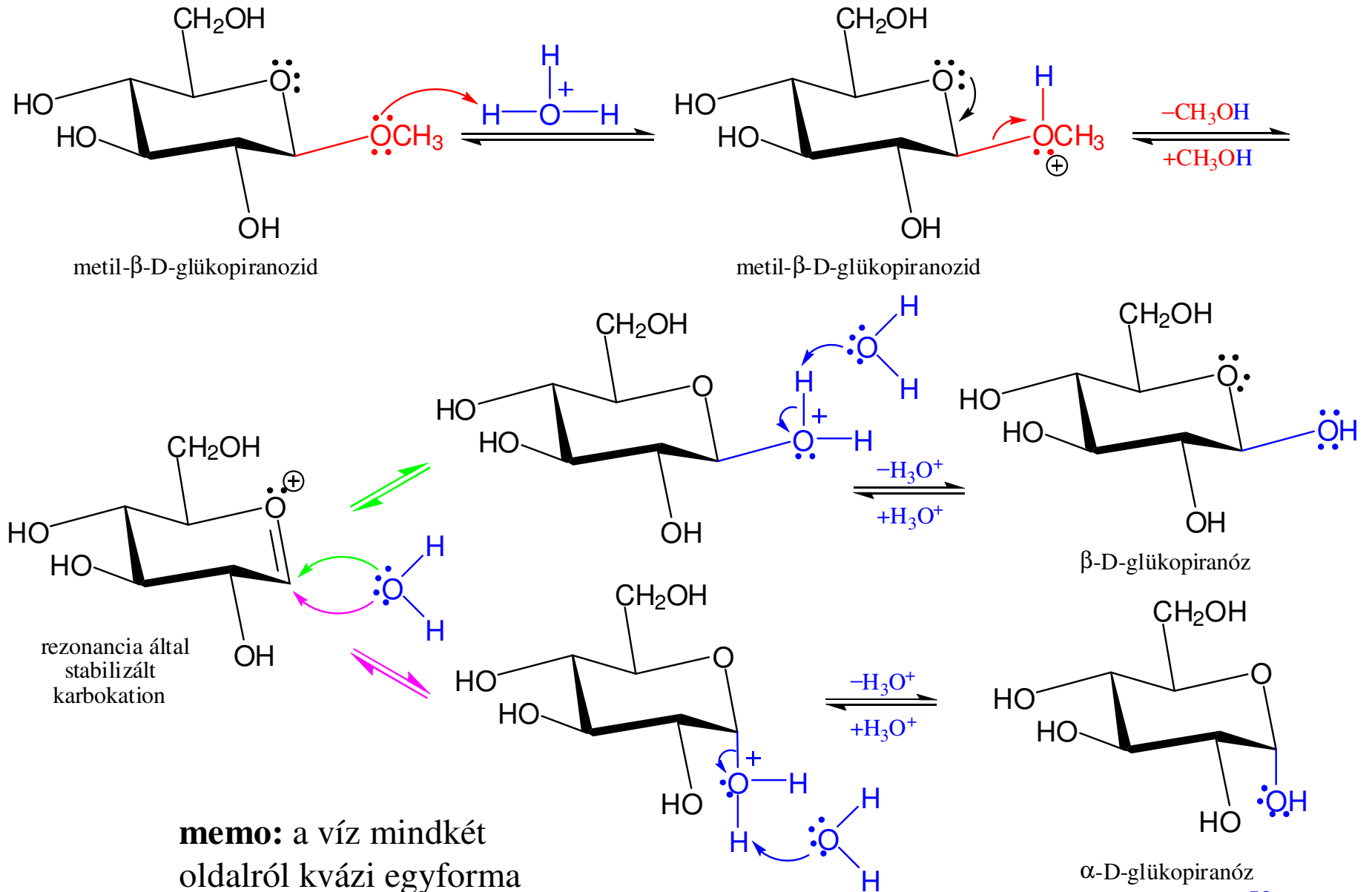
**definíció:** aglikon: glikozid hidrolízisével nyert alkohol

**példa:** a **szalicin** (fűzfa és nyárfa kérgéből izol. [1830]) aszpirin hatásmechanizmusú anyag (az aszpirin, mint acetilezőszer a ciklooxygenáz (COX) inhibitora [lásd ábra], s így a prosztaglandin szint. gátolja)

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



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



**memo:** a víz mindkét oldalról kvázi egyforma eséllyel támadhat

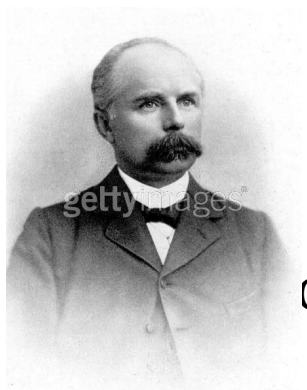
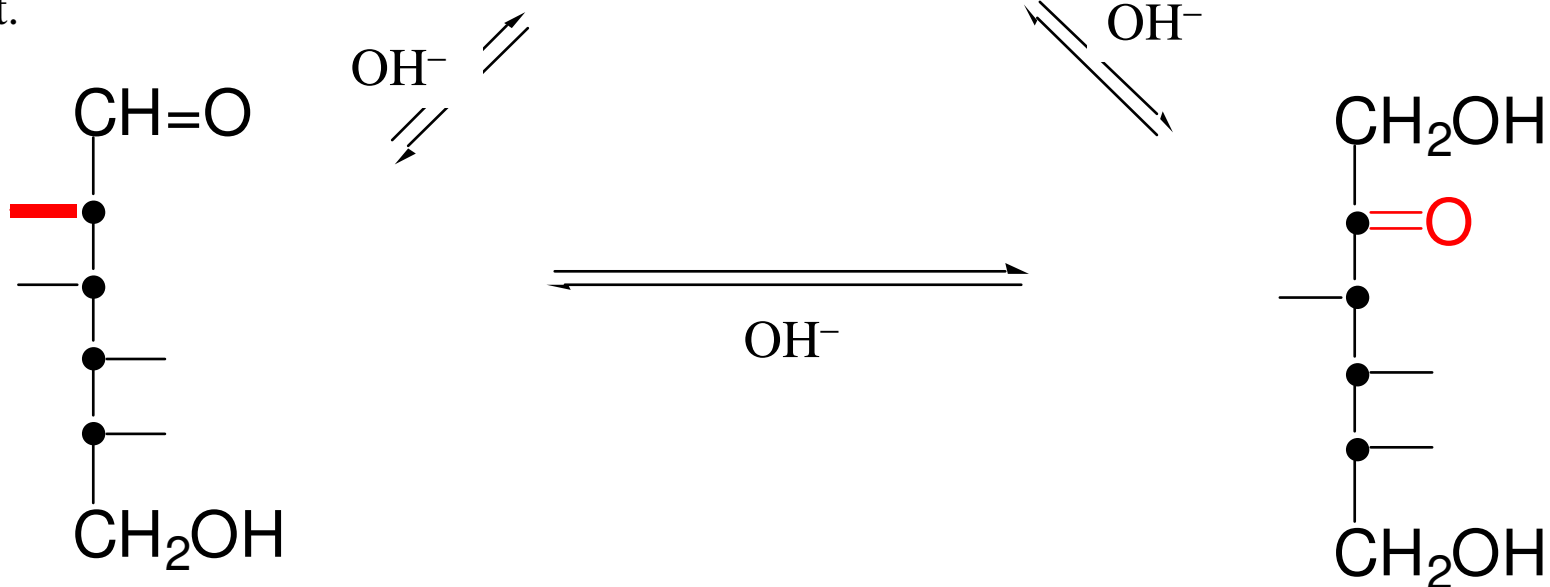
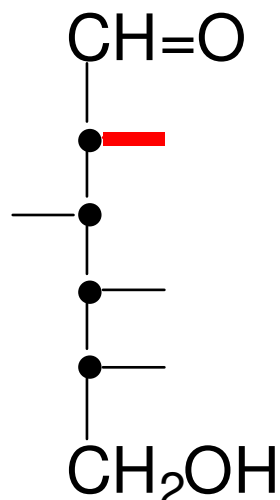
# Cukrok epimerizációja bázis katalizált folyamat:

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

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

**következtetés:** védőcsoport alkalmazása, ha bázikus közegben akarunk dolgozni:

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

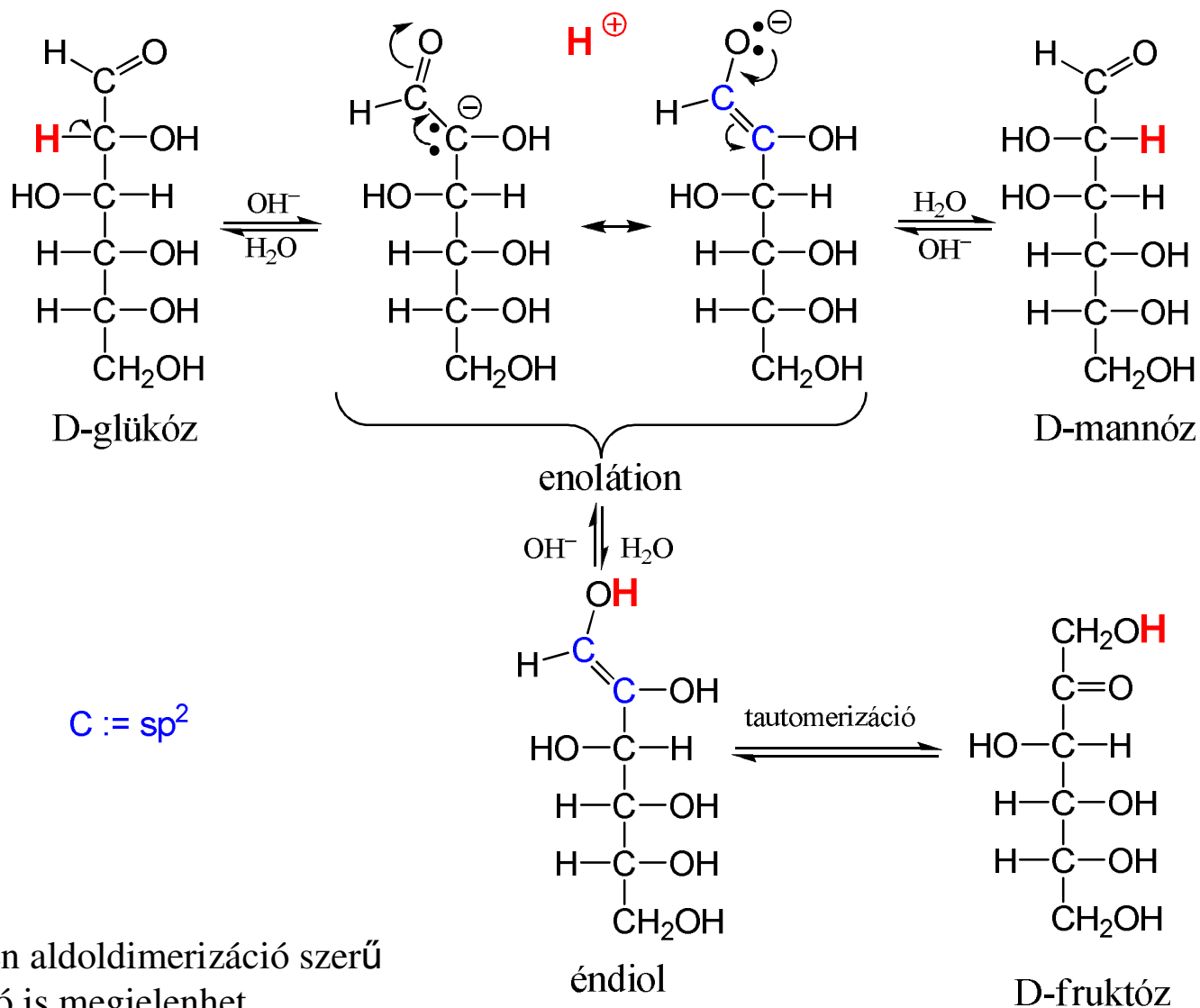


Cornelius Adrian van Troostenbery **Lobry de Bruyn (1857 -1904 )**

Willem **Alberda van Ekenstein (1895)**

# Enolizáció, tautomerizáció, izomerizáció

**memo:** lúgos közegben a védőcsoportok alkalmazása szükséges a szénhidrátkémiában

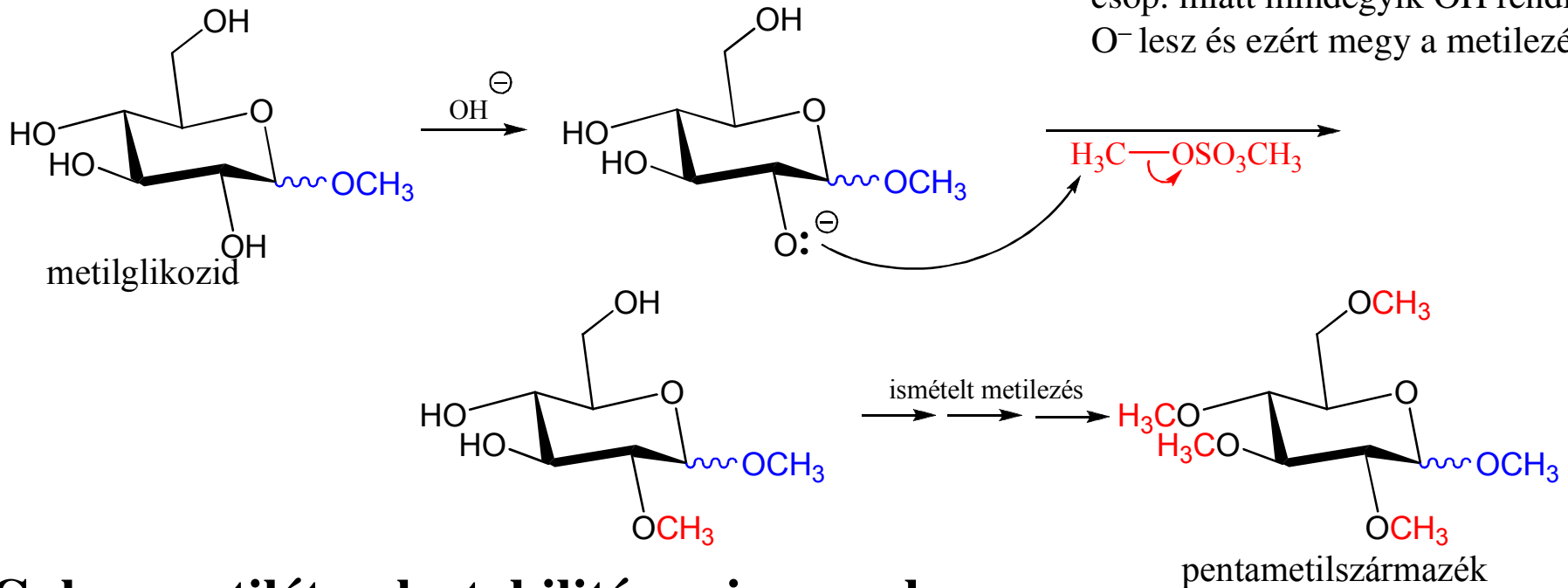


**memo:** elvben aldoldimerizáció szerű mellékreakció is megjelenhet.

# Cukor metiléterek előállítása (S<sub>N</sub>2):

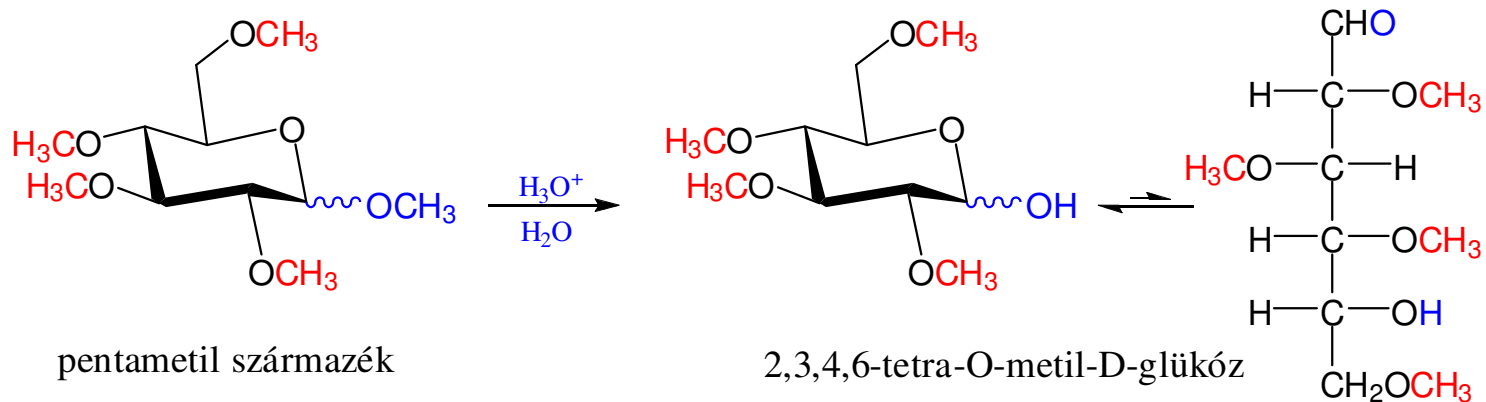
bázis (vizes NaOH), felesl. dimetil-szulfáttal

**memo:** az analóg Et-OH + vizes NaOH rendszerben nem keletkezik alkoholát, de a cukorban a sok e-csop. miatt mindegyik OH rendre O<sup>-</sup> lesz és ezért megy a metilezés.



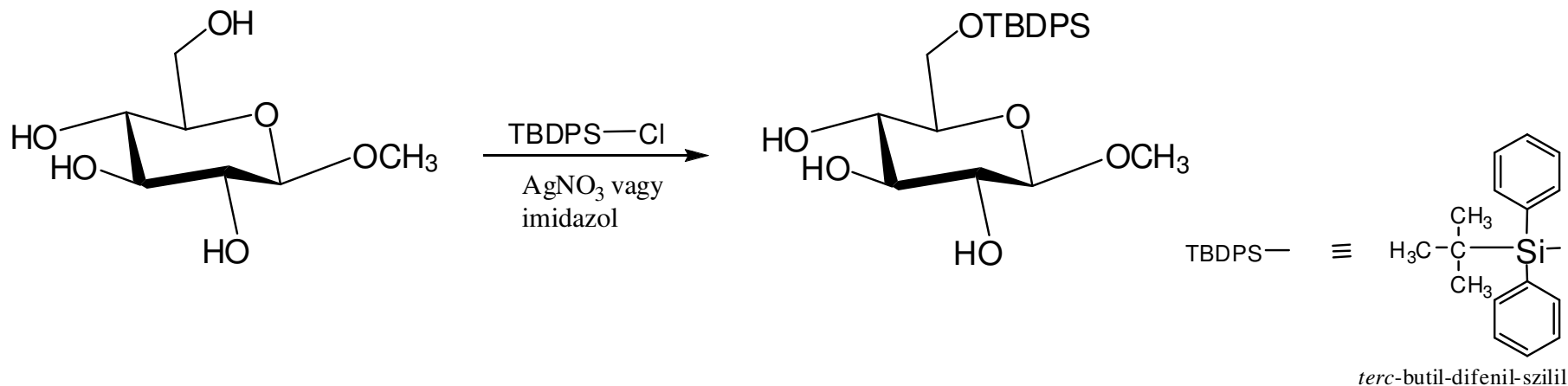
# Cukor metiléterek stabilitása vizes savban:

vizes savban az acetál igen, de az éterkötés nem hidrolizál!

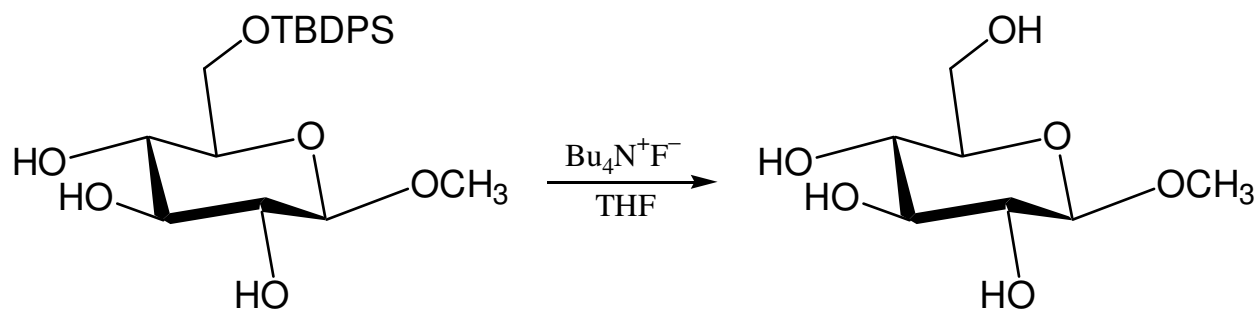


**memo:**  
gyűrűtagszám meghatározás: a nyitott formában a C<sup>5</sup>-OH-ja az ami nem metilezett azaz piranóz volt a gyűrű!

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

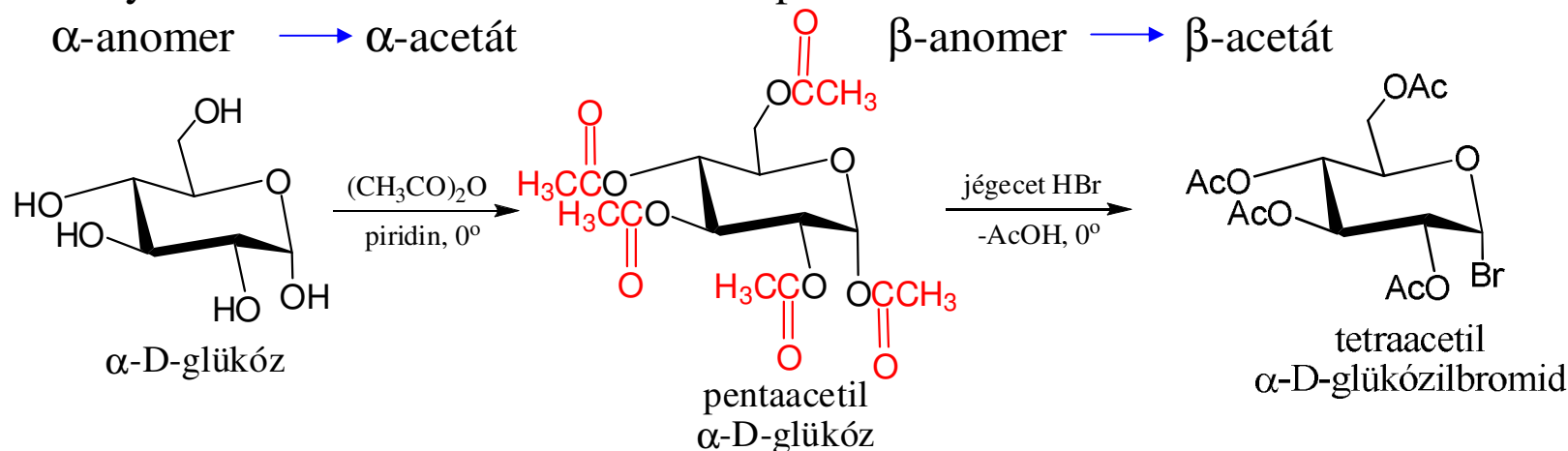


## Cukoréter hasítása: kvaterner bázis sója



## Cukorészterek szintézise:

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



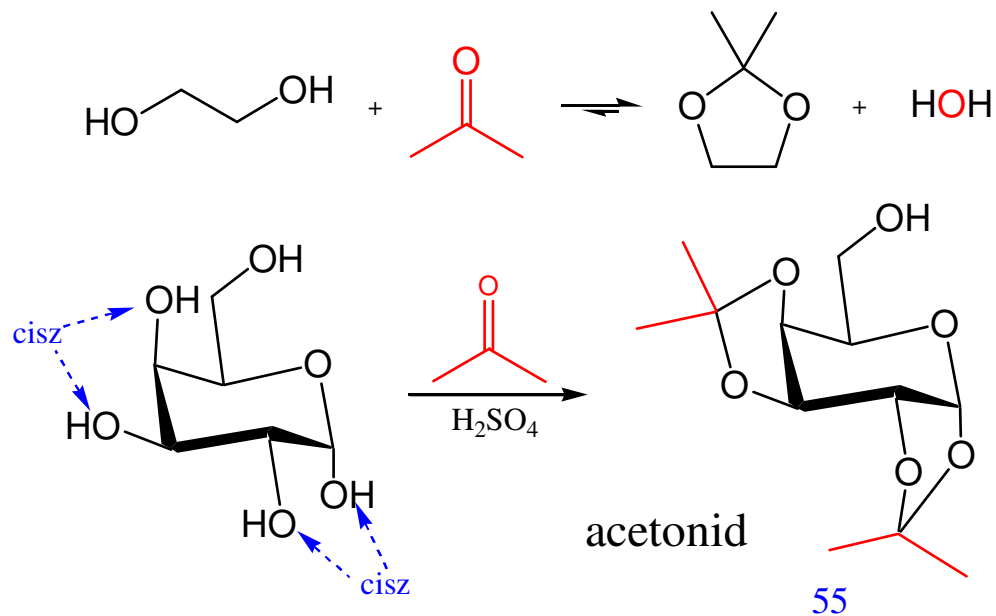
**memo:** dezacetilezés MeOH-ban  $\text{Na}^+\text{MeO}^-$  -al. **memo:** a védet Br-cukorral már lehet kapcsolni.

## Ciklikus acetálok szintézise:

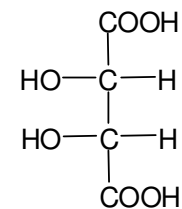
aldehid, keton + 1,2-diol:

csak *cisz* állású vicinális hidroxilcsoportokkal

pl.  $\alpha$ -D-galaktópiranóz esetében megy a reakció.

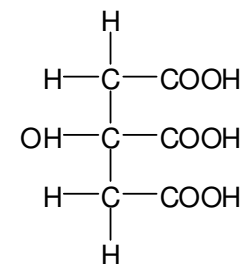


# Cukrok oxidációs reakciói I. (cukrok kimutatása):



borkősav

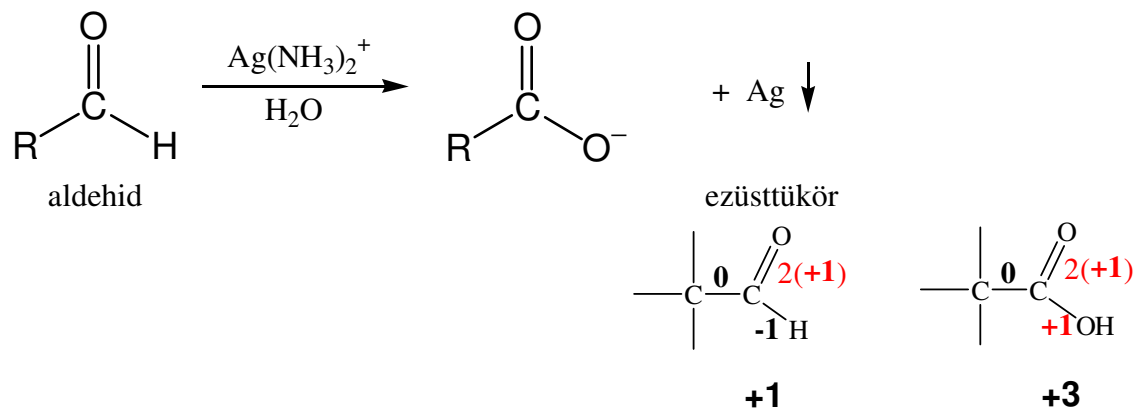
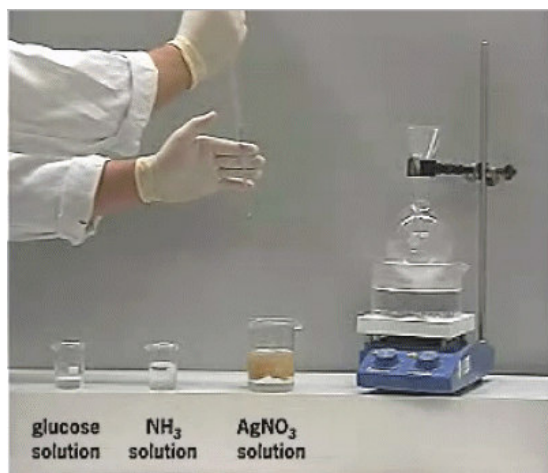
2,3-dihidroxiborostyánkősav



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



## Tollens-próba (ezüstitükör-próba): alifás és aromás aldehidek kimutatása

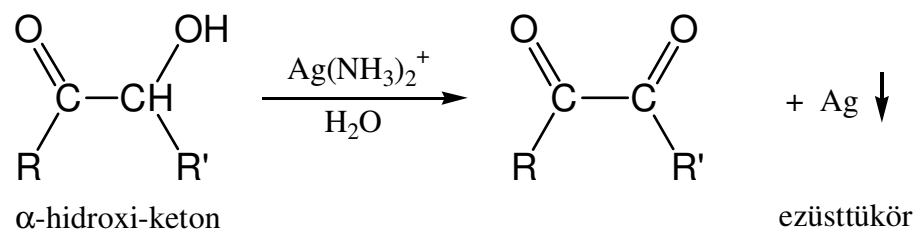
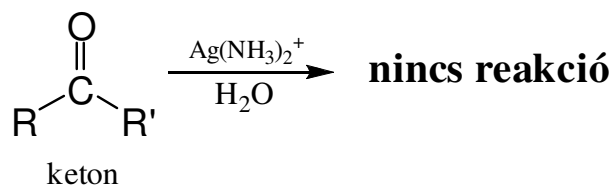


a szén +1-ről +3-ra oxidálódik  
az ezüst +1-ről 0-ra redukálódik.

**Kísérleti körülmények:** NH<sub>3</sub> (5 ml) + AgNO<sub>3</sub> (vizes) 150 ml kevertetés közben. A keletkező csapadék feloldódik további NH<sub>3</sub> (5 ml) hatására. Az oldathoz adjuk a cukor vizes oldatát (4g glükóz 10 ml deszt. H<sub>2</sub>O), lombikba öntjük és kevertetés közben vízfürdőn melegítjük 70°C.

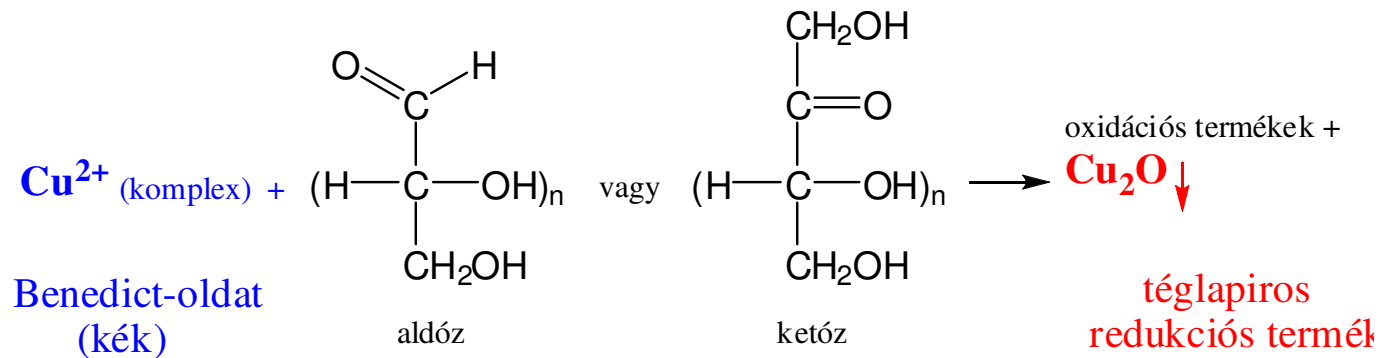
**Eredmény:** 4 perc múlva a lombik falát ezüstitükör fedi.

**memo:** ketonokkal nem megy kivéve az α-hidroxiketonok



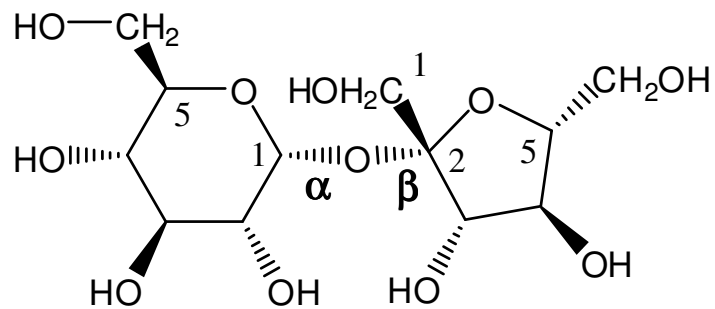
# Monoszacharidok oxidációs reakciói:

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

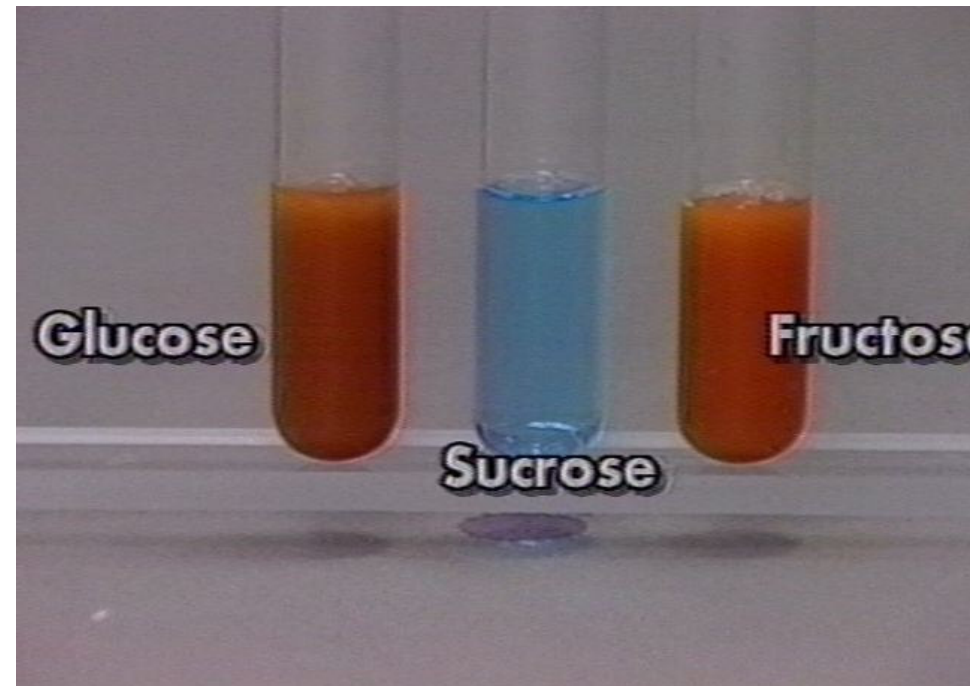


szacharóz:

egy nem redukáló diszacharid



$\alpha$ -D-Glükózil<1,5>- $\beta$ -D-fruktozid<2,5>

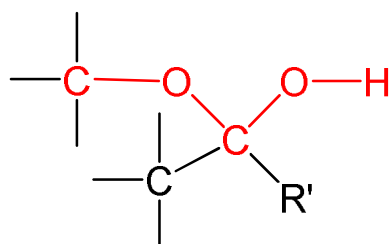


## Redukáló cukrok:

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

félacetálcsoportot tartalmazó szénhidrátok: vizes oldatukban aciklusos aldehid vagy  $\alpha$ -hidroxi-ke-ton is megjelenik

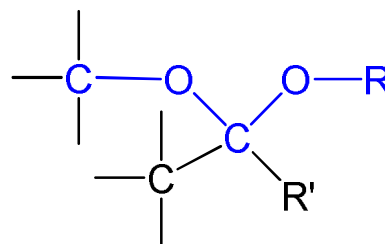
### redukáló cukor



### félacetál

pozitív Tollens- és Benedict-próbát ad

### nem-redukáló cukor



### acetál

nem ad pozitív Tollens- vagy Benedict-próbát

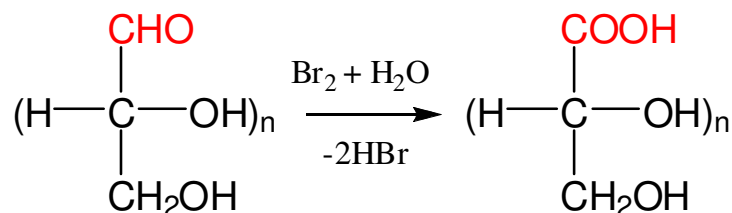
R: alkilcsoport vagy  
egy másik cukor  
R': H vagy CH<sub>2</sub>OH

## 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  $\alpha$ -hidroxi-ke-ton

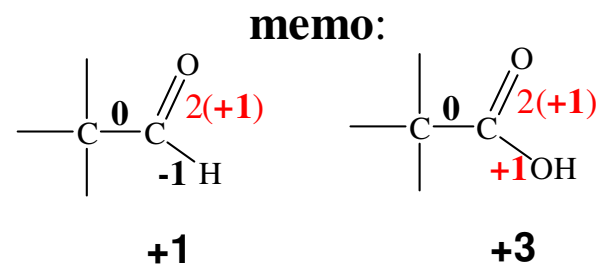
# Monoszacharidok oxidációs reakciói II: aldonsavak szintézise

a kíméletesebb ox.  
bruttó egyenlete:

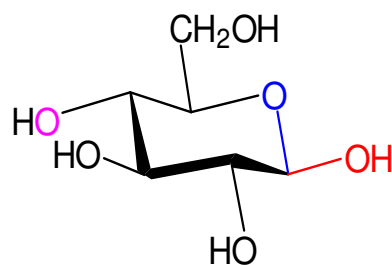


**memo:** a Br-os ox.  
preparatív célra is alkalmas. aldóz

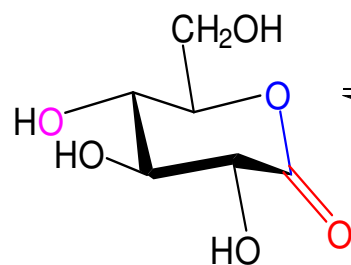
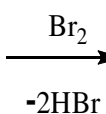
aldonsav



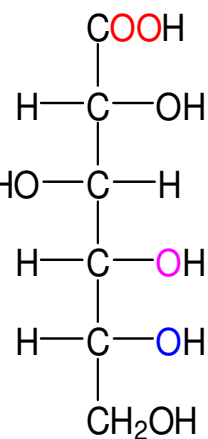
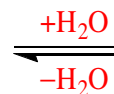
a szén +1-ről +3-ra oxidálódik,  
az elektrofil Br<sub>2</sub> 0-ről -1-re redukálódik.



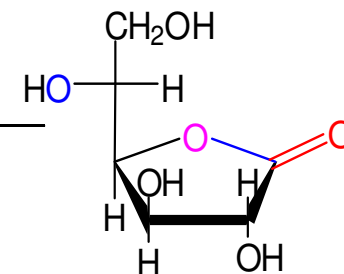
β-D-glükopiranoz



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

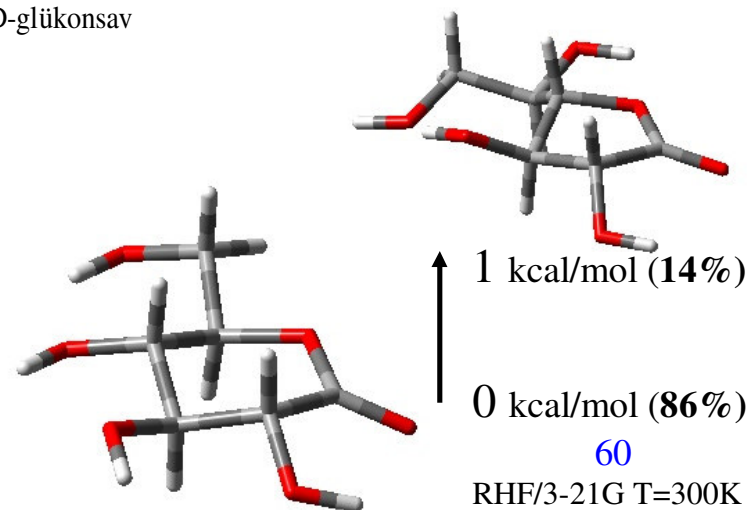


D-glükonsav



β-D-glükonsav-γ-lakton

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

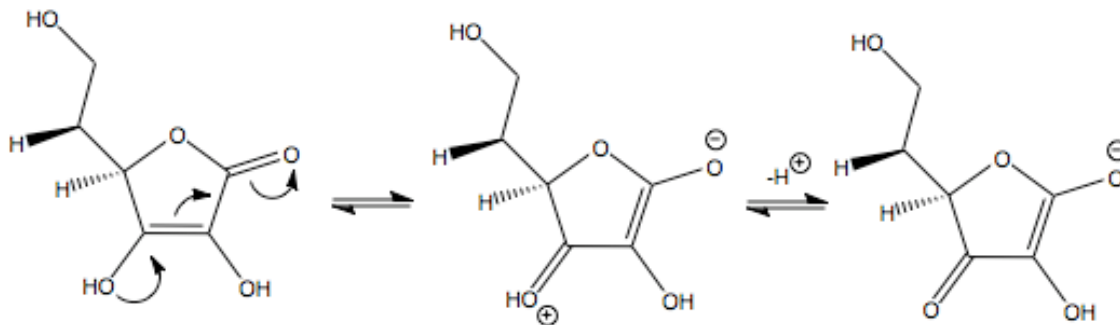
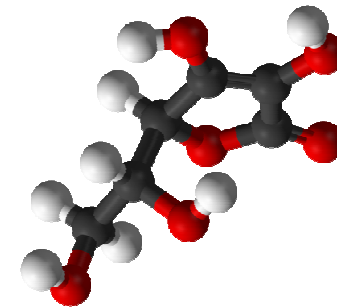
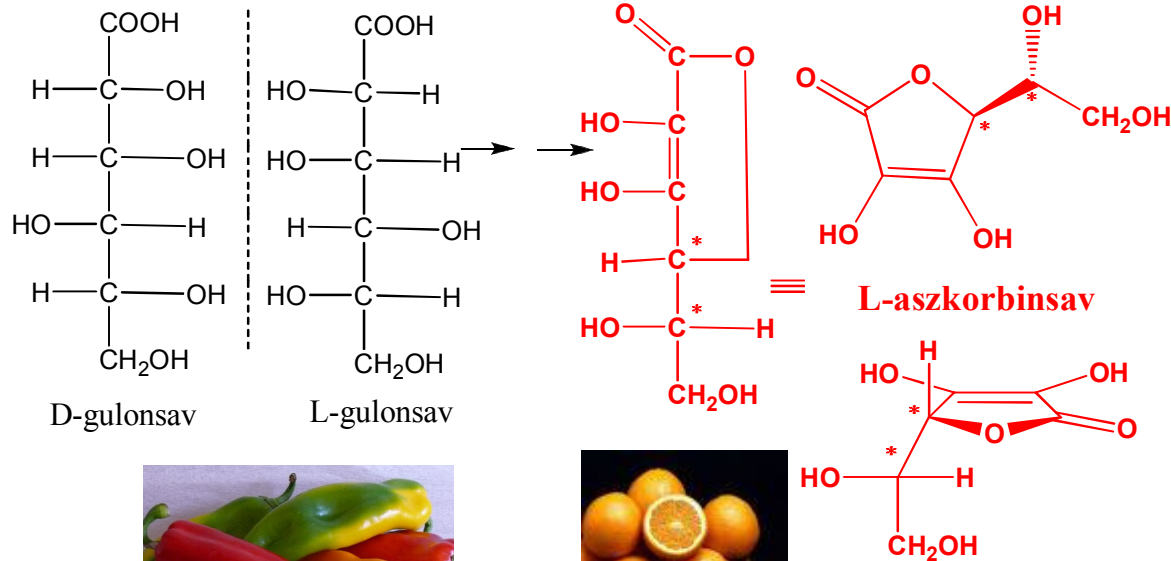


# Egy híres aldonsavlakton

C-vitamin: L-askorbinsav  
(vízoldható vitamin)

avitaminózis: skorbut *Bruckner I/2 1103*

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



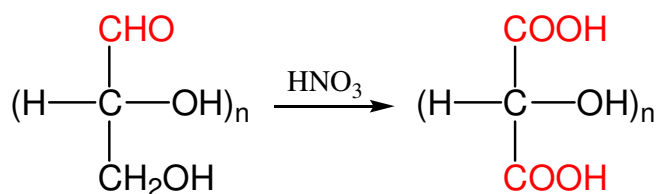
**Az askorbinsav savasságáról:**

egy savanyú enol. Az enol deprotonált formája, az enolát tipikusan egy erős bázis, de itt a szomszédos kettőskötés stabilizálja a deprotonált formát, ezért erős sav az askorbinsav.

# Monoszacharidok oxidációs reakciói II: aldársavak

( $\alpha$ - $\omega$ -polihidroxidikarbonsavak) szintézise

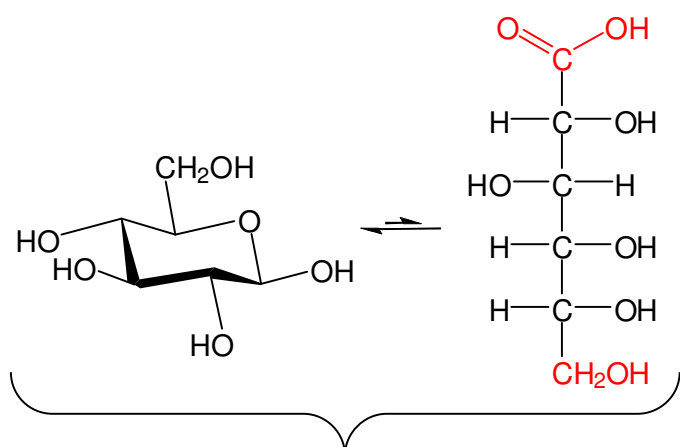
az erélyesebb oxidáció  
bruttó egyenlete:



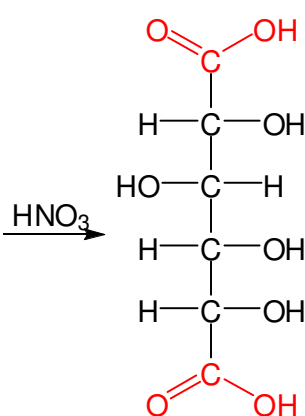
aldóz

aldársav

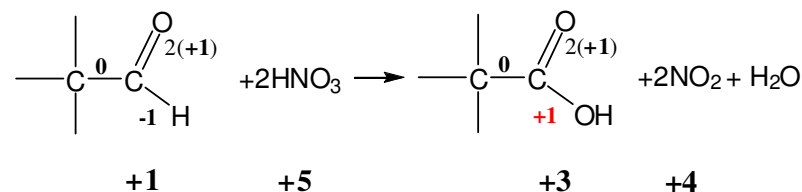
**memo:** ketózok esetében  
lánchasadáshoz vezet: kisebb  
tagszámú cukorsavakat kapunk.  
**memo:** észteresítés nem lesz mert  
a HNO<sub>3</sub> mellett nincs kénsav!



D-glükóz

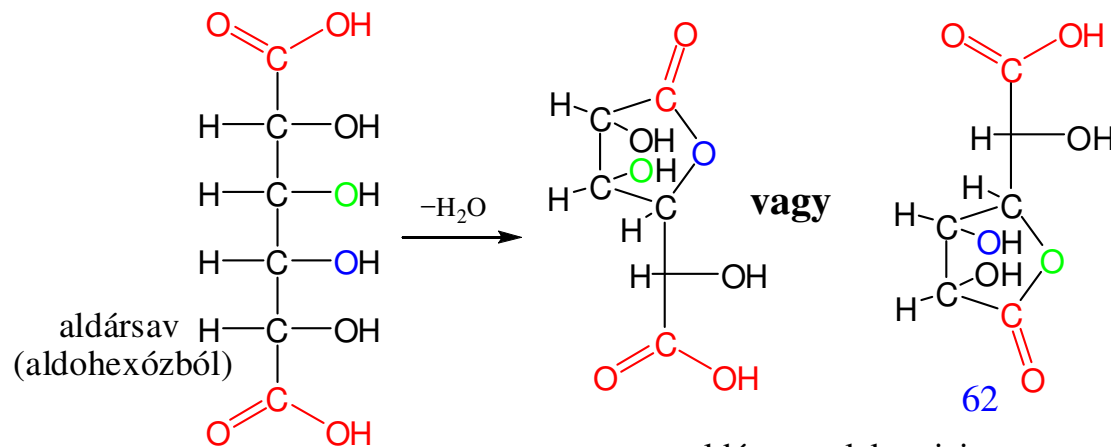


D-glükársav



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

**memo:** a  $\delta$ - mellett  $\gamma$ -  
lakton is képződik.

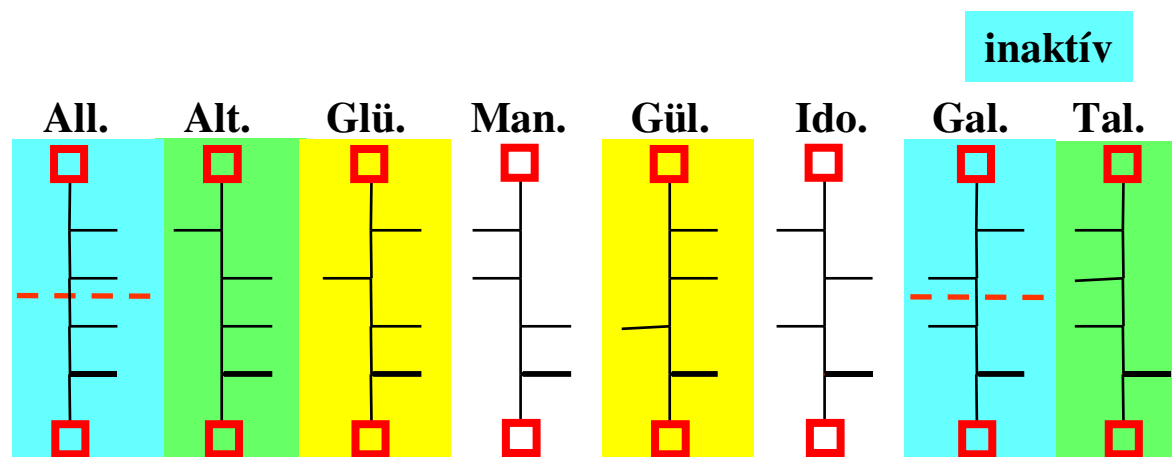


aldársav  $\gamma$ -laktonjai

**kérdés:** melyik az az aldohexóz amelyik  $\text{HNO}_3$ -as oxidációt követően optikailag inaktív aldársavat eredményez? (Racemizáció nem lép fel.)

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

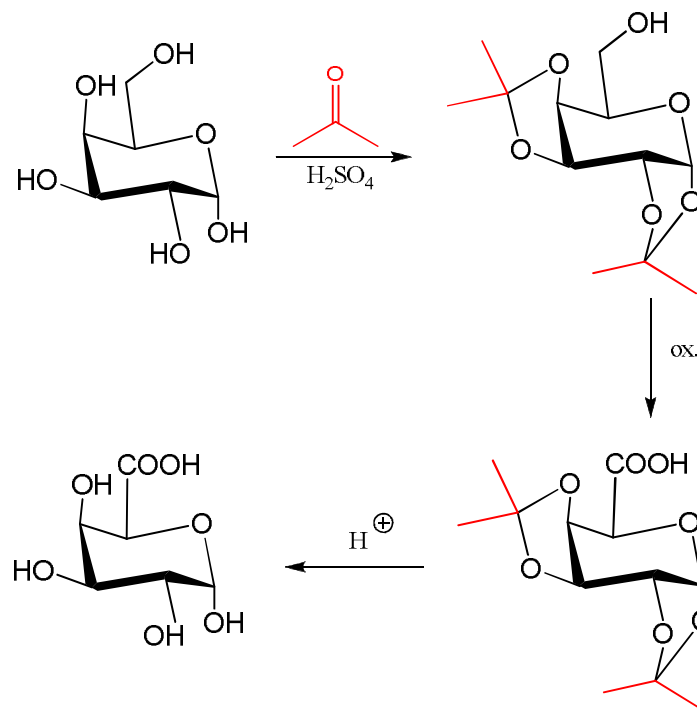
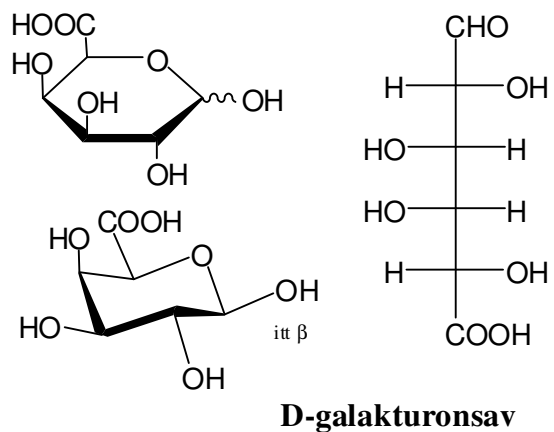
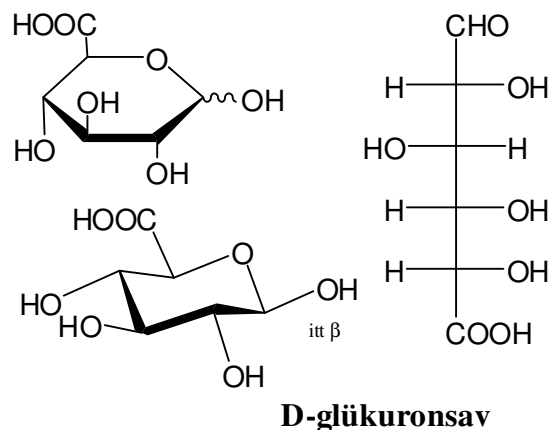
**kérdés:** melyik D-aldársav azonos sztereokémiájú a D-altársavval?



# Monoszacharidok oxidációs reakciói II: Uronsavak

(előállítás: direkt ox. nem alkalmas, mert a COH is ox.,

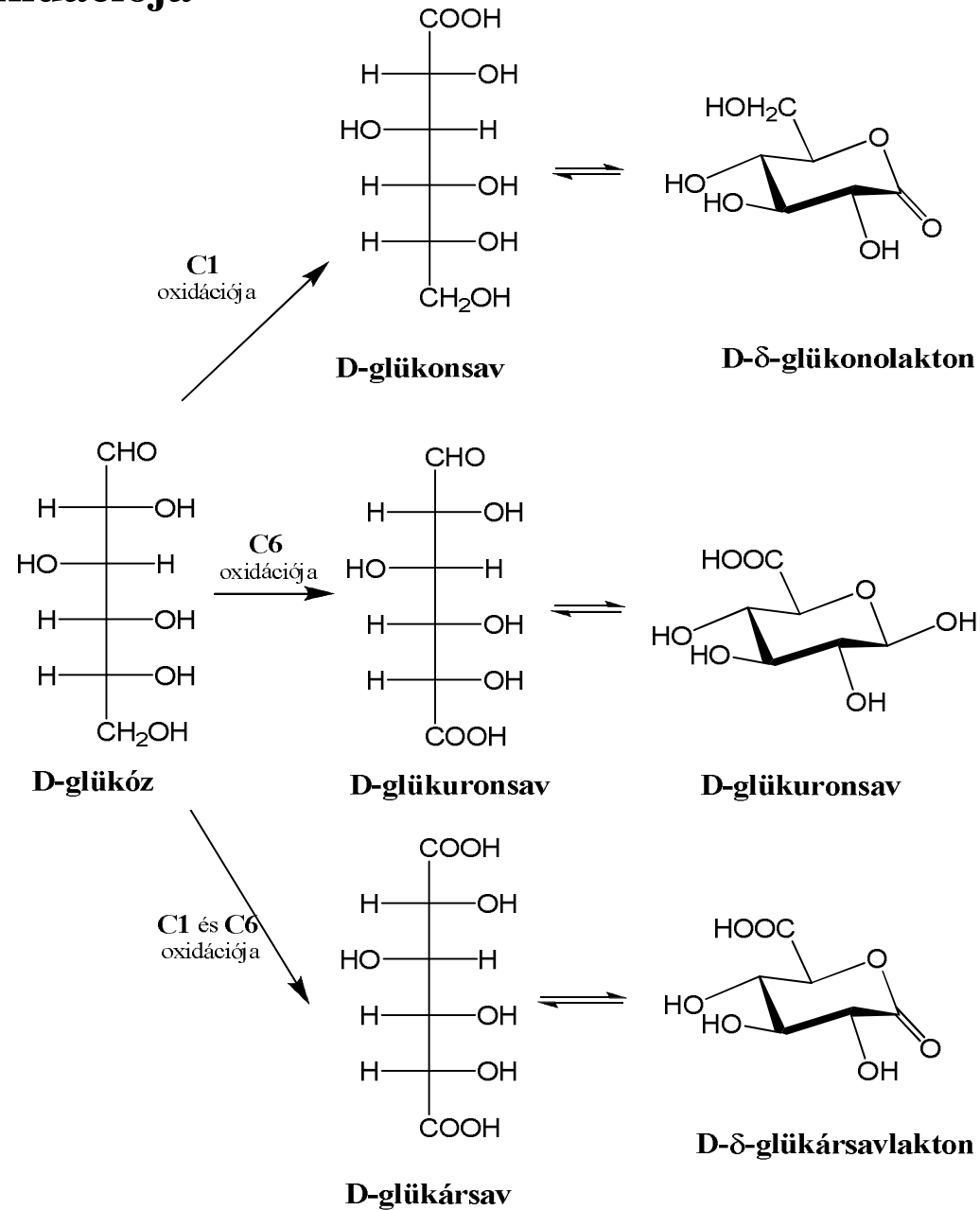
de védett cukorszármazékok oxidálhatók uronsavvá, pl.





# Monoszacharidok oxidációja

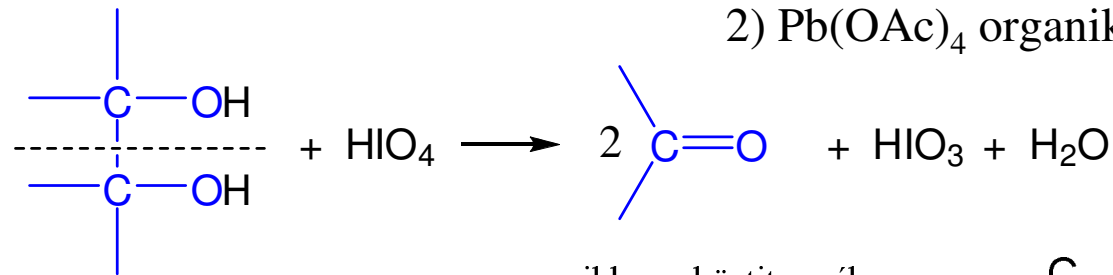
## összefoglalás:



# Monoszacharidok oxidációs reakciói II:

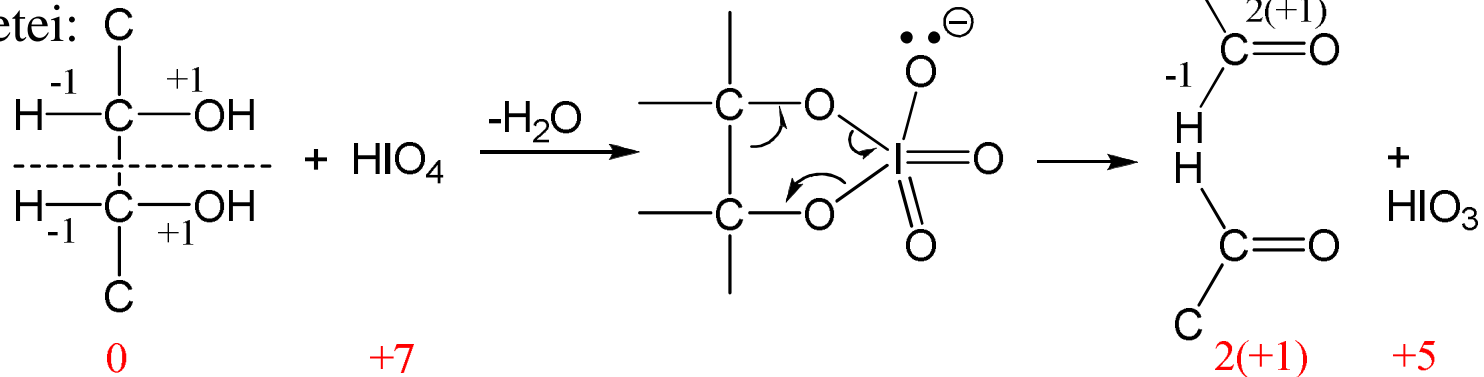
**perjodátos oxidáció:** polihidroxi-vegyületek oxidatív hasítása

a **még erélyesebb** oxidáció  
bruttó egyenlete:



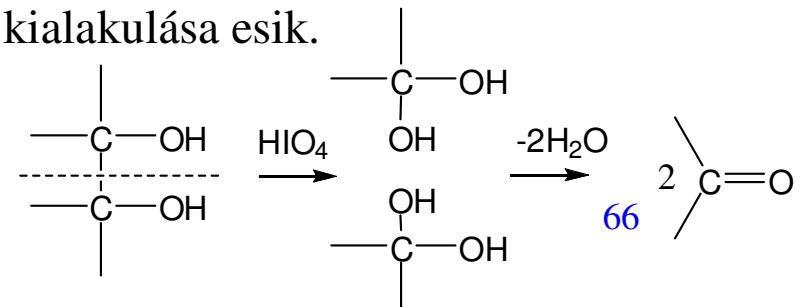
**memo:** vicinális diolok oxidálhatók,  
1) perjódsavval vízben vagy  
2)  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  organikus közegben.

az ox. részletei:

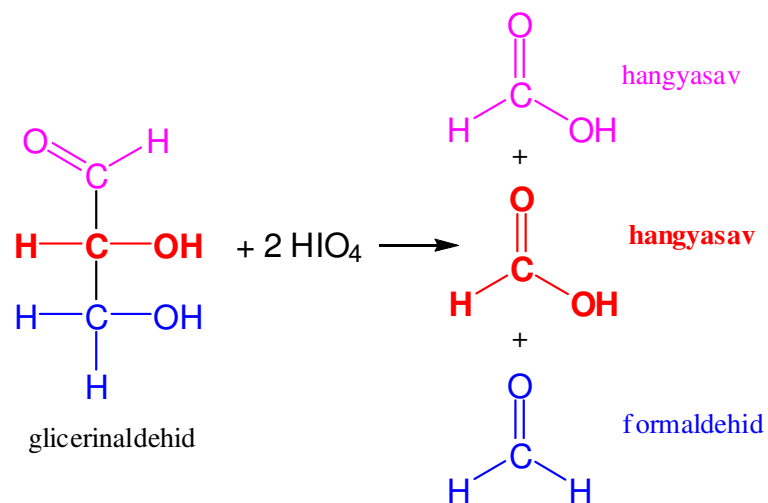
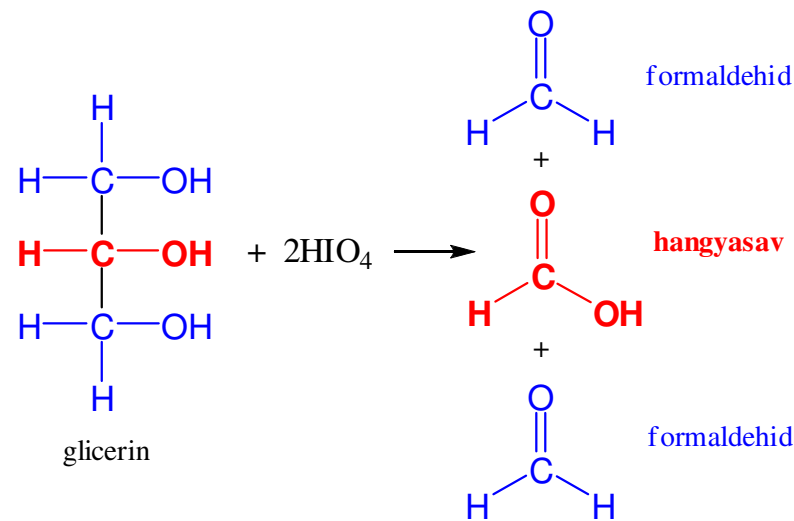


**memo:**

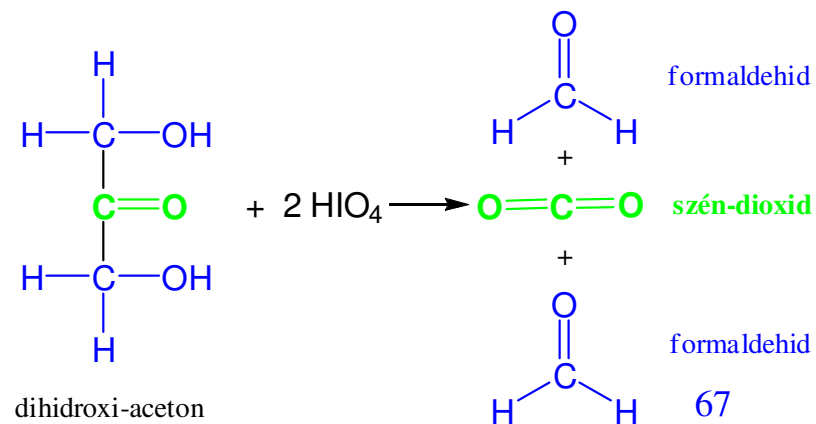
- aldehidet, ketont vagy savat kapunk az oxidáció végén.
- kivitelezhető kvanti. módon, analitika,
- minden C-C kötés hasadásra egy C-O kötés kialakulása esik.



**kérdés:** Hány mól  $\text{HIO}_4$  oxidálja a glicerint és mik a kapott termékek?

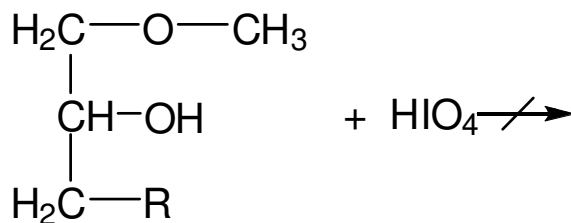
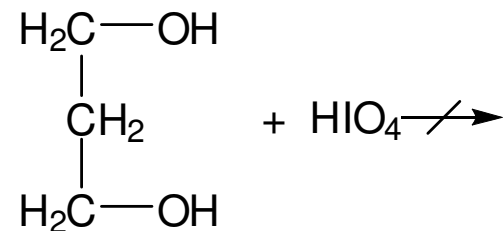


**kérdés:** Hány mól  $\text{HIO}_4$  oxidálja a glicerin aldehidet és mik a kapott termékek?



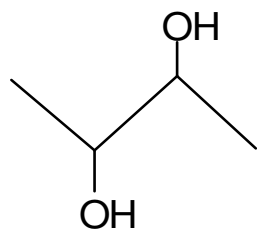
**kérdés:** Hány mól  $\text{HIO}_4$  oxidálja a dihidroxi-acetont és mik a kapott termékek?

**kérdés:** Hány mól  $\text{HIO}_4$  oxidálja a propán-1,3-diolt és mik a kapott termékek?

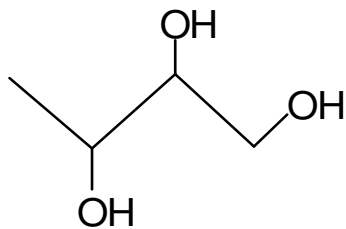


**kérdés:** Mivé oxidál a  $\text{HIO}_4$  egy  $\beta$ -hidroxi-étert?

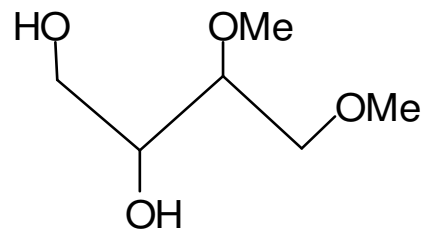
**gyakorló feladatok:** Hány mól  $\text{HIO}_4$  oxidálja és mivé az alábbi vegyületeket?



butane-2,3-diol

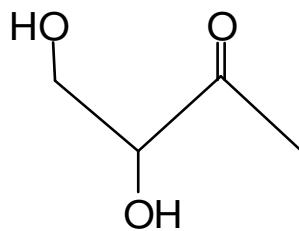


butane-1,2,3-triol

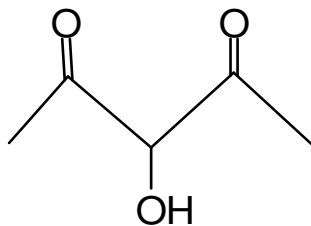


3,4-dimethoxybutane-1,2-diol

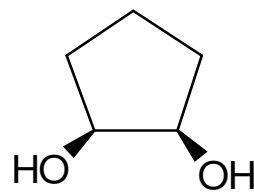
D-eritróz



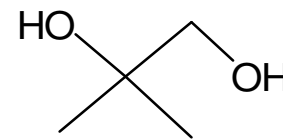
3,4-dihydroxybutan-2-one



3-hydroxypentane-2,4-dione

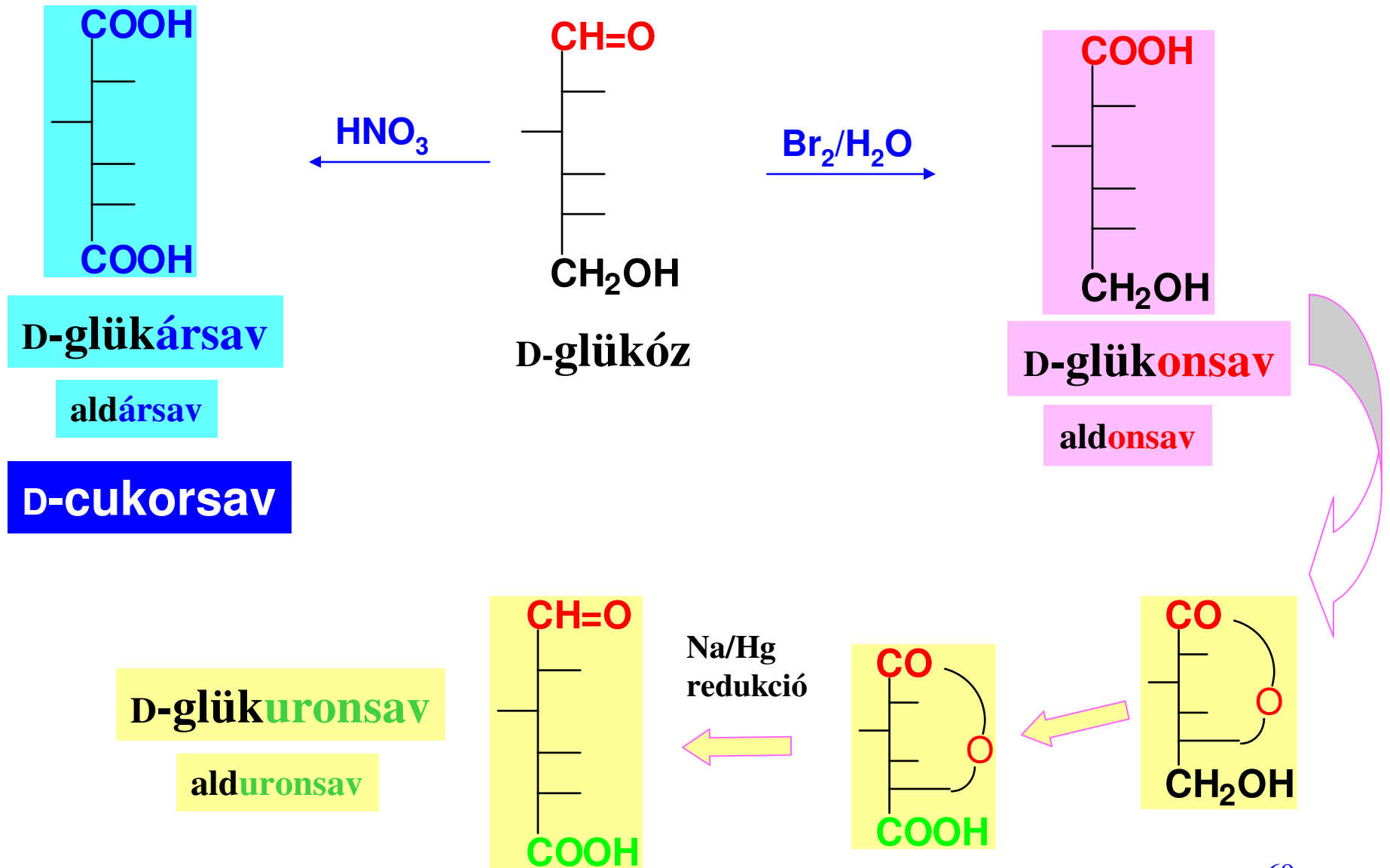


(1*R*,2*S*)-cyclopentane-1,2-diol



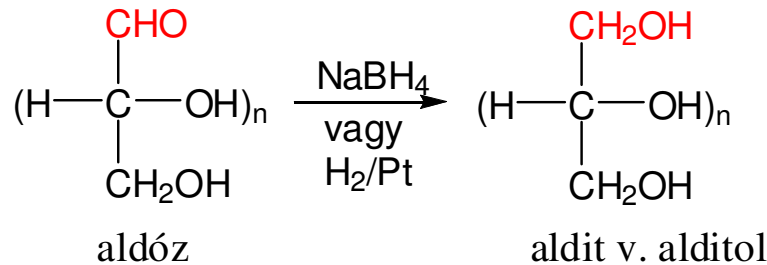
2-methylpropane-1,2-diol

# Összefoglaló: a D-glükóz oxidációja



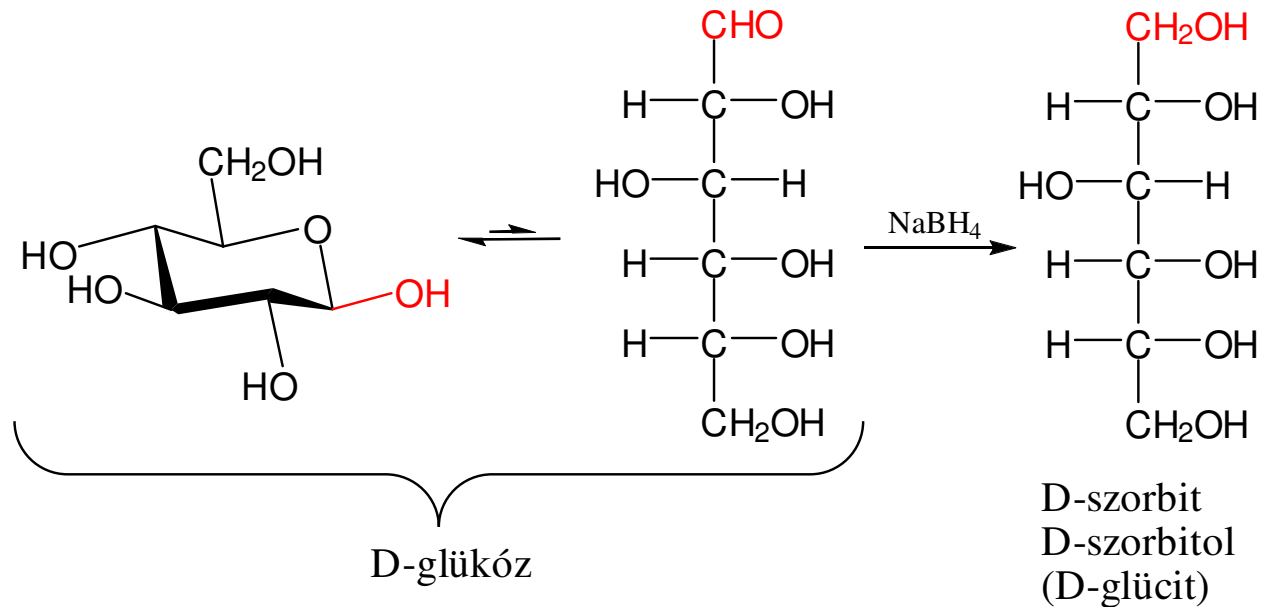
# Monoszacharidok redukciója I.: alditok vagy alditolok

a redukció  
bruttó egyenlete:

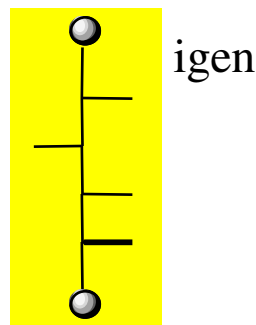


A D-glükóz redukciója  
a nyíltformán keresztül :

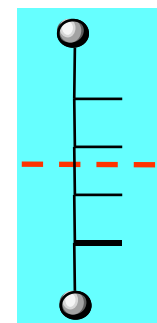
**memo:** allit, altrit,  
glücit, mannit, gülit,  
idit, galaktit, talit



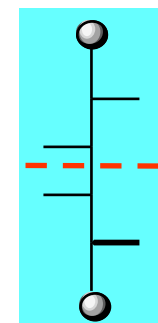
**kérdés:** Optikailag aktív-e a D-glücit?



**Allit**



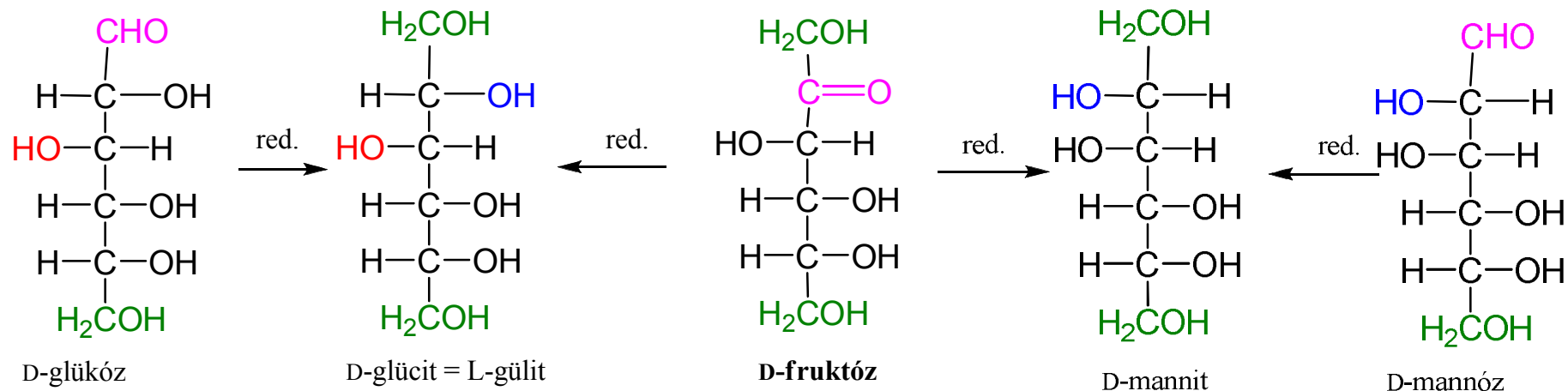
**Galaktit**



**inaktív**

**kérdés:** Rajzoljon fel optikailag  
inaktív D-alditot!

**Redukció okozta  
sztereokémiai  
érdekességek:**



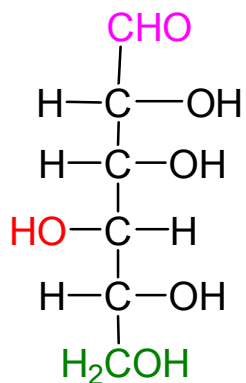
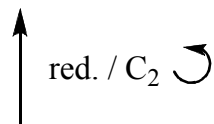
D-glükóz

D-glücit = L-gülit

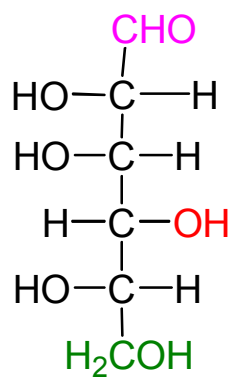
D-fruktóz

D-mannit

D-mannóz



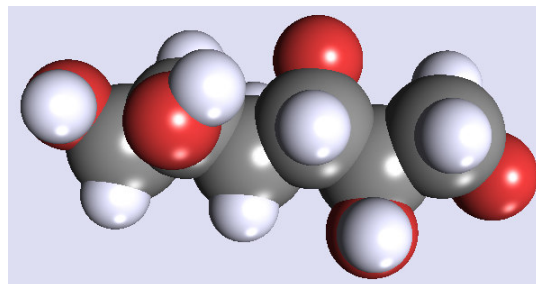
D-gülóz



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.

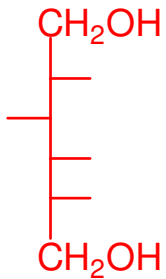
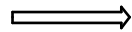


# Érdekes alditok:



**Madárberkenye**  
(*Sorbus aucuparia*)

cseresznye  
szilva  
körte  
alma  
moszat  
alga  
ondó

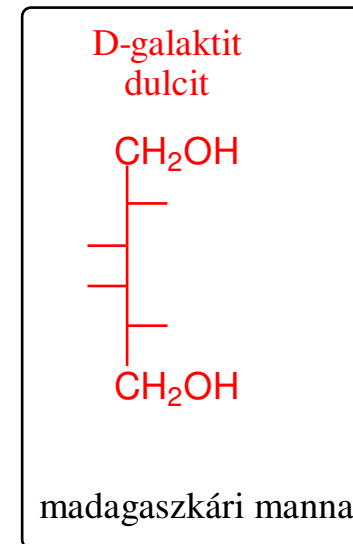
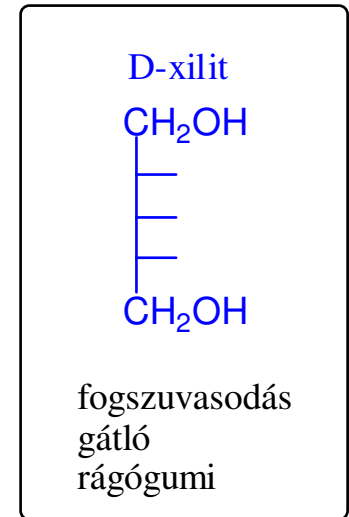
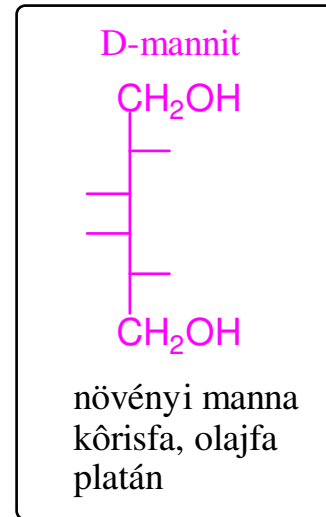


D-glucit  
L-gulit  
D-szorbit

Fogszuvasodást  
okozó baktériumoknak  
emészthetetlen



diabetikus édesítőszer



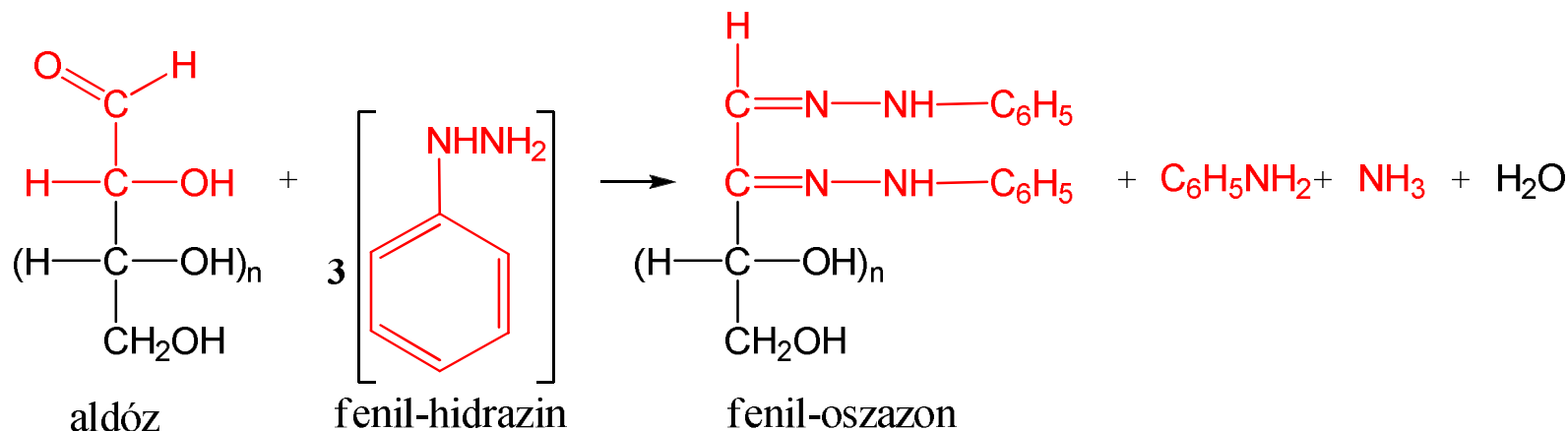
szürke hályog esetén a  
szem csarnokvizében a  
dulcitol konc. megnő



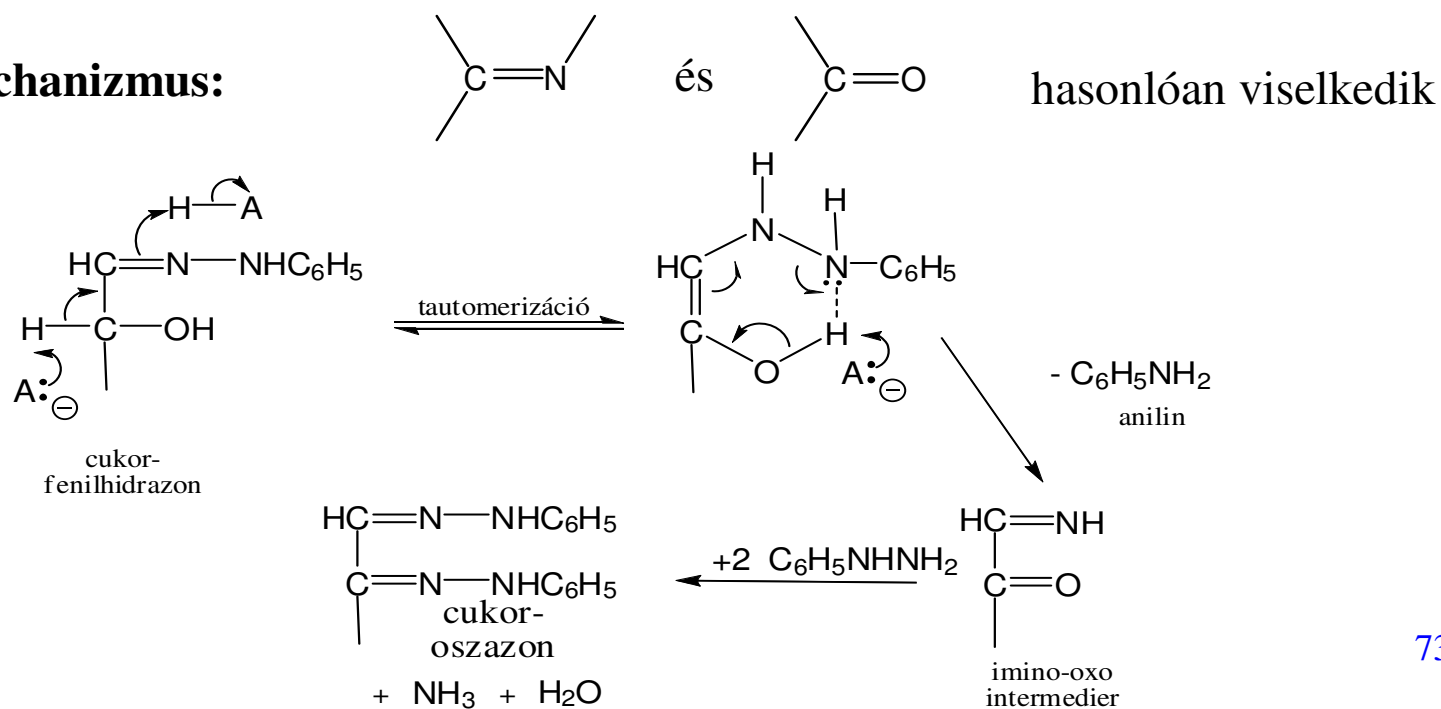
# Monoszacharidok reakciója II. (fenil-hidrazinnal) oszazonok:

**megjegyzés:** 1mól aldehid és 1mól fenilhidrazinnal 1 mól fenilhidrazont eredményez.

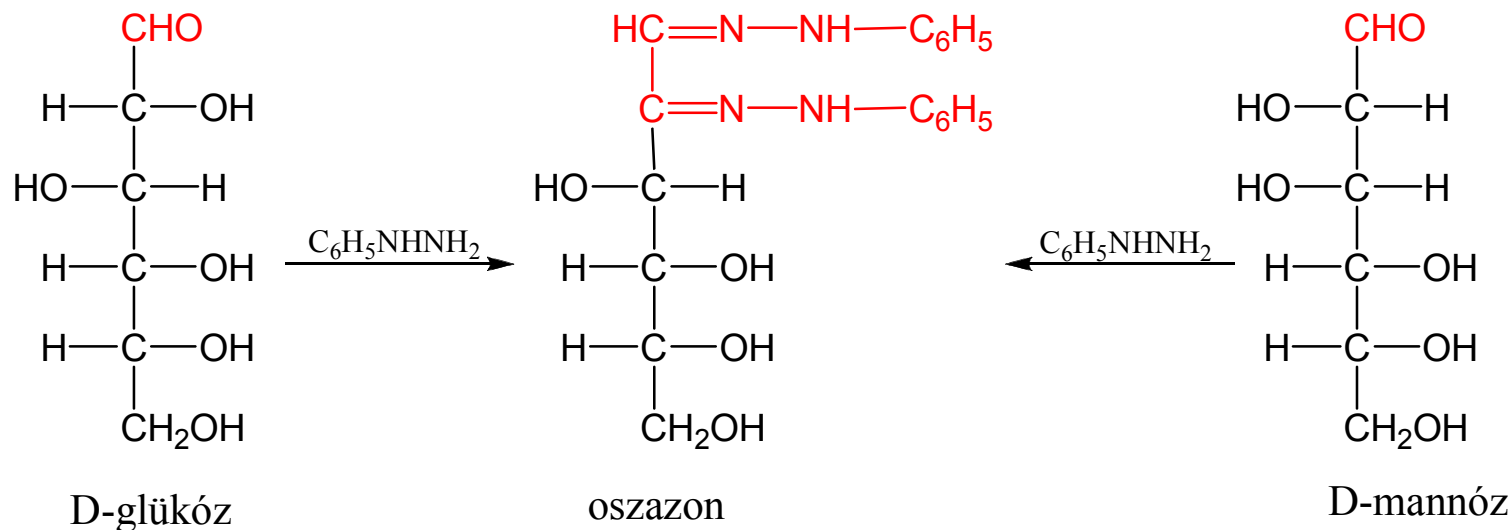
**kérdés:** az analóg reakció során mi lesz ha a fenilhidrazint feleslegben (>3 mól) használjuk?



**mechanizmus:**



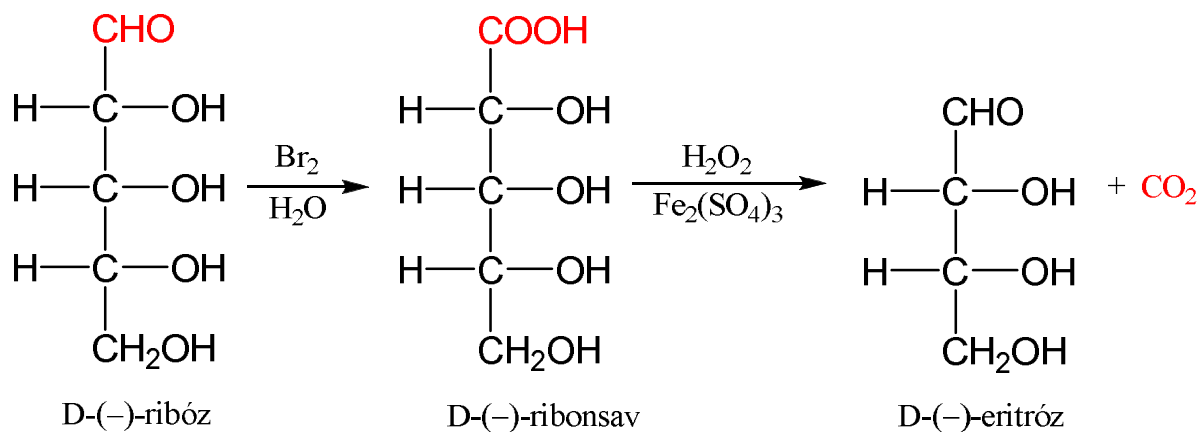
**kérdés:** Mi a különbség a D-glükóz, a D-mannóz és a D-fruktóz oszazonjai között?



**válasz:** semmi, mert ugyanaz az oszazon, mert C2 epimerek.

**memo:** A fruktóz is ugyanezt az oszazont eredményezi.

## Aldózok láncrövidítése: a Ruff-lebontás



**Otto Ruff**  
(német: 1871 - 1939)

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

74  
(D-Arabinóz)

# Aldózok lánchosszabbítása: Kiliani-Fischer-szintézis

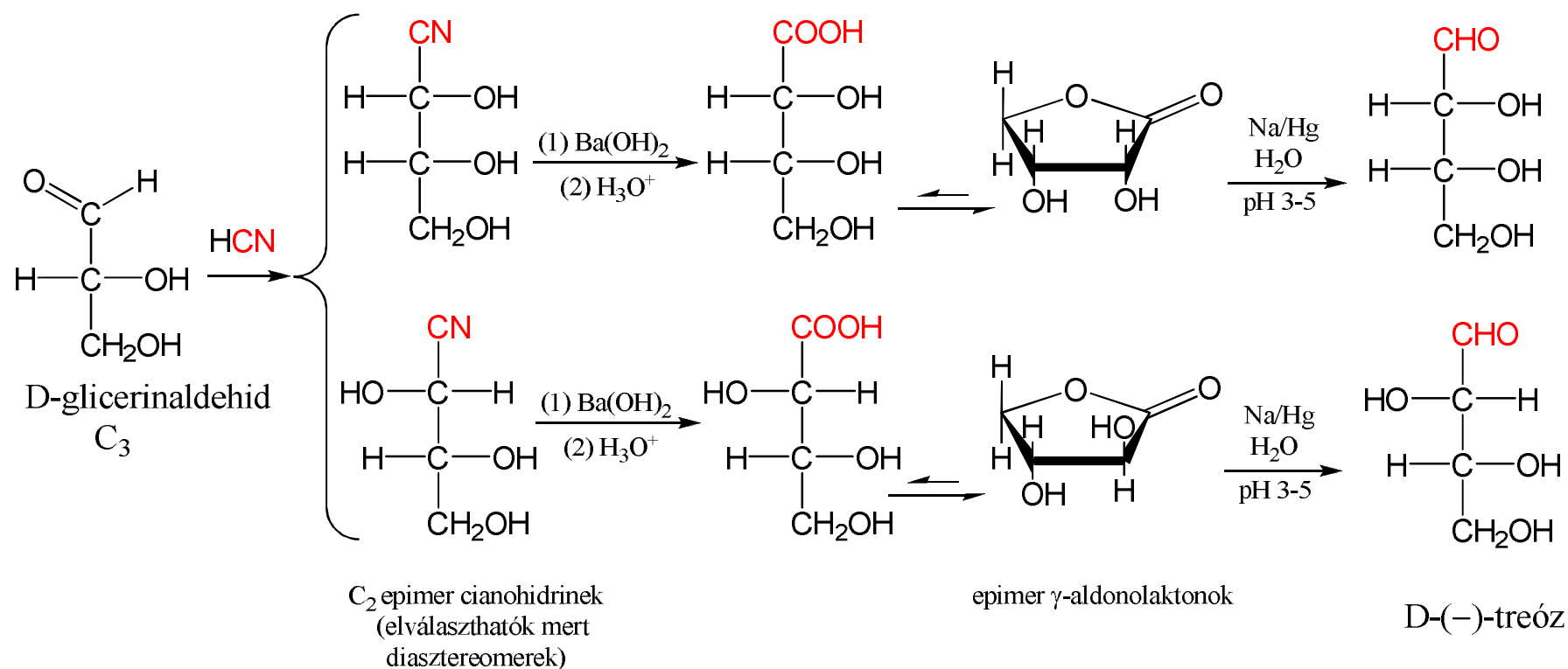


Heinrich Kiliani  
(1855-1945)



Emil Fischer  
(1852-1919)

**memo:** aldóz lánchosszabbítása ciánhidrinen keresztül



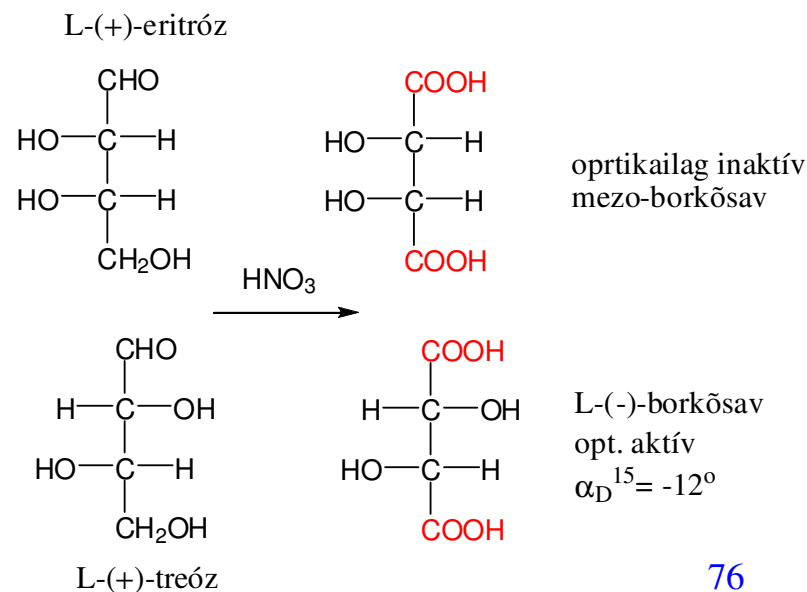
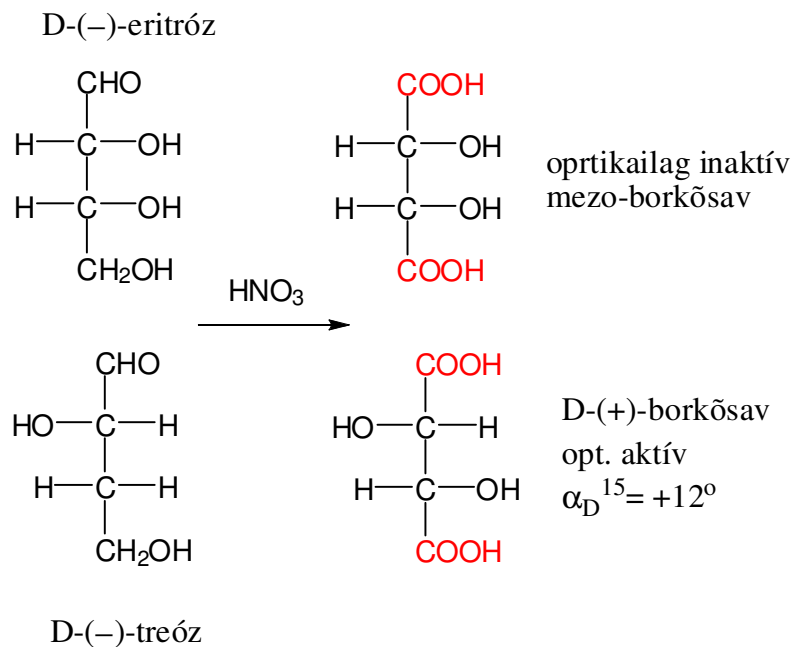
**memo:** a kapott diasztereomerek könnyedén elválaszthatók

**kérdés:** hogyan állítana elő L-treózt?

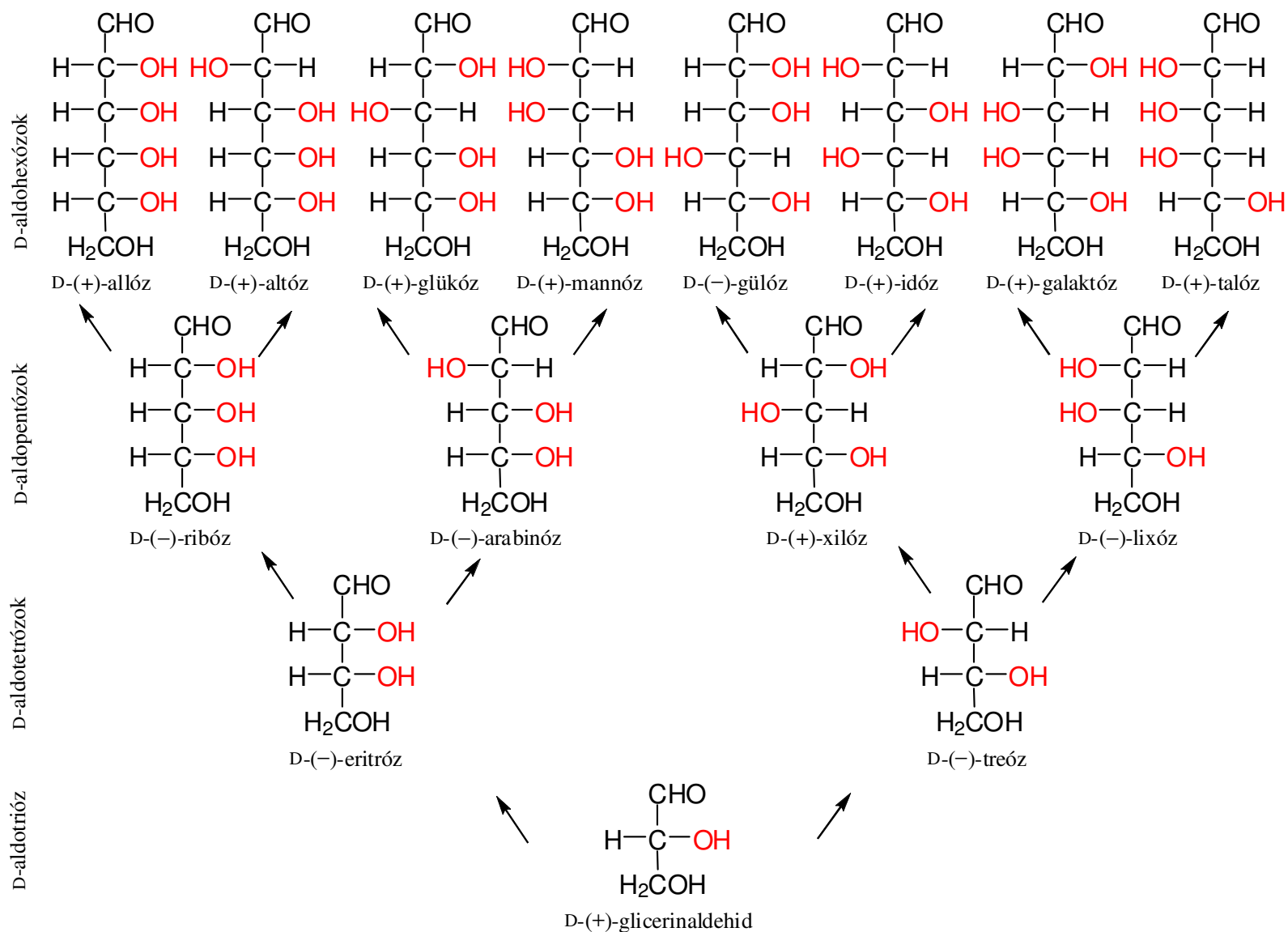
**kérdés:** hogyan döntenék el egyszerűen, hogy melyik aldotetrózzal van a kettő közül dolgunk?

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

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

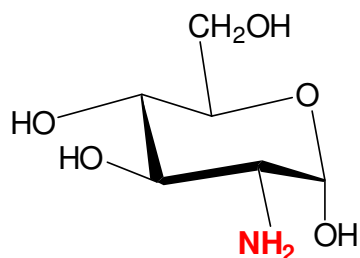


# D-aldózok generikus-fája (Kiliani-Fischer-lánchosszabítás, Ruff-lánchrövidítés)

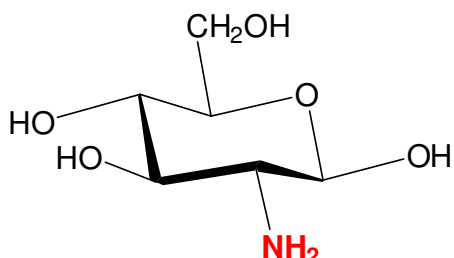


# Aminocukrok

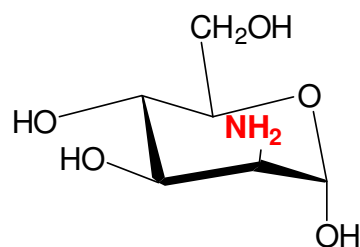
Az aminocukrok olyan cukorszármazékok, amelyekben az egyik hidroxicsoport egy amino csoportra van helyettesítve.



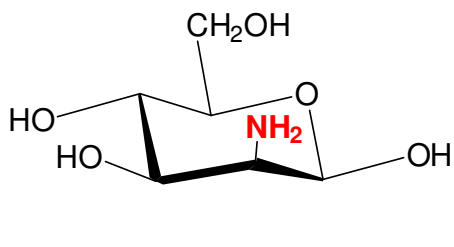
$\alpha$ -D-glükózamin  
2-amino-2-deoxi- $\alpha$ -D-glükópüranóz



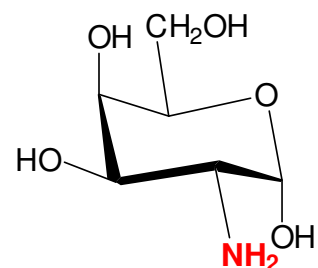
$\beta$ -D-glükózamin



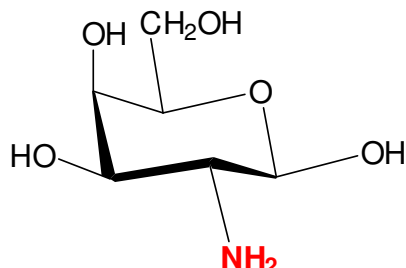
$\alpha$ -D-mannózamin



$\beta$ -D-mannózamin

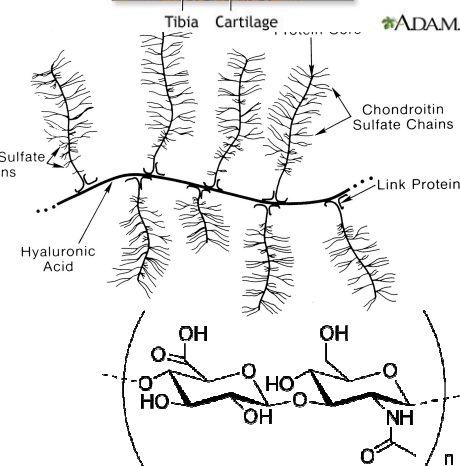
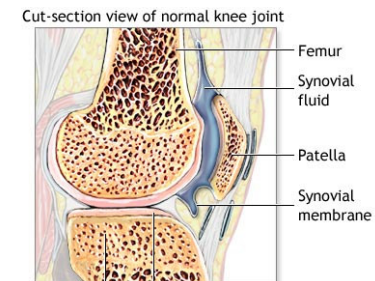


$\alpha$ -D-galaktózamin

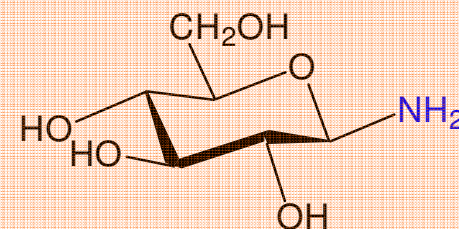


$\beta$ -D-galaktózamin

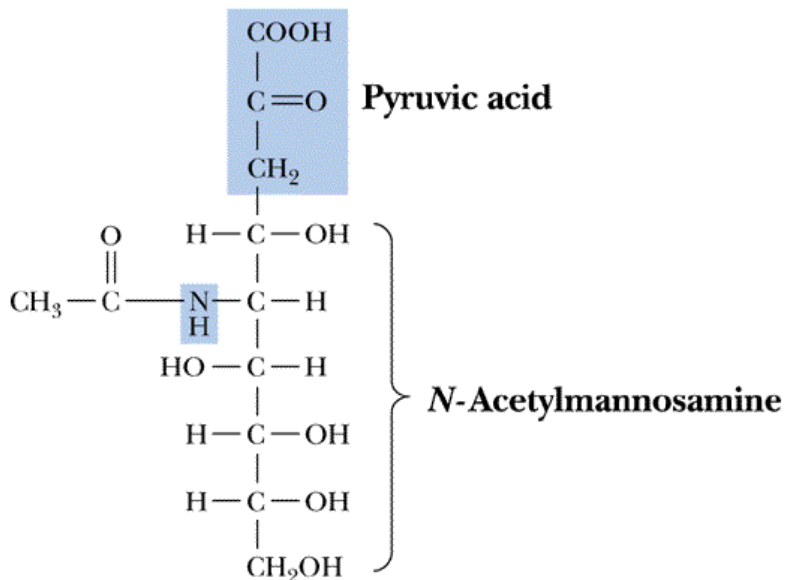
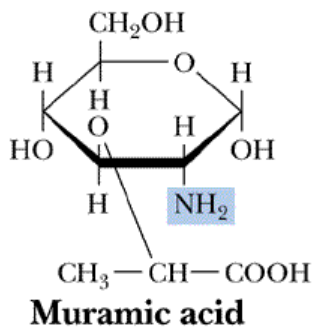
A glükózamin a kitin  $\rightarrow$  kitobióz hidrolízisének terméke. A glükózaminoglikán prekuzora, ami a porc alkotórésze porcerősítő.



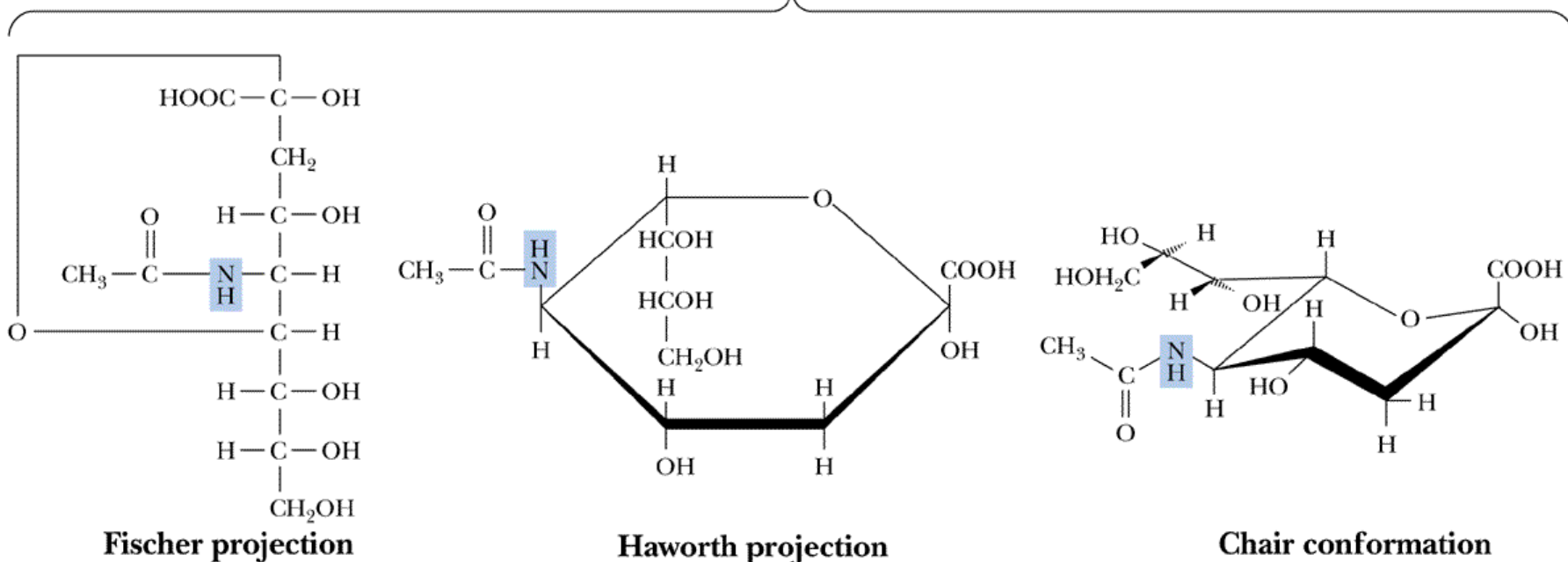
**memo:** ne keverjük össze a glikozilaminokkal, amelyekben aminocsoport helyettesíti az anomer hidroxilcsoportot:



$\beta$ -D-glükopiranozilamin

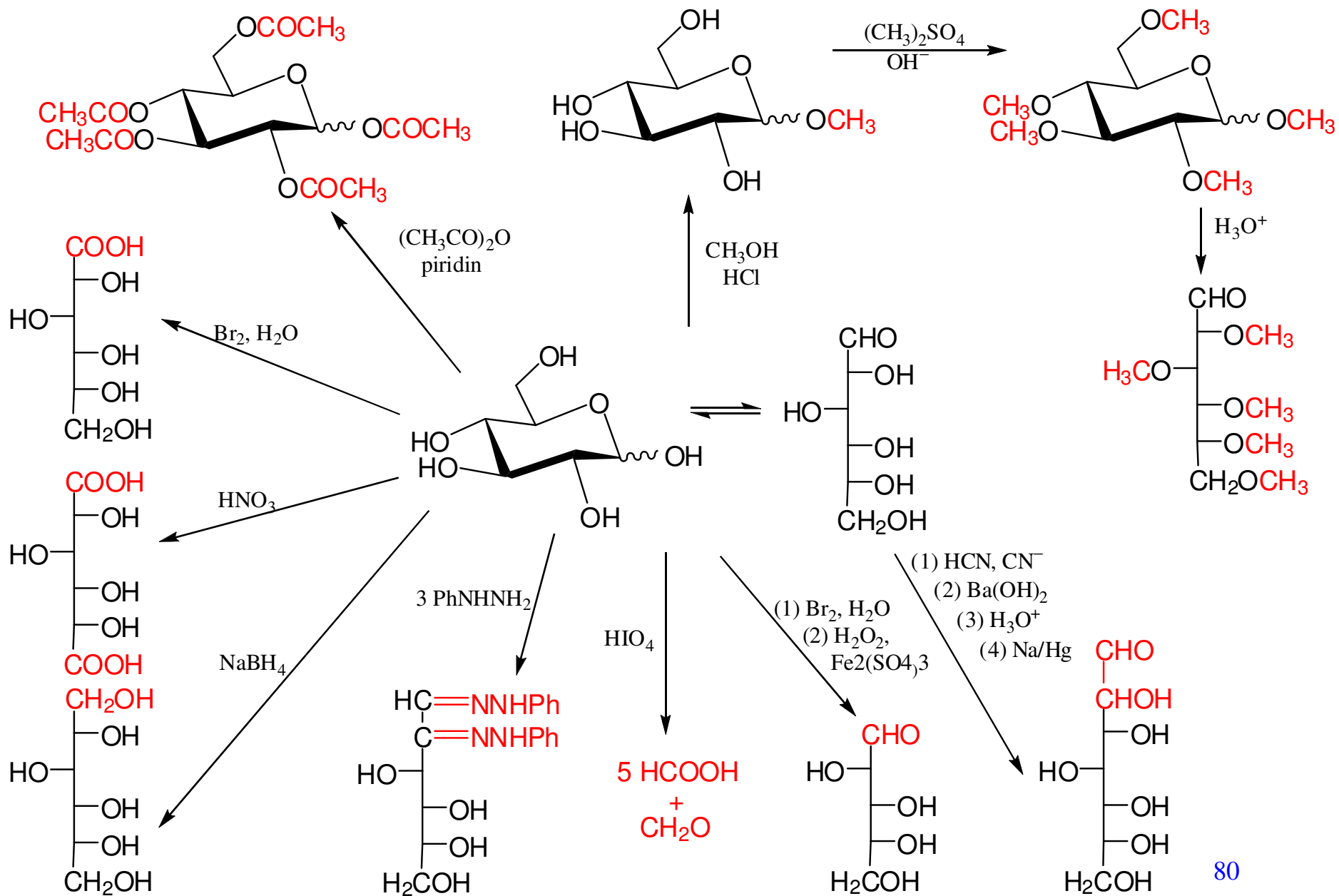


**N-Acetyl-D-neuraminic acid (NeuNAc)**

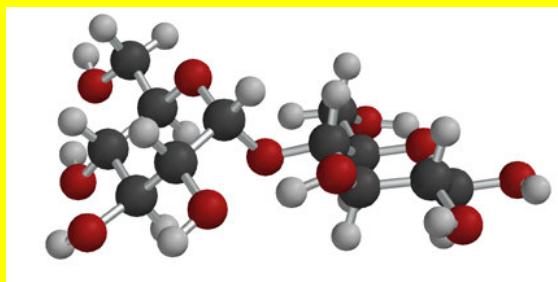


**N-Acetyl-D-neuraminic acid (NeuNAc), a sialic acid**

# Összefoglalás: monoszacharidok tipikus reakciói







## Di-, Oligo és Poliszacharidok



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

Monoszacharidok (2 v. több) összekapcsolódása vízkilépés során.

A formális éterkötés legalább egyik -OH-ja glikozidos -OH kell legyen!

**memo:** a redukáló és mutarotációs képességnek előfeltétele **egy szabad** glikozidos OH (félacetál csop.).

## Nem redukáló diszacharidok:

ha van C1-O-C1' kötés, akkor

- 1) - nincs szabad glikozidos OH,
- 2) - nincs mutarotáció

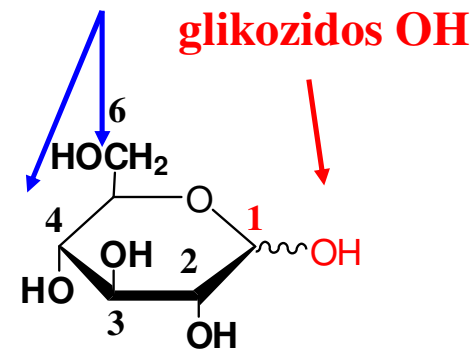
## Típusok

## Redukáló diszacharidok:

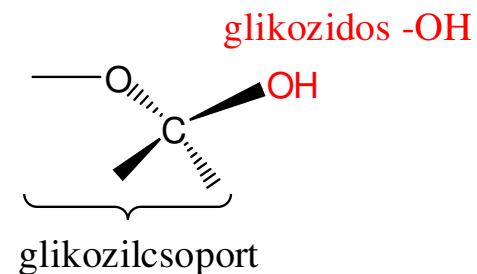
ha nincs C1-O-C1' kötés, akkor

- 1) - van szabad glikozidos OH,
- 2) - van mutarotáció

## nem glikozidos OH-k



D-glükopiranoz  
különböző -OH csoportja



# Diszacharidok

## nem-redukáló diszacharidok I:

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

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

- **szerkezet felderítés:**

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

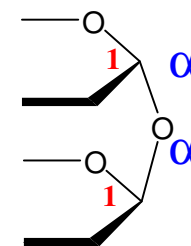
2.) 1 mol savas hidrolízise **2 mol D-glükózt** eredményez.

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

3b.) nem mutarotál, nem képez fenil-oszazont és nem oxidálható brómos vízzel

→ nincs benne félacetalcsoport.

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

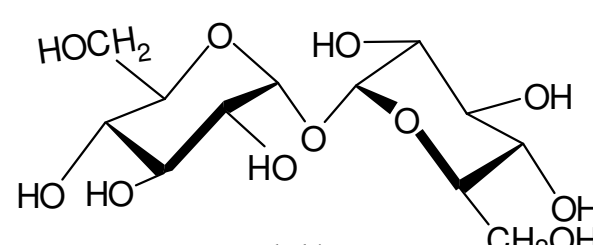
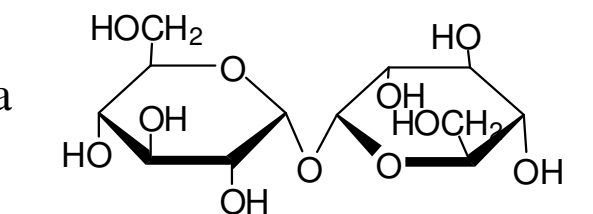


4.) a glikozidkötés sztereokémiája enzimatisz hidrolízissel:

- 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:



trehalóz  
 $\alpha$ -D-glükopiranozil- $\alpha$ -D-glükopiranozid

**memo:** - trehaláz enzim bontja,  
- a repülő rovarok energiaforrása

# Diszacharidok

## nem-redukáló diszacharidok II:



### A szacharóz (nádcukor, répacukor)

minden fotoszintézist végző növényben azonosítható!

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

szerkezet felderítés:

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

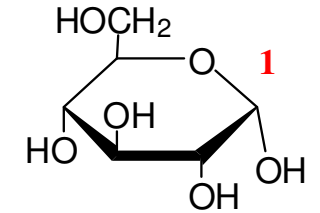
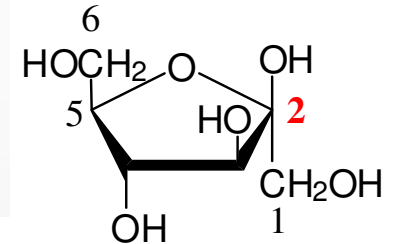
2.) 1 mol savas hidrolízise 1 mol D-glükózt és 1 mol D-fruktózt eredményez.

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

$\beta$ -D-fruktofuranóz

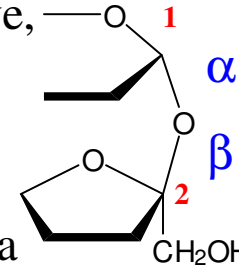


$\alpha$ -D-glükopiranoz

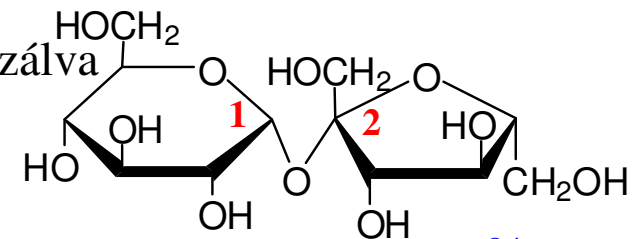
4.) a glükozid kötés sztereokémiája enzimatis hidrolízissel:

- az  $\alpha$ -glükozidáz enzim igen, a  $\beta$ -glükozidáz nem hidrolizálja

- a szukráz enzim hidrolizálja, ami csak a  $\beta$ -fruktofuranozid kötet bontja



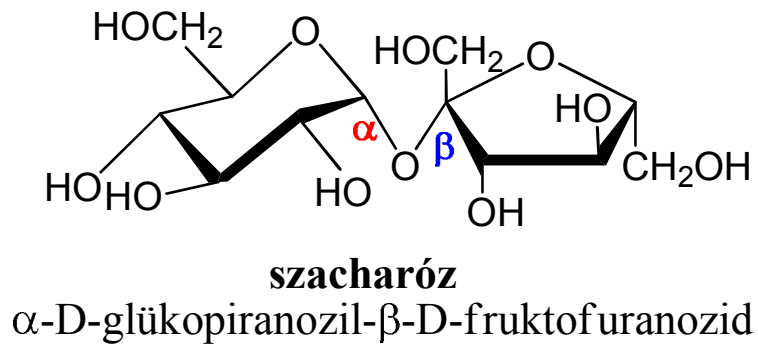
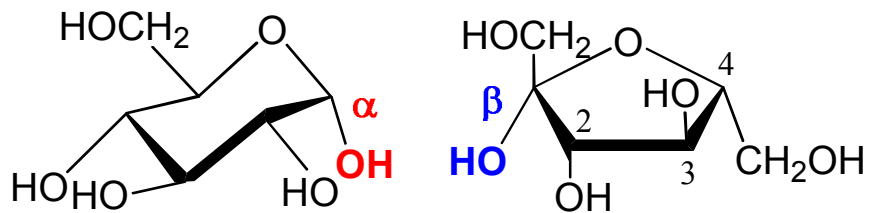
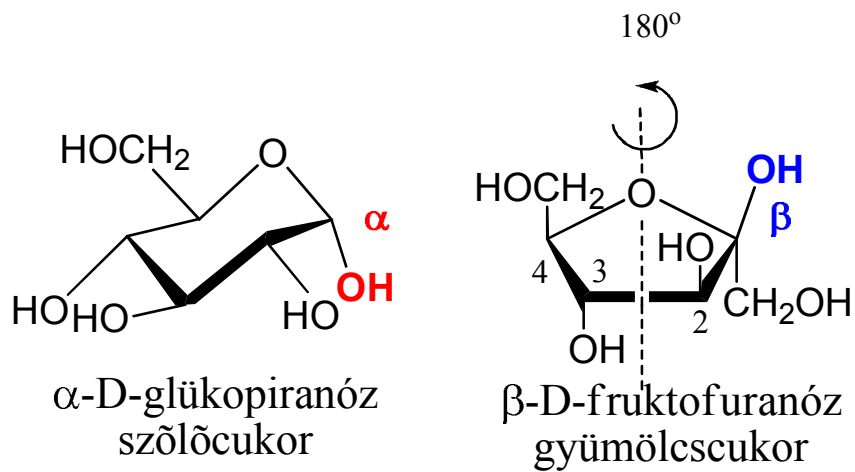
5.) kimerítő metilezés oktametil származékot ad, amely hidrolizálva 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glükózt és 1,3,4,6-tetra-O-metil-D-fruktózt eredményez:



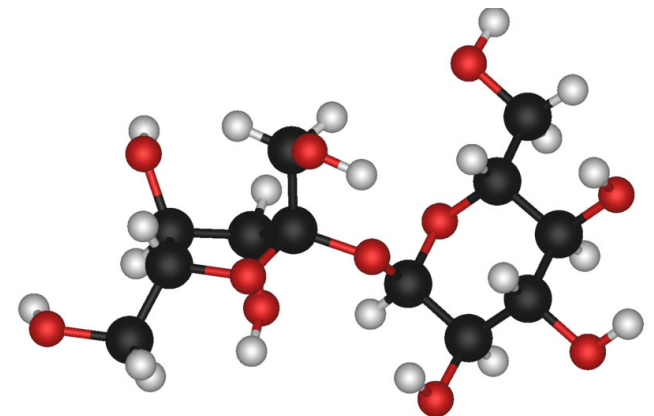
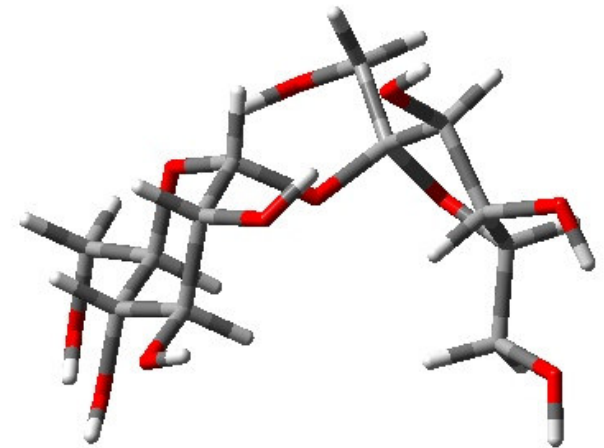
szacharóz

$\alpha$ -D-glükopiranozil- $\beta$ -D-fruktofuranozid

## Hogyan rajzoljunk szacharózt:



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



# Diszacharidok

## 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

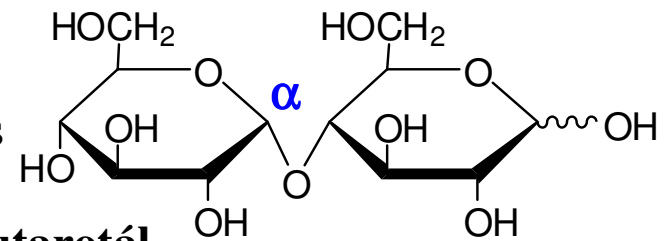
3b.) képez oszazont → van benne félacetál csoport

Tehát az **egyik** Glükóz **C1-e szabad** kell legyen!

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

$\beta$ -(+)-maltóz  $[a]_D^{25}=+112^\circ$

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



4.) a glükozid kötés sztereokémiája enzimatiskus hidrolízissel:

- az  **$\alpha$ -glükozidáz** enzim **igen**, a  **$\beta$ -glükozidáz** **nem** hidrolizálja

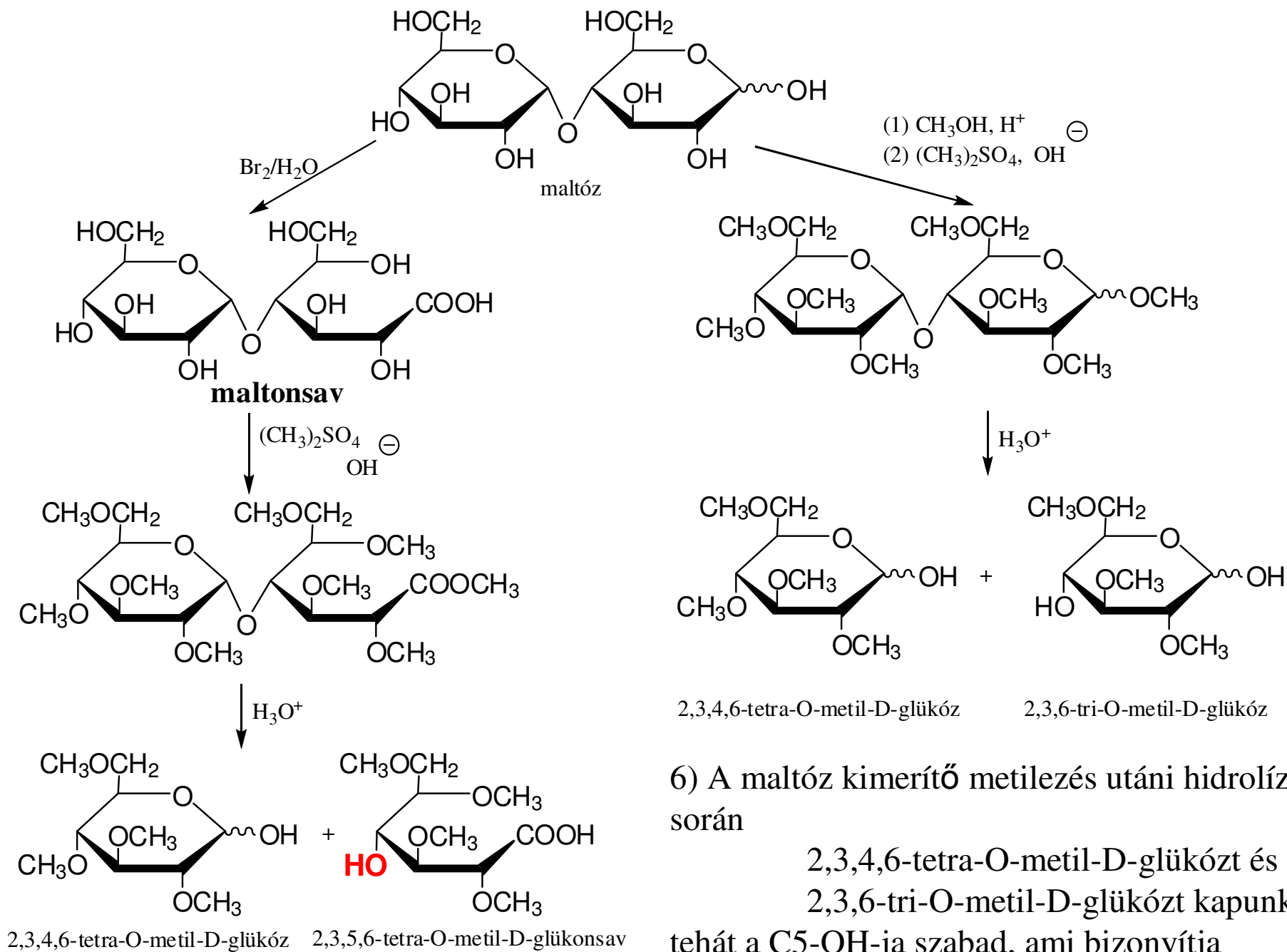
5) **oxidálható** brómos vízzel maltonsavvá,

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 az **keresztül kapcsolódnak** össze.

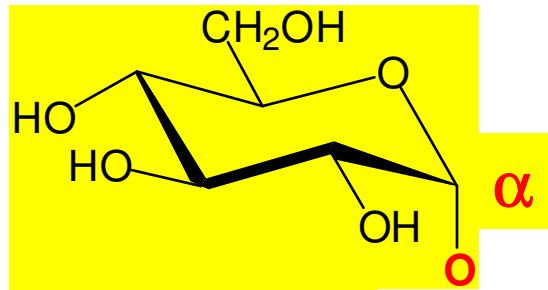
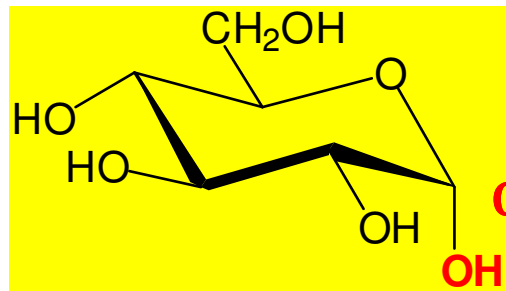


6) A maltóz kimerítő metilezés utáni hidrolízise során

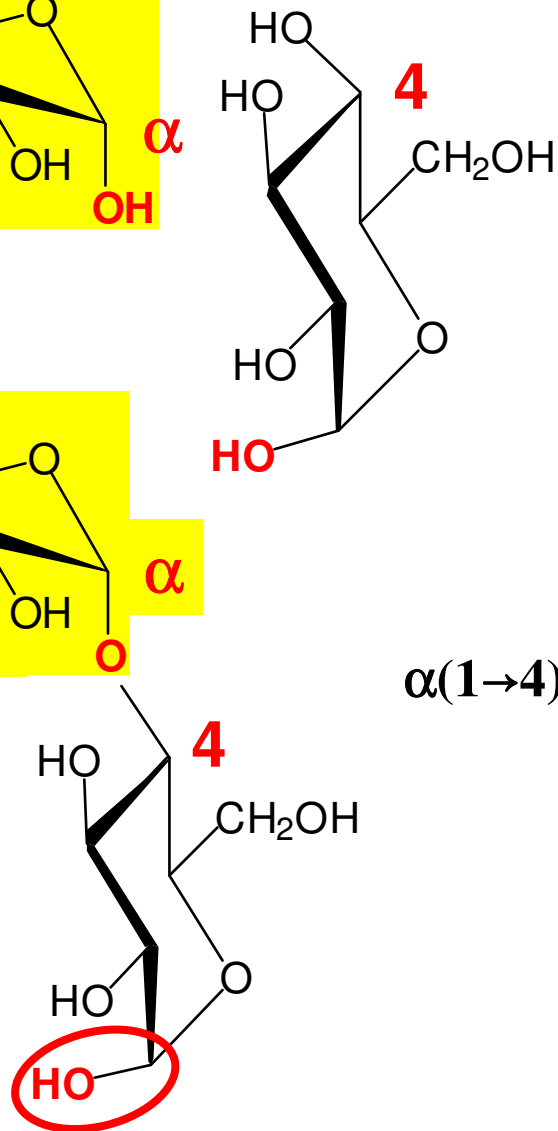
2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glükózt és 2,3,6-tri-O-metil-D-glükózt kapunk, tehát a C5-OH-ja szabad, ami bizonyítja hogy a második gyűrű is piranóz!

# Rajzolástechnika a maltóz esetében:

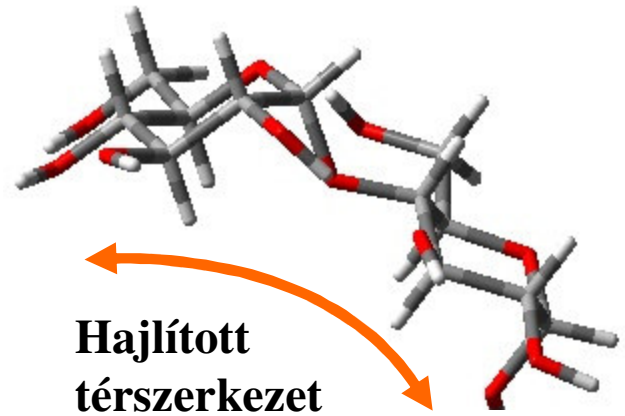
memo: maltáz-enzim bontja



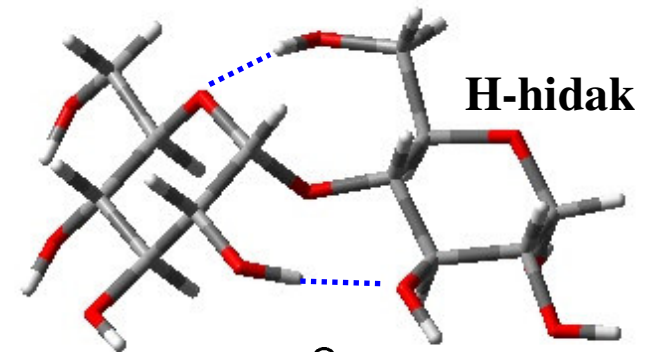
**Redukáló**



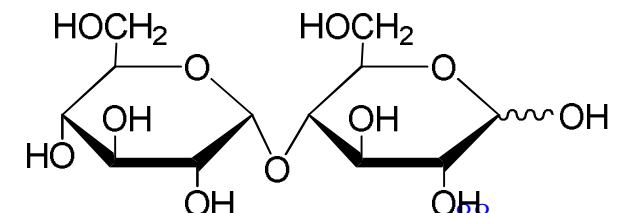
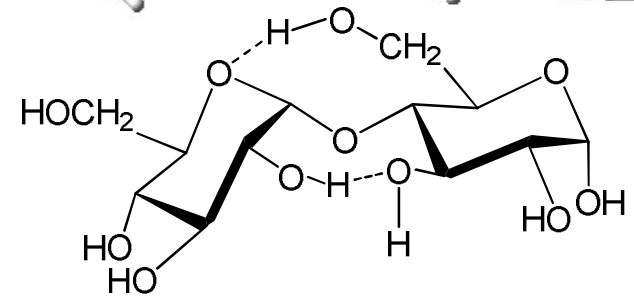
$\alpha(1 \rightarrow 4)$



Hajlított  
térszerkezet



H-hidak



maltóz

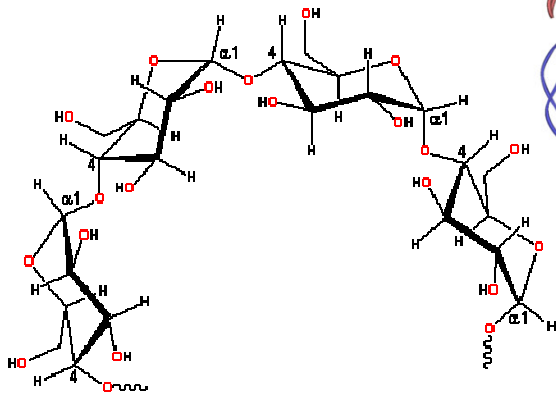
$\alpha$ -D-glükopiranozil-D-glükopiranoz



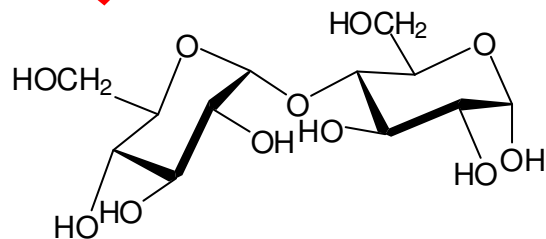
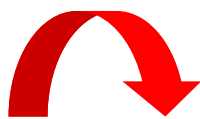
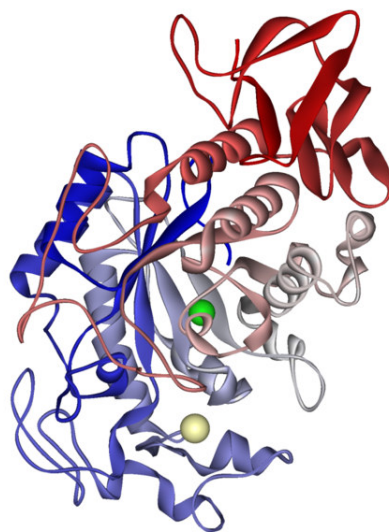


Erjesztés során a cereáliákban (pl. árpa) lévő keményítőtől az **amiláz enzimeknek** köszönhetően maltózt kapunk.

Fermentálás során az élesztő a maltózt EtOH-ra és CO<sub>2</sub>-re bontja:  $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 C_2H_5OH + 2 CO_2$ , amely folyamat **piroszőlősav (egy ketokarbonsav: CH<sub>3</sub>COCOOH)**, majd acetaldehid keletkezésén keresztül megy.

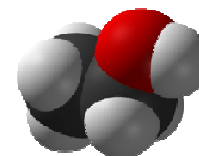


keményítő:  
növények energiaraktára



**maltóz**

$\alpha$ -D-glükopiranozil-D-glükopiranoz



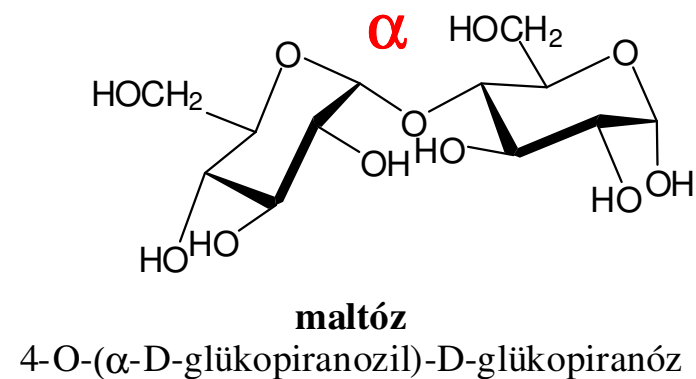
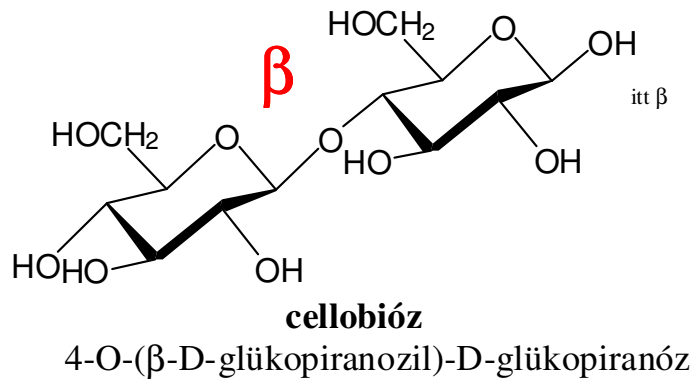
# Diszacharidok

## redukáló diszacharidok II:

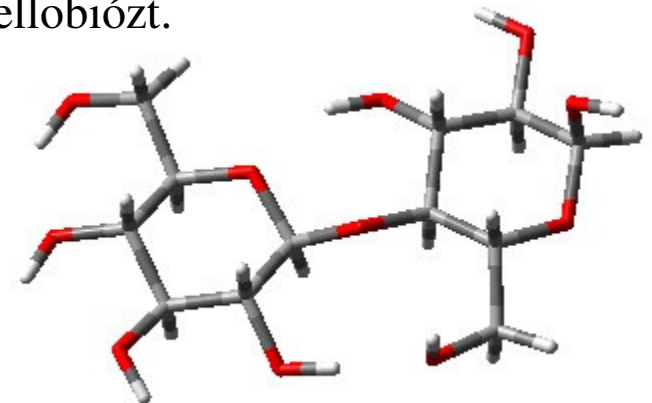
**A cellobióz** a cellulóz részleges hidrolízise során azonosítható!

oldhatósága vízben: 12 g/100 ml (20 °C)

Szerkezete olyan mint a maltózé, kivéve annak glikozidkötését.



A glikozidkötés sztereokémiáját bizonyítja az, hogy enzimatis hidrolízis során az  $\alpha$ -glikozidáz enzim nem, míg a  $\beta$ -glikozidáz hidrolizálja a cellobiózt.

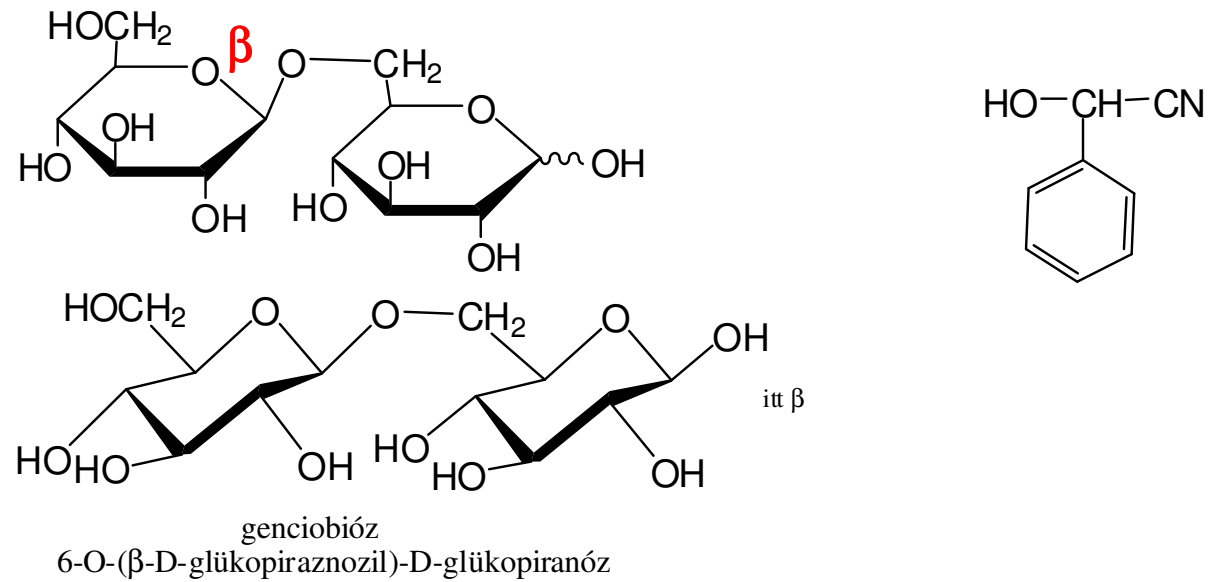




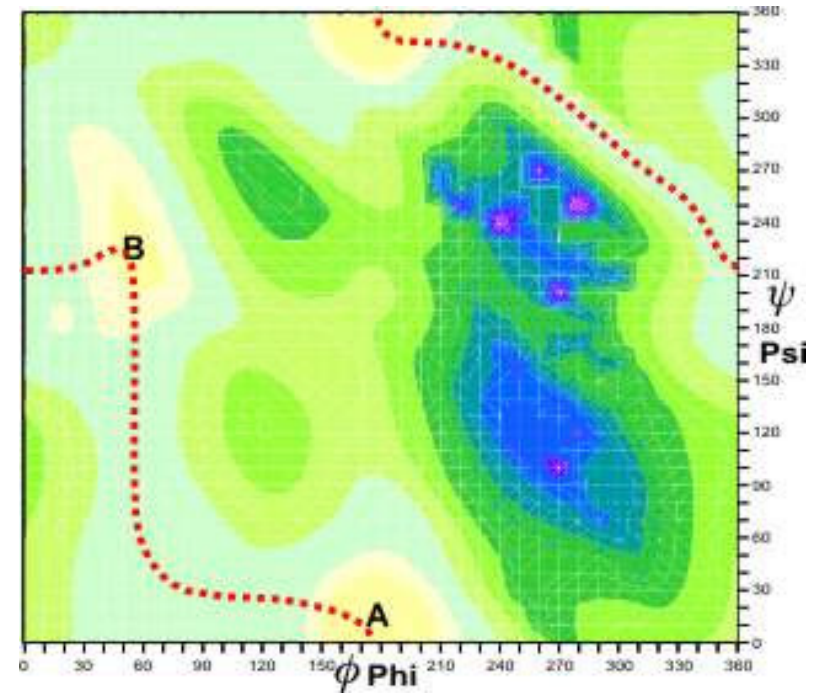
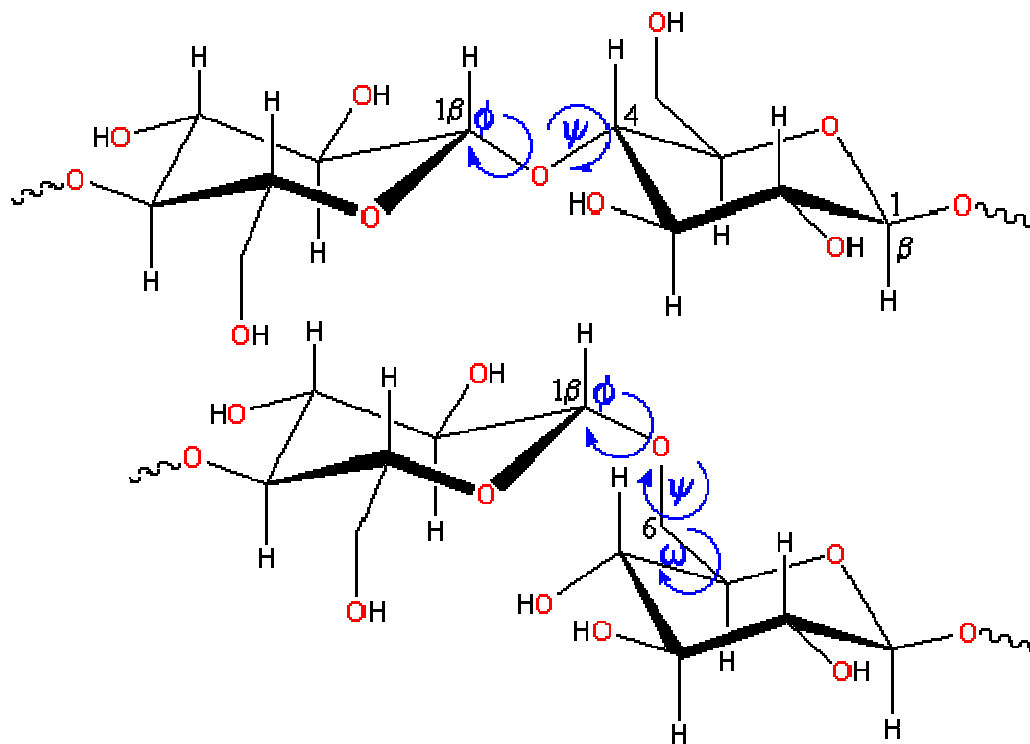
# Diszacharidok

## redukáló diszacharidok IV:

A **genciobióz** (keserű mandula alkotórésze, aglikonja a mandulasavnitril)



# Diszacharidok konformációs tulajdonságai:



$$\phi_H = \text{H1C1OC4 or H1C1OC6}$$

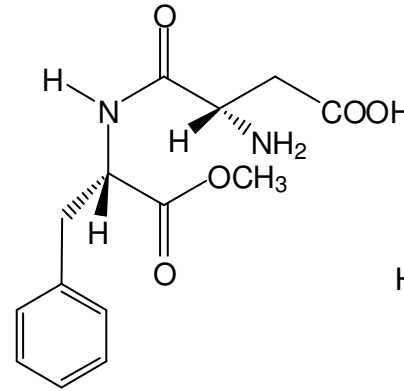
$$\psi_H = \text{C1OC4H4}$$

# Mesterséges édesítőszerek

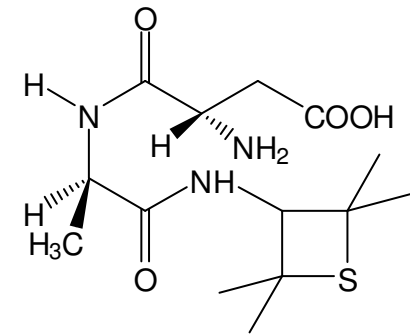
Alap édesítőszerek: szacharóz és a fruktóz (kalória túlfogyasztás és fogproblémák)  
 Megoldás: mesterséges édesítőszerek



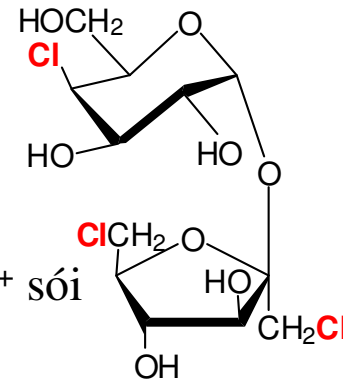
- **Aszpartám** H-Asp-L-Phe-OMe  
 (100 édesebb, mint a szacharóz)  
 gondok: - lassan hidrolizál (italok)  
 - hőre bomlik (sütés)  
 - fenilketonureások nem ehetik.
- **Alitám** (2000 édesebb, mint a szacharóz)
- **Szukralóz**: a szacharóz triklórszármazéka  
 (600 édesebb, mint a szacharóz)  
 hőre stabil, fogakat nem bántja
- **ciklamát + szacharin** 10:1 keverék  $\text{Na}^+$  vagy  $\text{Ca}^{2+}$  sói  
 - gondok: rákkeltő (betiltva)



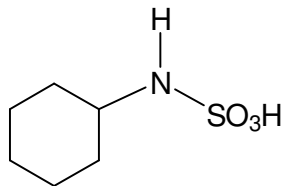
aszpartám



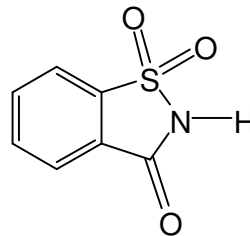
alitám



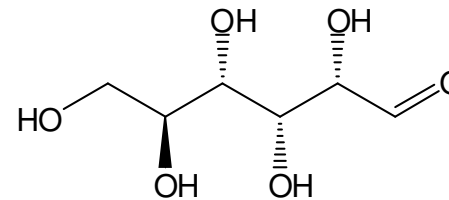
szukralóz



ciklamát



szacharin



L-glükóz

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

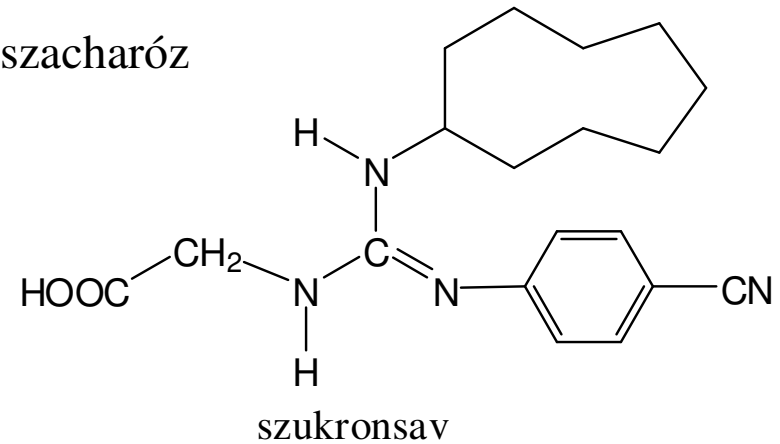


# Mesterséges édesítőszer

## 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



Minek mi az ára?



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

# Poliszacharidok v. glikánok

pl. keményítő, glikogén, cellulóz

## Homo- és heteropoliszacharidok

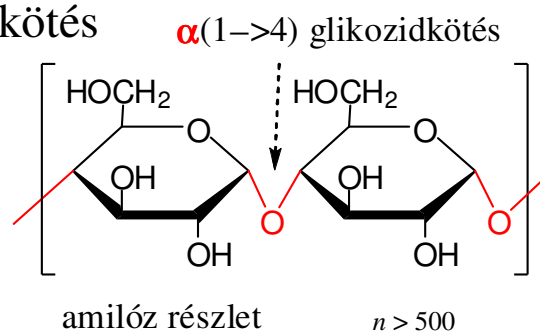
**A keményítő:** (kukorica, búza, burgonya, rizs)

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

**1) amilóz** (10-20%)

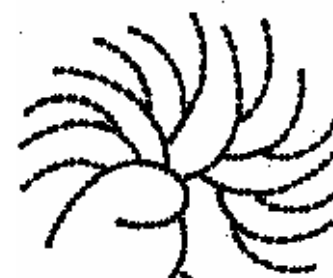
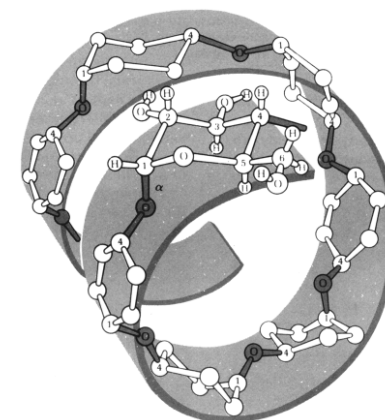
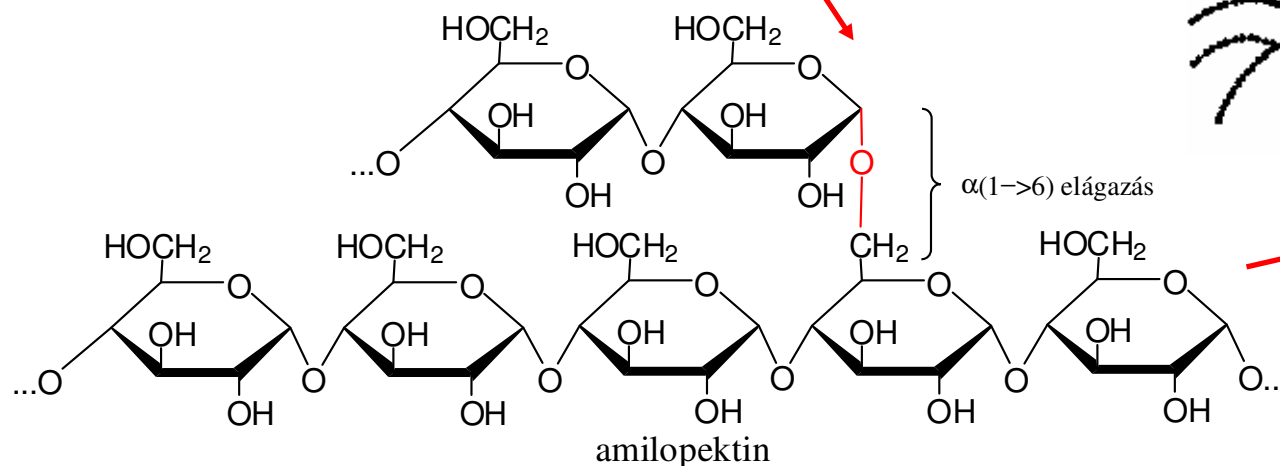
(~ 1000 D-Glükóz) csupa  $\alpha$ -(1→4) glikozidkötés

lineáris polimer  
maltózra hasonlít



**2) amilopektin** (80-90%)

elágazó polimer,  
elágazás 20-25 cukronként





**A glikogén:**  $\alpha$ -(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?

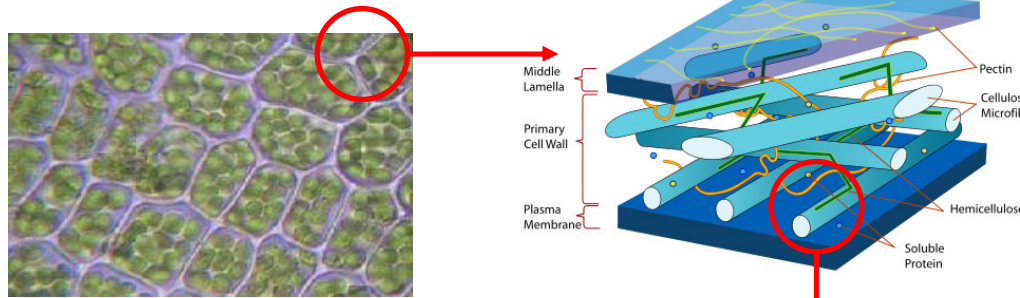
**válasz:** - glikogénből glükóz hamar képződik és a monoszacharid gyorsan diffundál a vízben (gyors segély)

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

**A cellulóz:** csupa  $\beta(1\rightarrow4)$  glikozidkötés következtében egy lineáris polimert kapunk, melyek H-hidakkal vannak összezipzárazva  $\rightarrow$  merev + oldhatatlan fibr.!

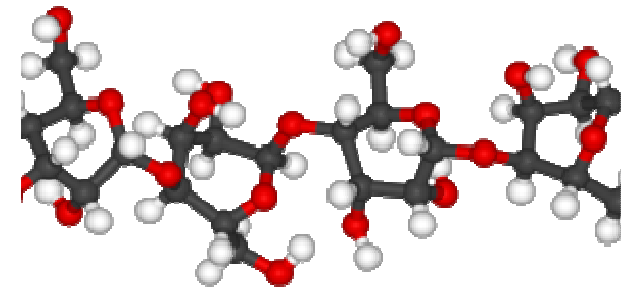
**memo:** a  $\beta(1\rightarrow4)$  kötés mellett a Glükóz konfigurációja is fontos; pl. D-Galaktóz

nem ad ilyen zárt rendszert.



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

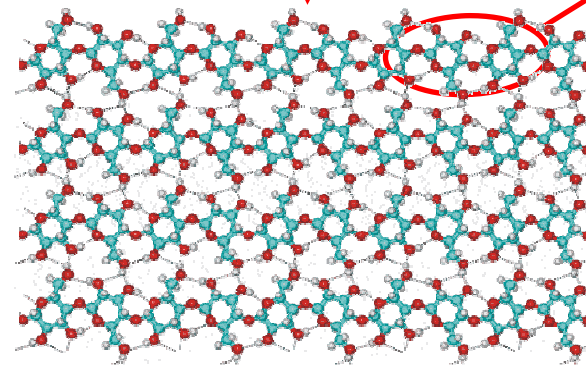
áttetsző sejtfal



cellulóz részlete

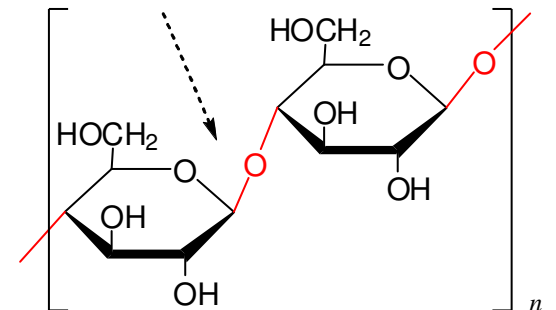
**memo:**

- hemicellulózt főleg D-pentózok és kevesebb L-cukor alkotja,
- a pektin „gerince” az  $\alpha(1\rightarrow4)$ -kapcsolt D-galakturonsav molekulák



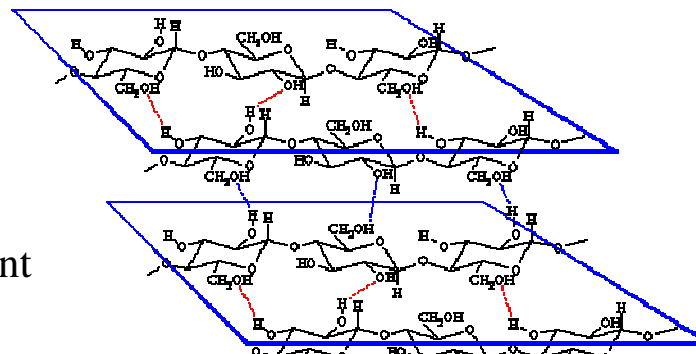
vízoldhatatlan cellulóz réteg

$\beta(1\rightarrow4)$  glikozidkötés



cellulóz részlet

**memo:** humán emésztő enzim nem bontja a  $\beta(1\rightarrow4)$ -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?

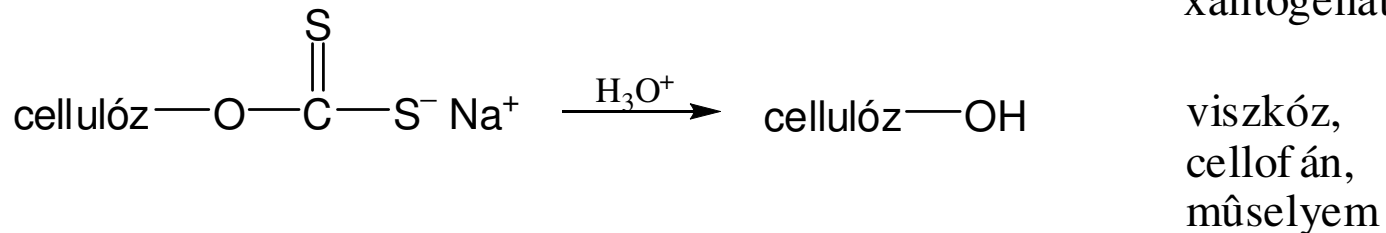
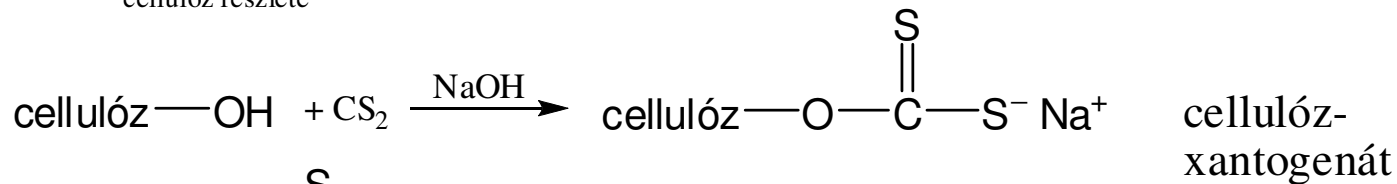
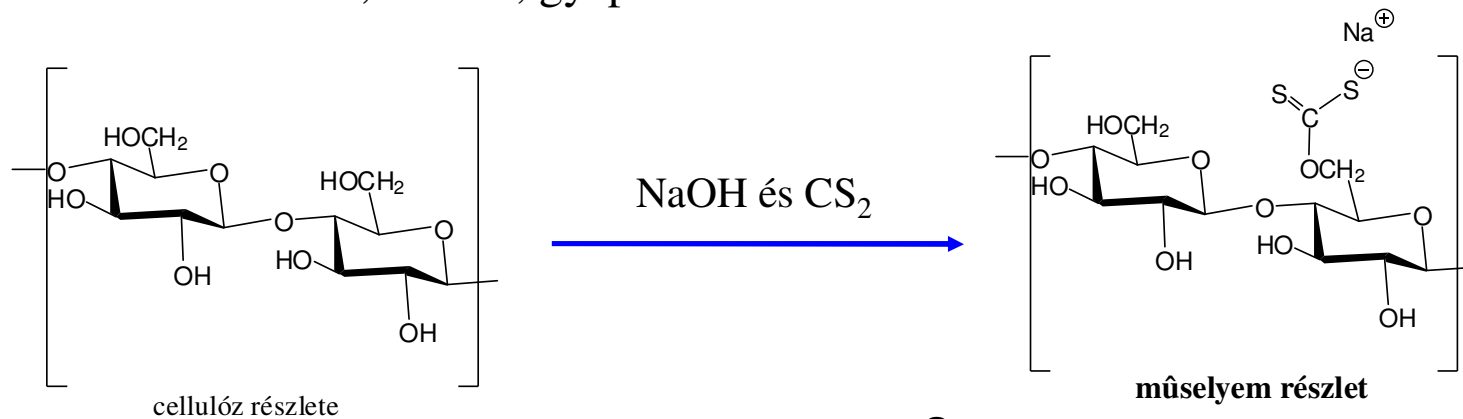
Ki érti: az evolúció esetlegessége?

Fontos **cellulóz származékok**: csupa  $\beta(1\rightarrow4)$  glikozidkötés lineáris polimer fibrillum.

- cellulóz triacetát (acetát)  $\rightarrow$  textilipar
- cellulóz trinitrát v. nitrocellulóz (lőgyapot)  $\rightarrow$  robbanószer
- műszál és cellofán

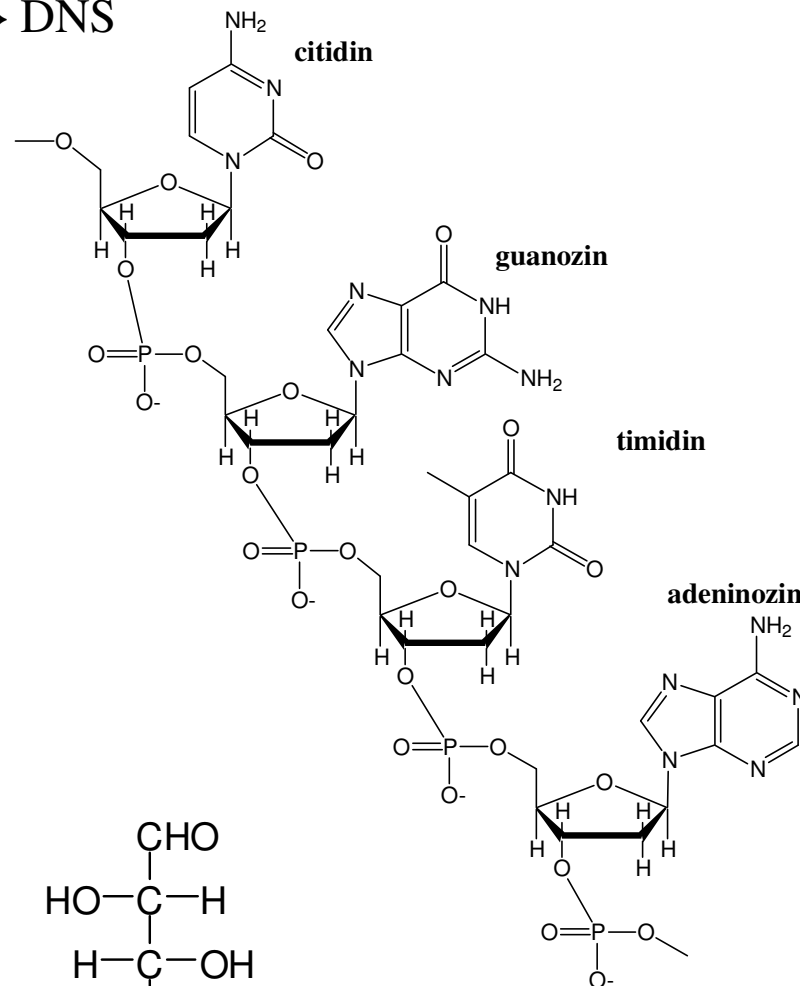
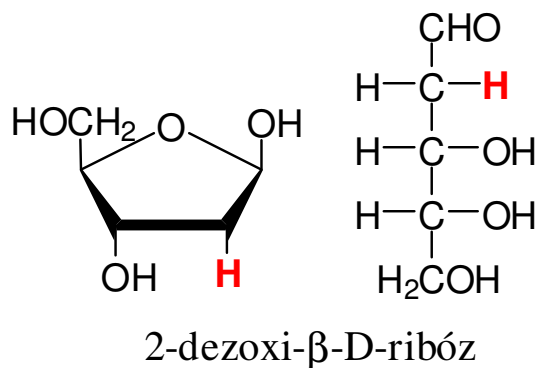


ipari cellulóz források: fa, kender, gyapot

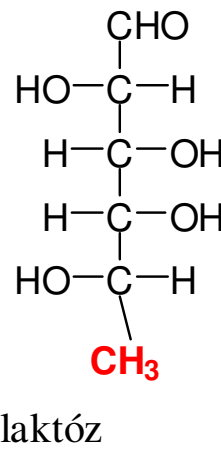
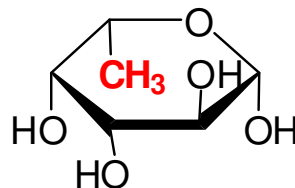
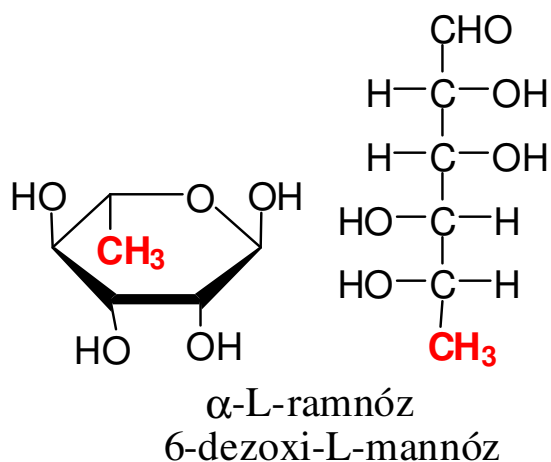


# Biológiai jelentőséggel bíró cukrok I:

-Dezoxicukrok (legfontosabb a 2-dezoxi-β-D-ribóz → DNS)

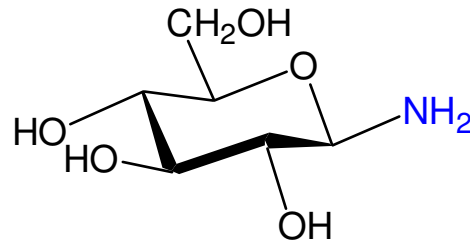


Fontos még a poliszacharidokban előforduló:

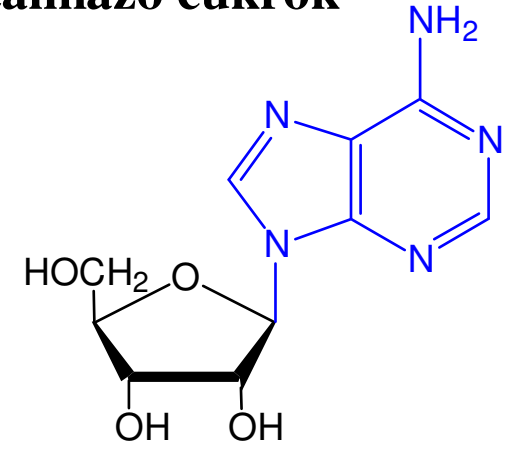


# Biológiai jelentőséggel bíró cukrok II: Nitrogént tartalmazó cukrok

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

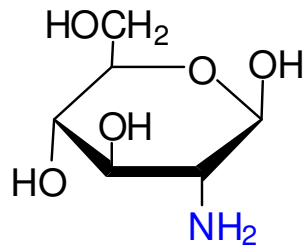


$\beta$ -D-glükopiranozilamin

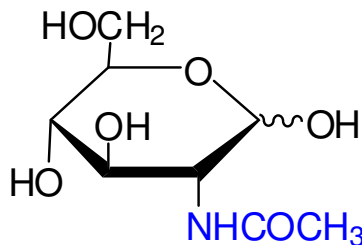


adenozin

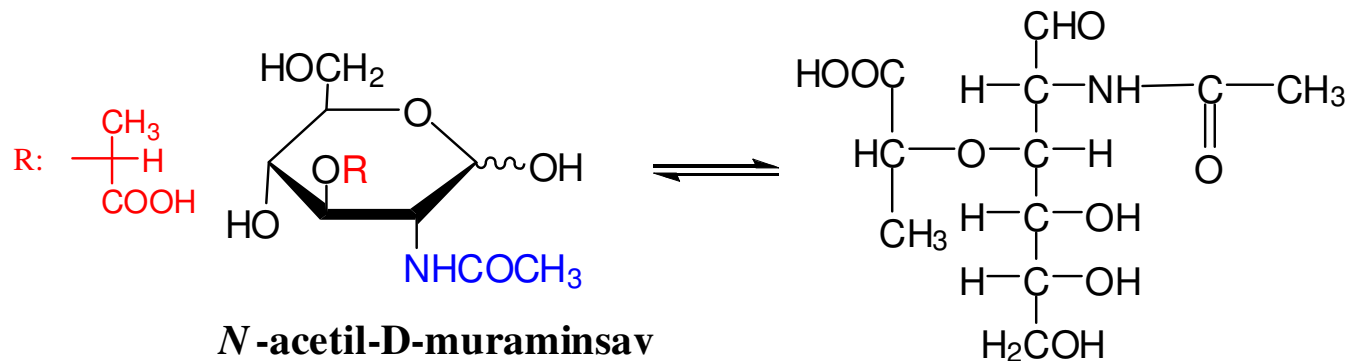
**Aminocukrok:** olyan cukor, melyben nem anomer hidroxilt helyettesít az aminocsoport, pl.:



$\beta$ -D-glükózamin



*N*-acetyl-D-glükózamin



*N*-acetyl-D-muraminsav

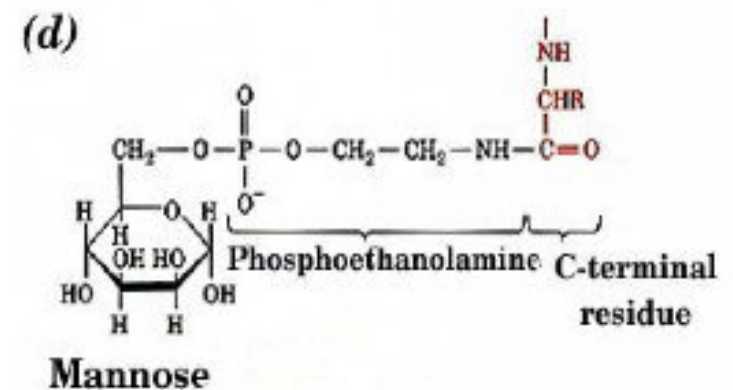
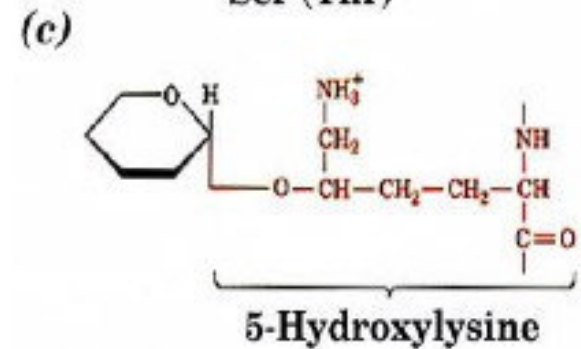
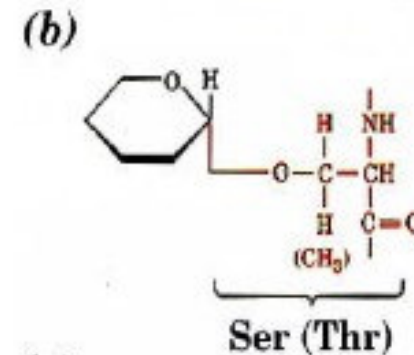
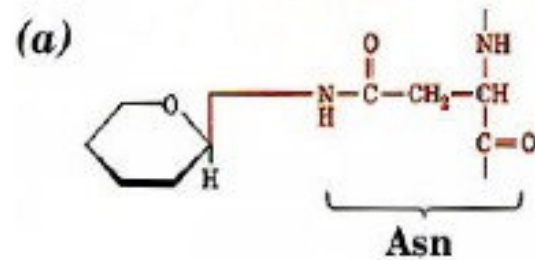
**memo:** a két utolsó a bakteriális sejtfal fontos komponense.

# 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

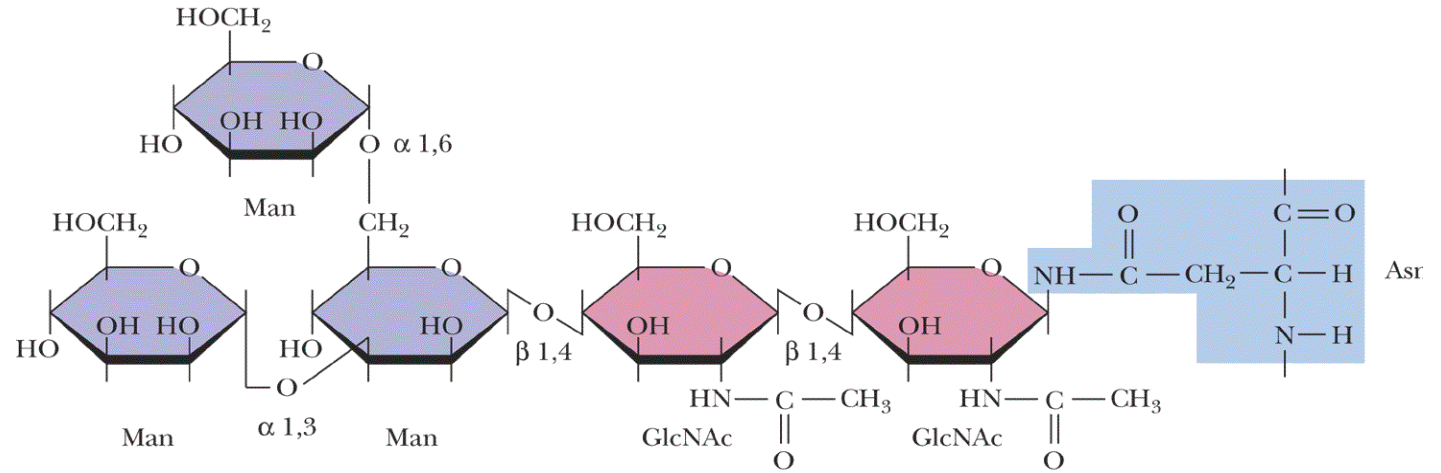
- **specifikus glikolipidekben,** hidroxilizinhez vagy foszfoetanolaminon át





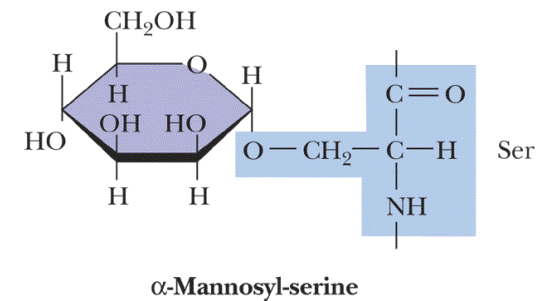
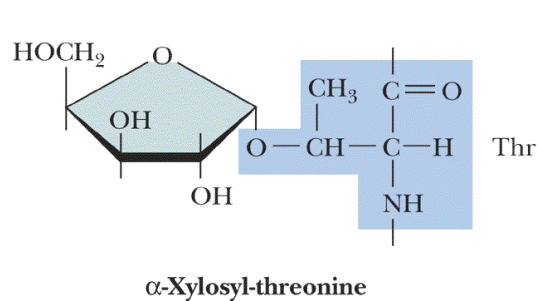
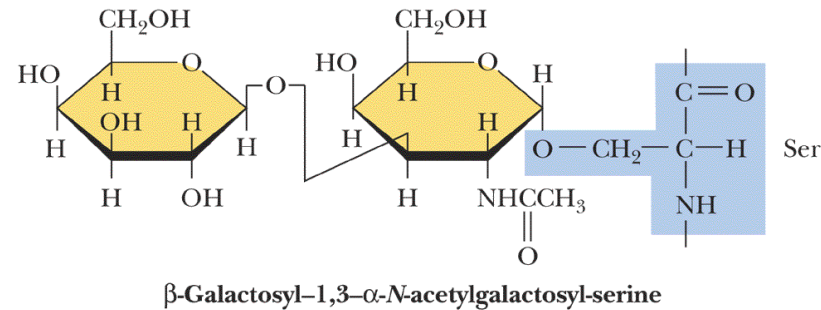
Aszparagin N-glikozidos kötésén át kapcsolódik össze a polipeptidlánc és a szénhidrát rész:

(b) Core oligosaccharides in N-linked glycoproteins



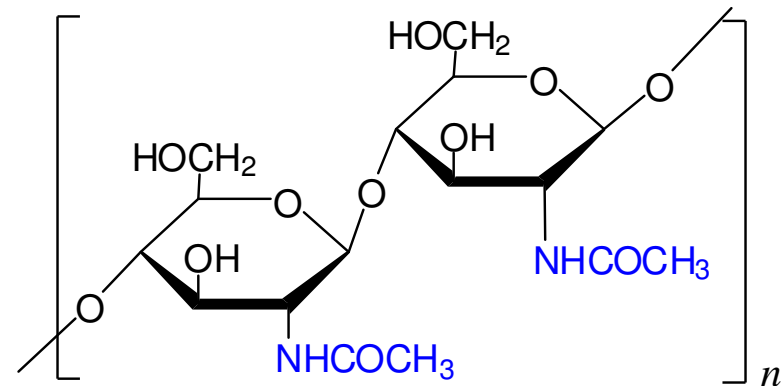
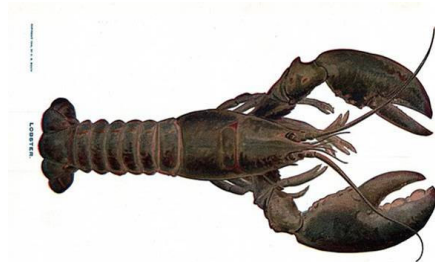
A szerin és a threonin O-glikozidos kötésén át kapcsolódik össze a polipeptidlánc és a szénhidrát rész:

(a) O-linked saccharides



# Egyéb módosított cukrok

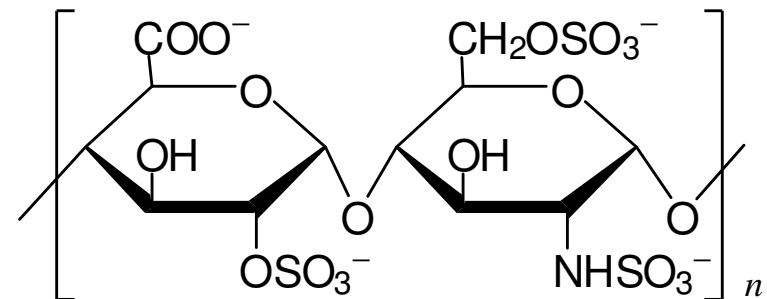
A **kitin** rákok páncéljának, ízeltlábúak és pókok vázának poliszacharid alkotórésze: csupa  $\beta(1\rightarrow4)$  kötés, mint a cellulózban!



kitin

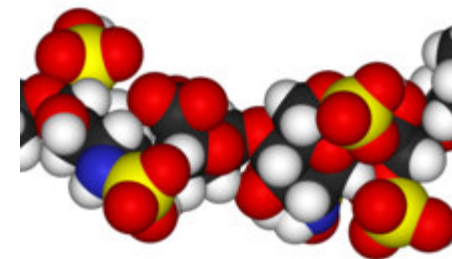
A **heparin** (3-40 kDa) összetevői:

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



heparin

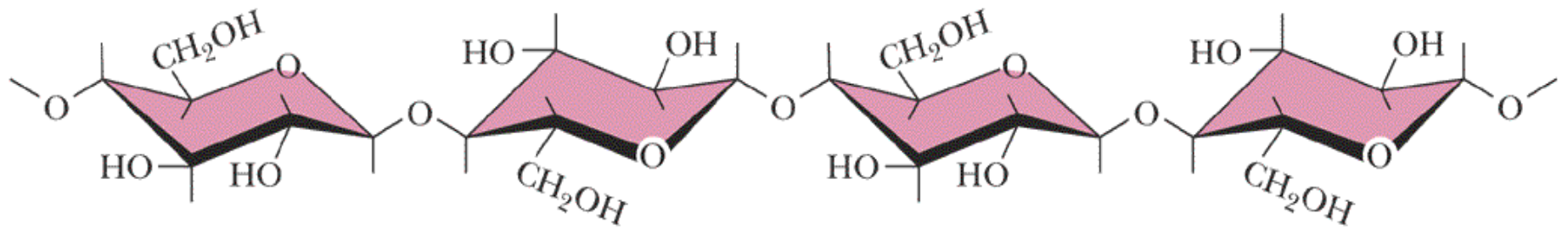
Egy természetes antikoaguláns makromolekula



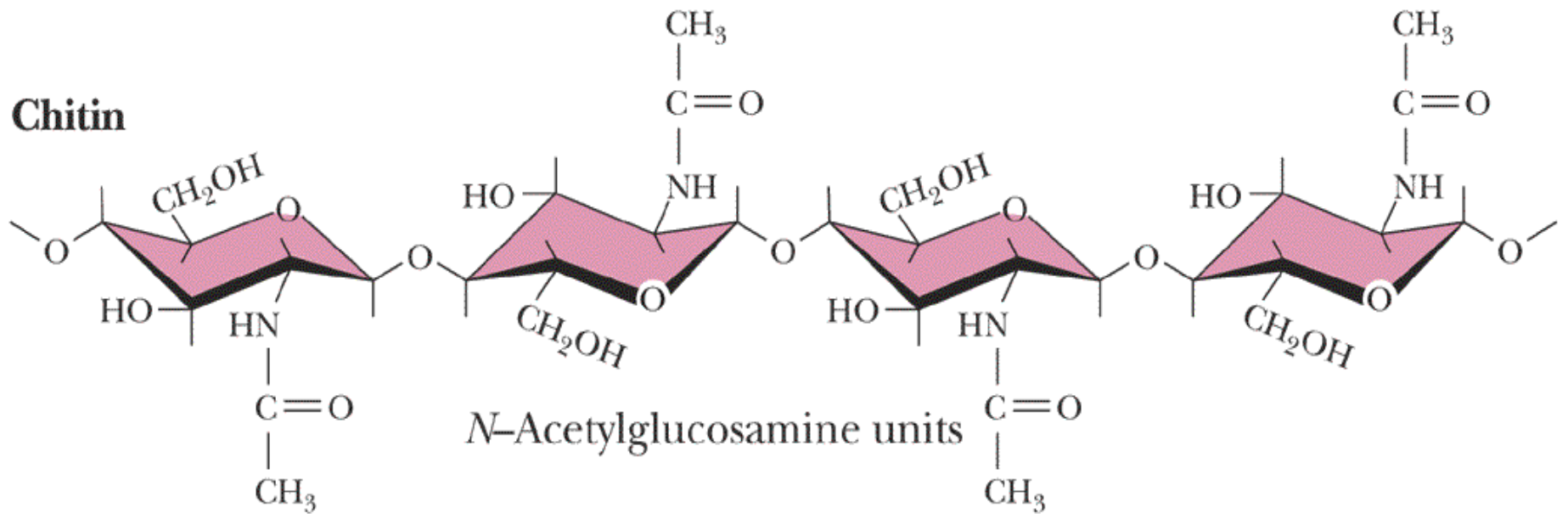


# Mind a cellulóz mind a kitin lineáris térszerkezetű

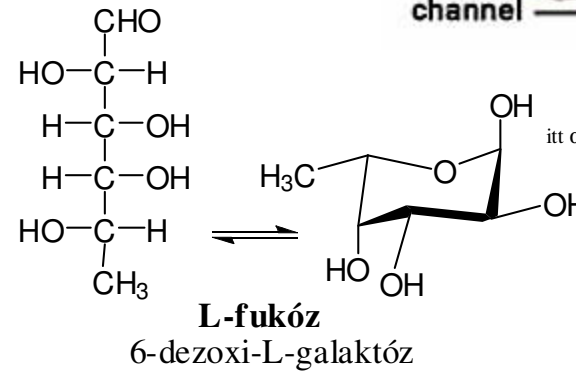
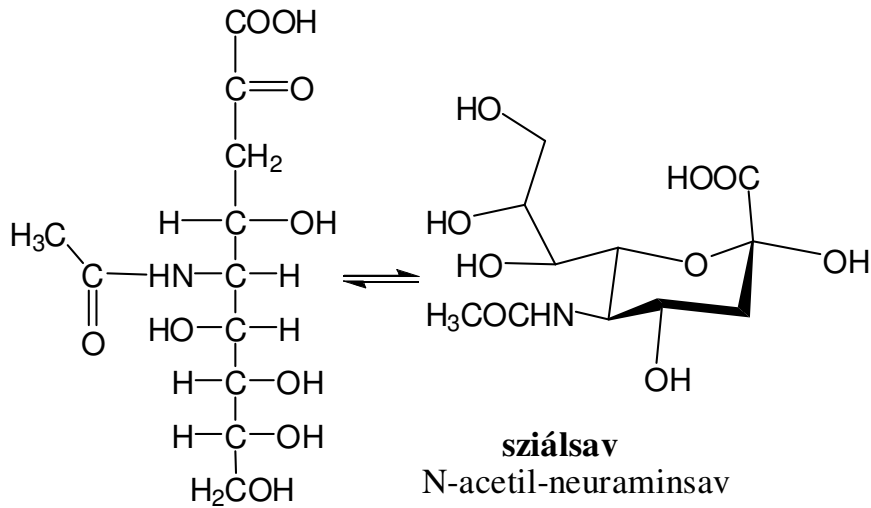
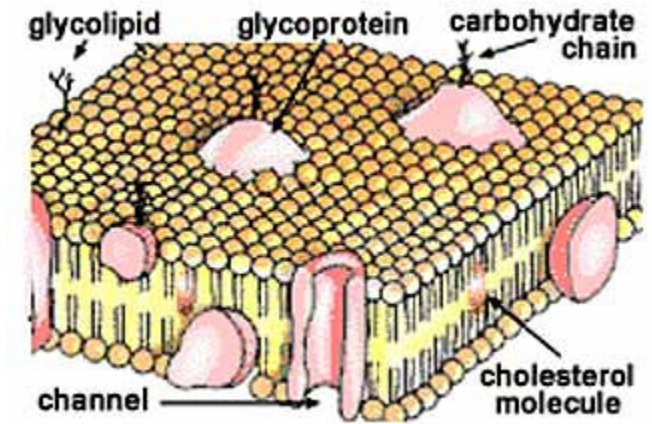
**Cellulose**



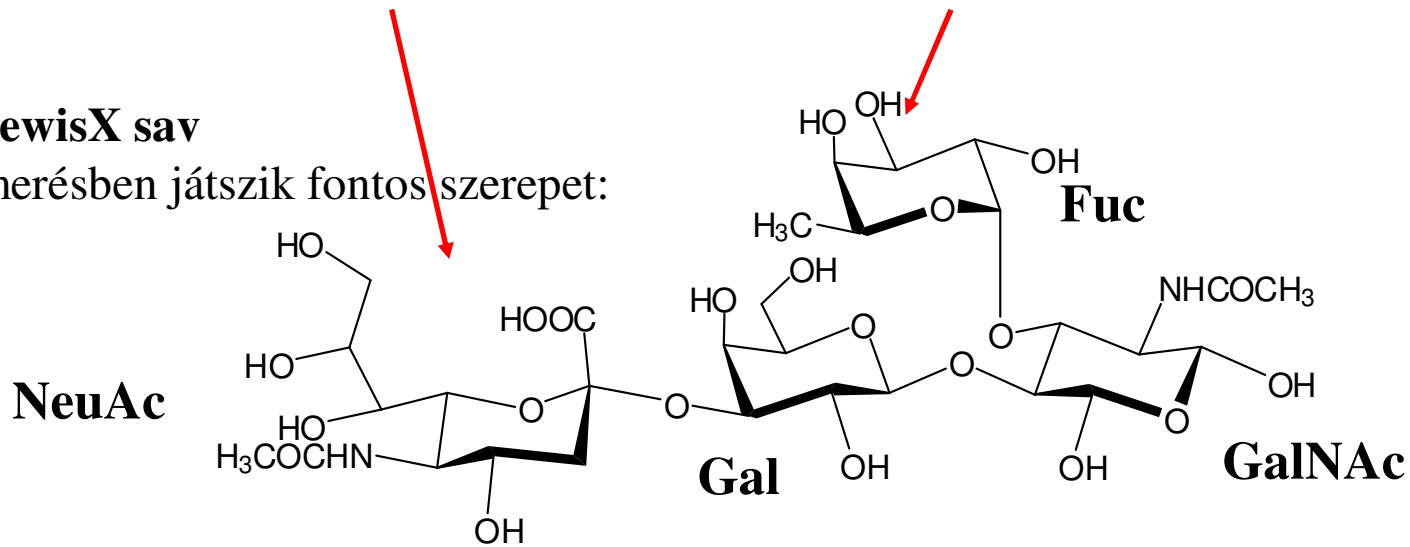
**Chitin**



# A sejt felszín glikolipidjei és glikoproteinjei: a sejt felismerés és az immunrendszer



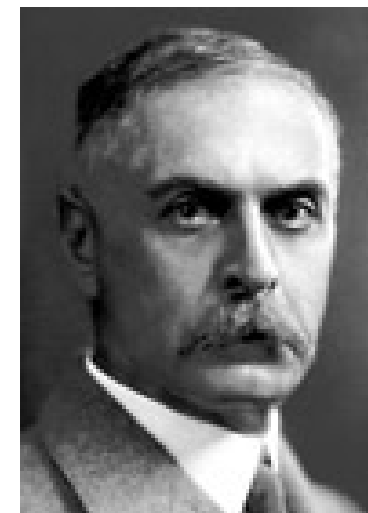
A szialil LewisX sav  
a sejt felismerésben játszik fontos szerepet:



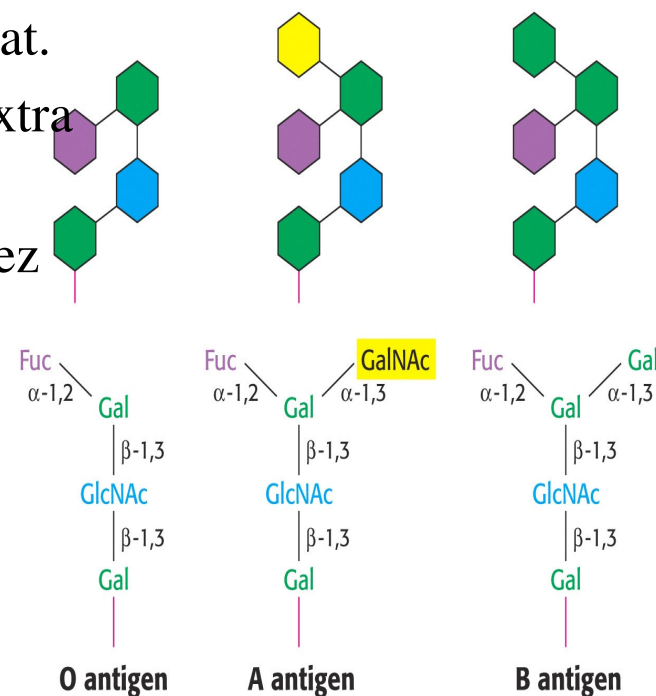
memo: szialilsavban gazdag glikoproteinek kapcsolódnak a szelektin nevű fehérjéhez.

# Glikoproteinek

- 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**).



**Karl Lansteiner**  
1930



**A vércsoport poliszacharidok:** az A, B és 0 vércsoportokat az A, B és H sejt felszíni 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.

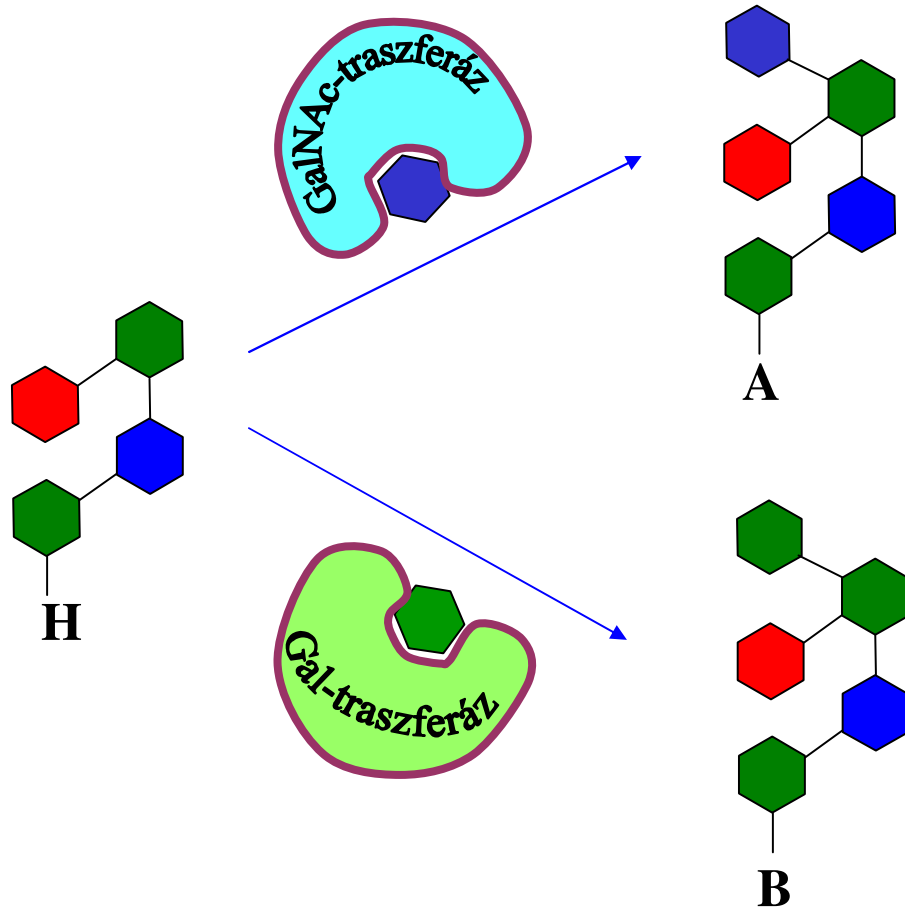
A „0” vércsoportú személy vörösvérsejt felszínén nincsen sem A sem B antigén, míg vérplazmájában **A és B antitestek** úsznak.



*Karl Landsteiner*  
1930

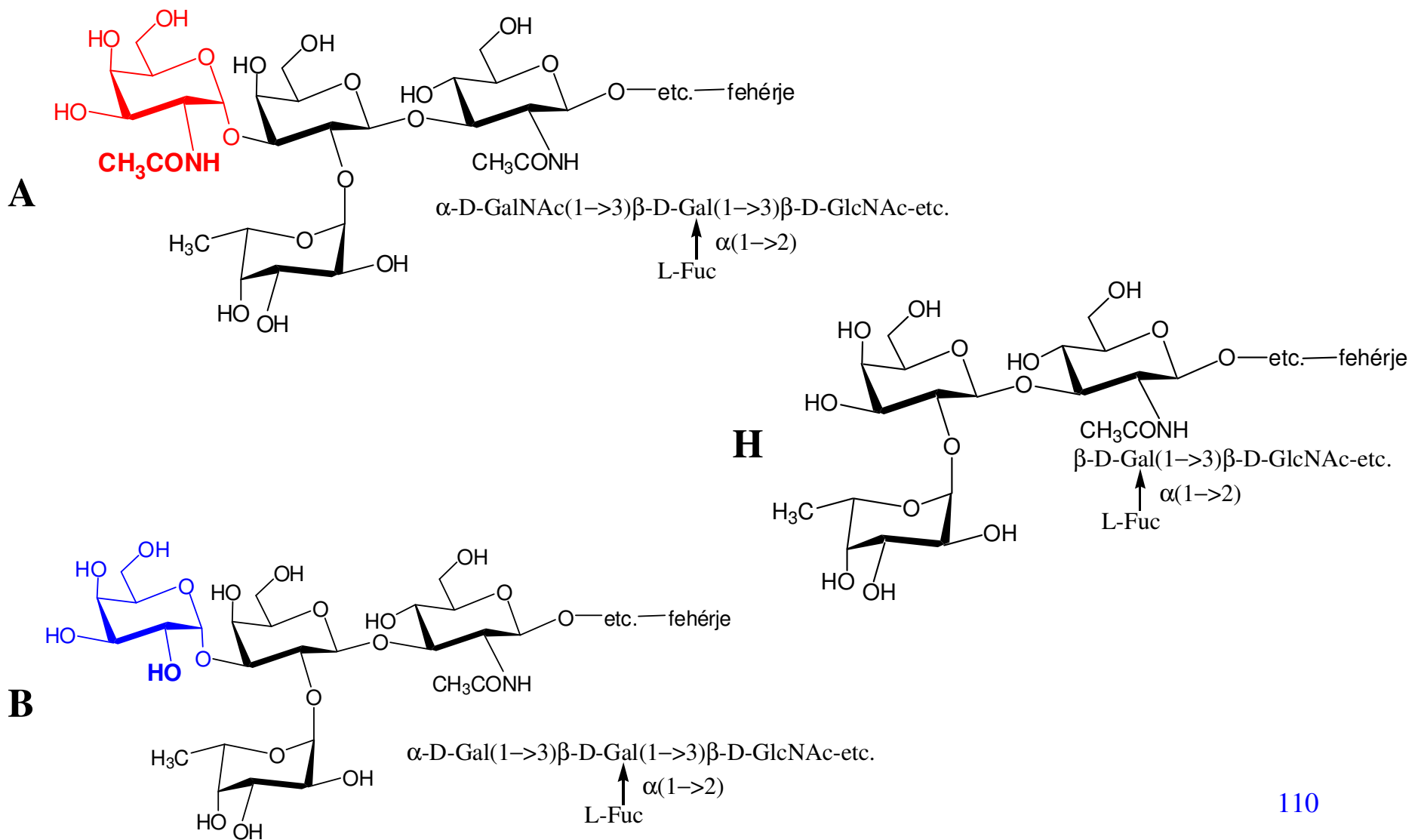
	Group A	Group B	Group AB	Group O
Red blood cell type				
Antibodies present			None	
Antigens present	A antigen	B antigen	A and B antigens	No antigens

## A vércsoport poliszacharidok: egyetlen enzim különbözősége:



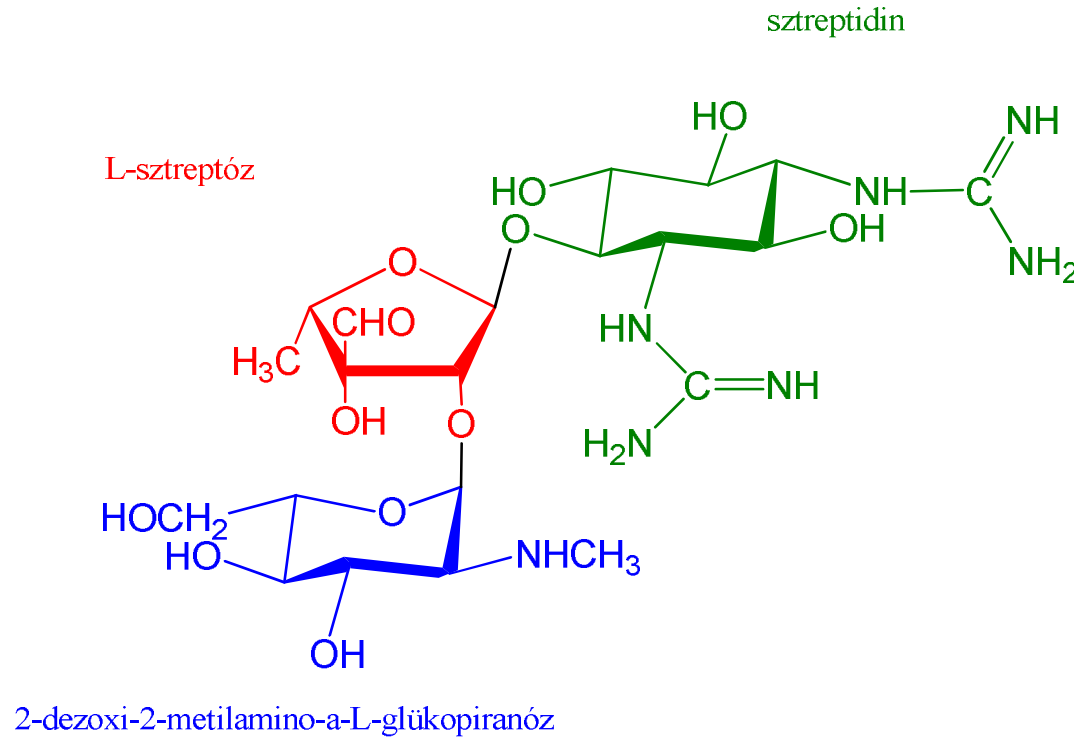
Az „A” vércsoportú személy vérében a GalNAc-traszferáz, míg a B vércsoportú esetében a Gal-traszferáz enzim végzi a H-antigén módosítását. A 0-s vércsoportú személy esetében egyik enzim sem aktív.

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

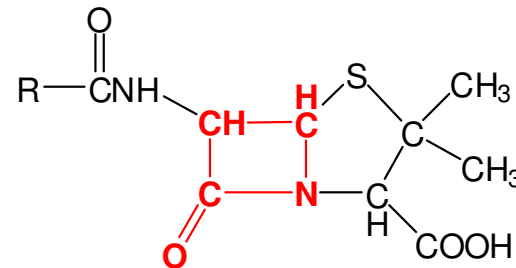


# Szénhidrát antibiotikumok: a sztreptomycin (1944-ben izolálták)

A sztreptomycin kémiai szerkezete:



**memo:** igen hatékony antibiotikum a penicillin rezisztens baktériumtörzsek ellen.



## Mi minden van tehát 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 glükonsav, 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, folsav, 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)

