

Szénhidrátok



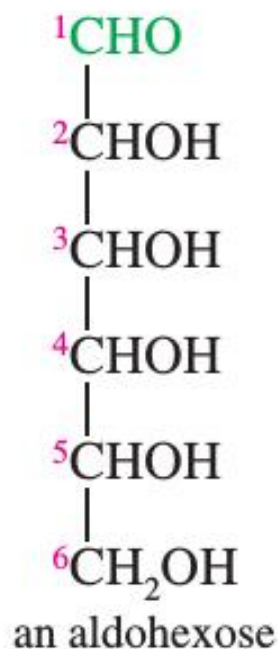
Szénhidrátok

Szénhidrátok: $C_n(H_2O)_n$ összegképlet

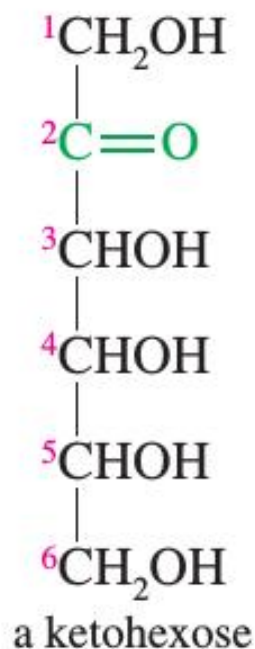
Mai meghatározás: **polihidroxi-aldehidek**, **polihidroxi-ke-tonok** vagy olyan vegyületek, amelyek ilyenekké bonthatóak hidrolízissel

Monoszacharidok: olyan szénhidrátok, amelyeket **nem lehet egyszerűbbé hidrolizálni**

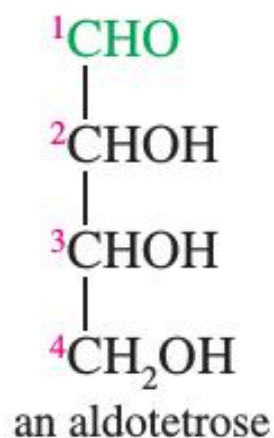
Csoportosításuk: aldehyd- vagy ketocsoport jelenléte és szénatomszám szerint



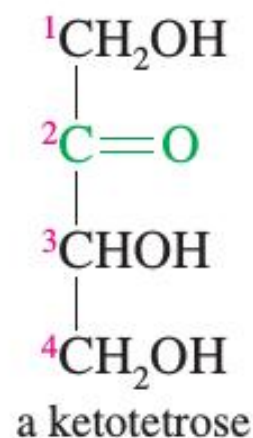
aldohexóz



ketohexóz



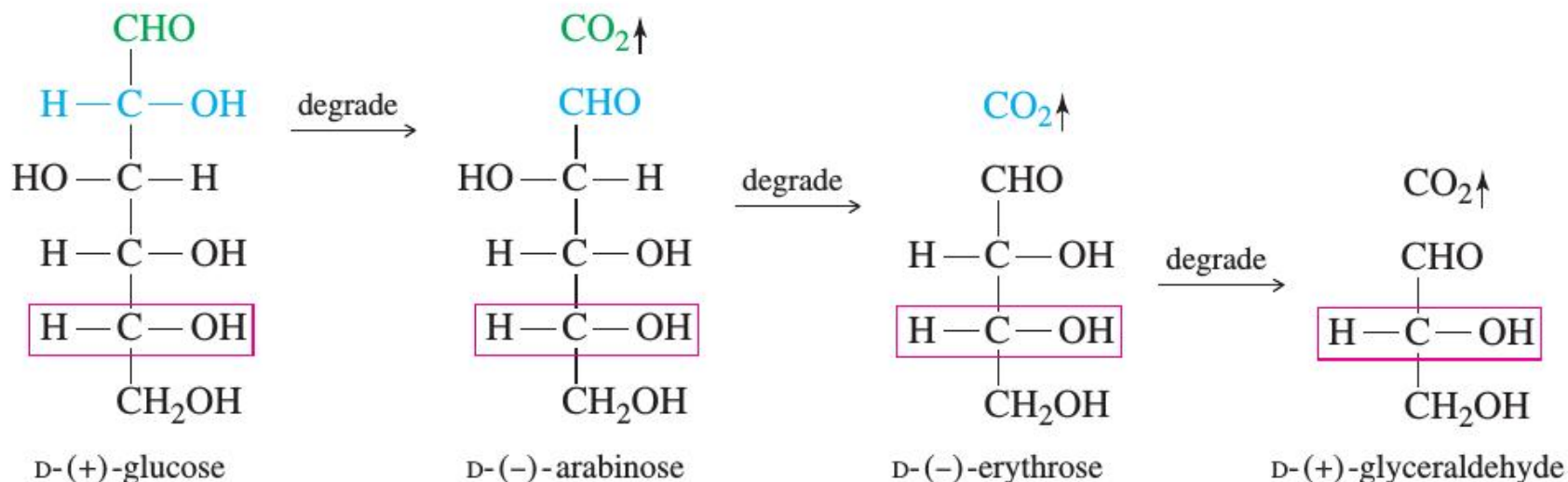
aldotetróz



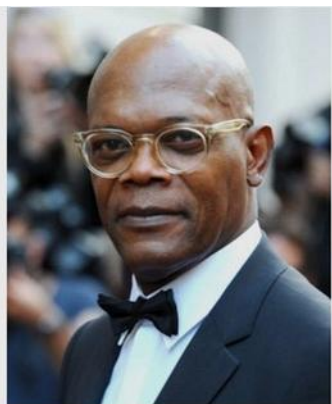
ketotetróz

D-monoszacharidok

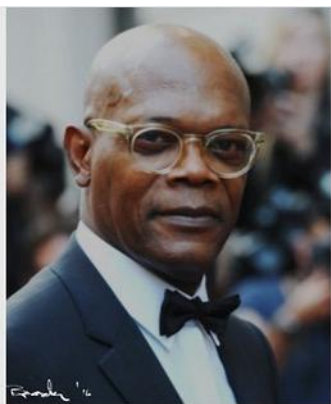
Az **aldehidcsoporttól legtávolabbi szénatom konfigurációja** alapján tartoznak a D sorozatba



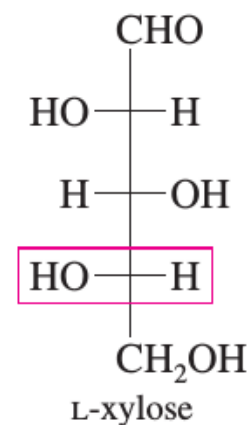
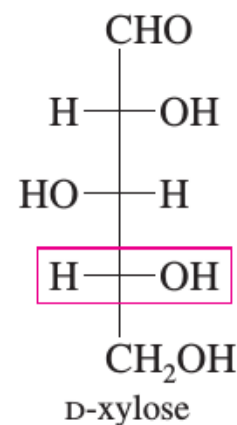
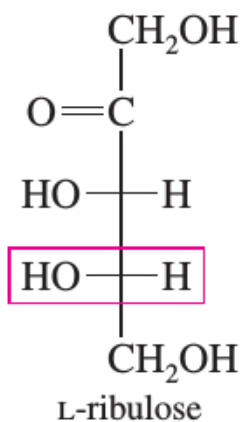
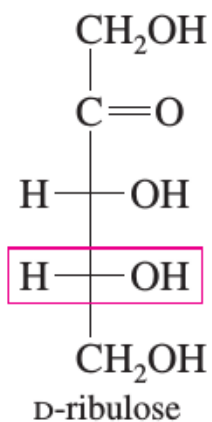
Figyeljük meg, hogy az azonos nevű **D-** és **L-**monoszacharidok egymás tükörképei, a teljes molekulát tükrözzük, azaz az **összes sztereocentrum konfigurációja ellentétes!**



Samuel-L-Jackson



Samuel-D-Jackson



Epimerek: egy szénatom konfigurációjában különböző sztereoizomer párok

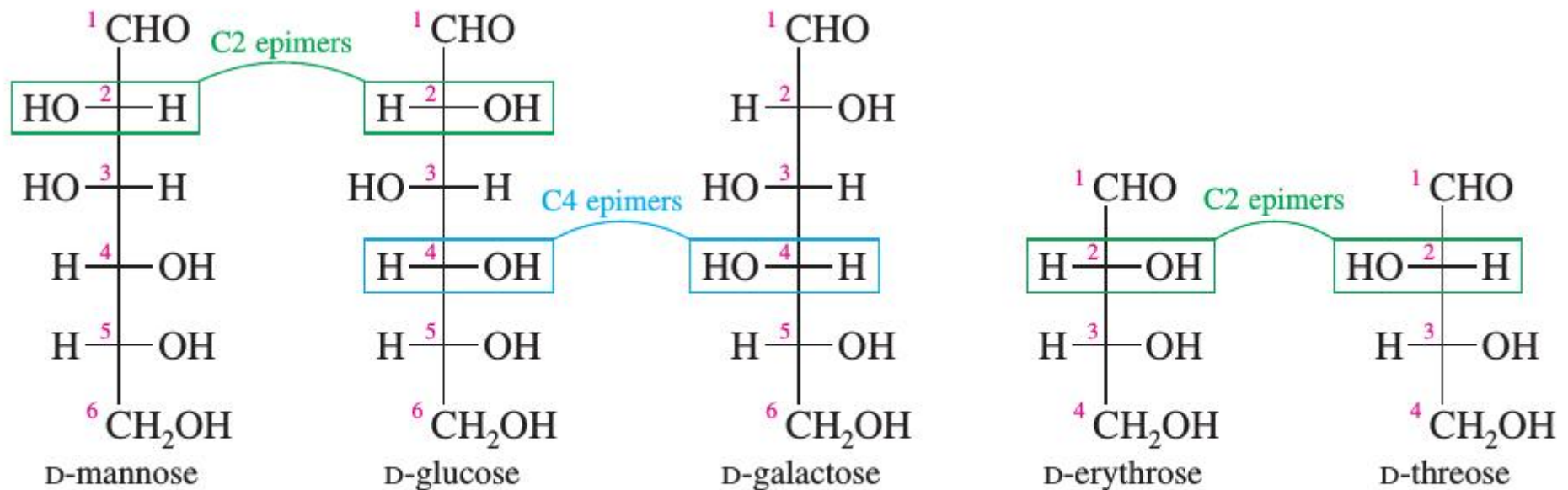


FIGURE 23-5

Epimers are sugars that differ only by the stereochemistry at a single carbon atom. If the number of the carbon atom is not specified, it is assumed to be C2.

Vegyük észre, hogy ha több sztereocentrum van a molekulában, akkor az epimerek egymás diasztereomer párjai!

Kitekintés: eritro/threo nevezéktan

Eritróz, treóz, de pl. treonin, izoleucin esetében is előjöhethet...

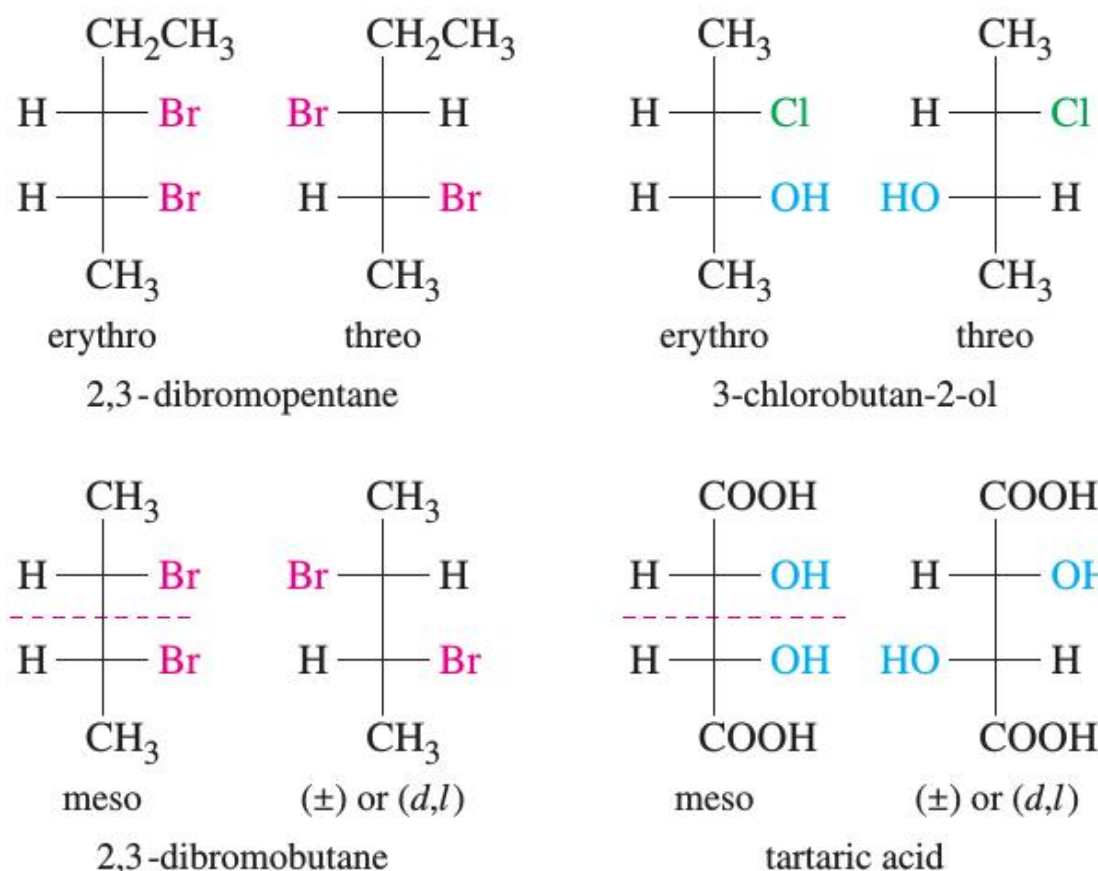
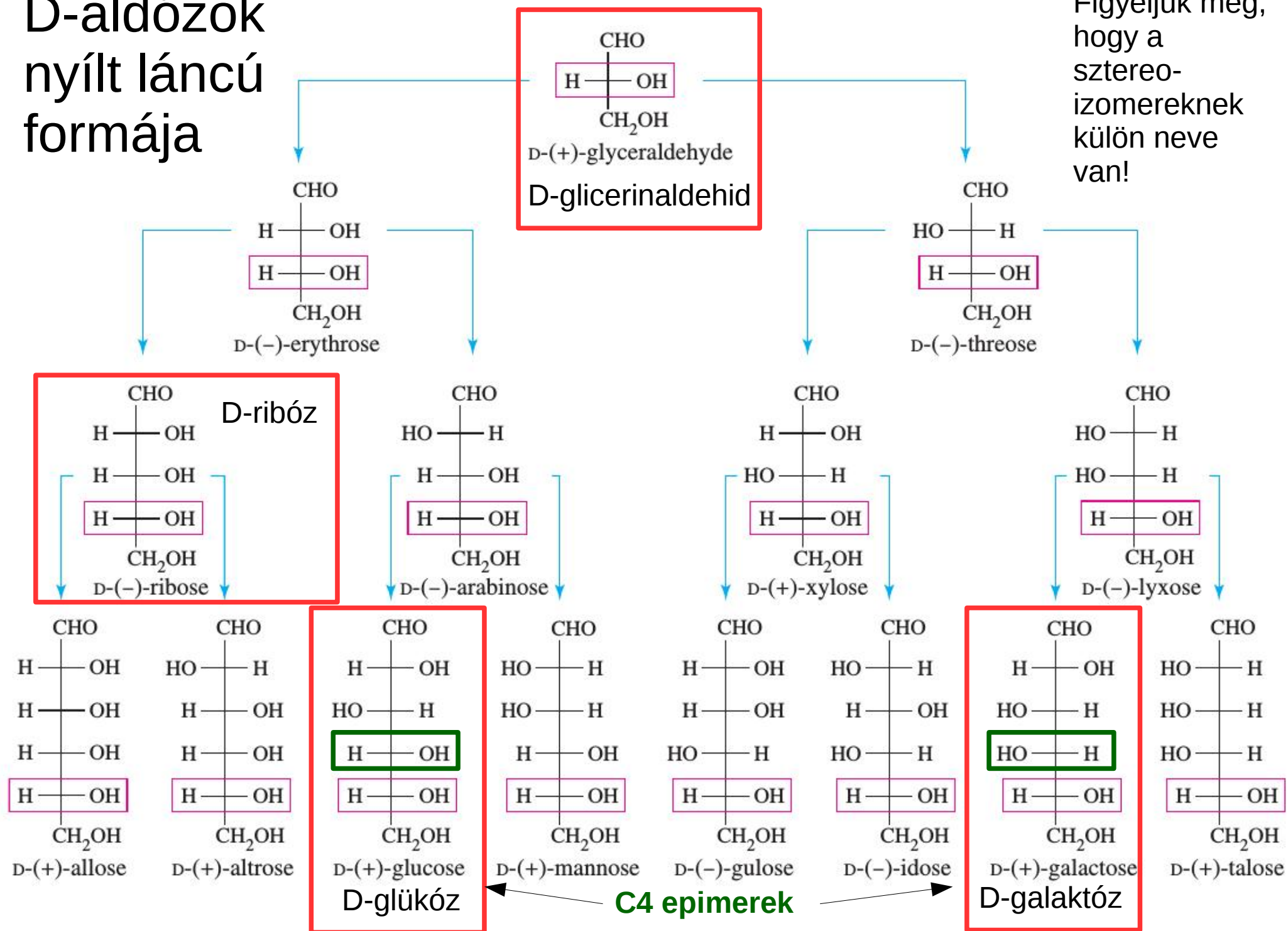


FIGURE 23-4

Erythro and *threo* nomenclature. The terms *erythro* and *threo* are used with dissymmetric molecules whose ends are different. The *erythro* diastereomer is the one with similar groups on the same side of the Fischer projection, and the *threo* diastereomer has similar groups on opposite sides of the Fischer projection. The terms *meso* and (±) [or (d,l)] are preferred with symmetric molecules.

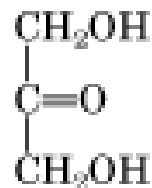
D-aldózok nyílt láncú formája

Figyeljük meg, hogy a sztereo-izomereknek külön neve van!



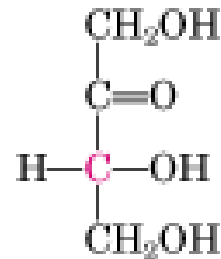
D-ketózok nyílt láncú formája

Three carbons



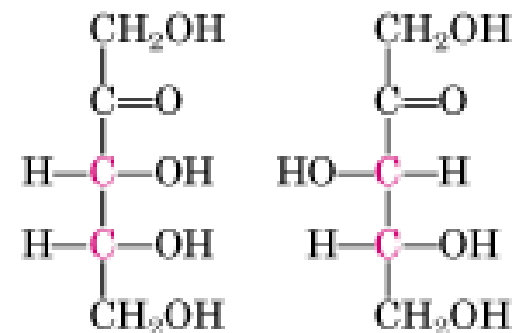
Dihydroxyacetone

Four carbons



D-Erythrulose

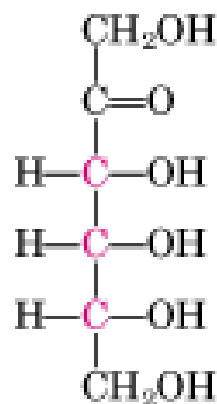
Five carbons



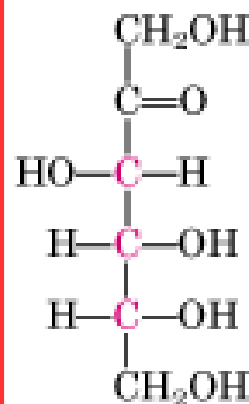
D-Ribulose

D-Xylulose

Six carbons

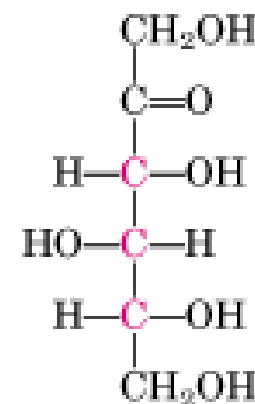


D-Psicose

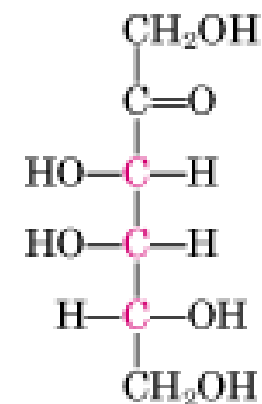


D-Fructose

D-fruktóz



D-Sorbose



D-Tagatose

D-Ketoses

(b)

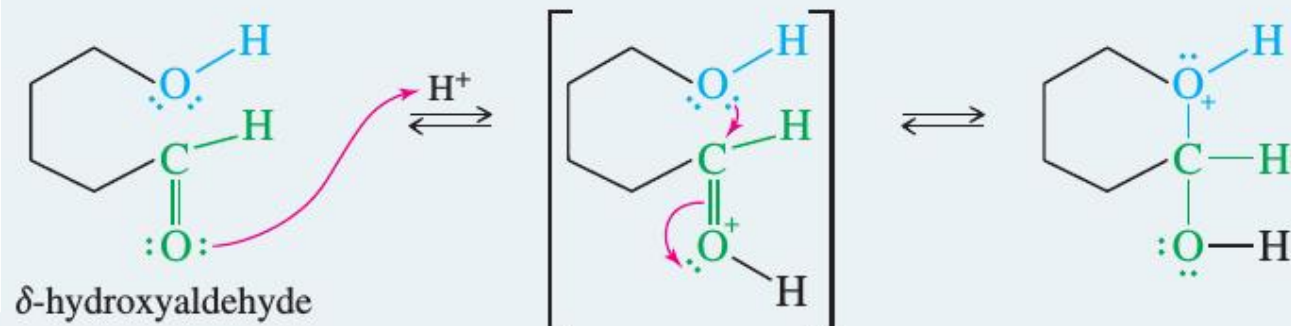
Vegyük észre, hogy a fruktóz 3 sztereocentrumának konfigurációja megegyezik a glükóz megfelelő centrumainak konfigurációjával

Aldózok gyűrűs formájának kialakulása

Step 1: Protonation of the carbonyl.

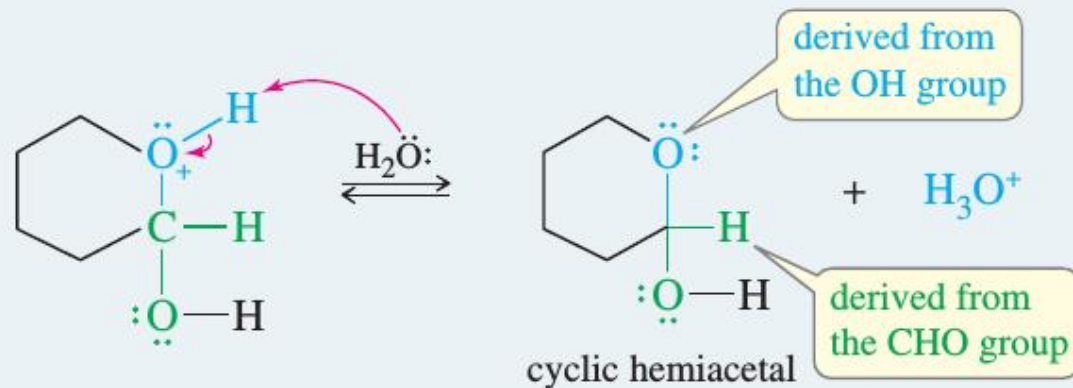
Step 2: The OH group adds as a nucleophile.

Intramolekuláris nukleofil addíció, egy hidroxilcsoport oxigénje a nukleofil



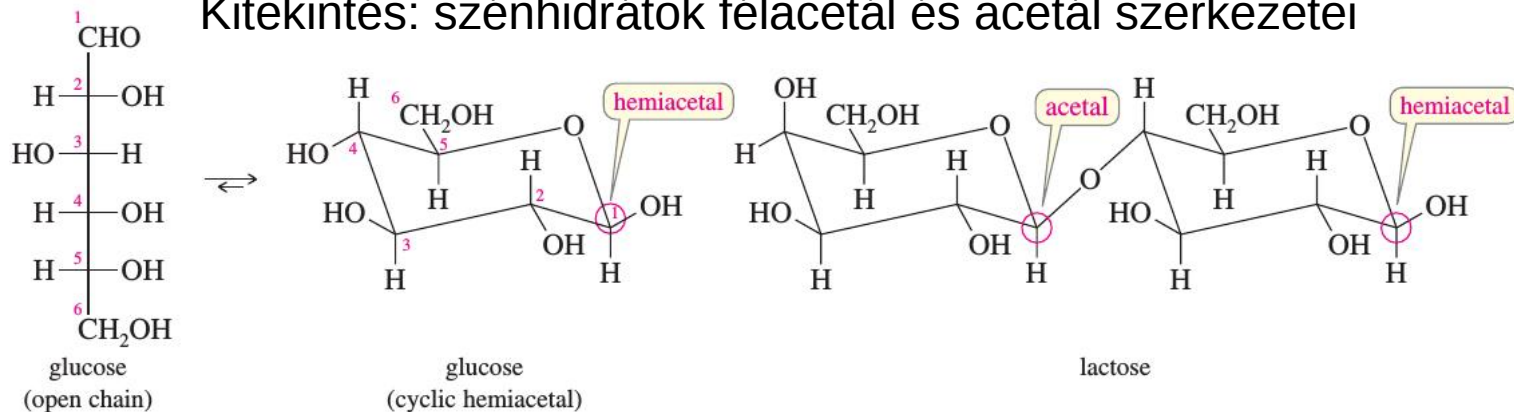
Step 3: Deprotonation gives a cyclic hemiacetal.

Nukleofil támadás a még elektronhiányosabbá tett karbonil szénatomon

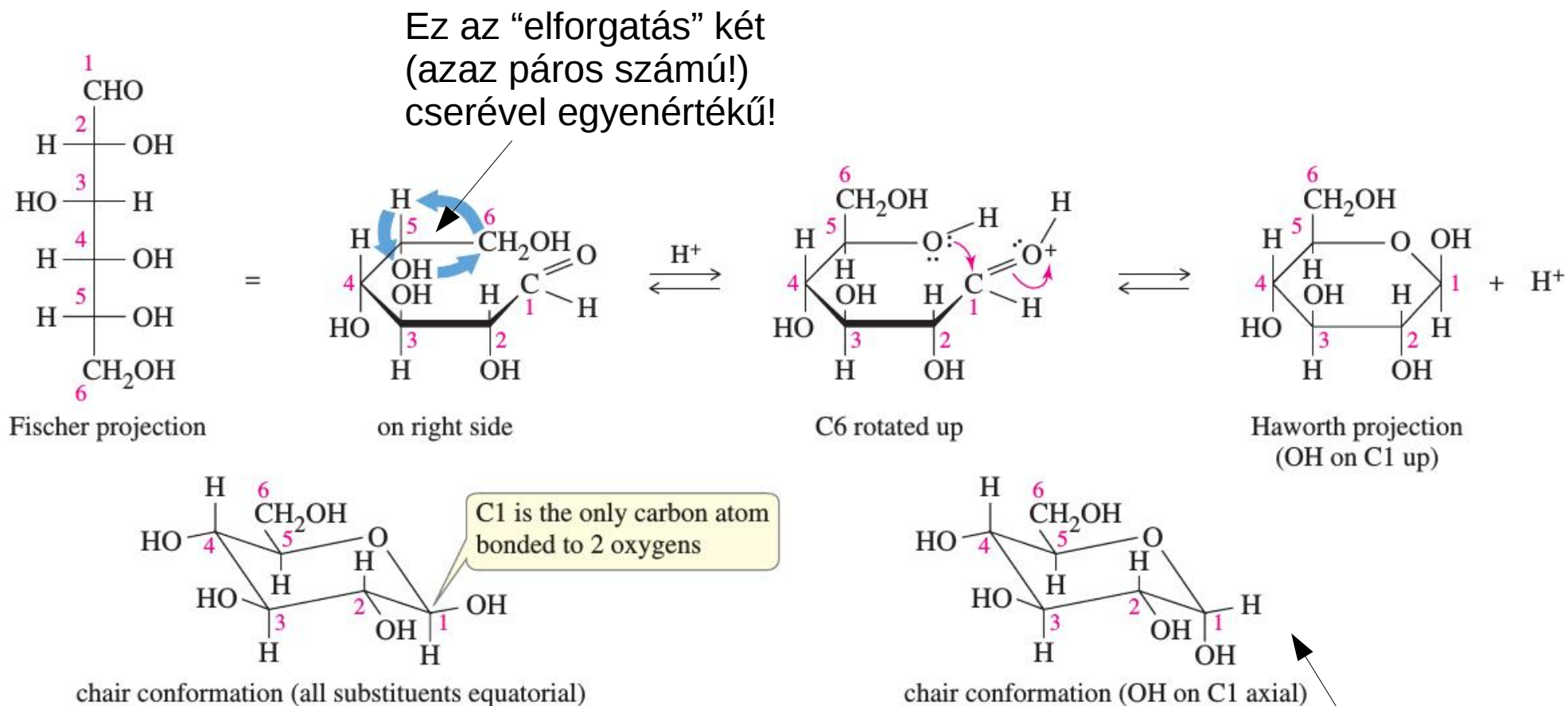


Kitekintés: ún. gyűrűs félacetál szerkezet keletkezik:
R-O-CR'H-OH

Kitekintés: szénhidrátok félacetál és acetál szerkezetei



A glükóz gyűrűs formájának kialakulása



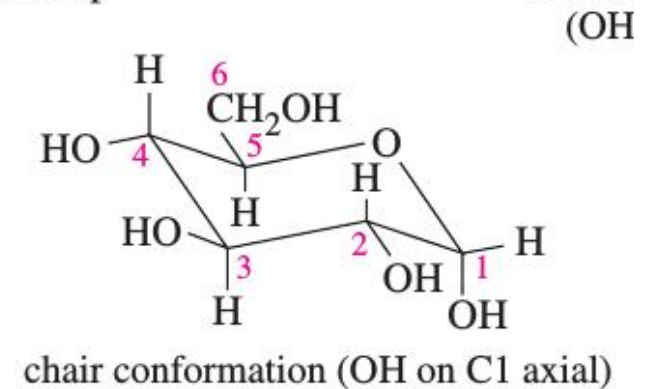
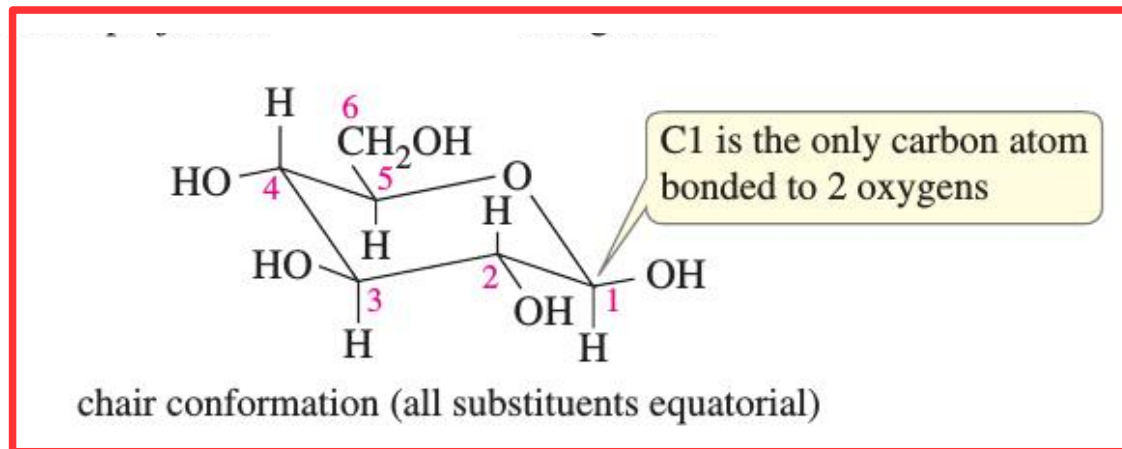
A gyűrűs formában az 1-es szénatomon új sztereocentrum jön létre, az ennek konfigurációjában különböző izomerek az anomerek.

Az α -anomer az, ahol a C5-ön lévő CH_2OH csoport és a C1-en lévő OH a gyűrű ellentétes oldalán van,

a β -anomer az, ahol azonos oldalon vannak (ezt jegyezzük meg!)

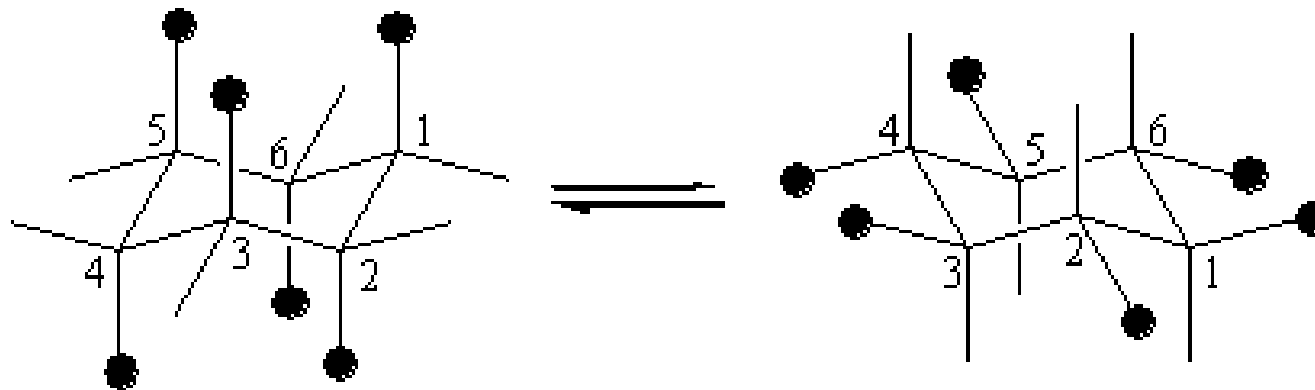
A β -D-glükóz kedvezőbb szék konformerében minden nagy térigényű csoport ekvatoriális helyzetű (de a C1 OH helyzete önmagában nem határozza meg, h α vagy β anomerről van szó!).

A glükóz gyűrűs formája



Emlékezzünk, hogy a gyűrű átfordulásával minden axiális csoport ekvatoriális lesz és viszont: ezért ezt nem tekinthetjük megkülönböztetési alapnak.

A gyűrű átfordulása a szubsztituensek relatív helyzetét (cisz/transz) viszont nem változtatja meg, ezért erre alapozzuk az egyes formák megkülönböztetését.

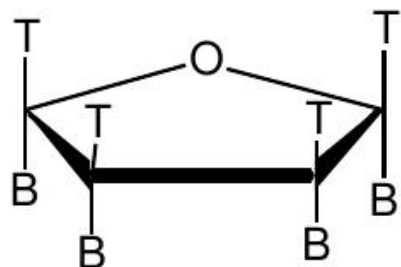


Relative positions of substituents after a ring-flip in cyclohexane

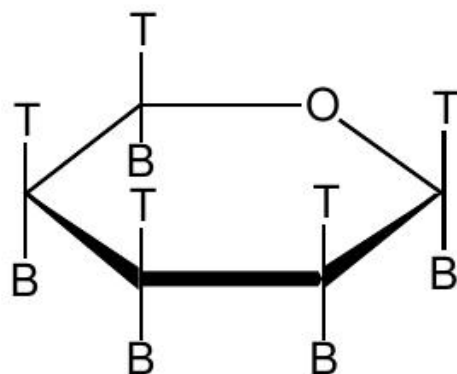
Kitekintés: Fischer-projekcióból Haworth projekció rajzolása

Converting Fischer Projections into Haworth Projections.

1. Identify the hydroxyl group which is cyclizing onto the carbonyl group. This hydroxy will become the ring oxygen in the hemiacetal or hemiketal form of the carbohydrate. For D-glucose, it is the C5 hydroxyl in the pyranose form; for D-ribose, it is the C4-hydroxyl for the furanose form.
2. Manipulate the Fischer projection so this hydroxyl group is on the bottom.
3. Draw the Haworth projection so that the ring oxygen is on the top. For pyranoses, draw the six-membered ring laying on it side with a oxygen at the upper right.
4. Substituents on the right side of the Fischer projection will be on the bottom face of the Haworth projection. Substituents on the left side of the Fischer projection will be on the top face of the Haworth projection.
5. Remember that in the cyclic form, the C1-hydroxyl group (the anomeric center) can usually adopt either the up or down configuration.



Furanose

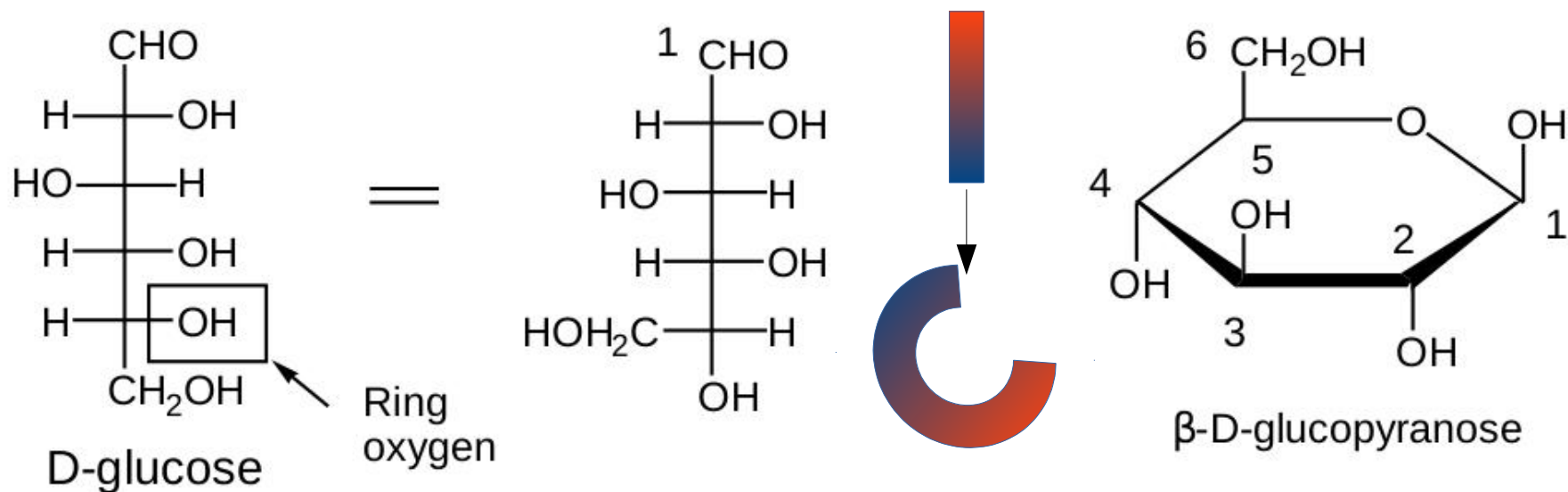


Pyranose

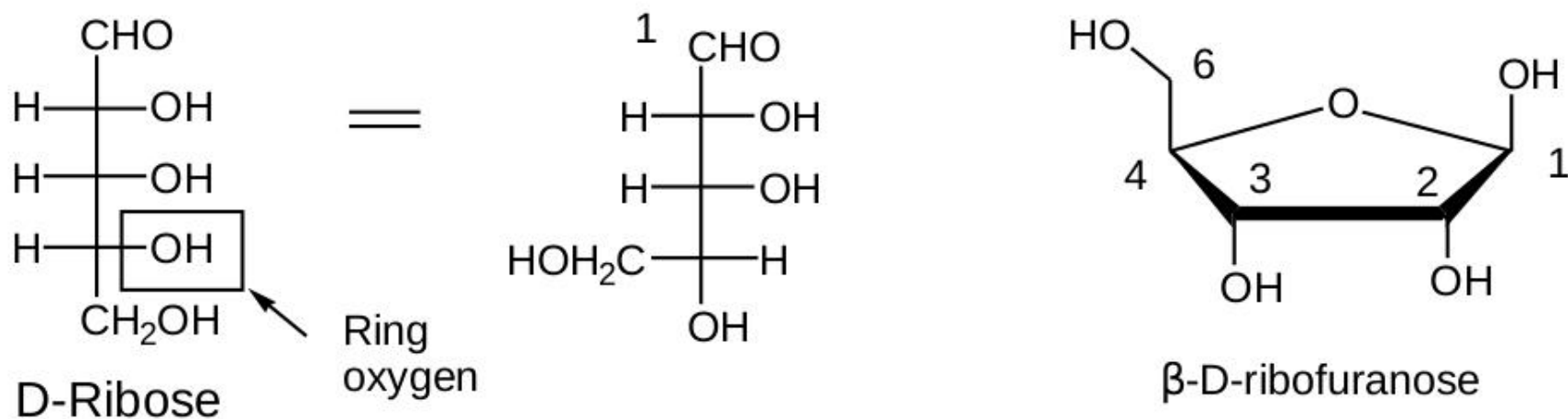
T= top
B= bottom

Kitekintés: Fischer-projekcióból Haworth projekció rajzolása

A gyűrűbe kerülő hidroxil legyen alul, de ezt páros számú cserével kell elérnünk, hogy a konfiguráció ne változzon!

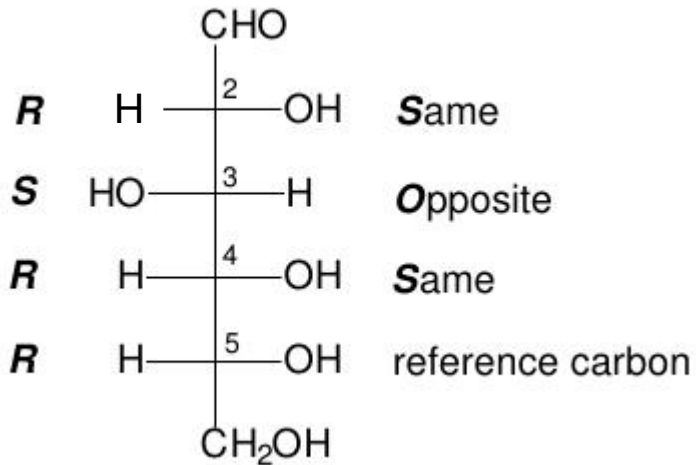


A Fischer-projekcióban balra néző csoportok felfelé, a jobbra nézők lefelé mutatnak a Haworth-projekcióban

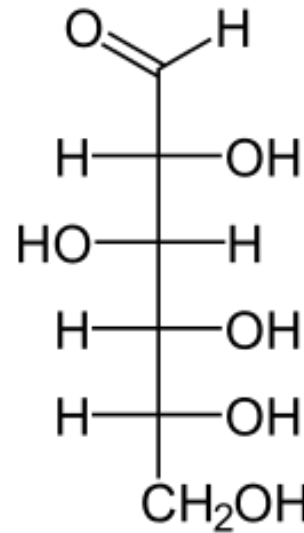


Kitekintés: mindent a glükózzról!

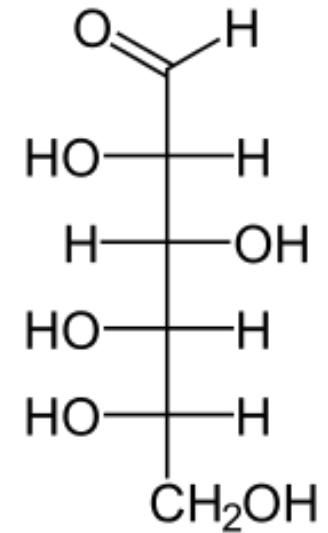
(2R,3S,4R,5R)-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexanal



“SOS”: igaz az L-glükózra is,
mert a referencia szénatom
konfigurációhoz viszonyítunk!



D-Glucose



L-Glucose



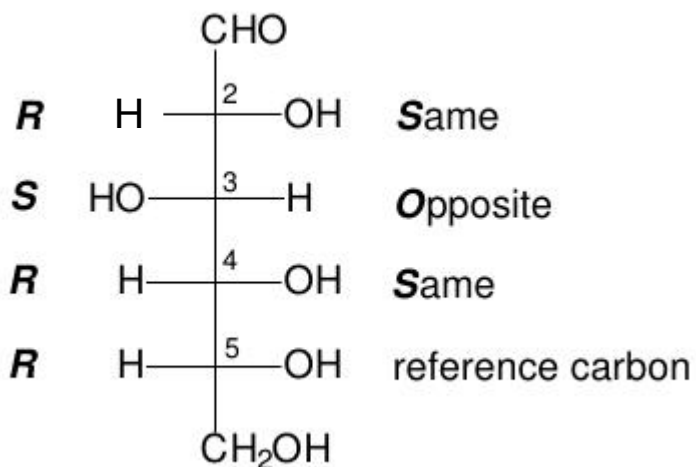
Samuel-L-Jackson



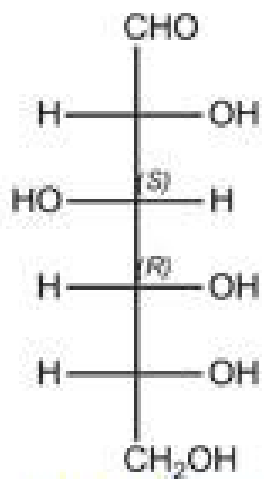
Samuel-D-Jackson

Kitekintés: mindent a glükózzról!

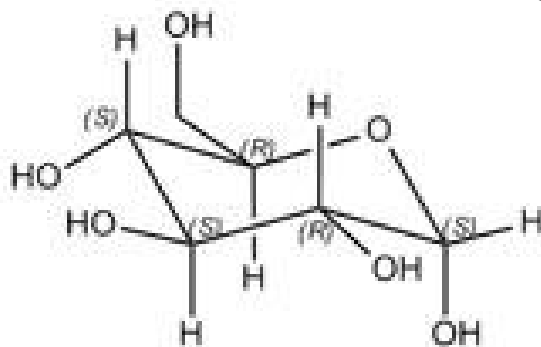
(2R,3S,4R,5R)-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexanal



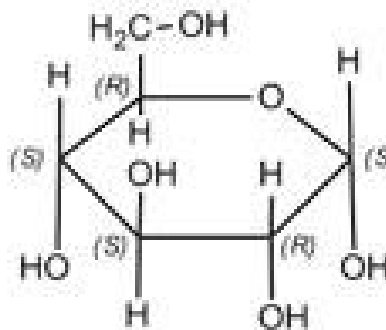
“SOS”: igaz az L-glükózra is, mert a referencia szénatom konfigurációhoz viszonyítunk!



Fischer projection



Perspective projection



Haworth projection

β -D-glucopyranose	Carbon	Assignment
	1 (anomeric)	R (β)
	2	R
	3	S
	4	S
	5	R

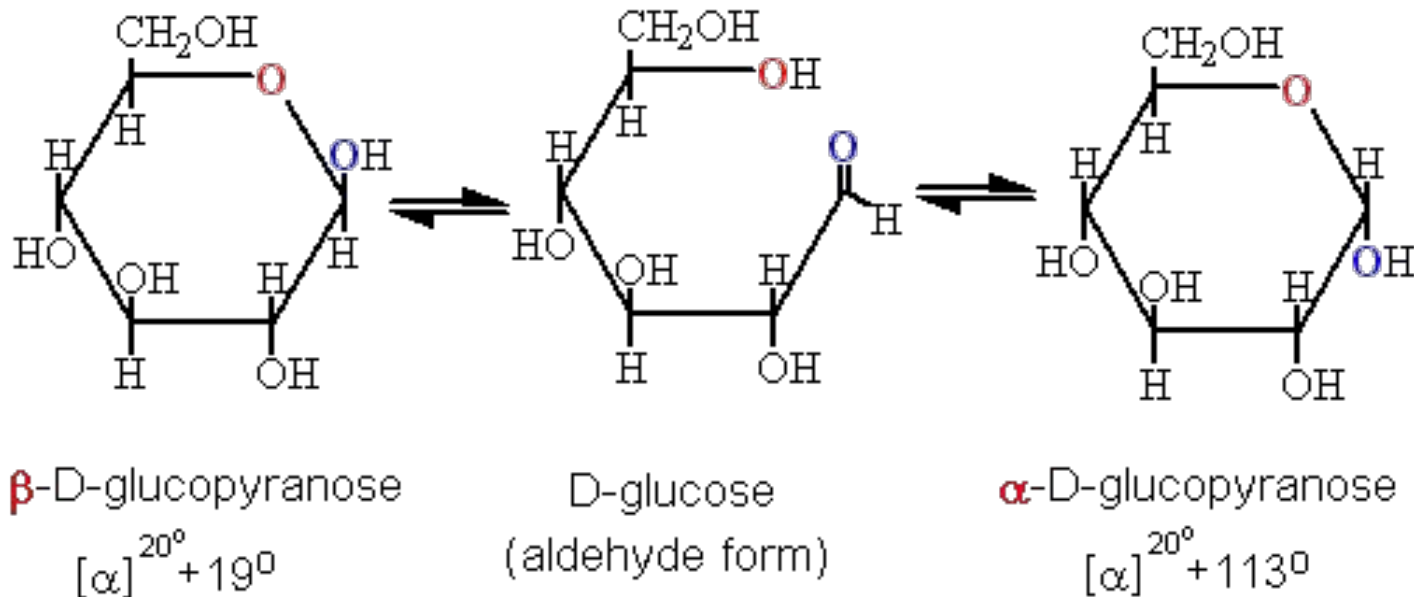
(3R,4S,5S,6R)-6-(hydroxymethyl)oxane-2,3,4,5-tetrol

(ha oxán az alapváz, akkor abban a gyűrű oxigénje az 1-es atom, ezért más a hivatalos név számozása, és itt nem szerepel az anomer szén konfigurációja [az lehet R és S is, a név glükóz marad!])

Figyeljük meg, hogy a gyűrűs formában a 4. szénatom abszolút konfigurációja más lett, pedig ott nem történt semmilyen átrendeződés, csak a csoportok “erősorrendje” lett más a gyűrű miatt!

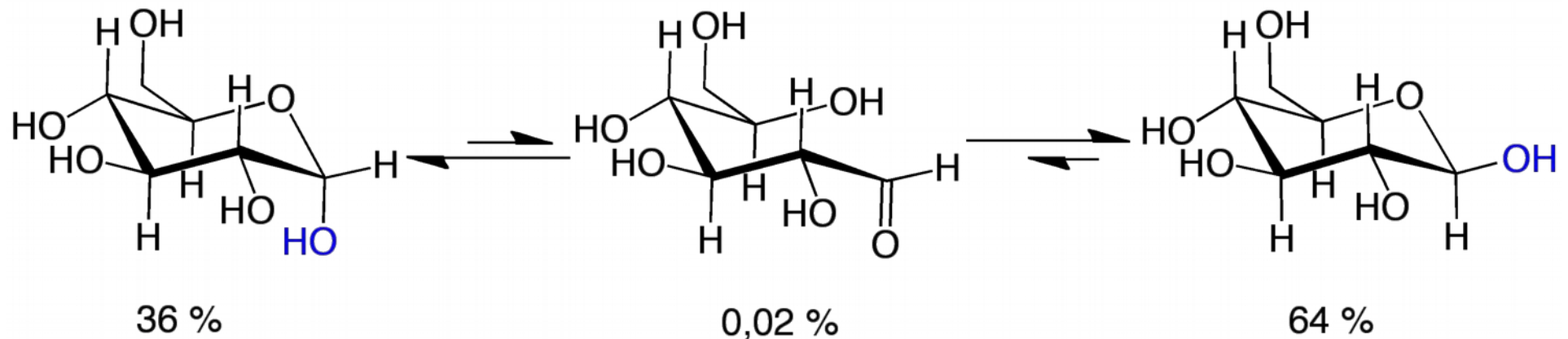
Kitekintés: mindent a glükózzról!

A nyílt láncú és a gyűrűs forma egymás konstitúciós izomerje, azon belül is egymás ún. gyűrű-lánc tautomerjei (ring-chain tautomers).

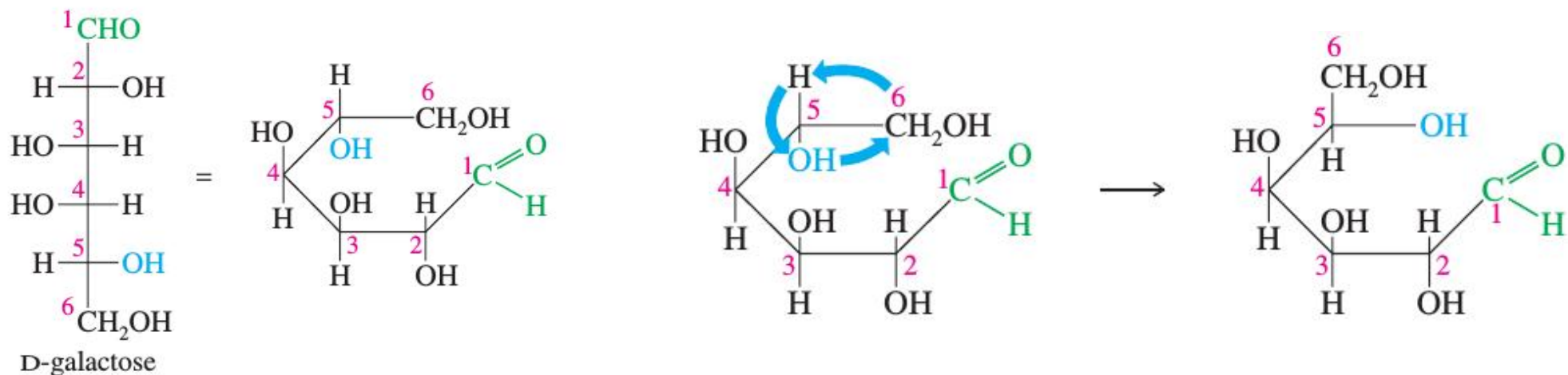


Mutarotáció:

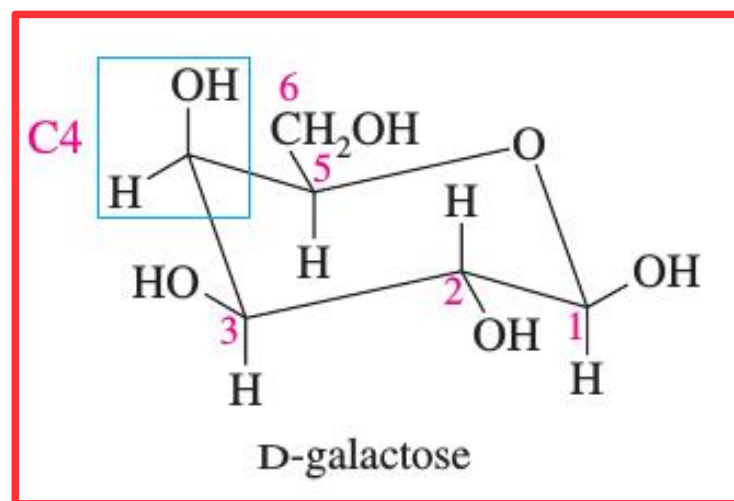
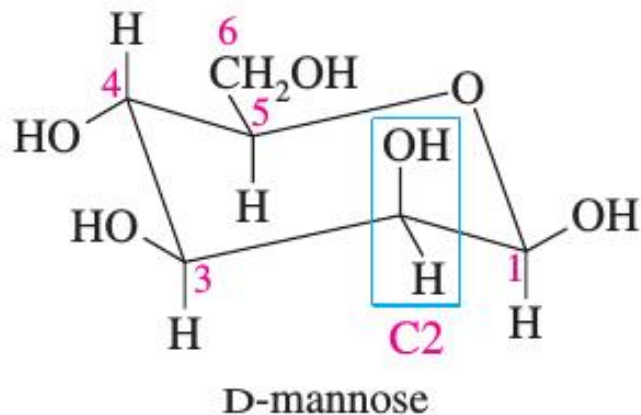
vizes közegben az α -D-glükóz a nyílt láncú formán keresztül β -D-glükózzá tud alakulni



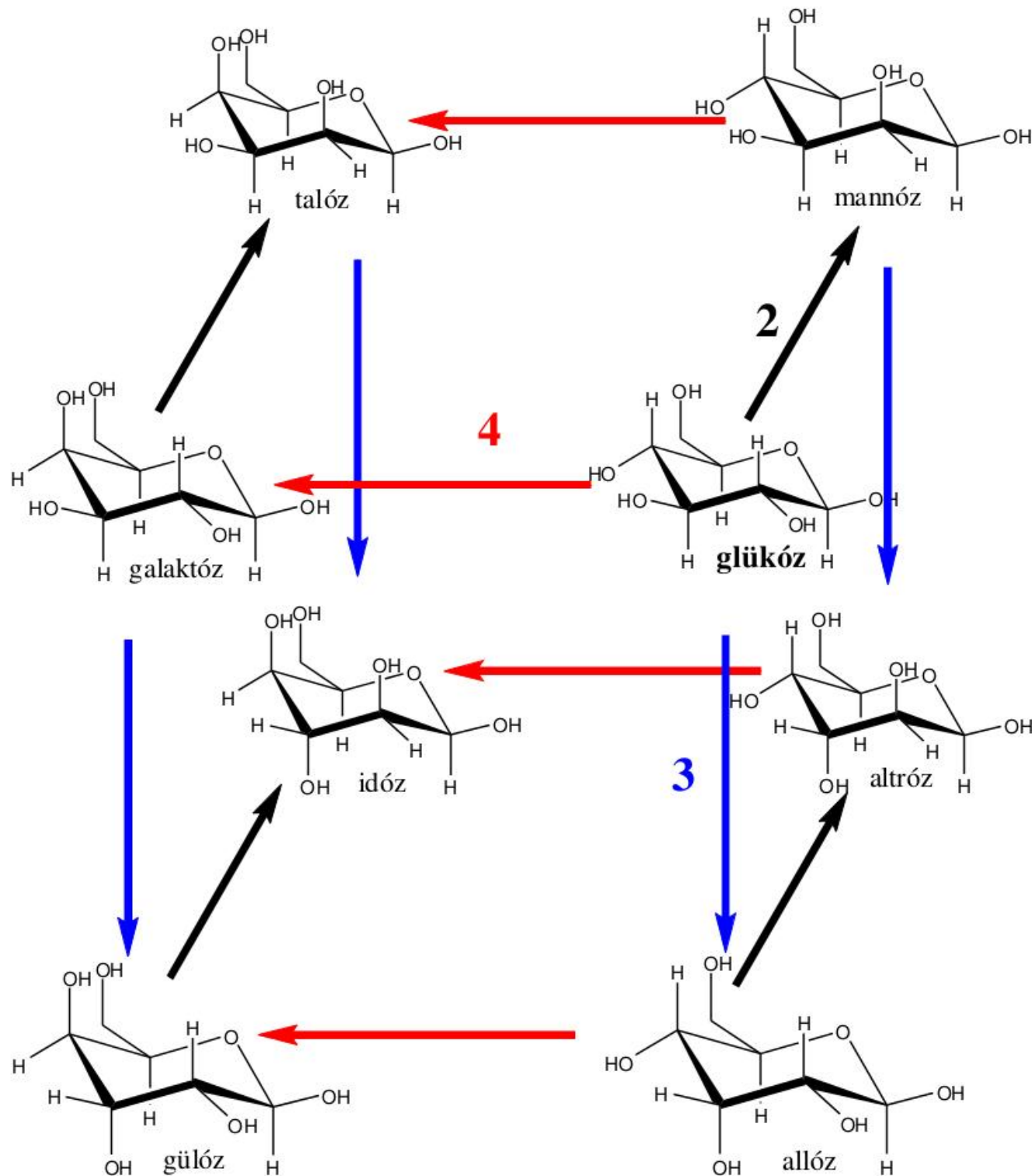
Kitekintés: galaktóz és mannóz gyűrűs formája



Ugyanúgy, mint a glükóznál, csak más a C2 vagy a C4 atom konfigurációja



Kitekintés:
D-aldohexózok
gyűrűs formája,
 β -anomer
“kockacukor-
cukorkocka”
rendszerben



C2 epimerek ↗↘

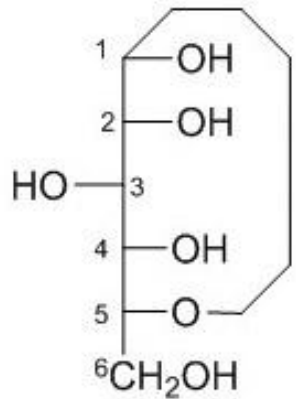
C3 epimerek ↑↓

C4 epimerek ↔

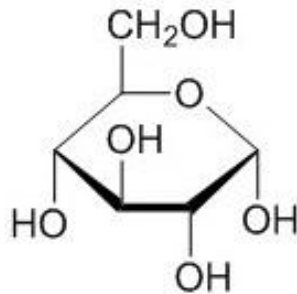
Kitekintés: piranóz vs. furanóz gyűrűk

A monoszacharidok esetében a hattagú gyűrűs formák neve piranóz, az öttagúaké furanóz

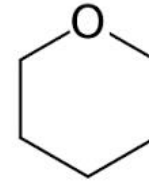
Egy hosszabb láncú monoszacharid is alkothat kisebb tagszámú gyűrűt.



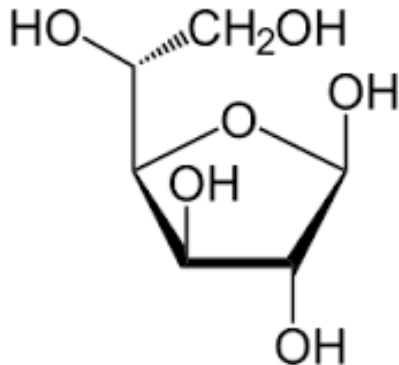
α -D-glucopyranose (α -D-Glcp)



pyran



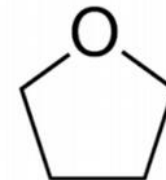
tetrahidropirán=oxán



α -D-glucofuranose (α -D-Glcf)

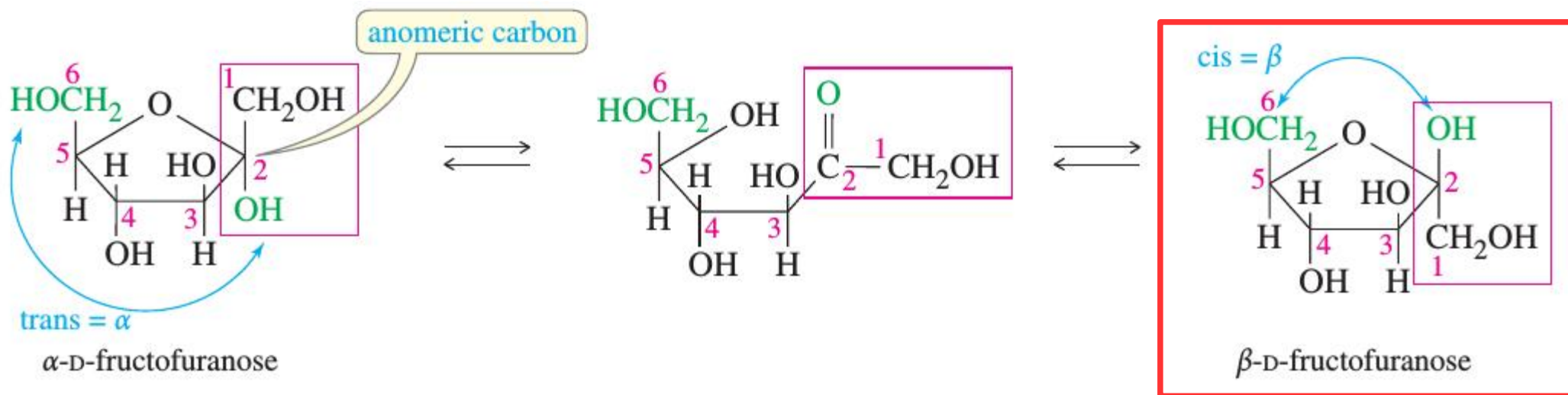


furan



tetrahidrofurán

A fruktóz gyűrűs formája

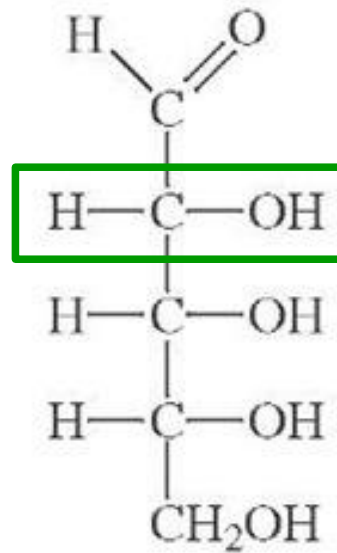
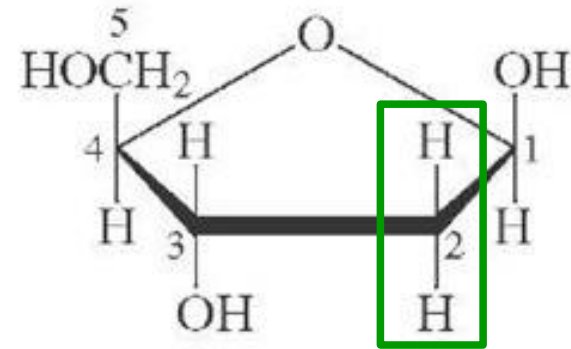
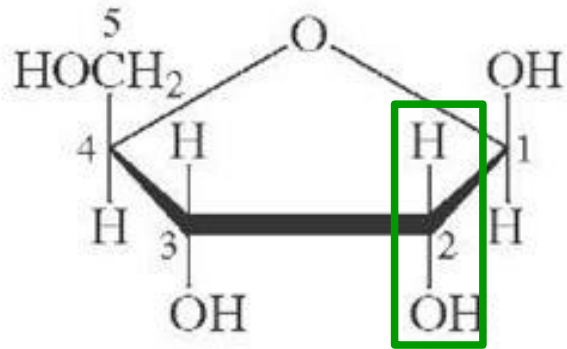


Hat szénatomos cukor, de ketóz, azaz a gyűrűzárás a 2. és az 5. szénatomok között következik be, öttagú gyűrű keletkezik.

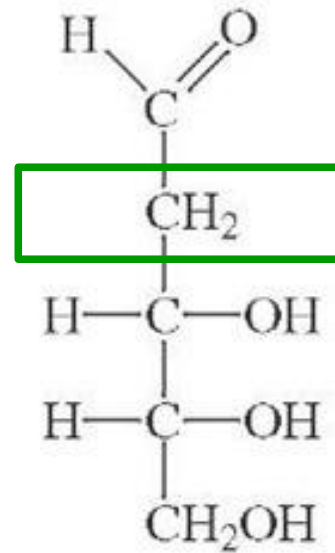
Figyeljük meg, hogy a 2. szénatomhoz, ahol a gyűrű felnyílása és a mutarotáció is bekövetkezhet, egy CH_2OH és egy OH csoport kapcsolódik.

Kitekintés: természetesen nincs elvi akadály, hogy más hidroxilcsoport vegyen részt a ciklizációban, így a fruktózból is keletkezhet hattagú gyűrűs izomer stb.

A ribóz és a 2-dezoxiribóz

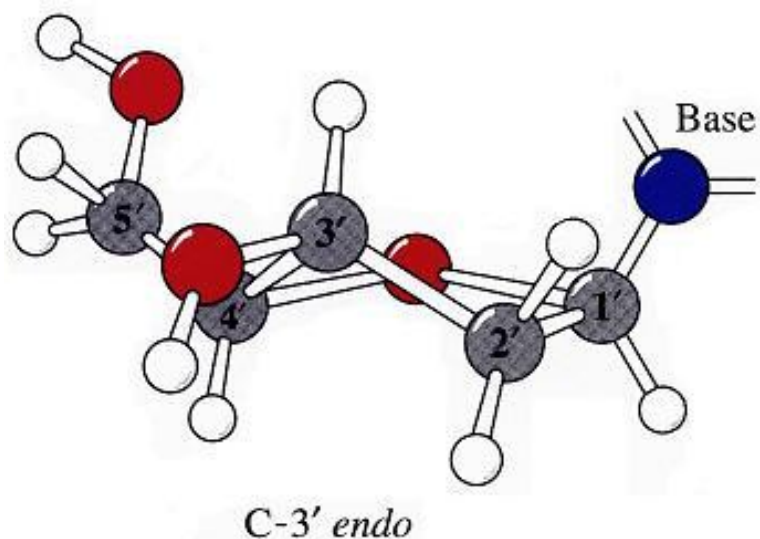
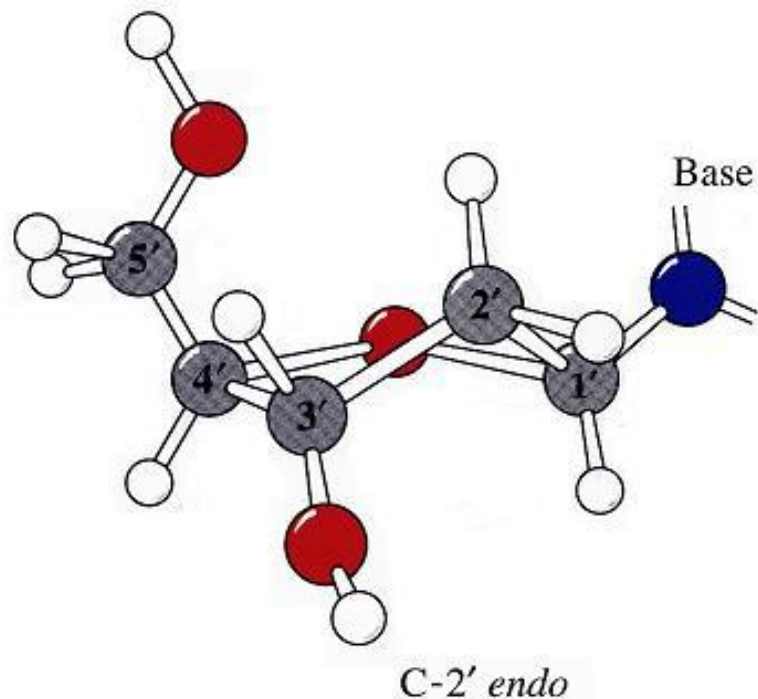


D-Ribose



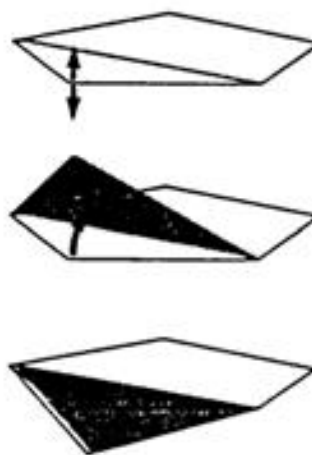
2-Deoxy-D-ribose

A ribóz és a 2-dezoxiribóz gyűrűs formájának konformációja



Carbon
Hydrogen
Oxygen
Nitrogen

Az öttagú gyűrű minden atomja nem lehet egy síkban, az nagyon kedvezőtlen lenne. Legkedvezőbb, ha vagy a 2., vagy 3. szénatom **nincs egy síkban** a többi atommal. Ezeket hívjuk **C2-endo** vagy **C3-endo** konformációnak.



A ciklopentán gyűrű “boríték” konformációinak vázlata: a gyűrű öt atomjából egy nincs a másik négy által meghatározott síkban

A **nukleinsavakban** a cukorrész atomainak számozásakor vesszőket használunk, hogy megkülönböztessük a bázis atomjaitól őket.

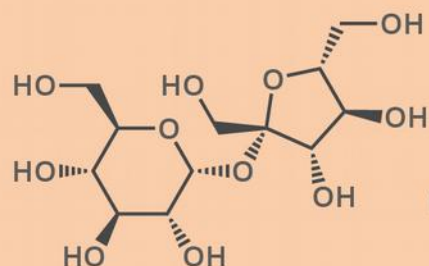
Kitekintés: monoszacharidok természetes anyagokban: a méz (~70% monoszacharid)



Kitekintés: a méz összetevői

THE CHEMISTRY OF HONEY

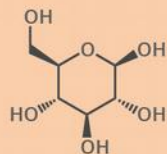
HOW DO BEES MAKE HONEY?



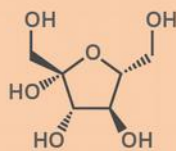
SUCROSE
primary sugar in
many nectars

When bees harvest nectar, it is stored in their honey stomachs, separate from their normal stomach. The nectar is mixed with enzymes which break down the larger sugars in the nectar, such as sucrose, into the smaller sugars glucose and fructose.

The forager bee then passes it on to a house bee, who regurgitates and re-drinks the nectar over a 20 minute period, breaking down the larger sugars further.



GLUCOSE

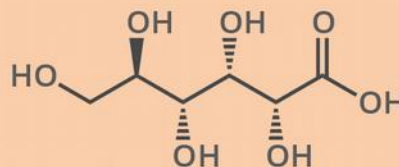


FRUCTOSE

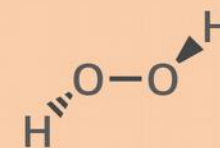
The nectar is deposited in the honeycomb, and the bees fan it to hasten water evaporation, until the water concentration falls to around 17%.



WHY DOESN'T HONEY GO OFF?



GLUCONIC ACID



HYDROGEN PEROXIDE

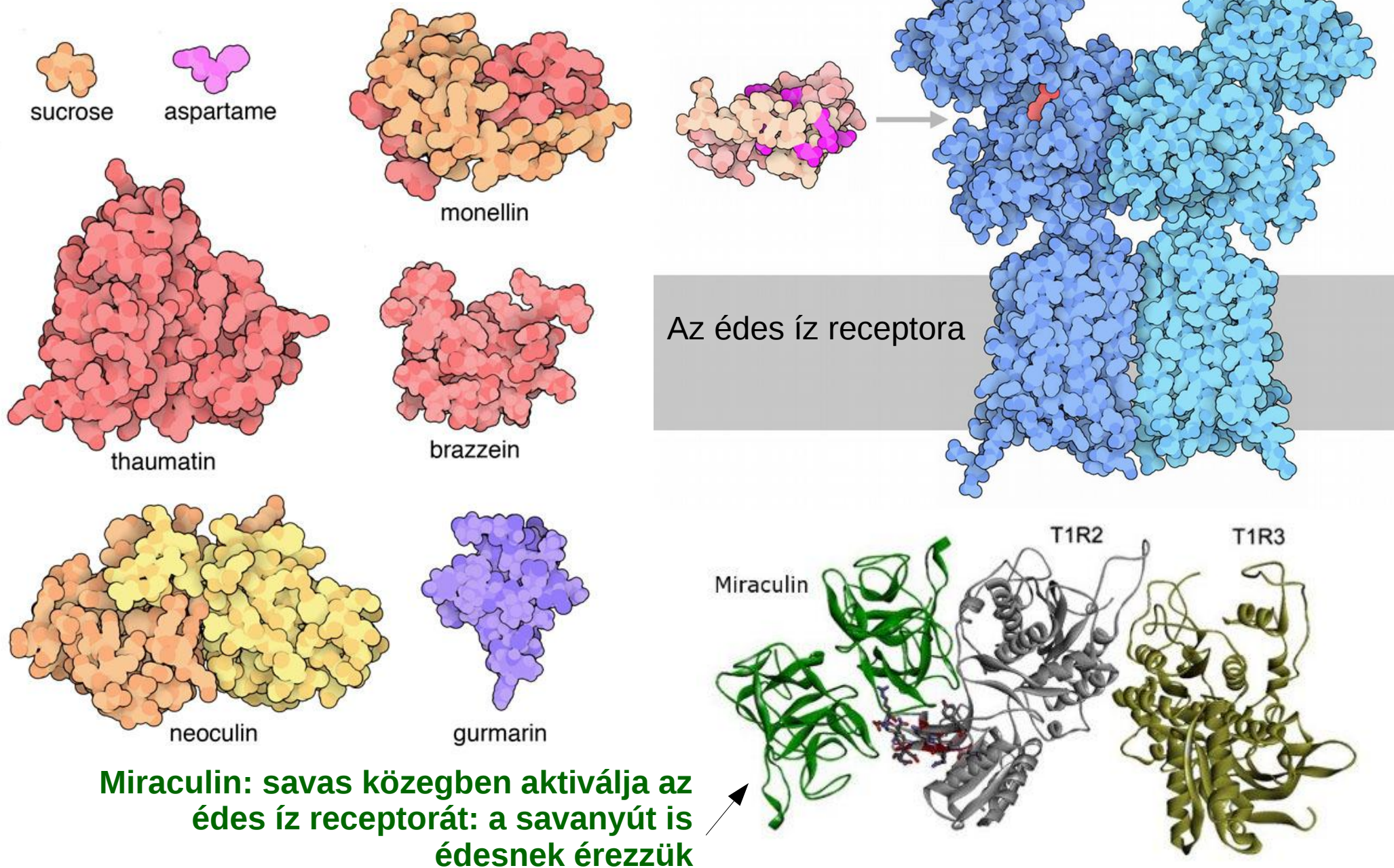
Honey has such a low water content, it draws water from its surrounding environment, meaning it can dehydrate bacteria, thus preventing spoilage.

Gluconic acid is the dominant acid in honey, produced by the action of bee secretions on glucose. It, and other acids, give honey a low pH of between 3 and 4; this, along with the fact it also contains small amounts of hydrogen peroxide, makes it too hostile for bacterial growth.

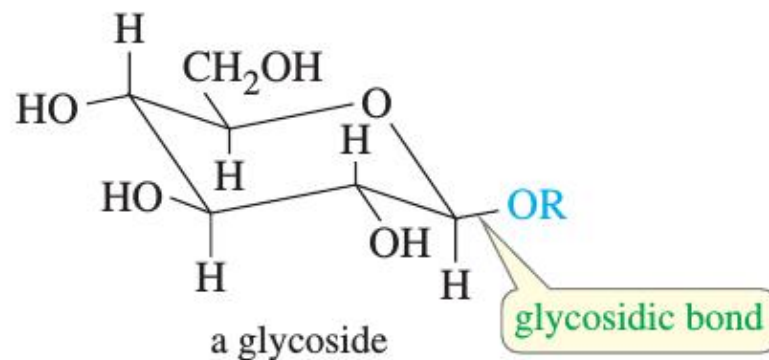
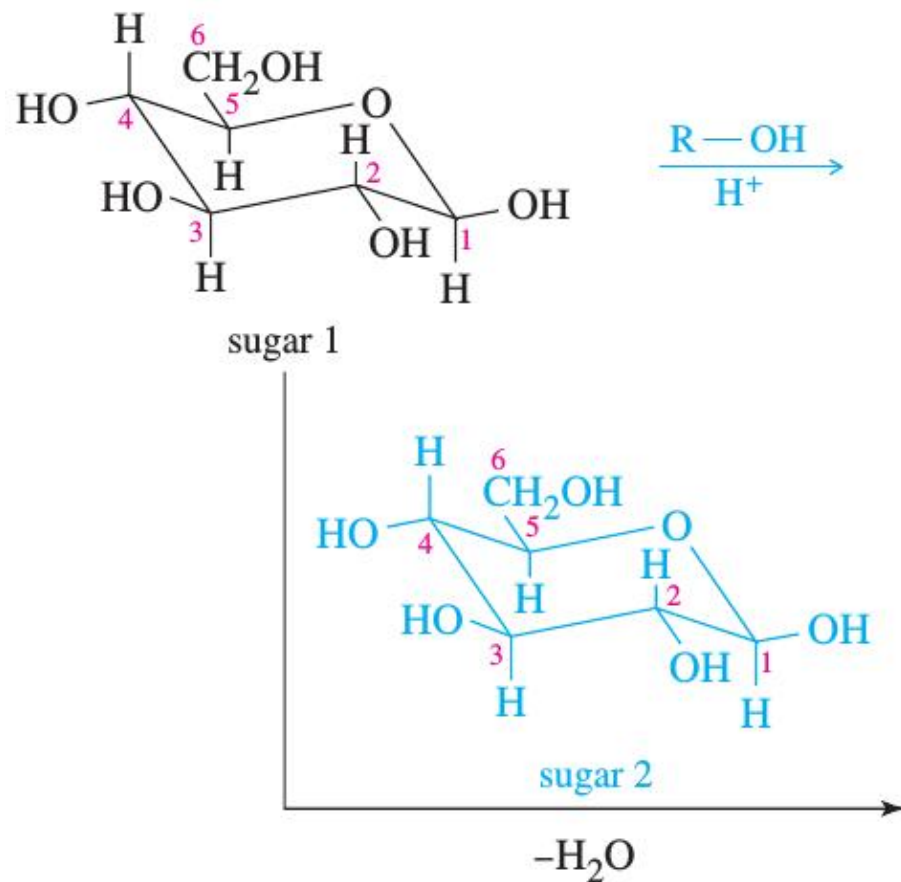


Kitekintés: az édes íz érzékelése

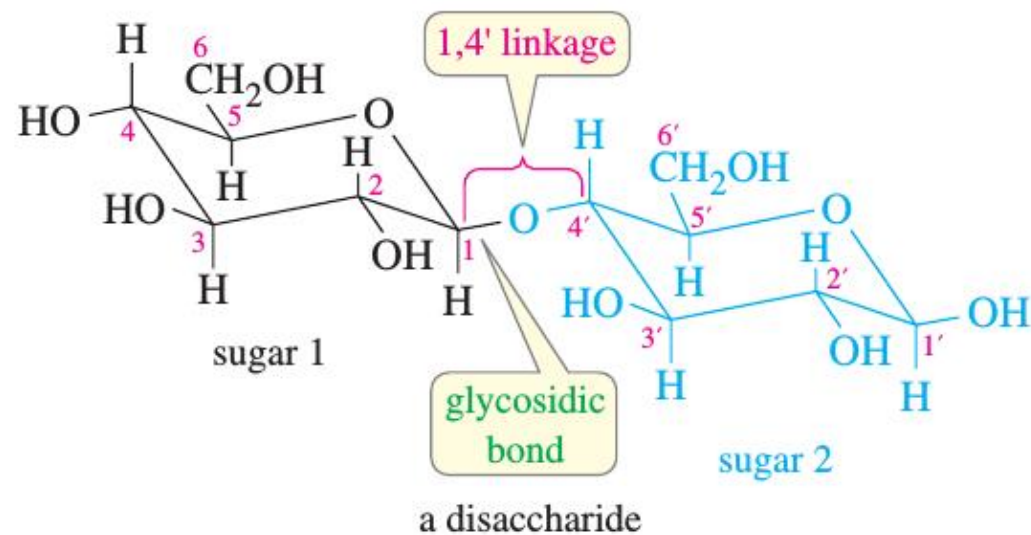
Édesnek érzett molekulák a cukroktól a fehérjékig
(utóbbiaknak nincs “cukorszerű része”!)



Glikozidok és összetett cukrok

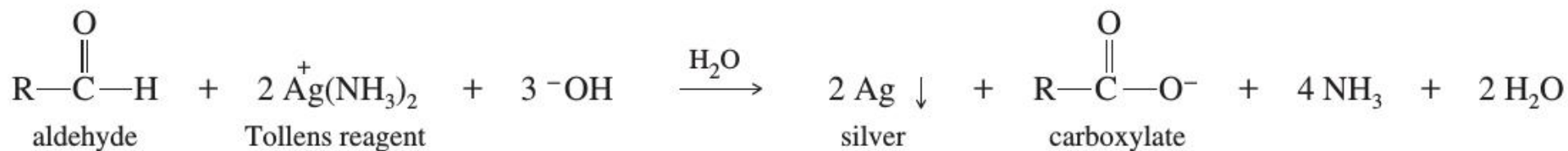


Az anomer szénatomon található hidroxilcsoport a glikozidos OH, azon keresztüli kapcsolódással jönnek létre a glikozidok (glikozidos kötéssel, ami egy éterkötés)

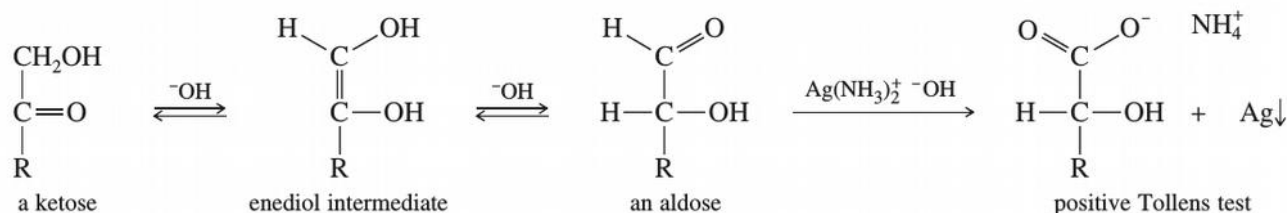


A di- és poliszacharidokban legalább az egyik monoszacharid egység a glikozidos hidroxilcsoportjával kapcsolódik

A Tollens (vagy ezüstitűkör)-próba

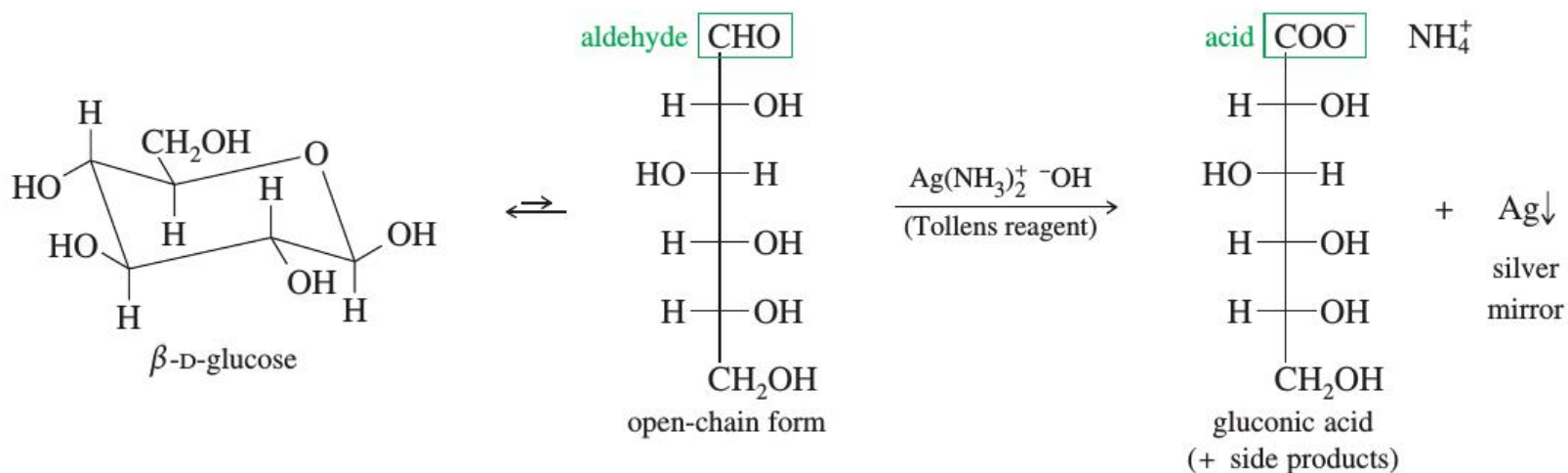


Tollens test cannot distinguish between aldoses and ketoses because the basic Tollens reagent promotes enediol rearrangements. Under basic conditions, the open-chain form of a ketose can isomerize to an aldose, which reacts to give a positive Tollens test.



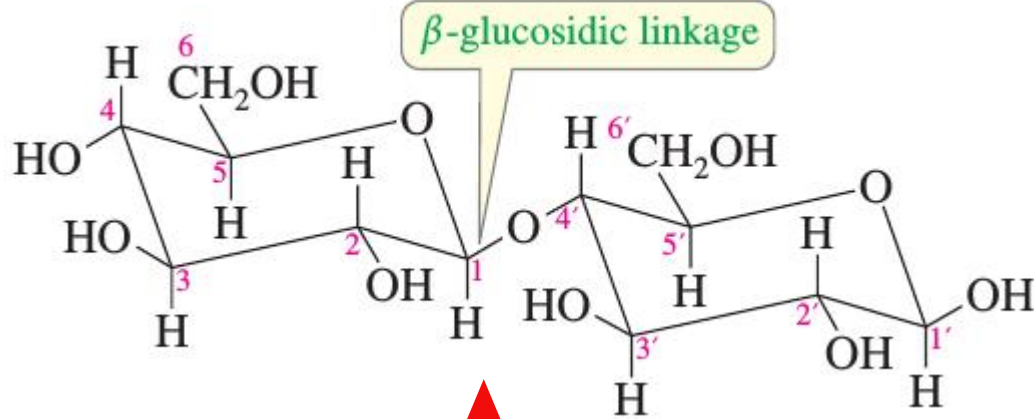
A szabad aldehid- vagy ketocsoporttal rendelkező szénhidrátok (ún. “redukáló cukrok”) kimutatására alkalmas (egyszerű ketonok nem reagálnak!)

A felnyílni nem képes gyűrűs formák (glikozidok) nem adják a próbát.



Diszacharidok

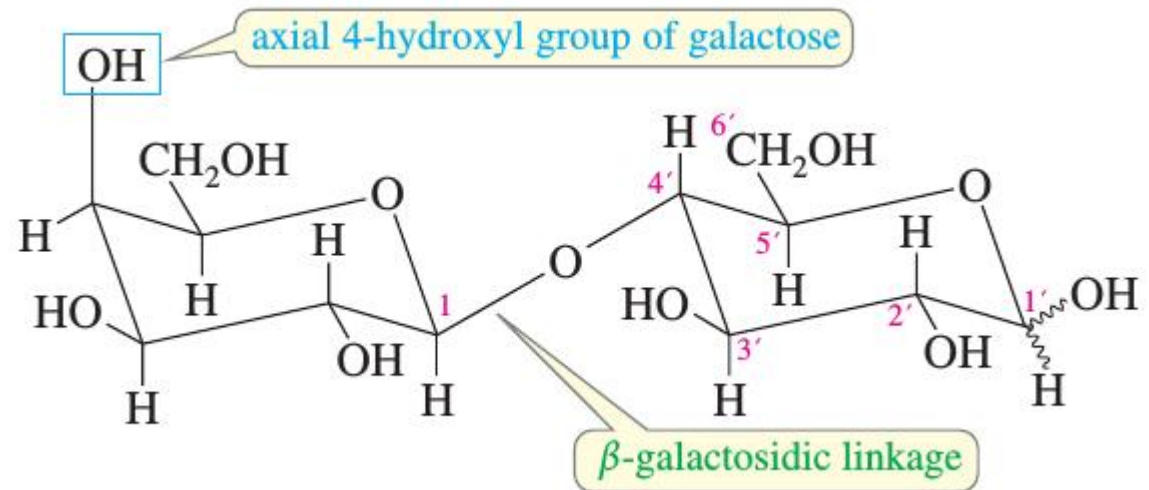
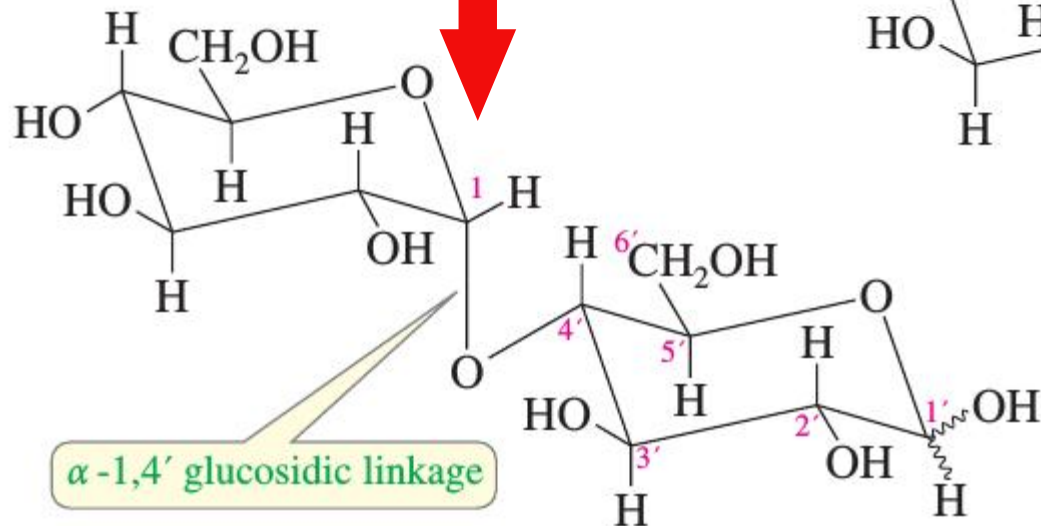
Cellobióz
(lásd cellulóz)



Két monoszacharid egységből épülnek fel, különbözhetnek:

- a felépítő monoszacharidok minőségében
- mely pozíciók között van a glikozidos kötés
- a glikozidos oxigén térállásában

Maltóz
(lásd keményítő)



Laktóz (tejcukor:
galaktóz + glükóz)

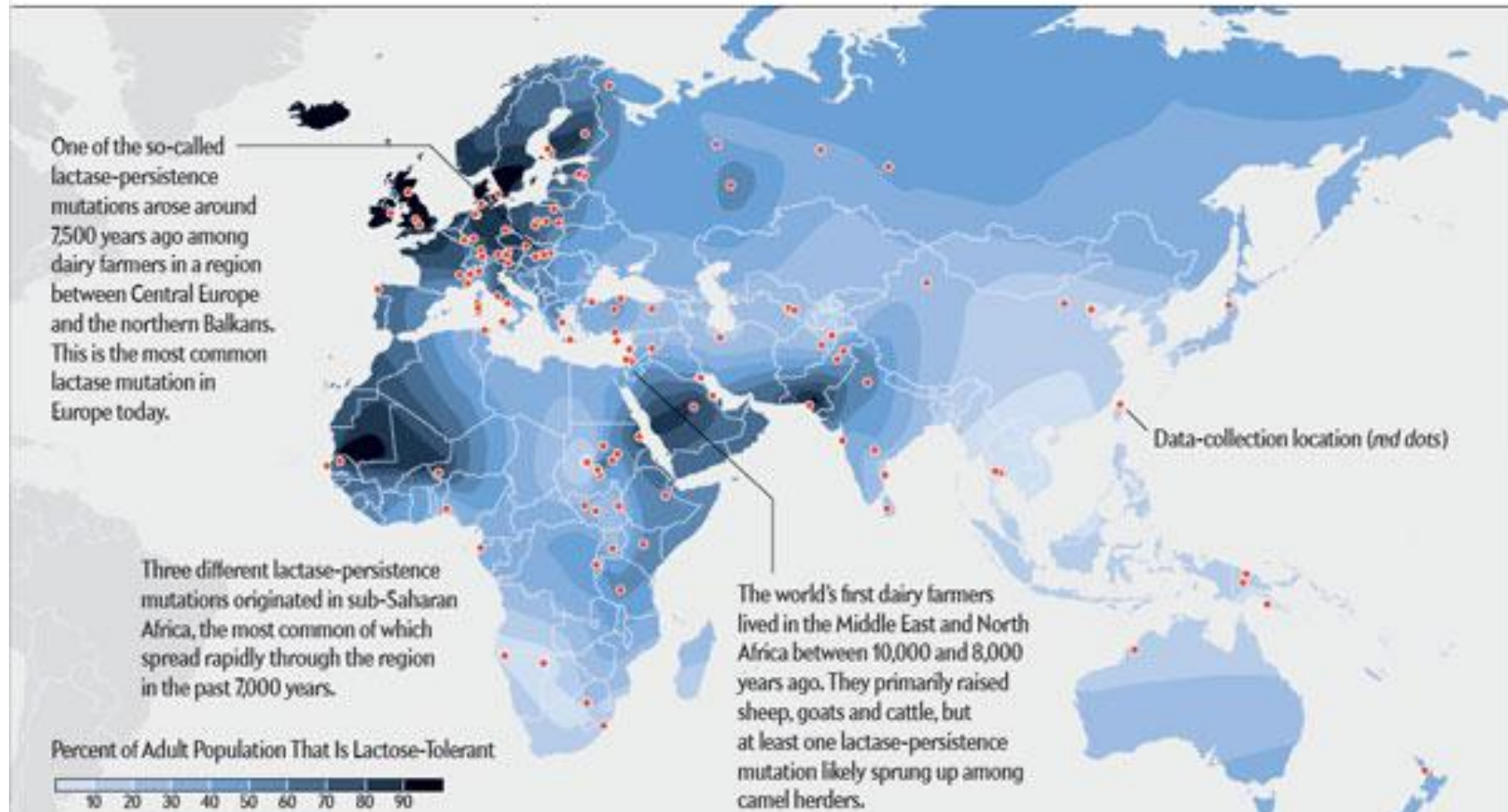
Kitekintés: laktóz(in)tolerancia

- laktáz enzim hiánya: laktóz $\neq$ glükóz+galaktóz
- felnőttkorban alapesetben inaktív a laktáz!
- Több, független mutáció eredményezett laktóztoleranciát egyes csoportoknál

The Milk Mutation

Enjoying dairy in adulthood is a privilege that emerged relatively recently in our evolutionary history. We depend on the enzyme lactase to break down lactose, the sugar found in milk, but the human body usually stops producing lactase after adolescence. In fact, most of the world's adults are lactose-intolerant. Within the past 10,000

years, however, different populations of dairy farmers independently evolved genetic mutations that kept lactase active throughout life (lactase persistence). Scientists have identified several such mutations, but there are likely more. Collectively, all these adaptations explain the prevalence of lactose tolerance seen around the world today.

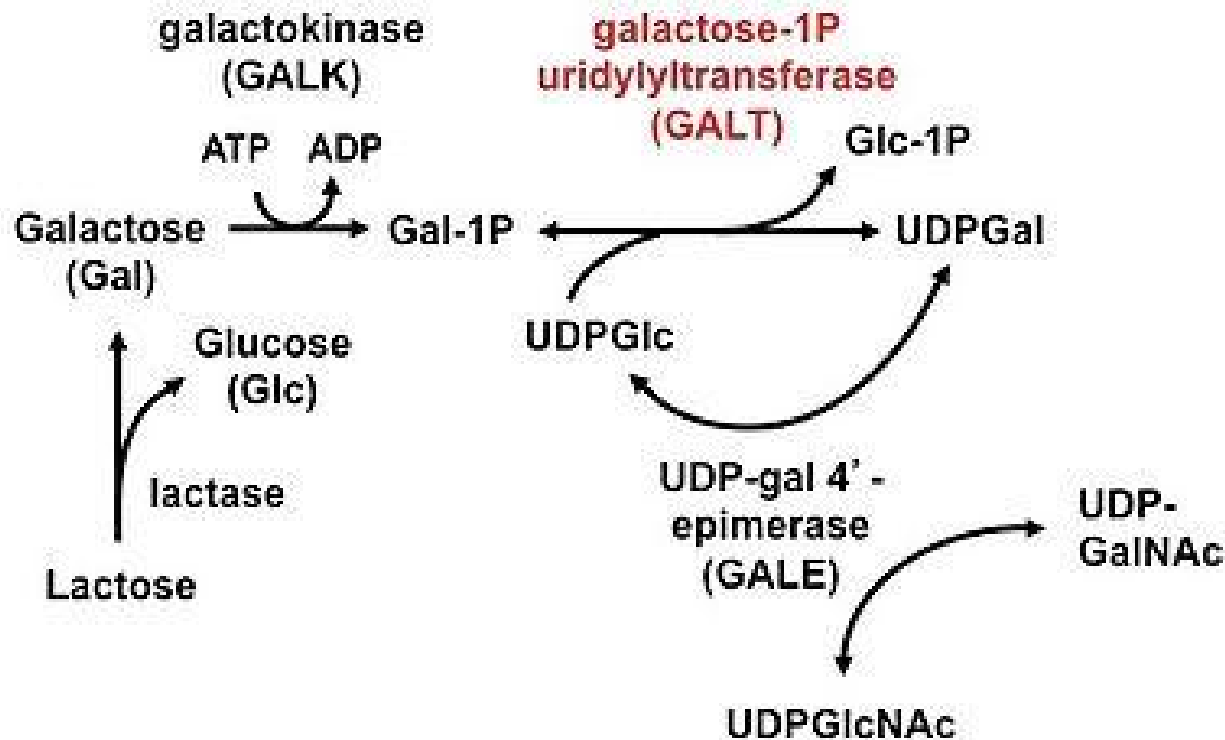


The single-nucleotide switch in Europe happened relatively recently. [...] They proposed that the trait of lactase persistence, dubbed the LP allele, emerged about 7,500 years ago in the broad, fertile plains of Hungary.

Kitekintés: galaktozémia, mint a galaktóz feldolgozásának genetikai hibája

Nem keverendő a gyakoribb és jóval kevésbé súlyos laktóztoleranciával!

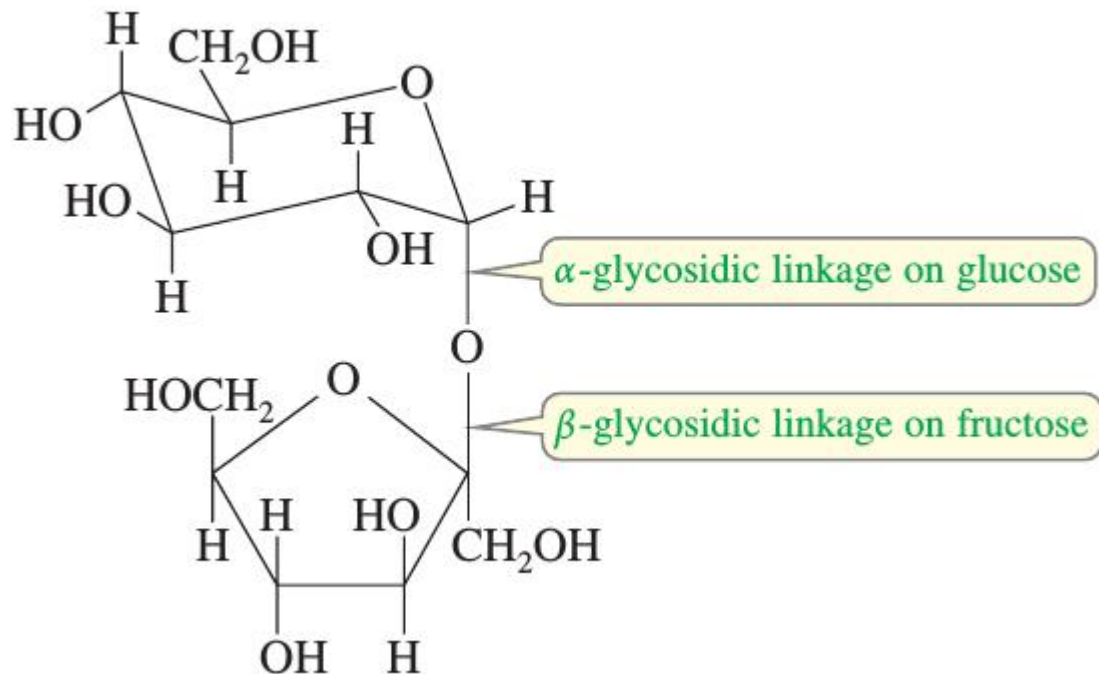
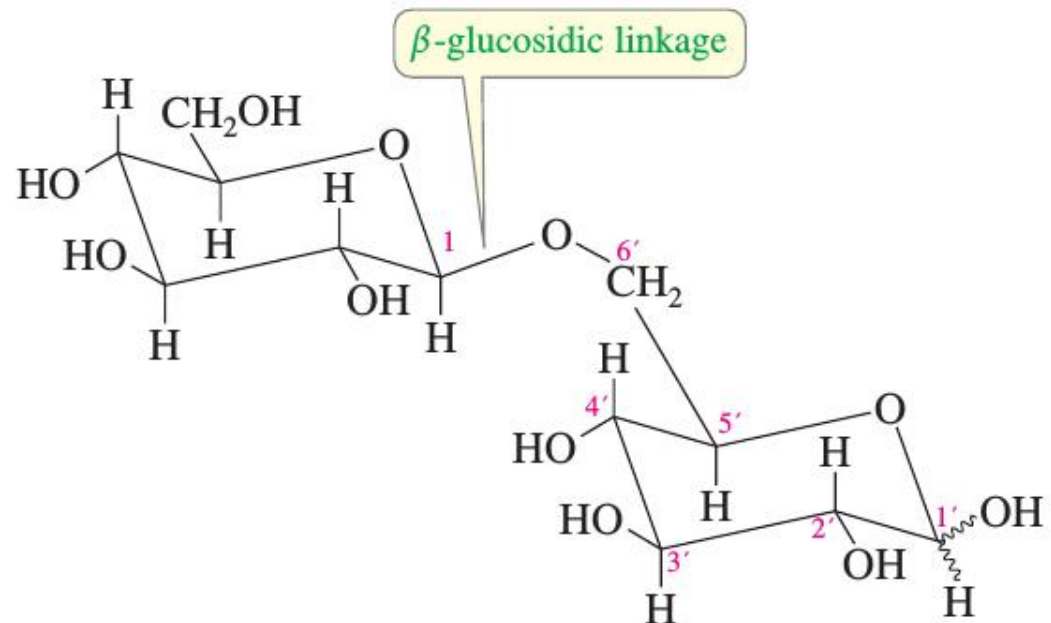
Galactosemia encompasses 3 autosomal recessive disorders: galactose 1-p uridylyltransferase (GALT), galactokinase, epimerase



Symptoms of galactosemia present soon after consumption of galactose-containing (milk or milk-based) foods: vomiting, refusal to feed, failure to thrive, lethargy, liver disease (hepatomegaly, jaundice), cataracts, edema, sepsis, encephalopathy, developmental delay (mental retardation), seizures, brain damage. Note that brain damage is irreversible

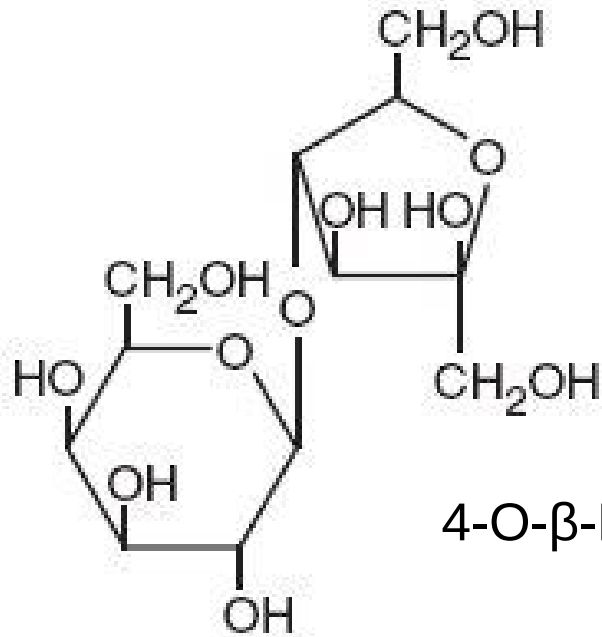
Diszacharidok

Gentiobióz:
diszacharid 1,6-kötéssel
(diszacharidoknál ritka,
poliszacharidoknál gyakoribb)



Szacharóz, szukróz, répacukor:
ez egy olyan diszacharid,
amelyben mindkét
monoszacharid egység a
glikozidos csoportjával
kapcsolódik

Kitekintés: laktulóz mint hashajtó

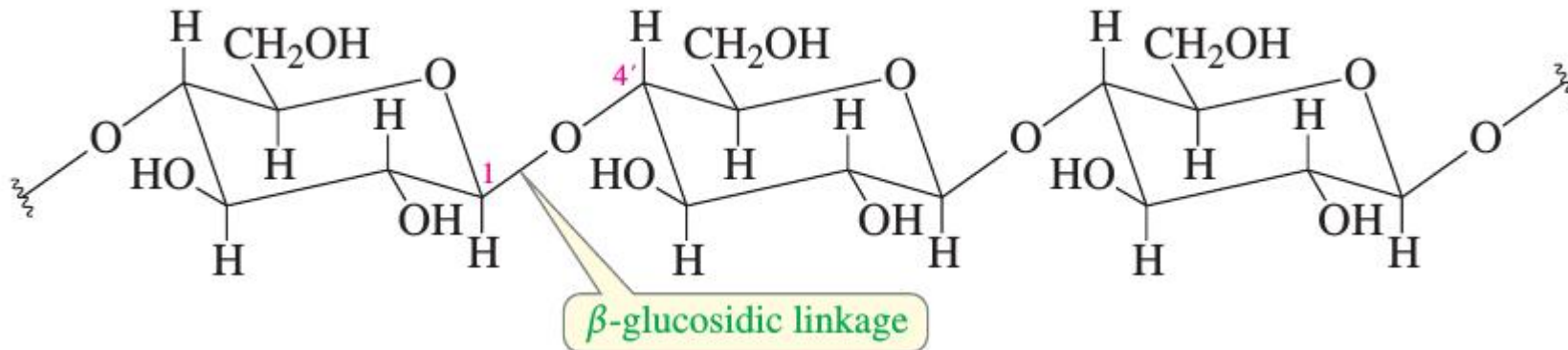


Laktulóz: a vékonybél enzimei nem bontják, csak a vastagbél baktériumai

4-O- β -D-galactopyranosyl-D-fructofuranose

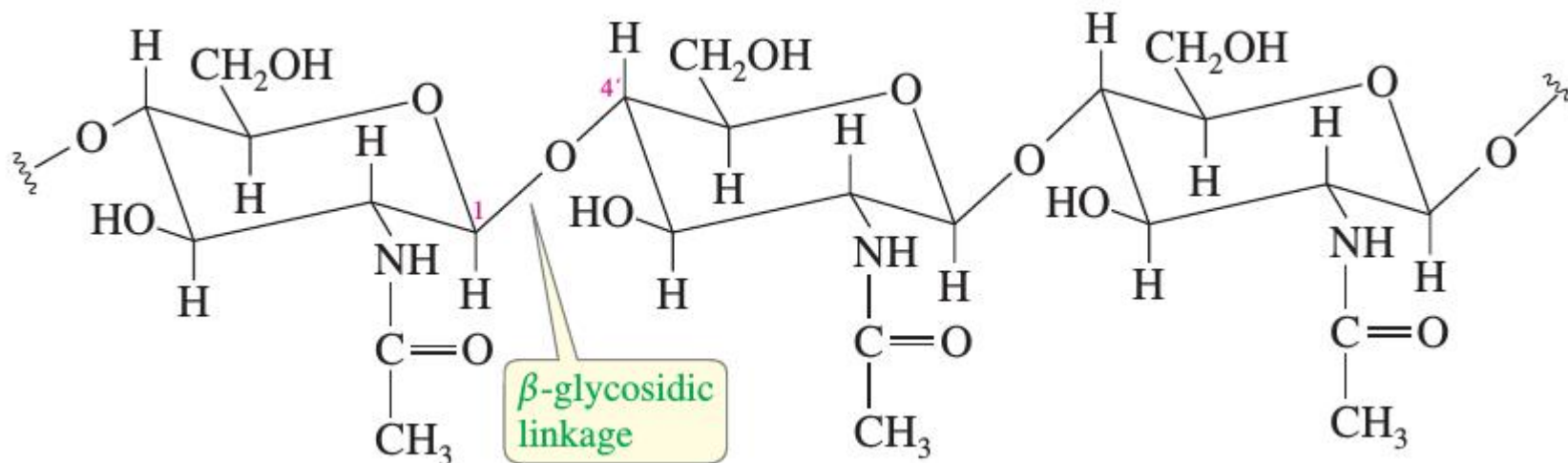
Lactulose is a synthetic sugar used in the treatment of constipation and liver disease. It consists of the monosaccharides **fructose** and **galactose**. In the colon, lactulose is broken down primarily to **lactic acid**, and also to small amounts of formic and acetic acids, by the action of via evolved-beta galactosidase from colonic bacteria, which results in an increase in osmotic pressure and slight acidification of the colonic contents. This in turn causes an increase in stool **water** content and softens the stool.

Poliszacharidok



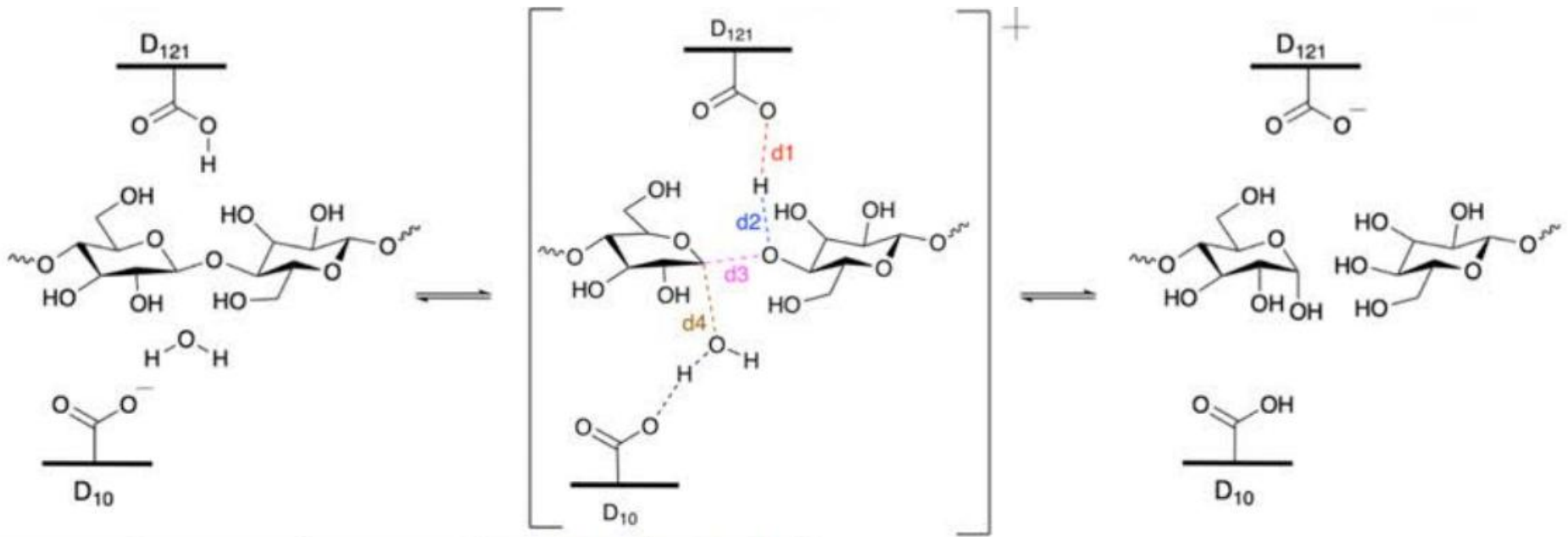
Cellulóz: a föld leggyakoribb szerves anyaga, a száraz faanyag 50%-át adja.

Kitin: N-acetil-glükózamin polimerje, a cellulóz után a második leggyakoribb poliszacharid

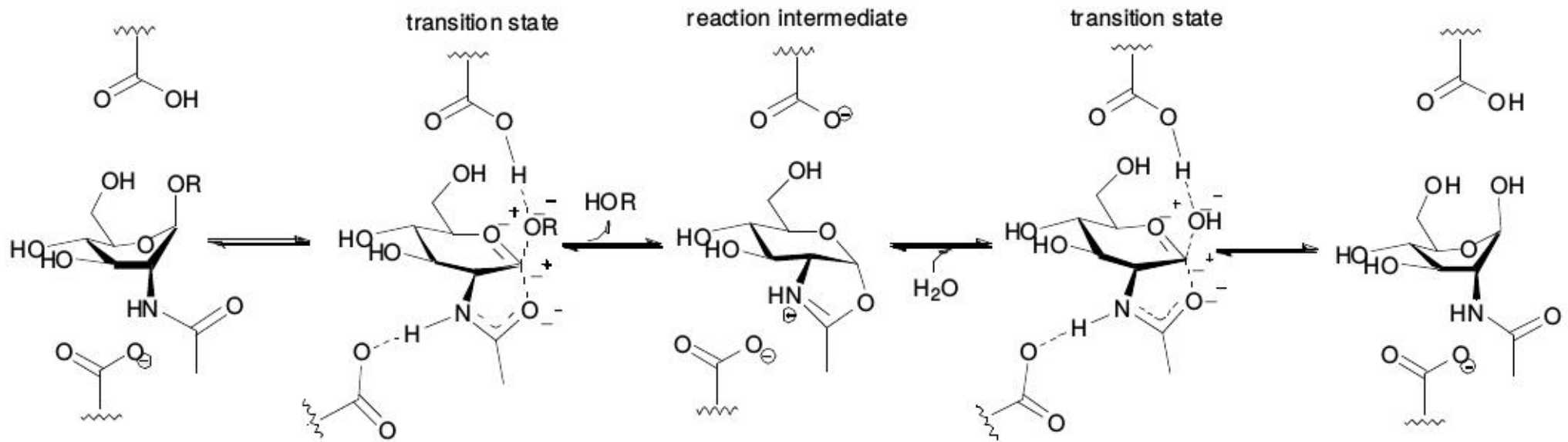


Kitekintés: cellulázok és kitinázok

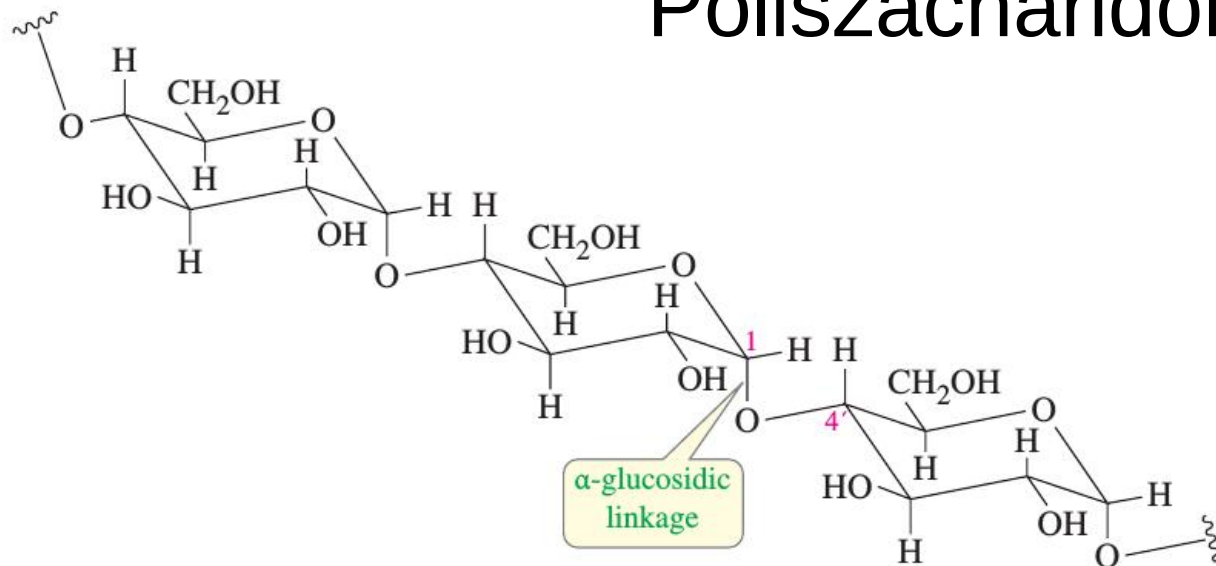
Cellulázok katalitikus mechanizmusa (vö. lizozim!)



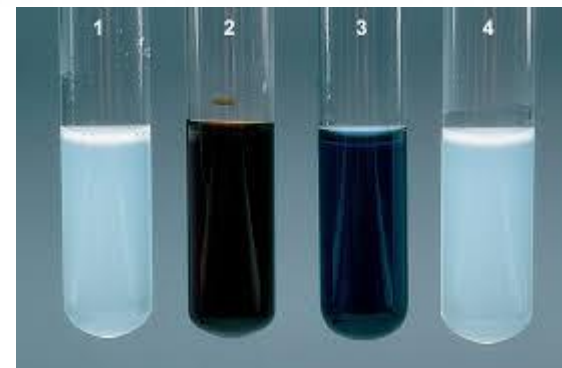
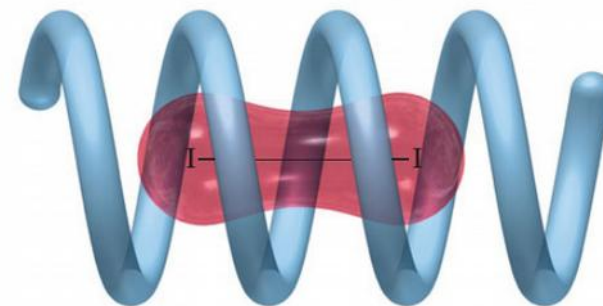
Kitinázok és β -N-acetil-D-hexóزامинидázok katalitikus mechanizmusa



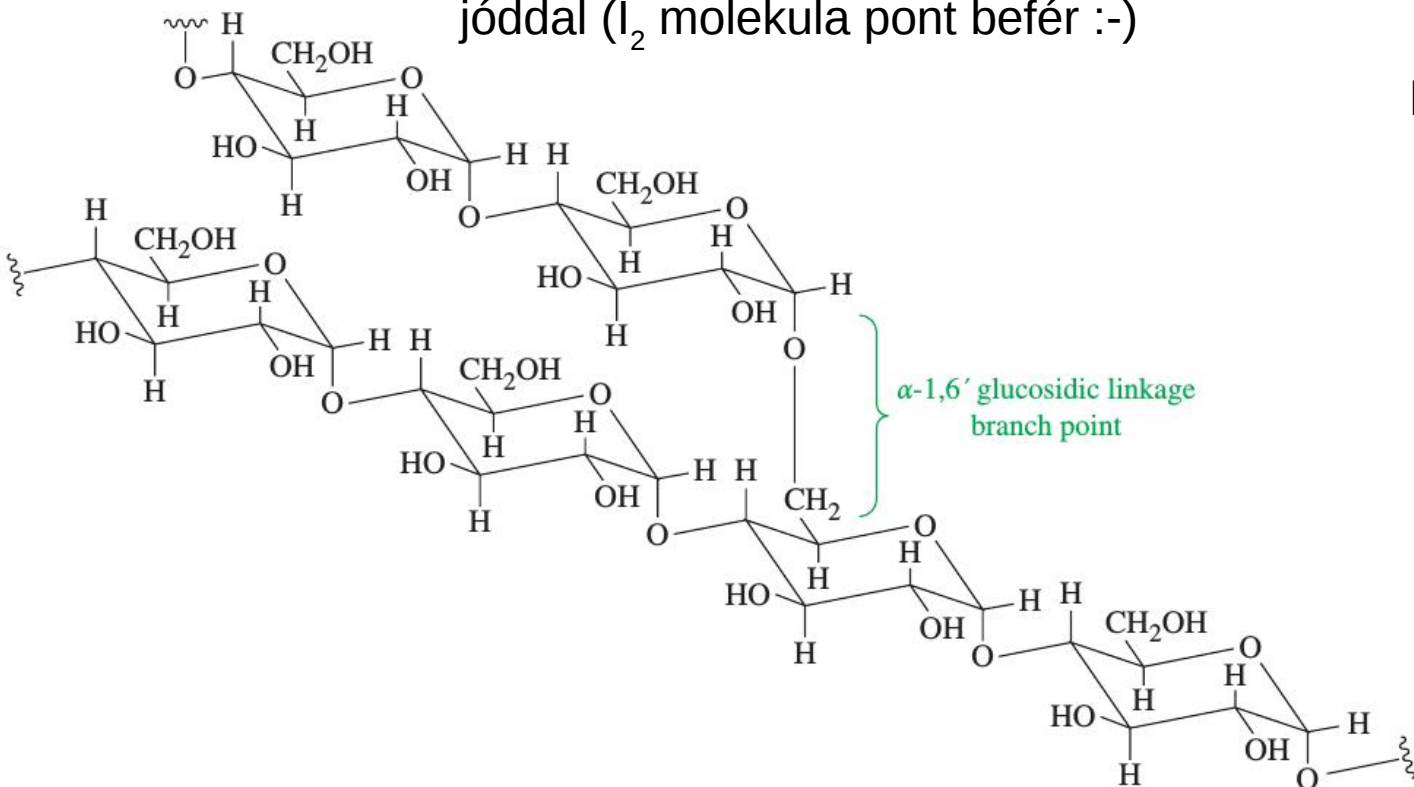
Poliszacharidok



Amilóz: keményítő alkotórésze, kimutatása jódval (I_2 molekula pont befér :-)



keményítő keményítő+ I_2
 I_2 ugyanaz melegítve

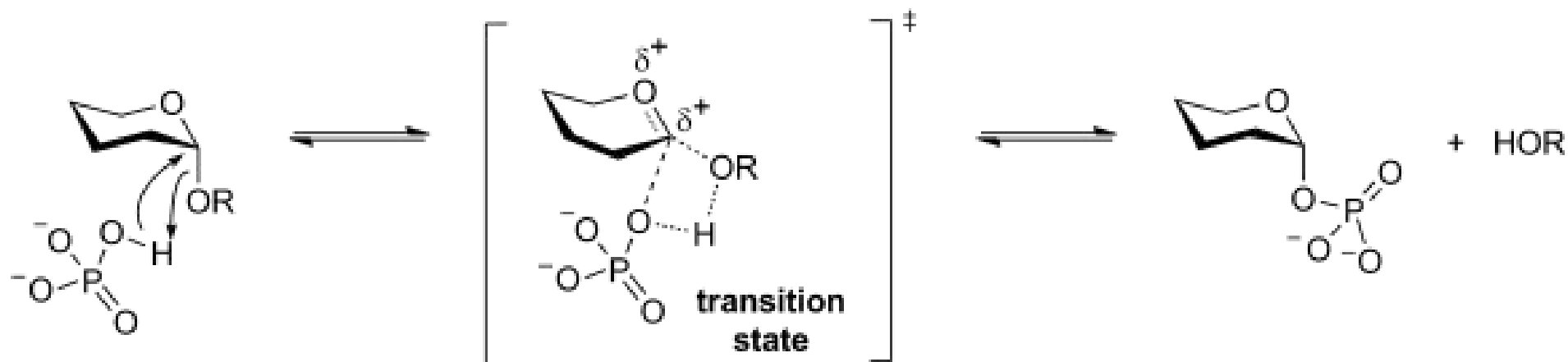


Amilopektin: keményítő alkotórésze

Glikogén ("állati keményítő") ehhez nagyon hasonló, csak gyakoribbak benne az elágazások.

Kitekintés: a glikogén foszforiláz

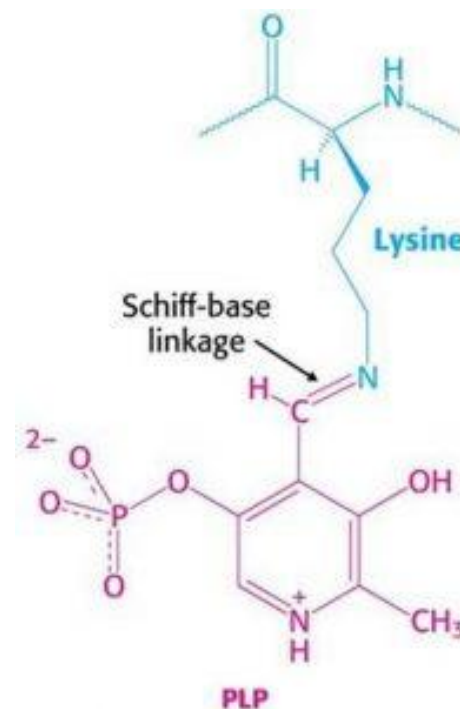
S_Ni retaining mechanism for a phosphorylase:



Hidrolízissal analóg reakció, de foszfátcsoport segítségével távozik a láncvégi glükóz egység, glükóz-1-foszfát keletkezik

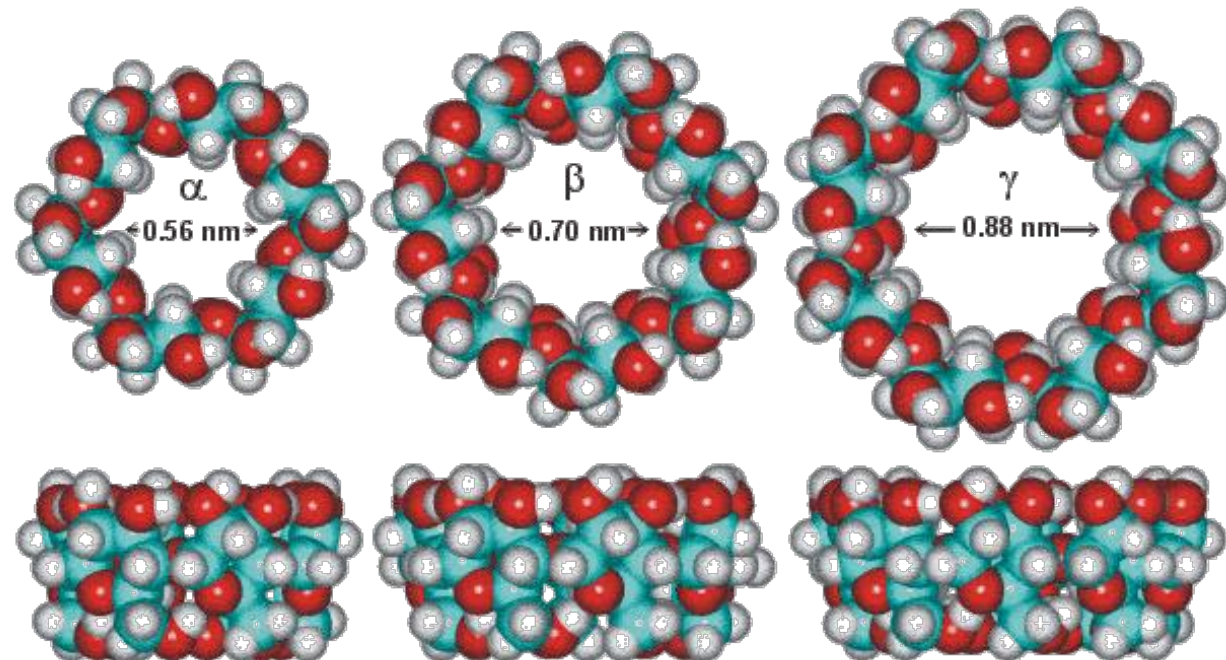
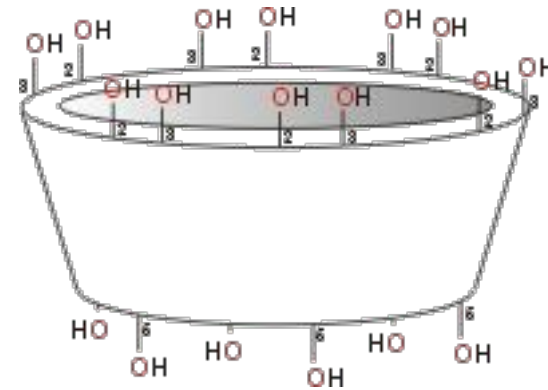
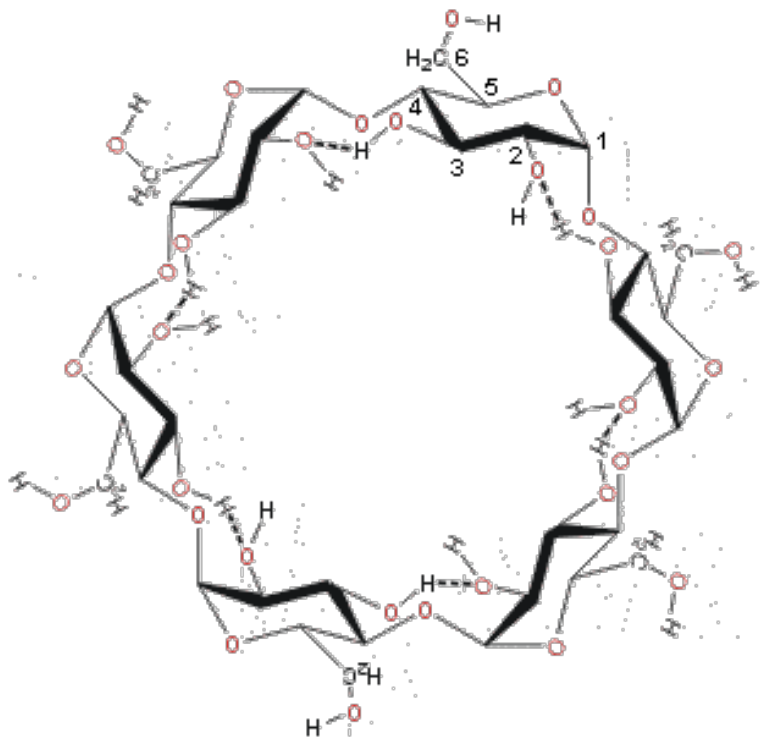
A glikogén foszforiláz piridoxál-foszfát (PLP) kofaktort tartalmaz, ennek foszfátcsoportja részt vesz a foszrorolízist végző foszfát pozícionálásában. A PLP kovalensen kötve van egy lizin oldallánchoz (ún. Schiff-bázis kötéssel)

Egyéb foszforilázok is vannak, picit más mechanizmussal, a glikogén foszforilázé sem tisztázott még teljesen.



Kitekintés: ciklodextrinek

Cyclodextrins are non-reducing cyclic glucose oligosaccharides. Cyclodextrins result from the cyclomaltodextrin glucanotransferase (E.C. 2.4.1.19; CGTase) catalyzed degradation of starch. There are three common cyclodextrins with 6, 7 or 8 D-glucopyranosyl residues (α -, β -, and γ -cyclodextrin respectively)



Kitekintés: fehérje glikoziláció

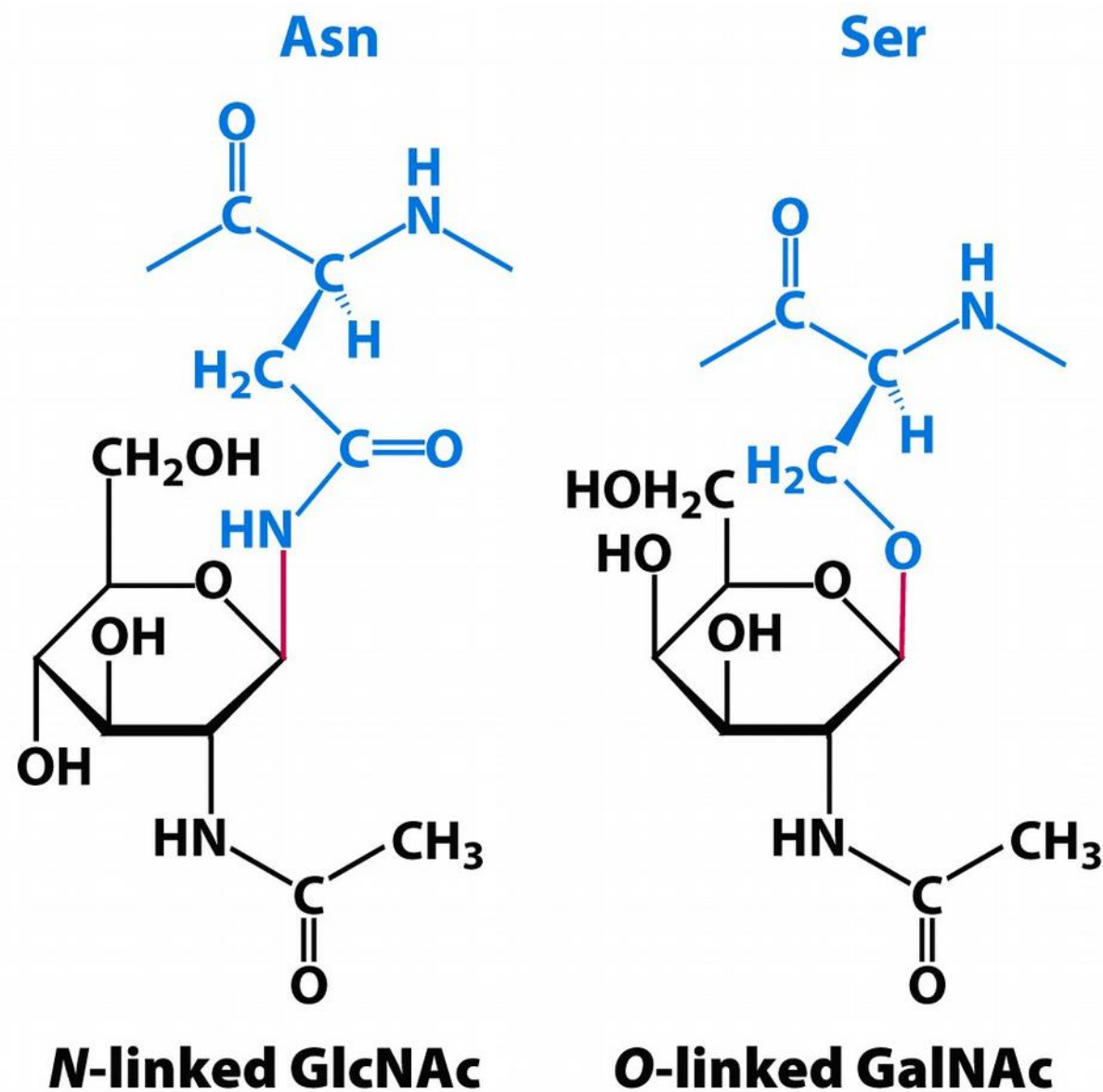
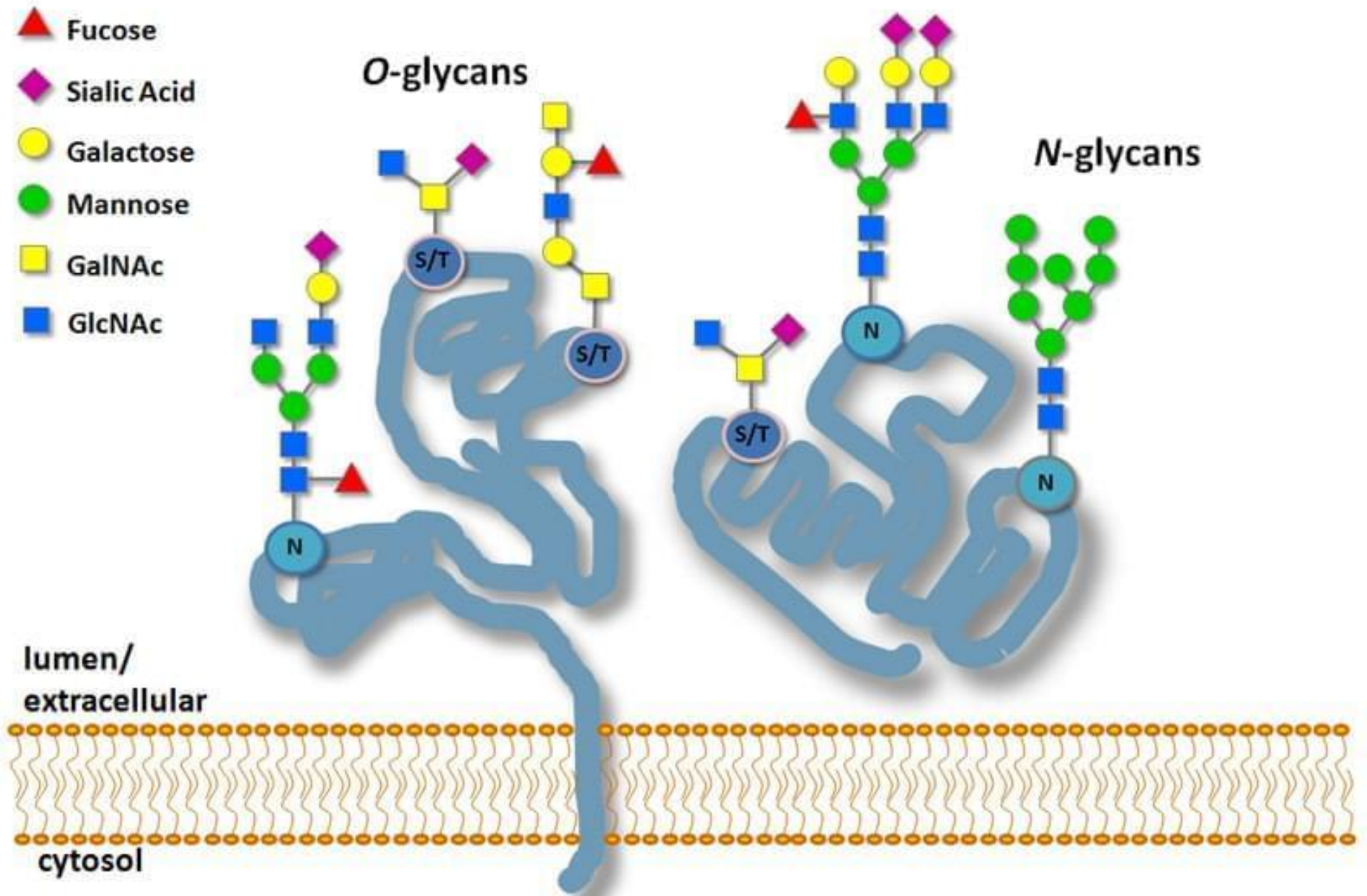


Figure 11.15
Biochemistry, Seventh Edition
© 2012 W. H. Freeman and Company

Kitekintés: fehérje glikoziláció



Kitekintés: vércsoportok

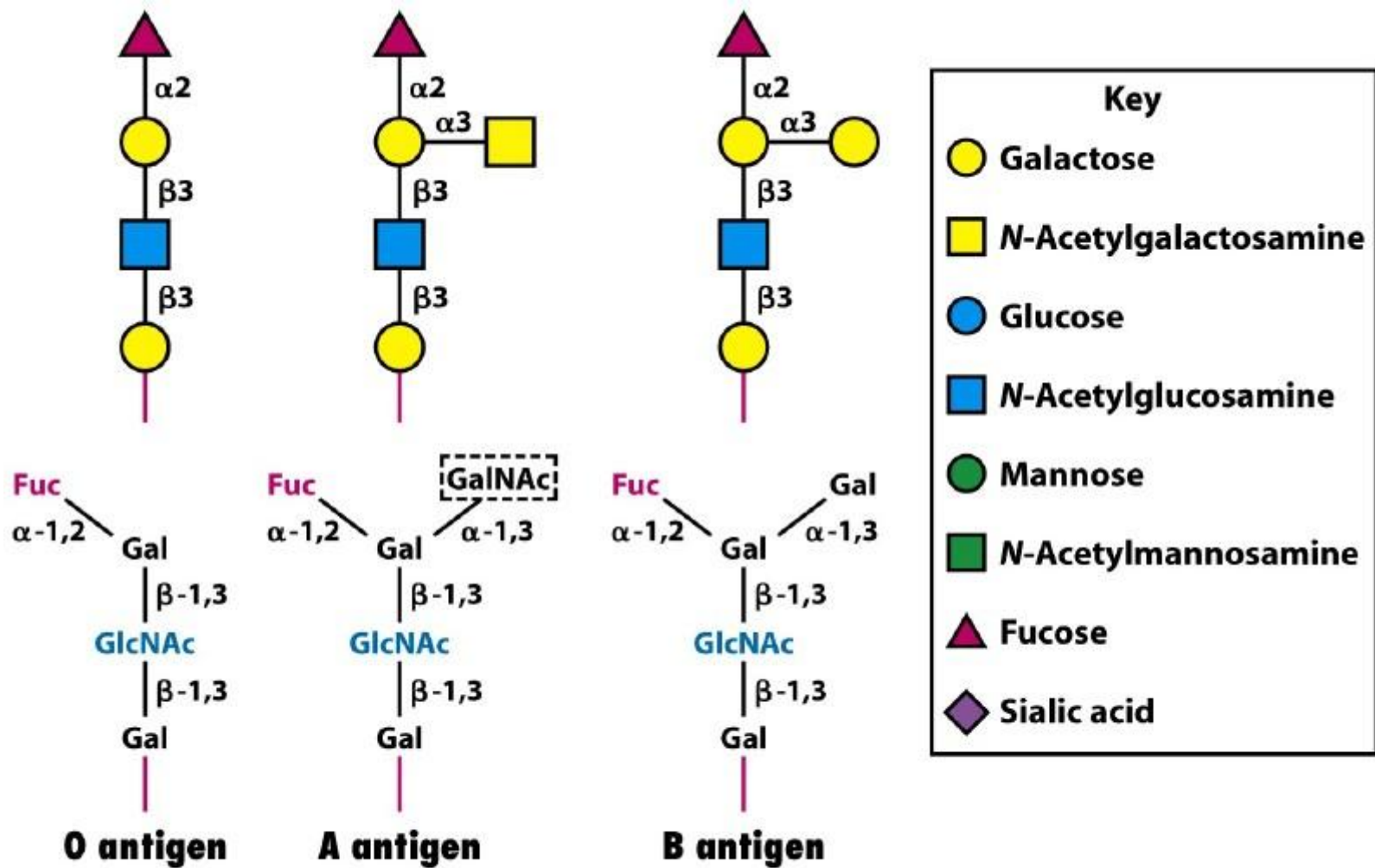
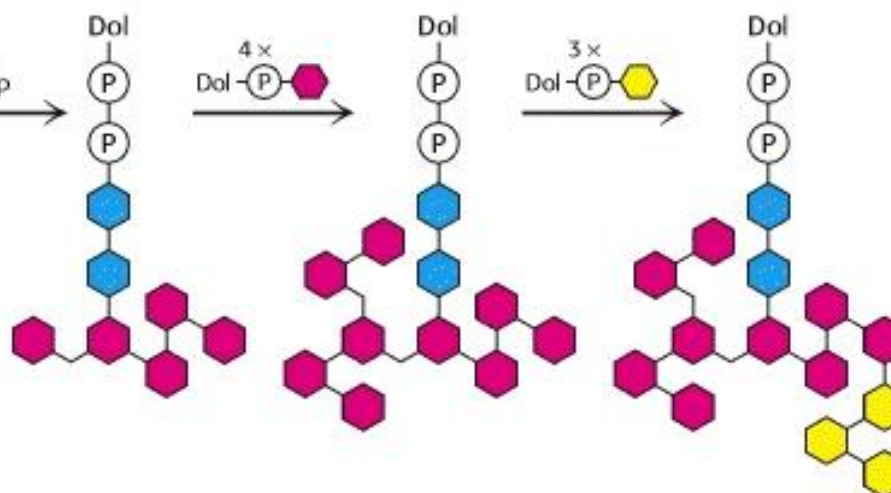
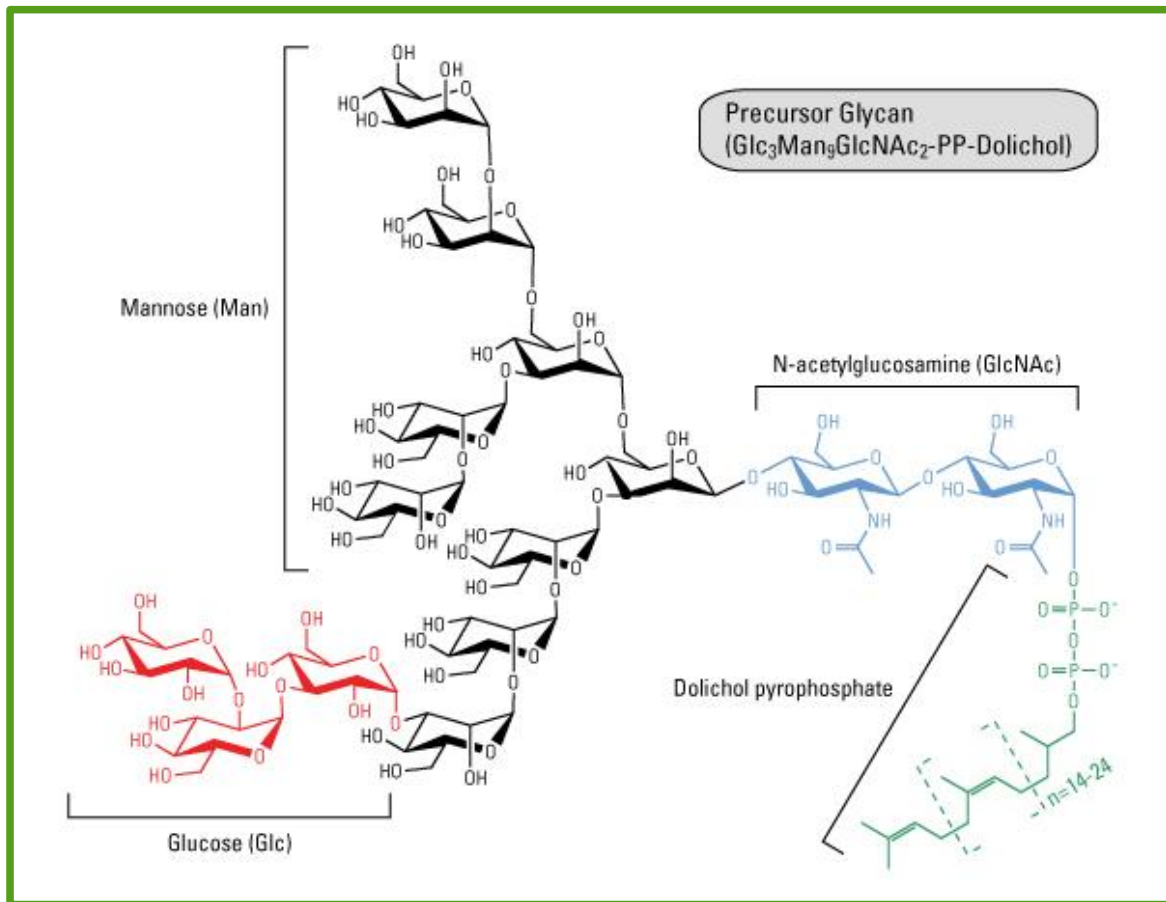
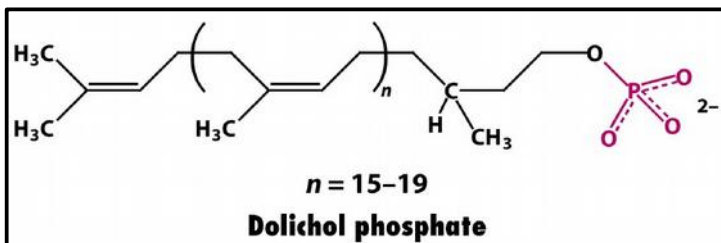
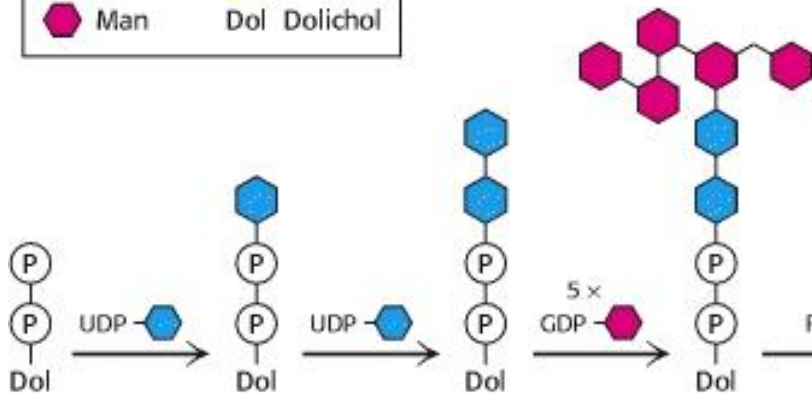
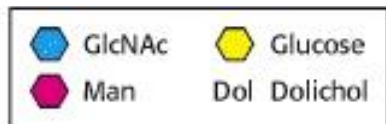


Figure 11-18
 Biochemistry, Sixth Edition
 © 2007 W. H. Freeman and Company

Kitekintés: fehérje N-glikoziláció folyamata

Egy összetett szénhidrátlánc épül fel egy terpenoid molekulán (dolikol-foszfát), majd erről kerül át a szintetizálódó fehérjére és megy át különféle további módosításokon

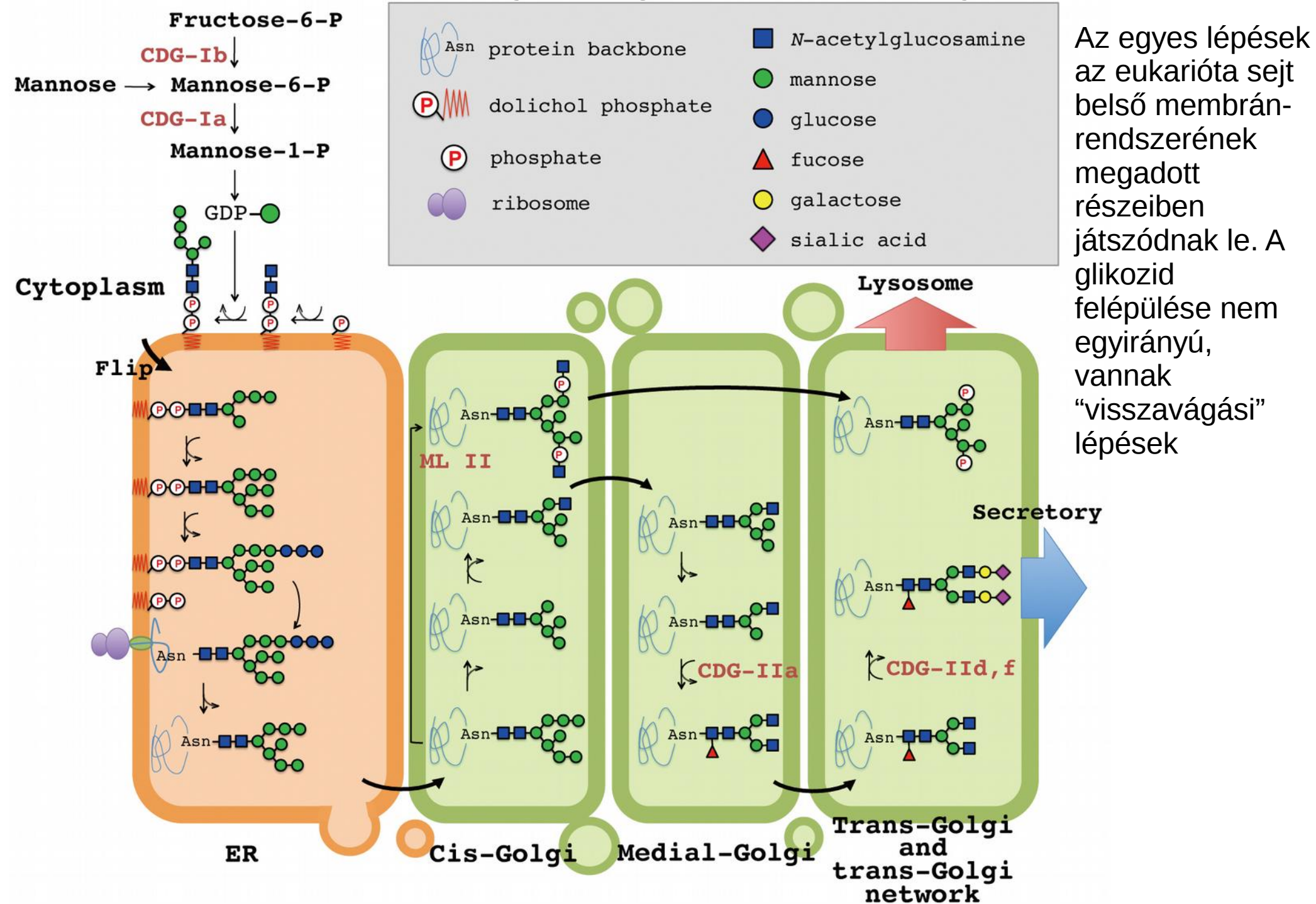


Stage 1

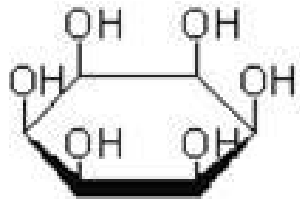
Stage 2

Stage 3

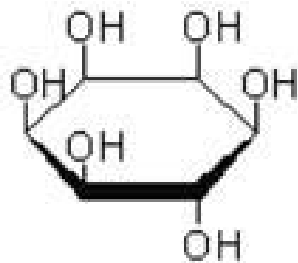
Kitekintés: fehérje N-glikoziláció folyamata



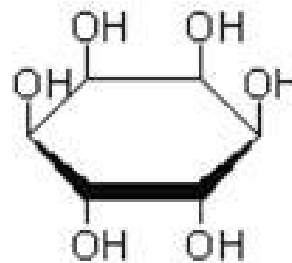
Kitekintés: az inozitol



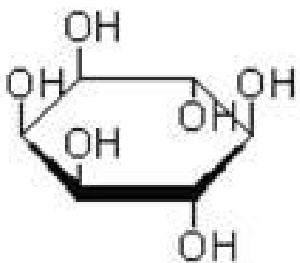
cis



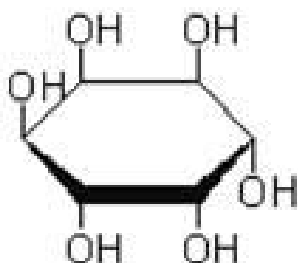
epi



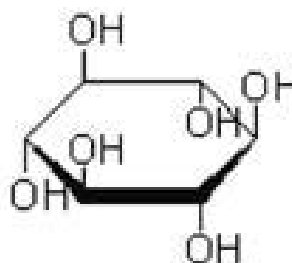
allo



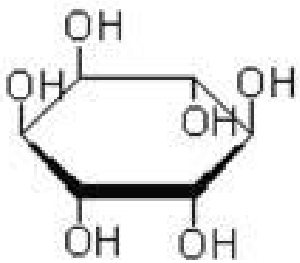
myo



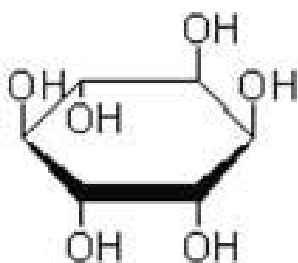
neo



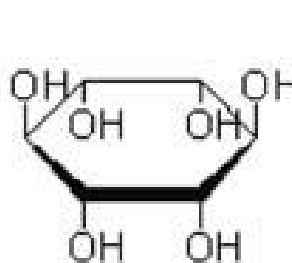
scyllo



L-chiro



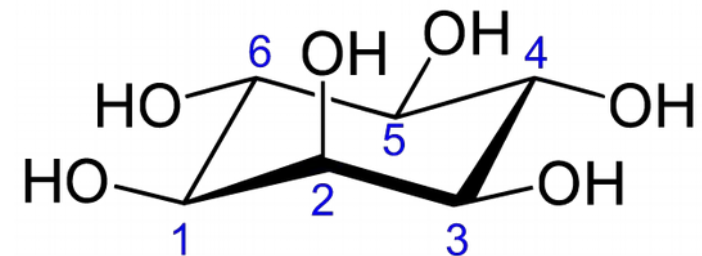
D-chiro



muco

Hatértékű ciklikus alkohol, a glükóz konstitúciós izomerje.

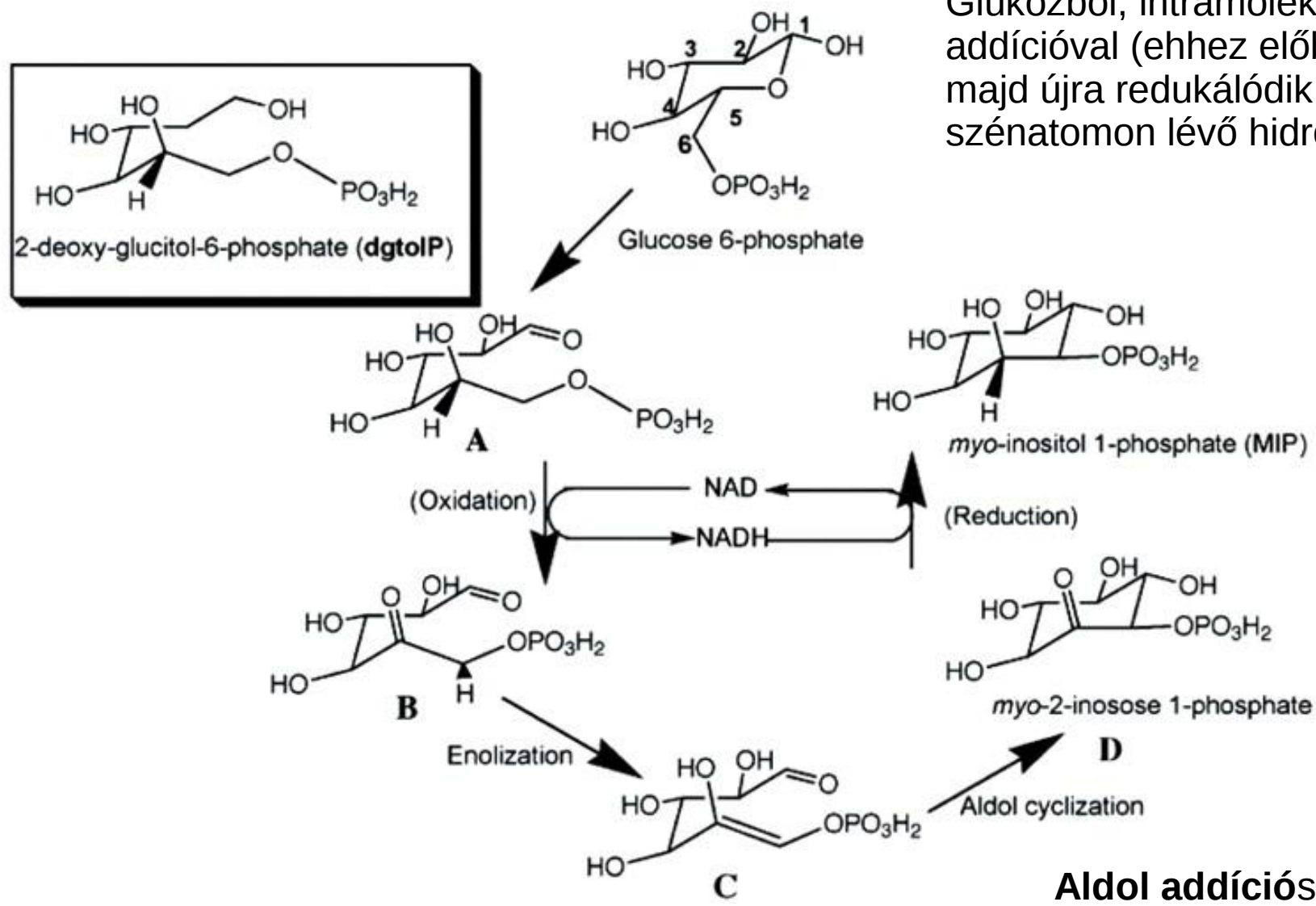
Adott sztereoizomerje (*myo*) fontos szerepet játszik biológiai jelátviteli folyamatokban



Minden az inozitol izomerek sztereokémiájáról:

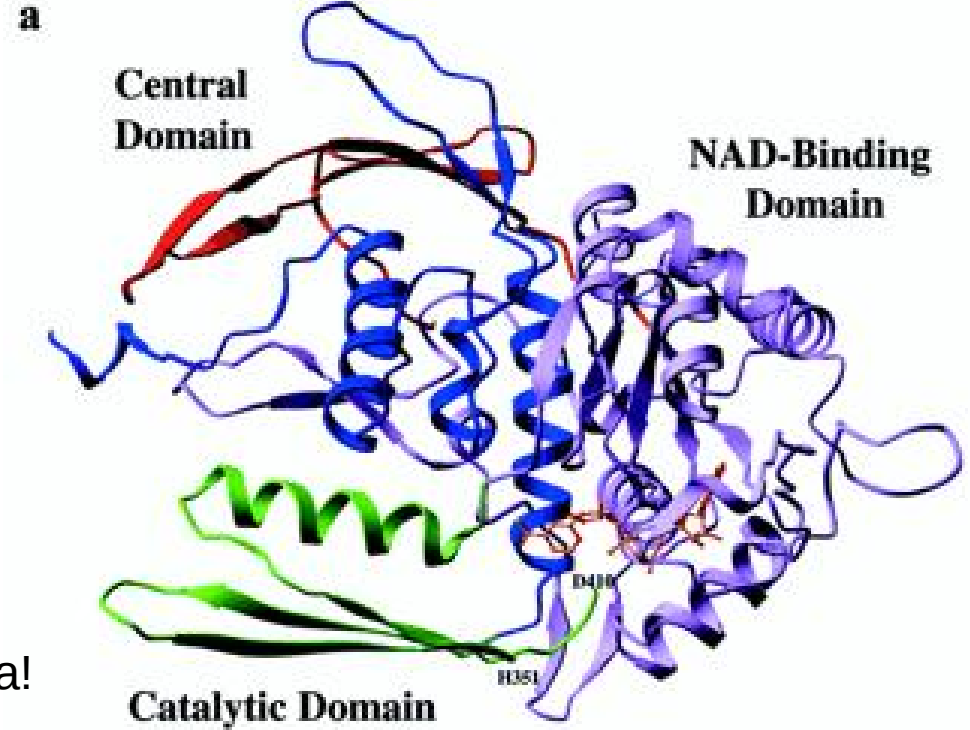
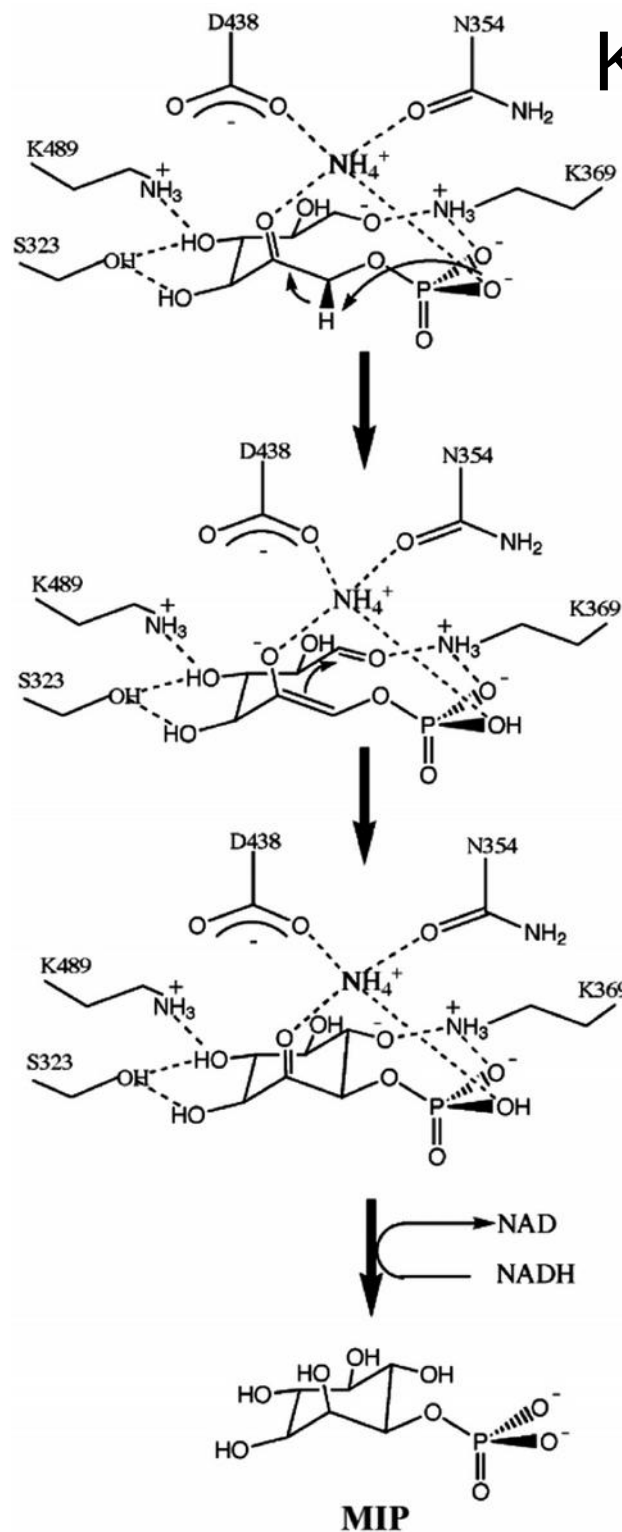
<http://ursula.chem.yale.edu/~chem220/chem220js/STUDYAIDS/isomers/RS14272/inositol.html>

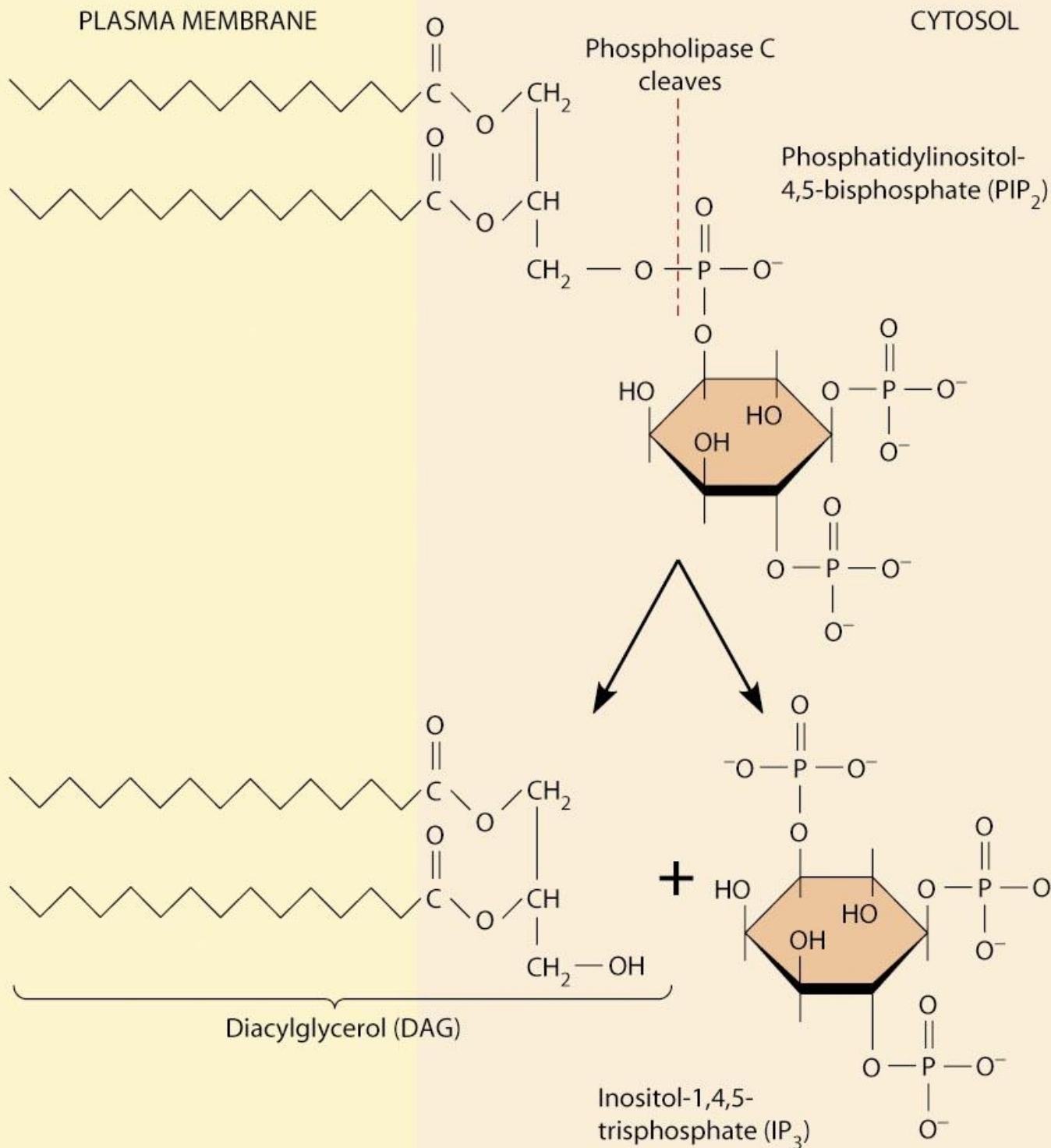
Kitekintés: az inozitol bioszintézise



Figyeljük meg, miben különbözik ez a reakció a glükóz gyűrűzárásától!

Kitekintés: az inozitol bioszintézise





Kitekintés: az inozitol és származékai jelátviteli folyamatokban

Biszfoszfát,
triszfoszfát: a
foszfátcsoport
két/három különböző
helyre (különböző
hidroxilcsoporthoz)
kapcsolódik
(v.ö.
difoszfát, trifoszfát,
pl. ADP, ATP)

Mit kell tudni?

- Szénhidrátok általános szerkezete, epimerek, L- és D-sorozat
- Aldózok és ketózok
- Szénhidrátok gyűrűs formái, anomerek, a hattagú gyűrű konformációja
- Glikozidok, di- és poliszacharidok szerkezetének alapvető vonásai