

DUM č. 3 v sadě

22. Ch-1 Biochemie

Autor: Martin Krejčí

Datum: 31.01.2014

Ročník: 6AF, 6BF

Anotace DUMu: Projekční vzorce monosacharidů

Materiály jsou určeny pro bezplatné používání pro potřeby výuky a vzdělávání na všech typech škol a školských zařízení. Jakékoliv další využití podléhá autorskému zákonu.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

SACHARIDY

III.

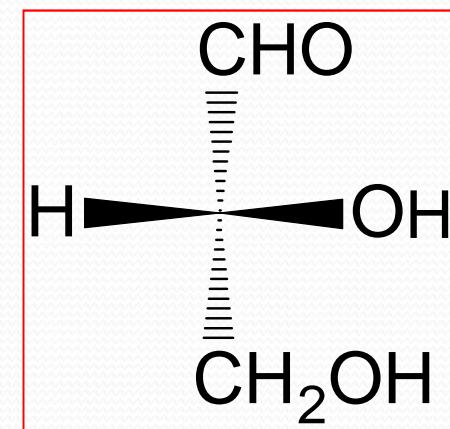
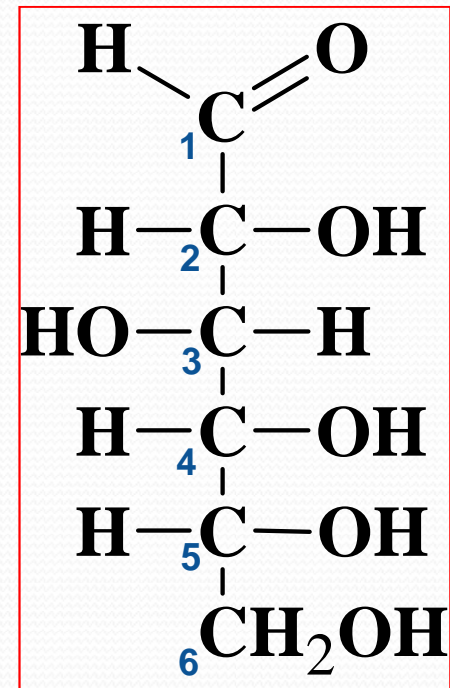
Projekční vzorce monosacharidů

Mgr. Martin Krejčí

Fischerova projekce

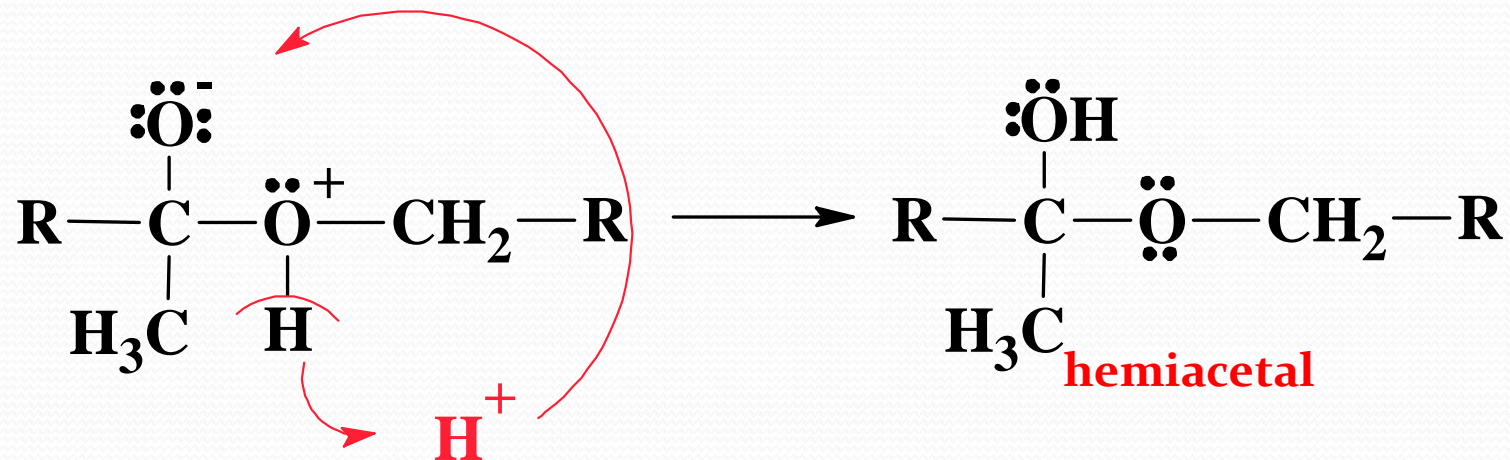
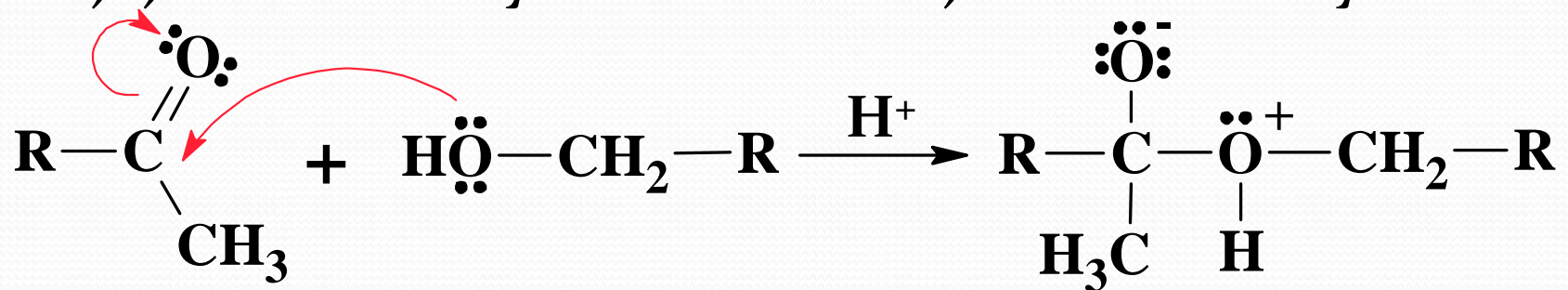
1891 – Emil Fischer

- Základní projekce pro zobrazování konfigurace na stereogenních centrech
- Projekce čtyřvazného C do roviny
- Chemické vazby horizontální jsou orientované před nákresnu
- Chemické vazby vertikální jsou orientované za nákresnu



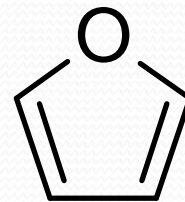
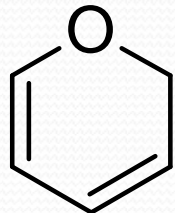
Cyklizace monosacharidů

- Analogie s A_N reakcí v organické chemii vzniku hemiacetalů respektive hemiketalů
- Alkohol (nukleofil) atakuje karonylovou sloučeninu, na jejímž karbonylovém uhlíku je elektronový deficit.



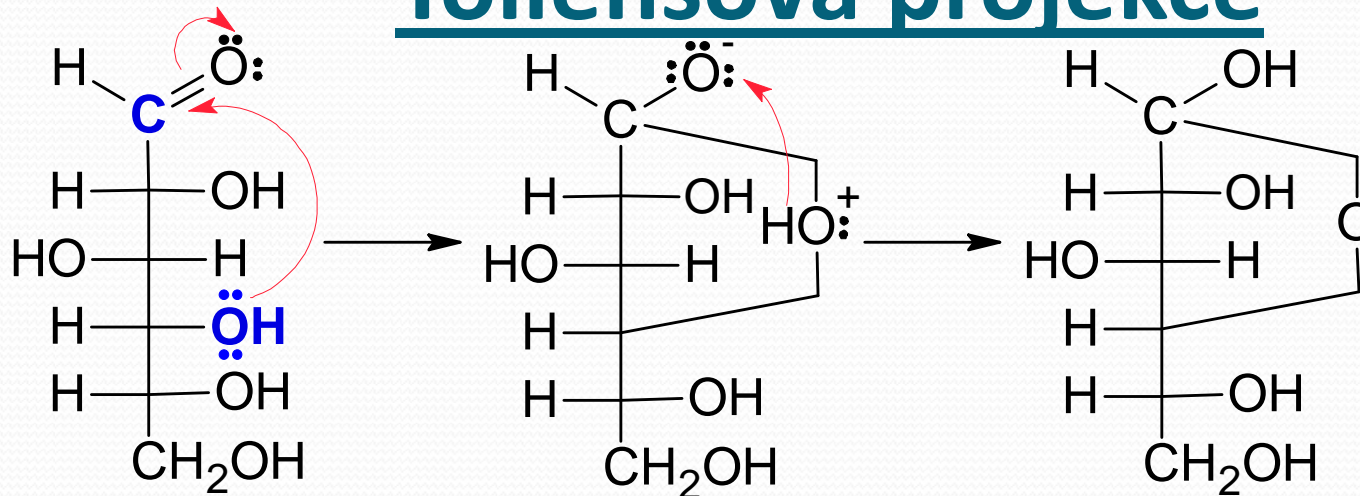
Cyklizace monosacharidů

- Přítomnost hydroxylové a karbonylové skupiny umožňuje průběh **intramolekulární nukleofilní adice** vedoucí k vzniku cyklického hemiacetalu.
- **Pětičlenné a šestičlenné cyklické hemiacetaly** jsou stabilní \Rightarrow rovnováha mezi cyklickou formou a formou s otevřeným uhlíkatým skeletem.
- Vznikají cyklické **pyranosy a furanosy** – názvy odvozeny od základních heterocyklických sloučenin **pyranu** (šestičlenný) a **furanu** (pětičlenný).



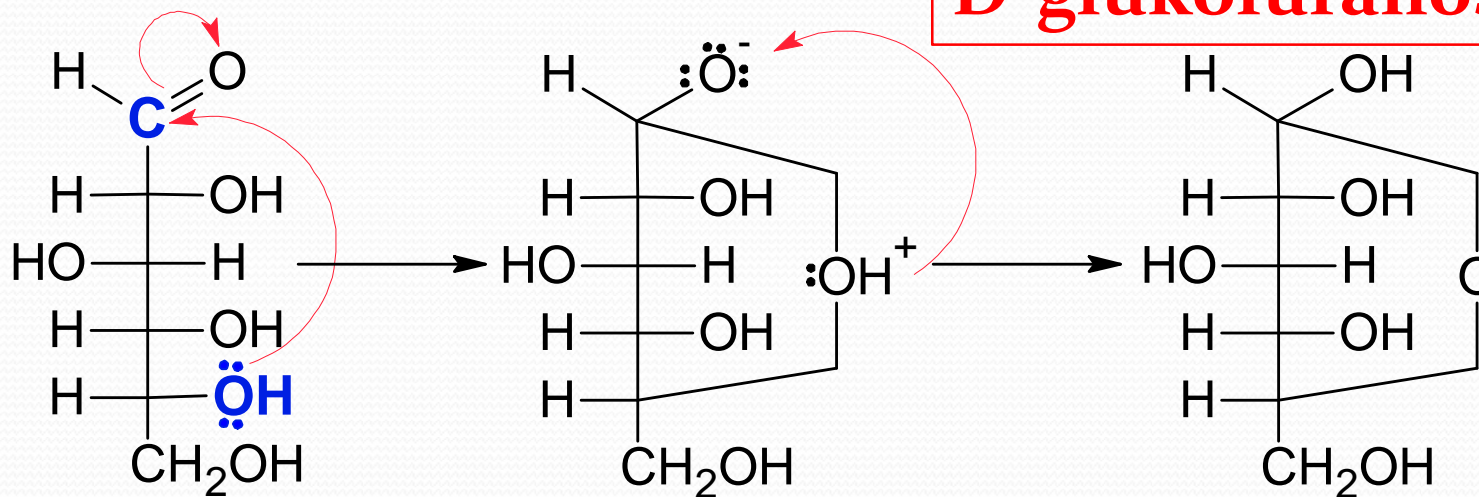
Cyklizační reakce – ALDOSY

Tollensova projekce



D-glukosa

D-glukofuranosa

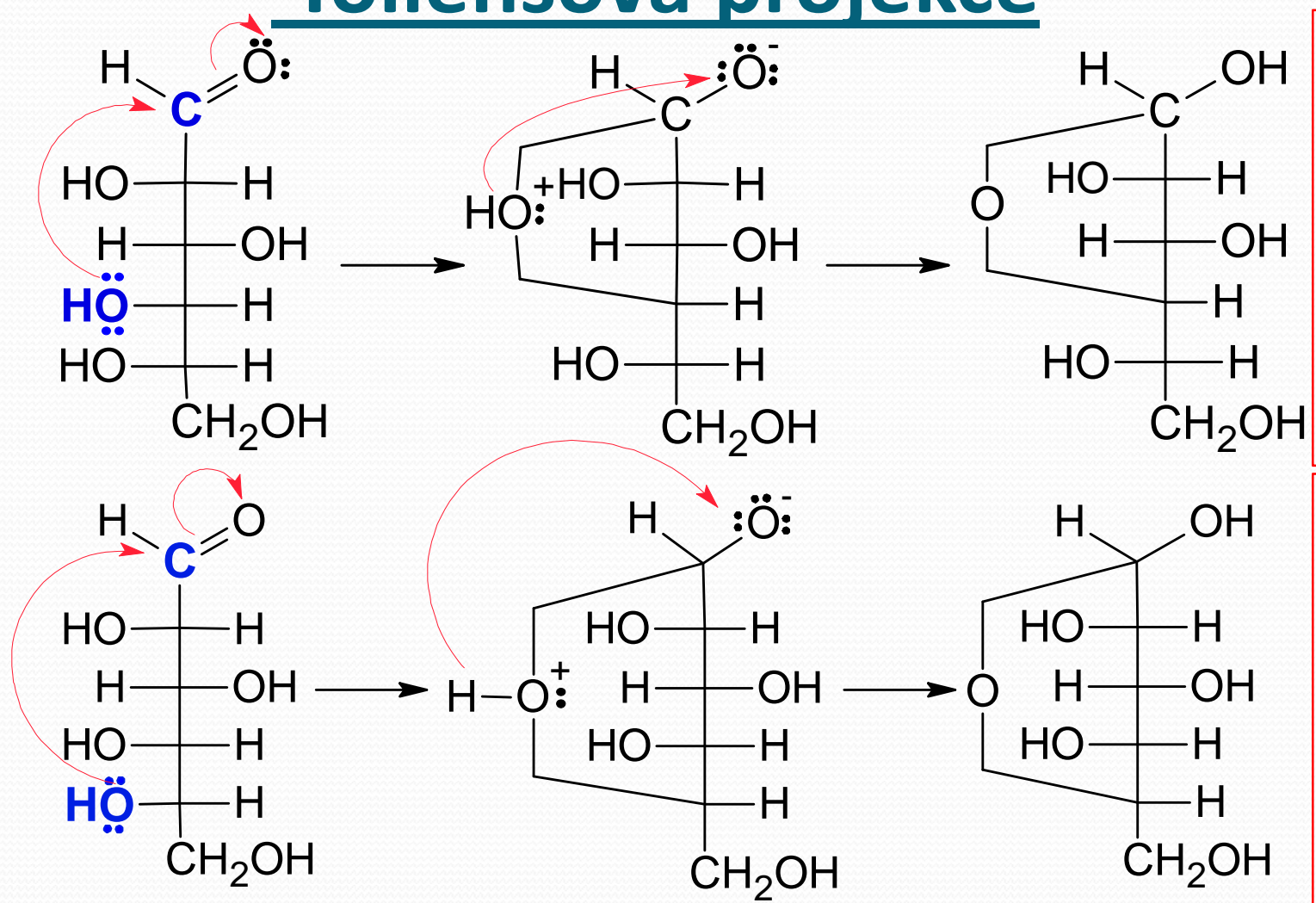


D-glukopyranosa

Cyklizační reakce – ALDOSY

Tollensova projekce

L-glukosa



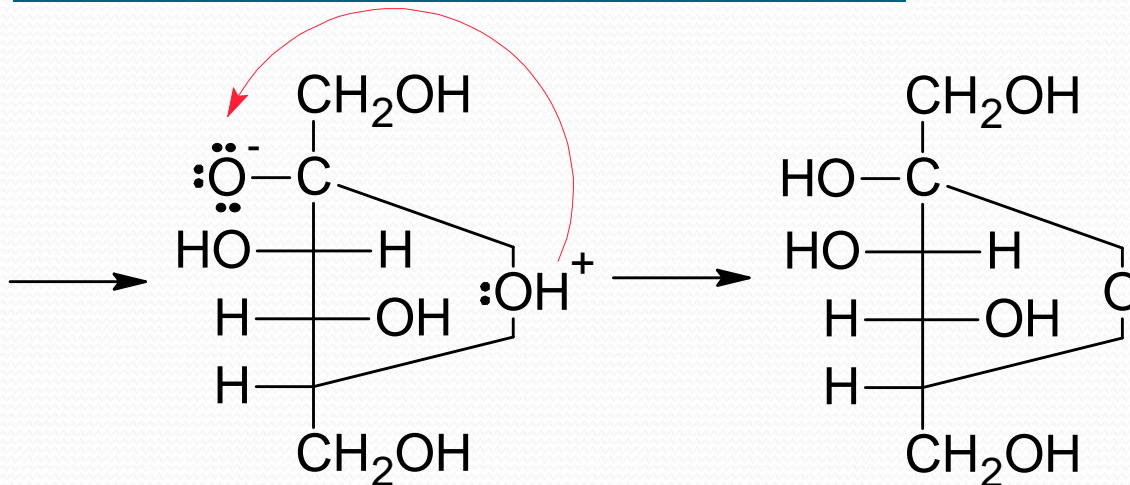
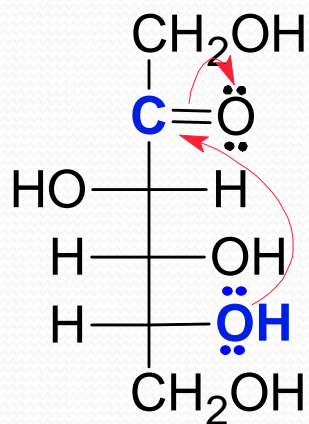
L-glukofuranosa

L-glukopyranosa

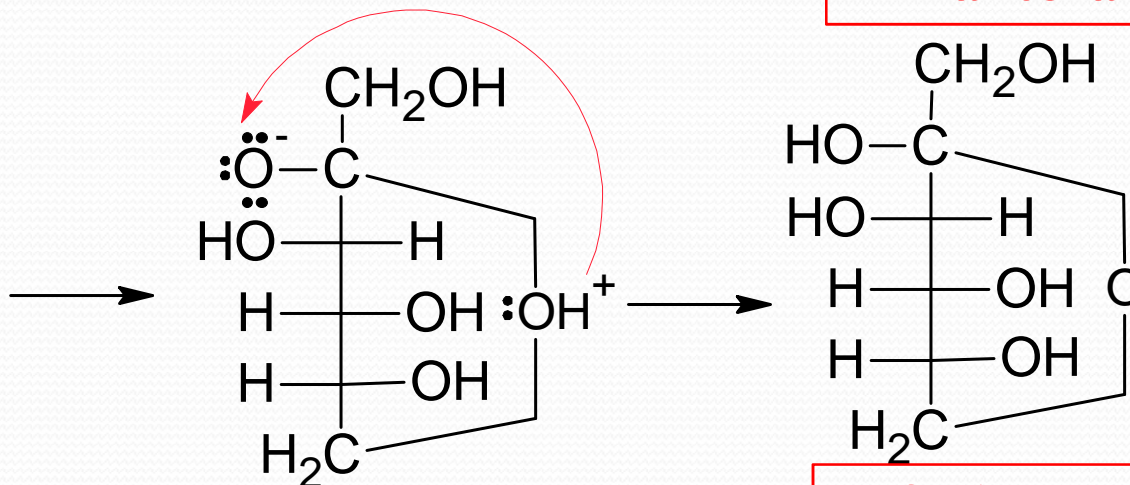
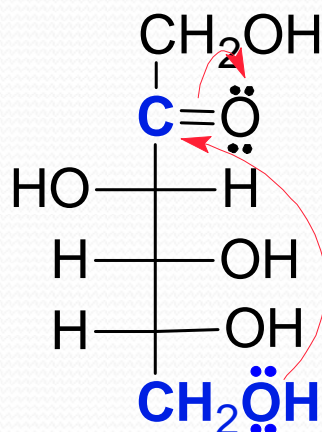
Cyklizační reakce – KETOSY

Tollensova projekce

D-fruktosa



D-fruktofuranosa

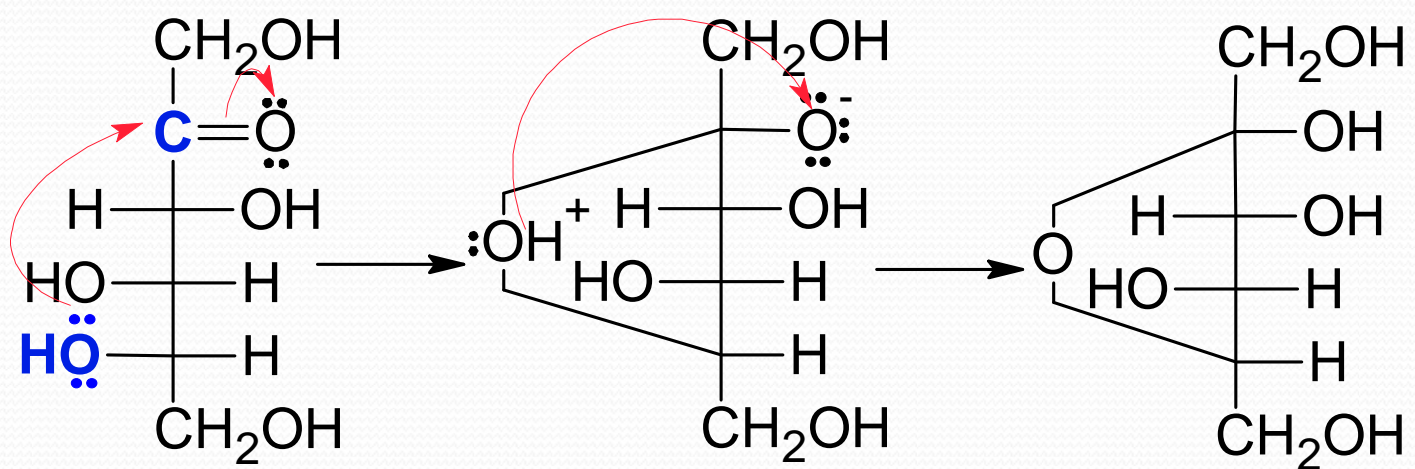


D-fruktopyranosa

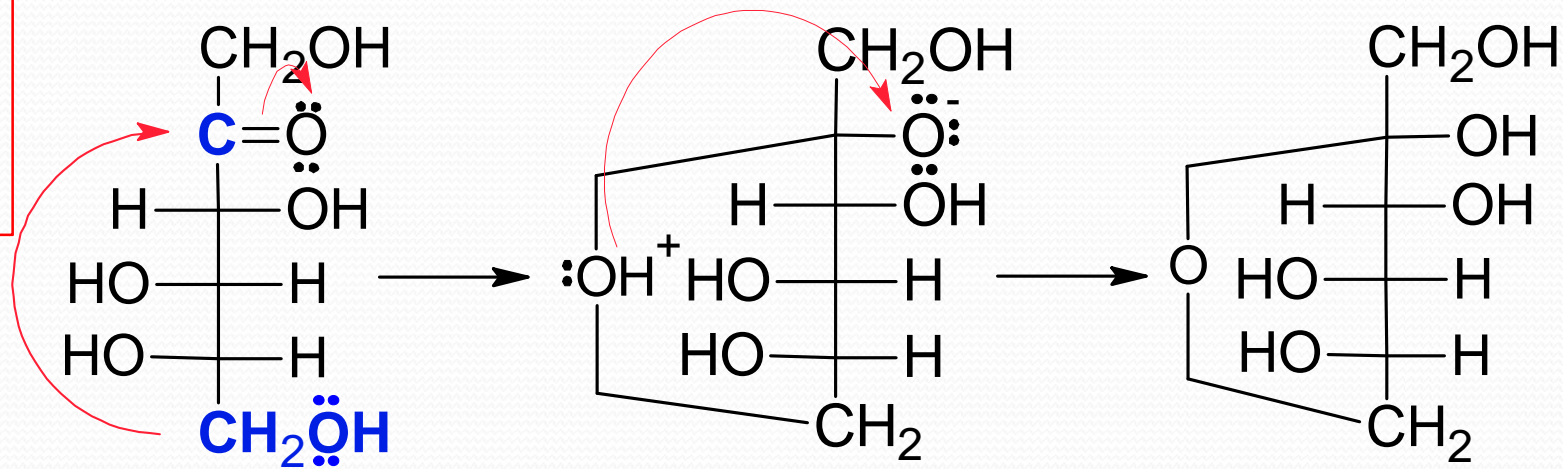
Cyklizační reakce – KETOSY

Tollensova projekce

L-fruktosa



L-fruktofuranosa

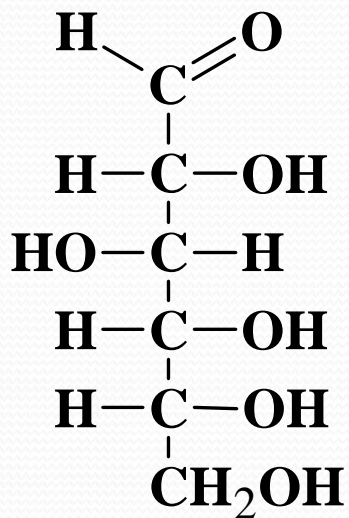


L-fruktopyranosa

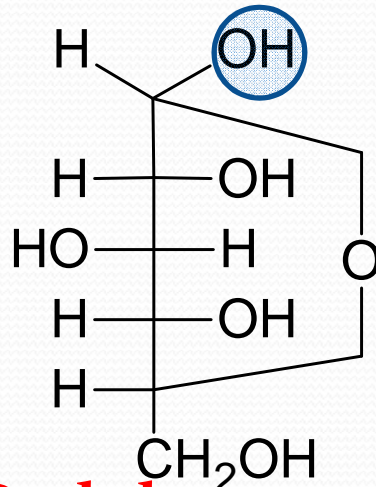
Cyklizace monosacharidů

Tollensova projekce

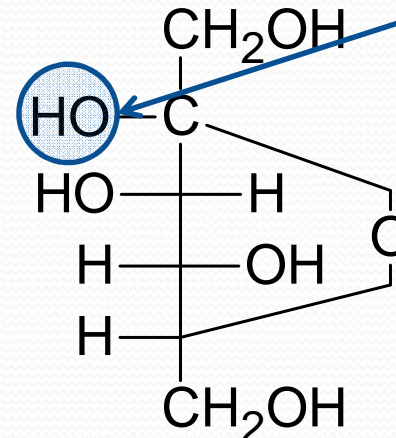
Poloacetalový hydroxyl



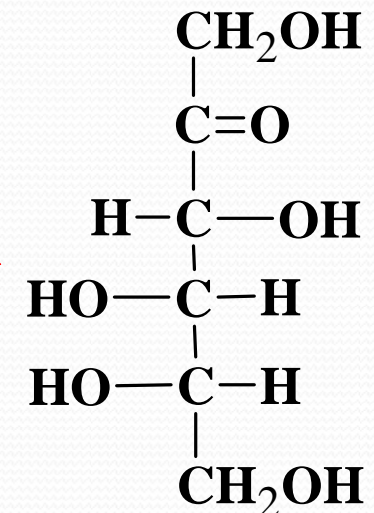
D-glukosa



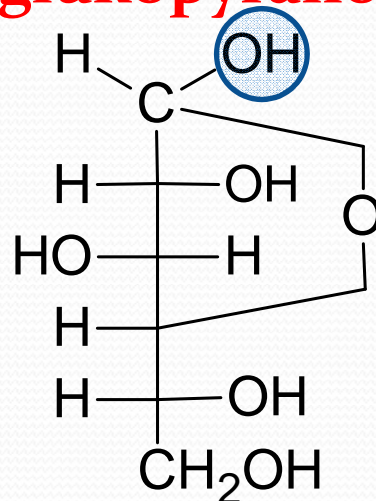
D-glukopyranosa



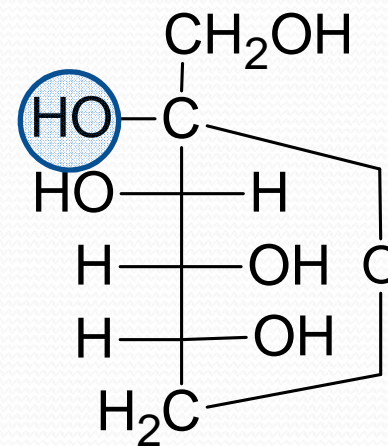
D-fruktofuranosa



D-fruktosa



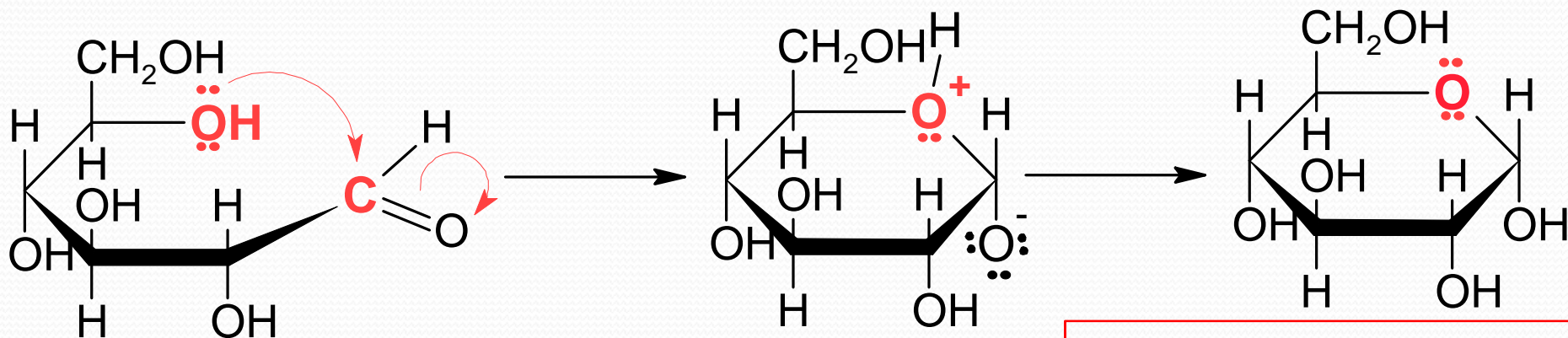
D-glukofuranosa



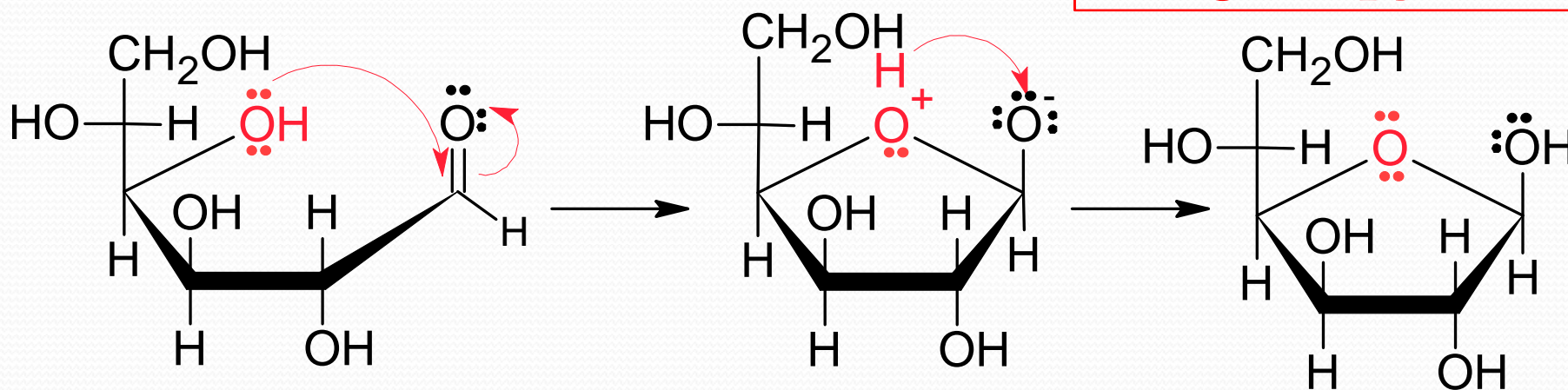
D-fruktopyranosa

Cyklizační reakce - ALDOSY

Haworthova projekce



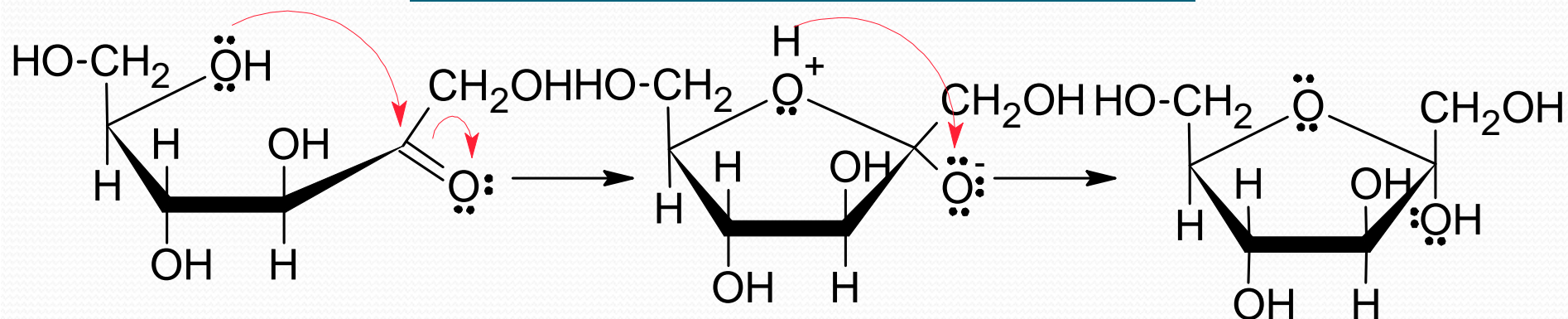
α -D-glukopyranosa



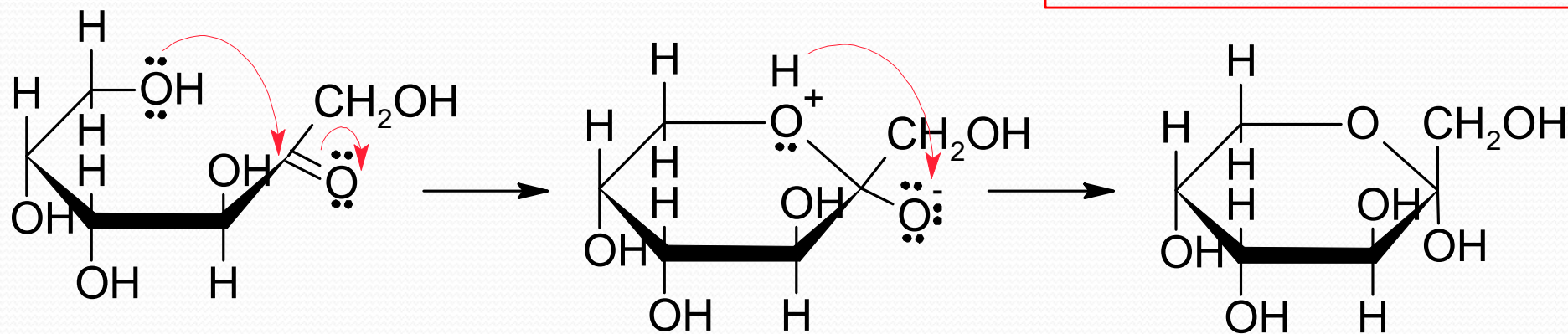
α -D-glukofuranosa

Cyklizační reakce - KETOSY

Haworthova projekce



α -D-fruktofuranosa

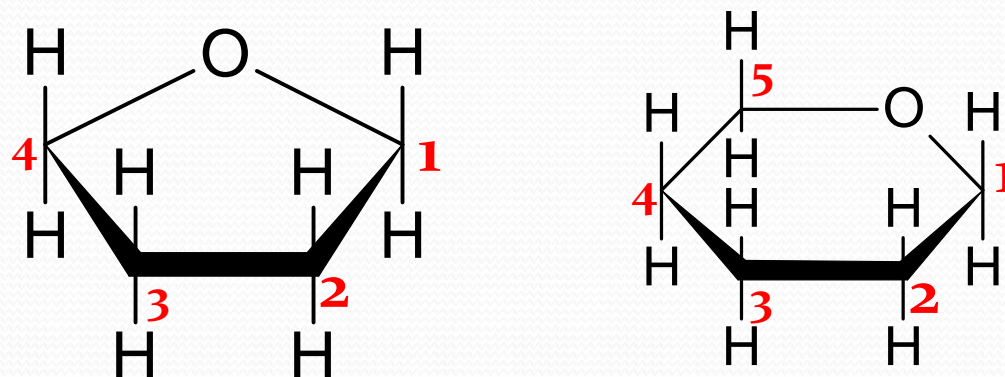


α -D-fruktopyranosa

Cyklizace monosacharidů

Haworthova projekce

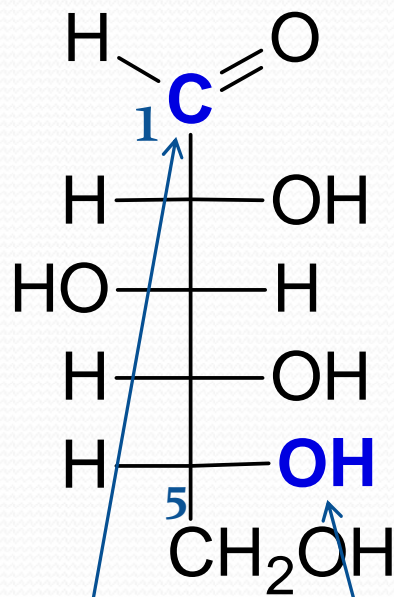
- Dle konvence zapisujeme poloacetalový atom kyslíku u furanos do zadu, u pyranos vpravo dozadu.



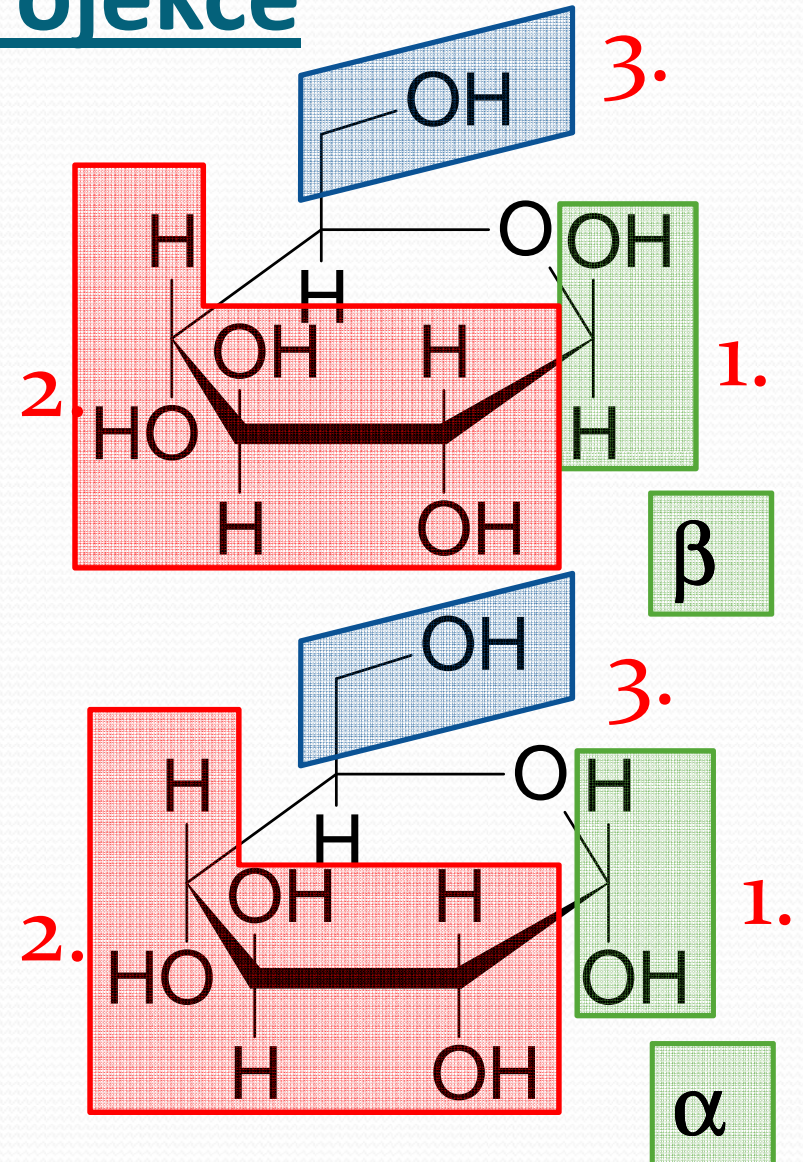
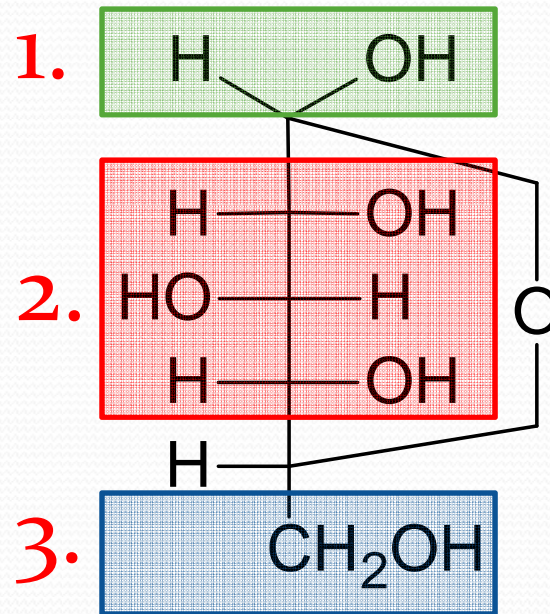
- Podobně jako u cyklohexanu, tak i u pyranosových cyklů existuje jev **KONFORMACE**.
- V židličkové konformaci se setkáváme s **axiálními** a **ekvatoriálními** vazbami.

Cyklizace monosacharidů

Haworthova projekce

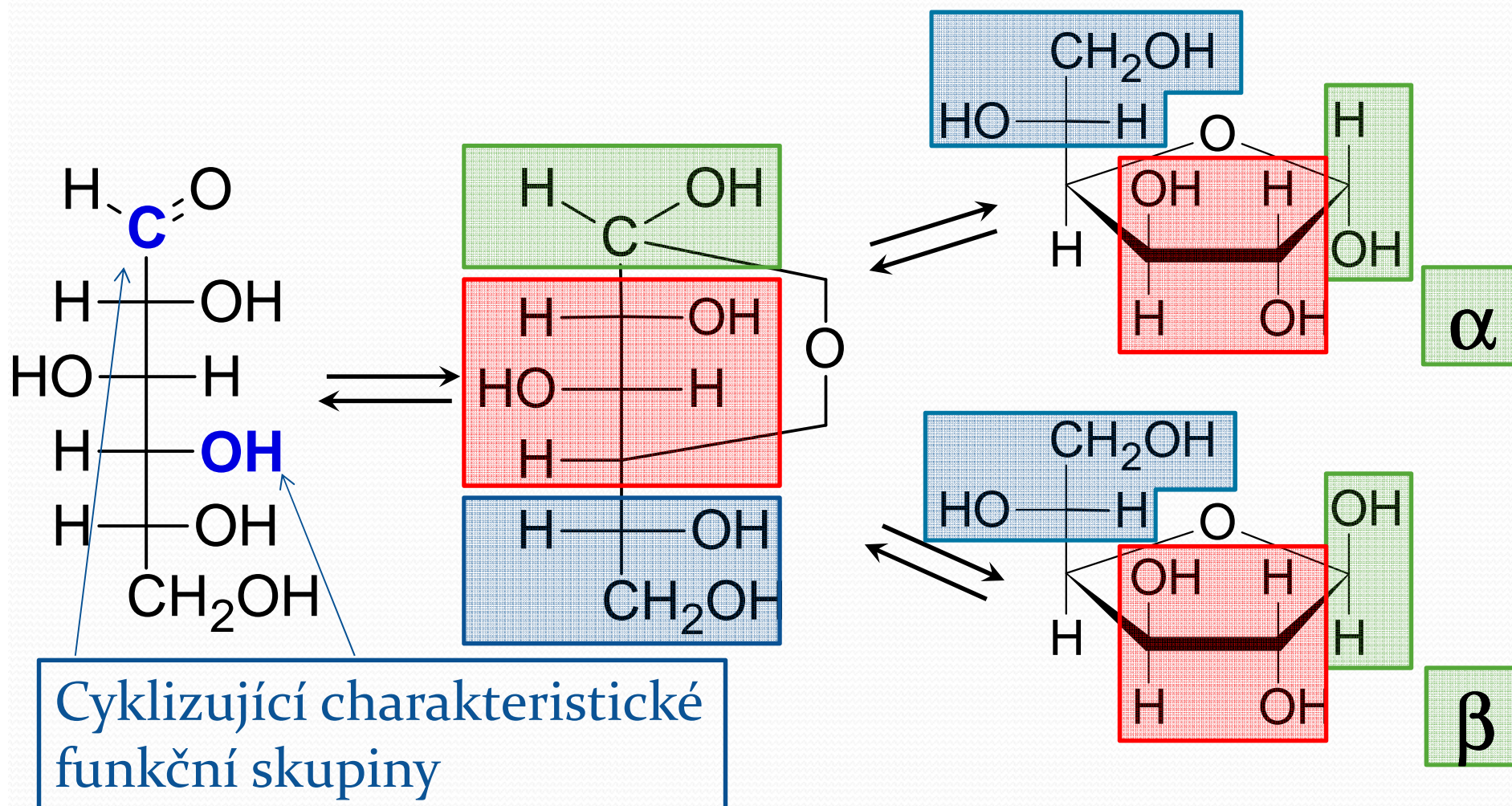


Cyklizující charakteristické
fční. skupiny



Cyklizace monosacharidů

Haworthova projekce



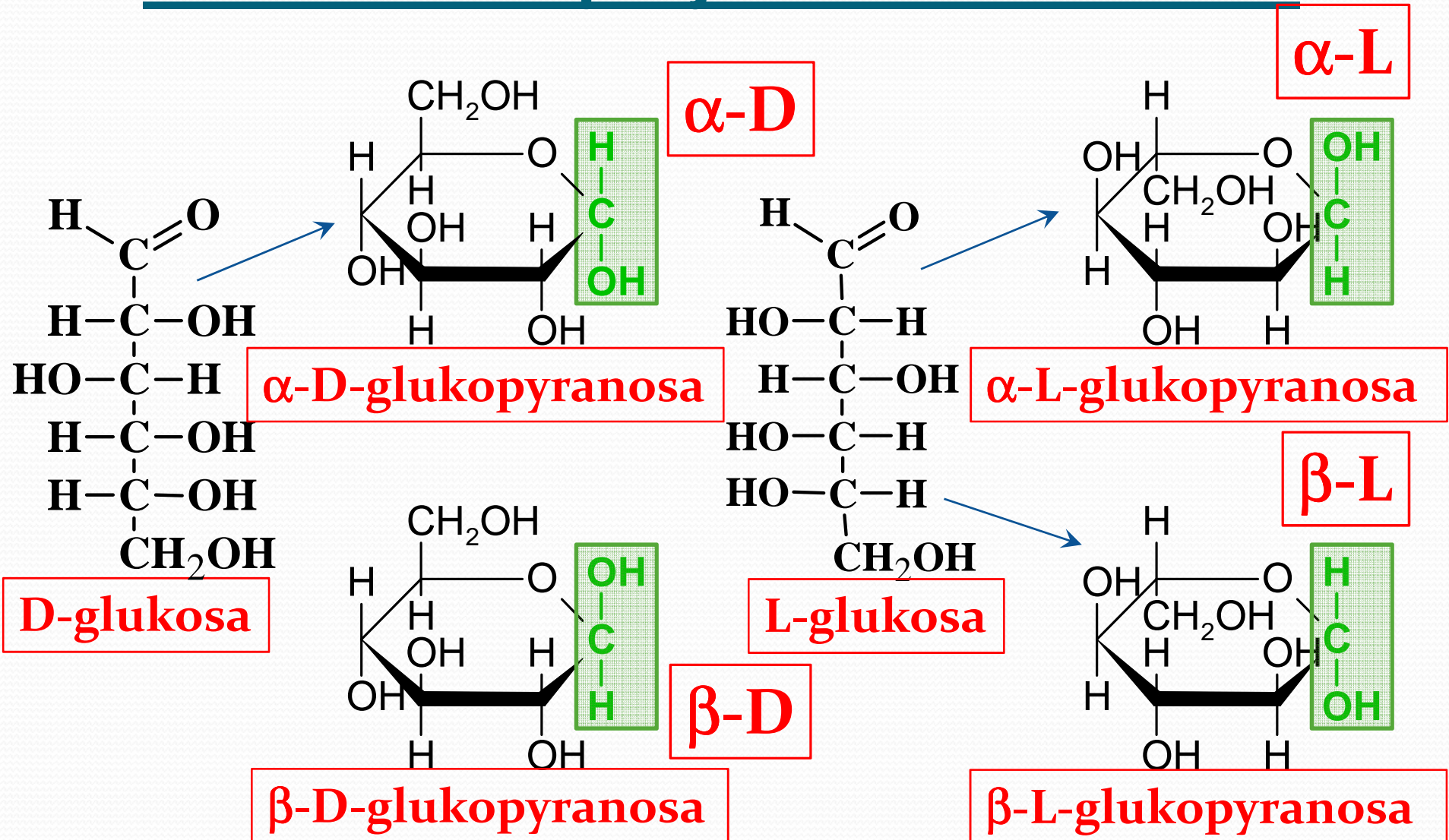
Cyklizace monosacharidů

Haworthova projekce

- Zóna č.1 (zelená) – poloacetalový hydroxyl
 - Při cyklizaci vzniká nové stereogenní centrum, které se neobjevuje ve Fischerově projekci, které nese OH skupinu nazývanou poloacetalový hydroxyl.
 - Přináší existenci nového typu diastereoisomerie – ANOMERIE. Rozlišujeme α a β anomer.
 - Od D-monosacharidů α anomer má poloacetal v Haworthově projekci orientován směrem dolů, β anomer má potom poloacetal orientován nahoru.
 - Od L-monosacharidů α anomer má poloacetal v Haworthově projekci orientován směrem nahoru, β anomer má potom poloacetal orientován dolů.

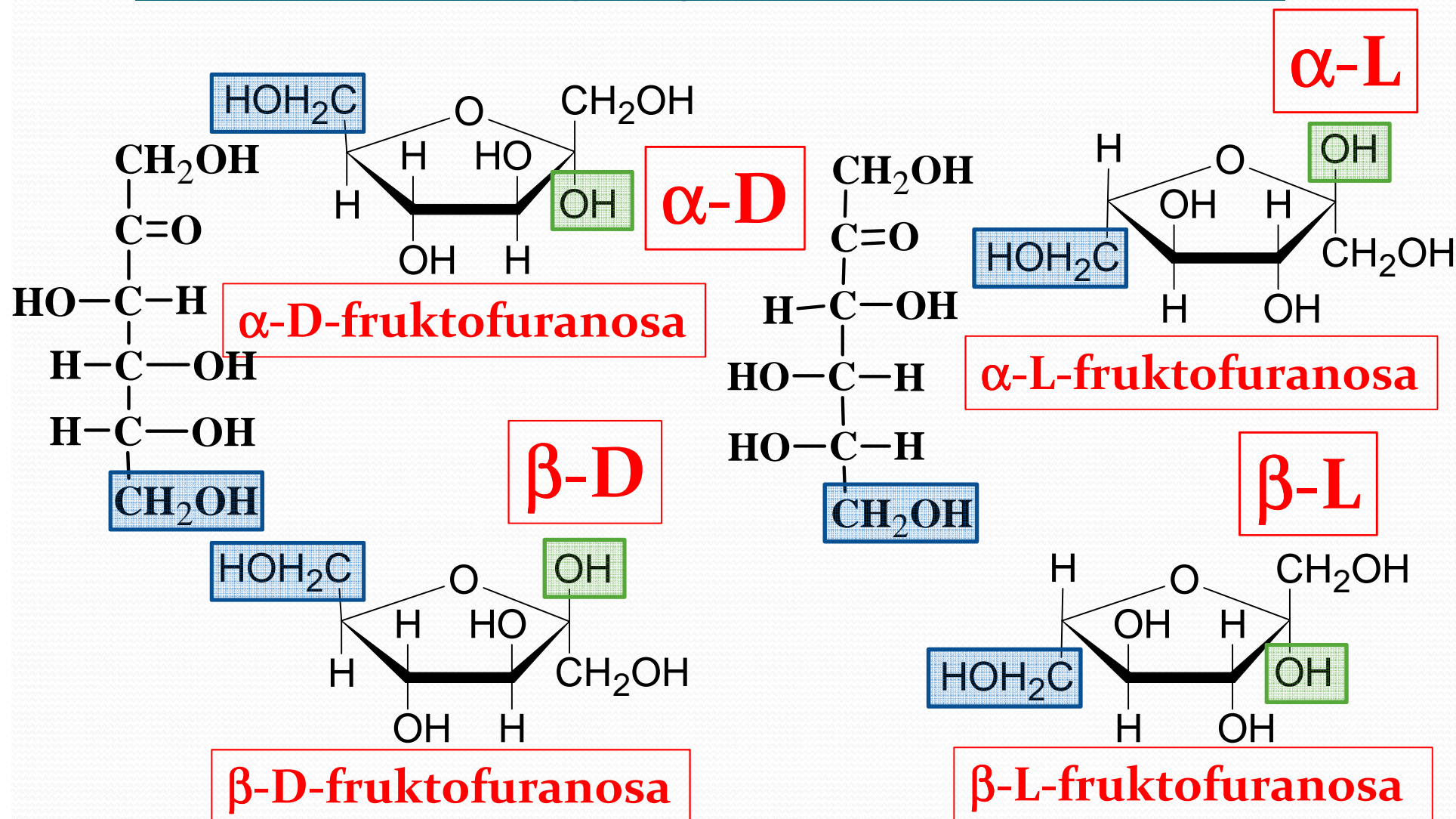
Cyklizace monosacharidů

Haworthova projekce - ANOMERIE



Cyklizace monosacharidů

Haworthova projekce - ANOMERIE



Cyklizace monosacharidů

Haworthova projekce



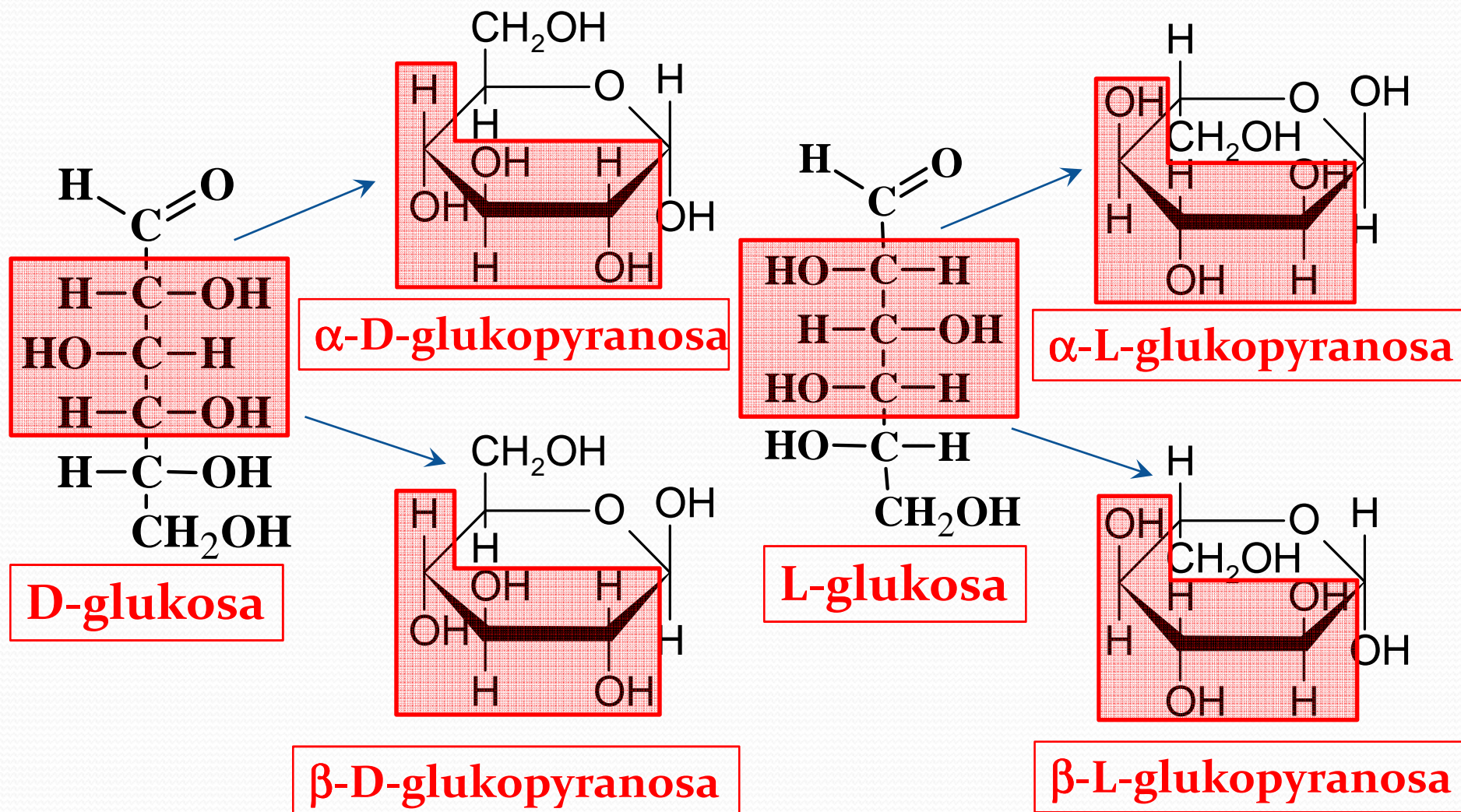
Zóna č.2 (červená)

- Skupiny stojící ve Fischerově či Tollensově projekci **napravo** se přepisují do Haworthovy projekce na odpovídajících stereogenních centrech **dolů**
- Skupiny, které stojí ve Fischerově či Tollensově projekci **vlevo** se přepisují do Haworthovy projekce na odpovídajících stereogenních centrech směrem **nahoru**.

(viz. následující schéma)

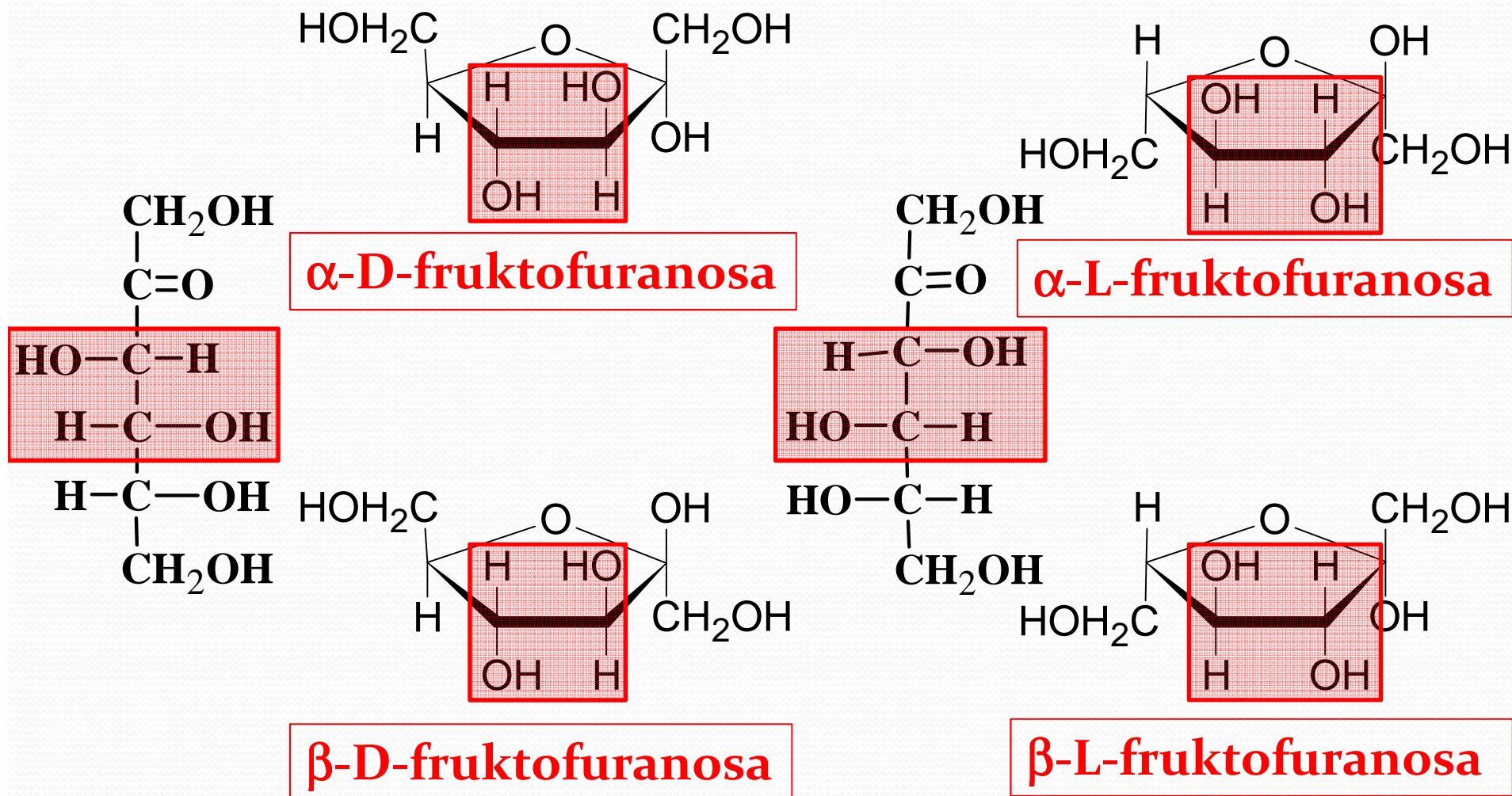
Cyklizace monosacharidů

Haworthova projekce



Cyklizace monosacharidů

Haworthova projekce



Cyklizace monosacharidů

Haworthova projekce

● Zóna č.3 (modrá)

- přepis části skeletu monosacharidu pod cyklizujícím hydroxylem.

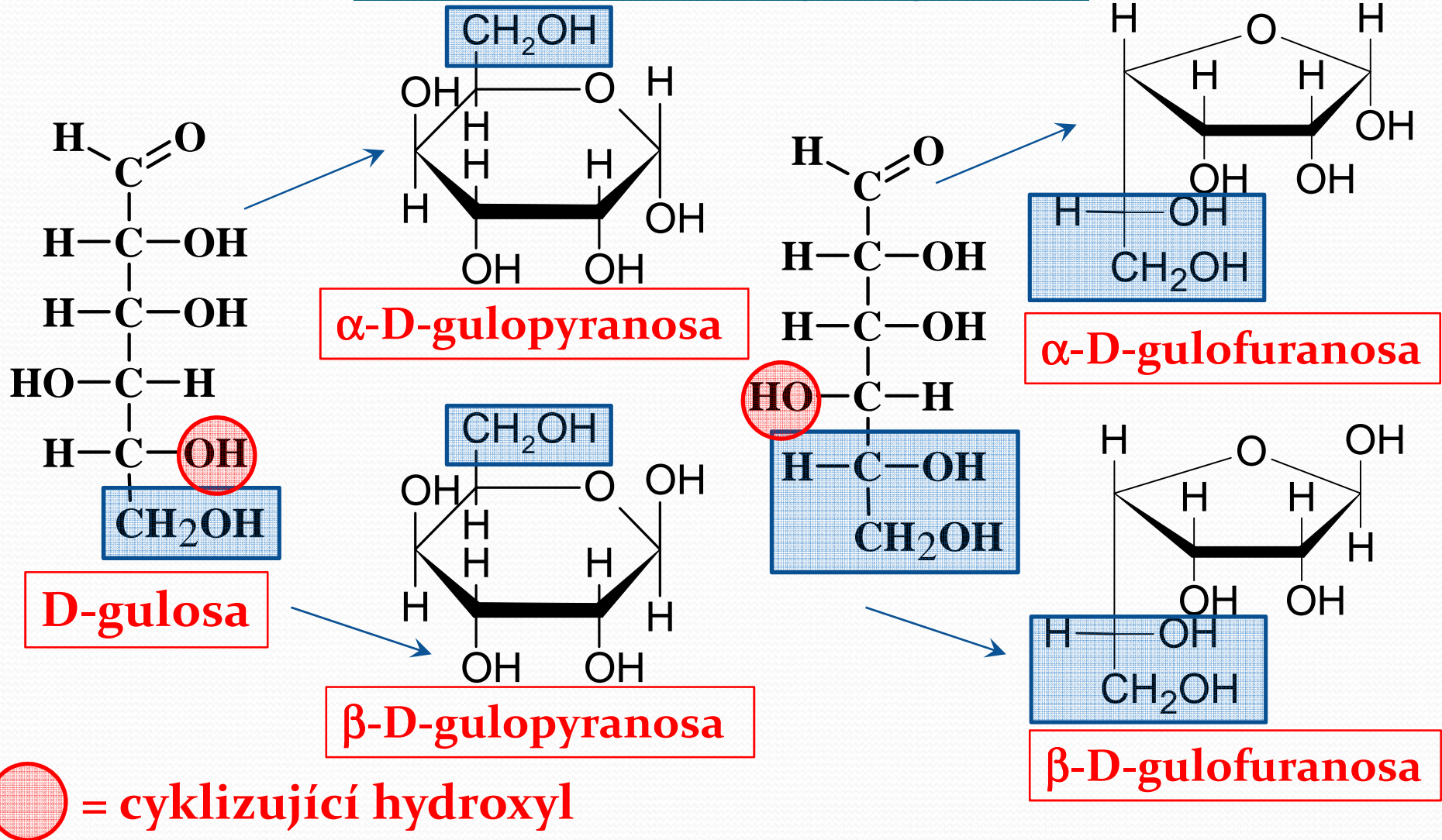
- **stojí-li** cyklizující hydroxyl ve Fischerově projekci **vpravo**, potom celá část monosacharidu pod ním **se otáčí** v rovině nákresny **o 180° nahoru**.

- **stojí-li** cyklizující hydroxyl ve Fischerově projekci **vlevo**, potom celá část monosacharidu pod ním **zůstává stejně orientovaná** i v Haworthově projekci.

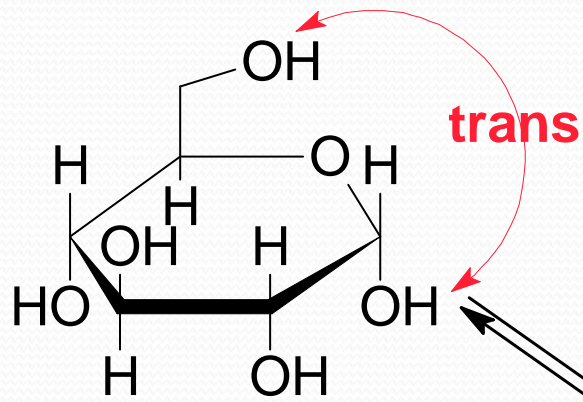
(viz. následující schéma)

Cyklizace monosacharidů

Haworthova projekce

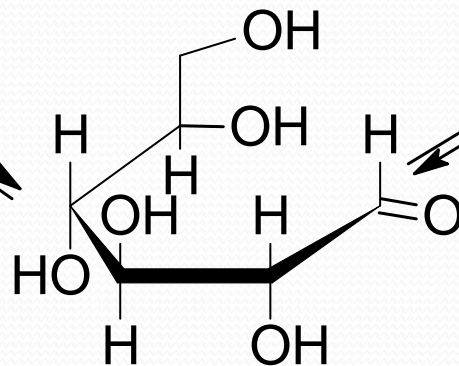


Mutarotace



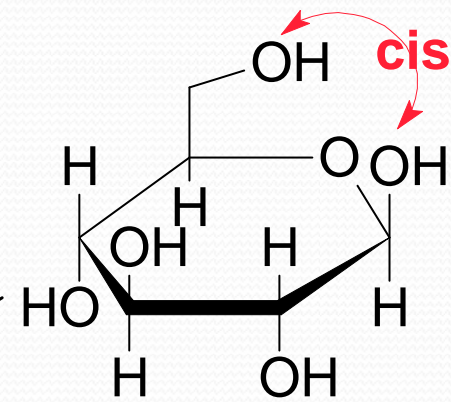
α -D-glukopyranosa

α -D-glukopyranosa
(37,3%)
 $t_v = 146^\circ\text{C}$
 $[\alpha]_D = +112,2^\circ$



D-glukosa

$[\alpha]_D = +52,6^\circ$



β -D-glukopyranosa

β -D-glukopyranosa
(62,6%)
 $t_v = 148-155^\circ\text{C}$
 $[\alpha]_D = +18,7^\circ$

Mutarotace

