

Hiilihydraattikemian perusteet

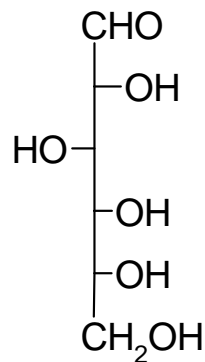
Puu-19.210 Puun rakenne ja kemia

Luennon 6 oppimistavoitteet

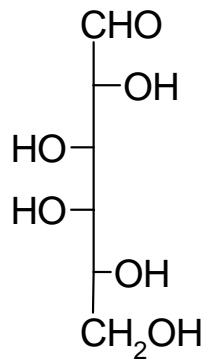
- ☀ Tiedät, tunnistat ja osaat nimetä puun monosakkaridien päätyypit (heksoosit, pentoosit, furanoosi, pyranoosi etc).
- ☀ Tiedät mitä tarkoitetaan D- ja L-sokereilla ja osaat erottaa nämä toisistaan.
- ☀ Tunnet hiilihydraattien, Fisher-, Haworth-konformaation.
- ☀ Ymmärrät, mitä tarkoitetaan, jos pyranoosirenkaan substituentit ovat suuntautuneet aksiaalisesti tai ekvatoriaalisesti.
- ☀ Ymmärrät, mitä tarkoitetaan glykosidisella sidoksella.
- ☀ Tiedät, millainen avaruusrakenne on esimerkiksi (1→4)-sitoutunut β -D-glukaani.

HIILIHYDRAATTIKEMIAA

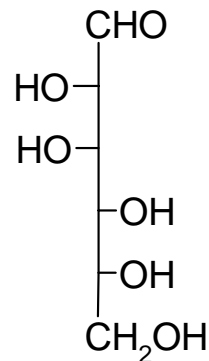
- ❖ ~70% puusta on polysakkarideja, ~99% massasta on polysakkarideja.
- ❖ Puun polysakkaridit ovat pääasiallisesti heksooseja (glukoosi, galaktoosi, mannoosi).
- ❖ Fotosynteesin seurauksena puiden lehdissä muodostuu hiilidioksidista ja vedestä glukoosia, mikä kulkeutuu nilan kautta jälsisolukkaan.



Glukoosi



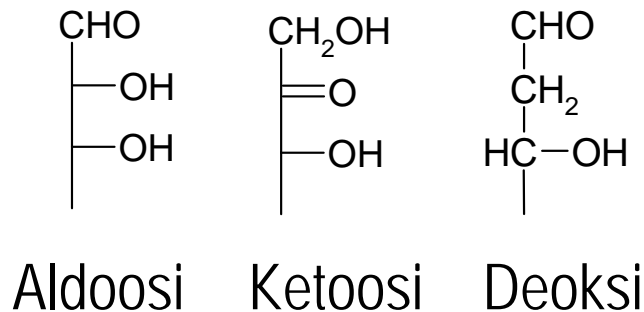
Galaktoosi



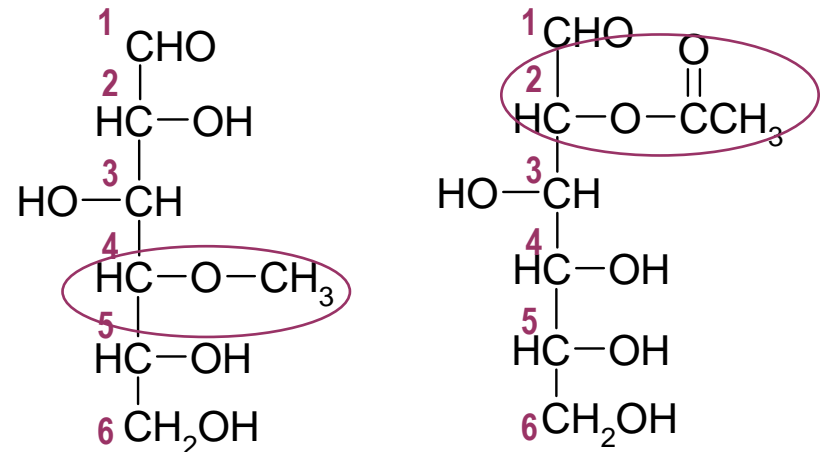
Mannoosi

HIILIHYDRAATTIKEMIAA

- ❖ Aldoosit = sokereita, joissa on aldehdyryhmä
- ❖ Ketoosit = sokereita, joissa on ketoryhmä
- ❖ Deoksi = rakenteesta puuttuu hydroksyyli-ryhmä



- ❖ Eetteriryhmä, yleensä metyyli-ryhmä, ilmaistaan etuliitteellä (esim. O-metyyli-).
- ❖ Vastaavasti, esteriryhmä, kuten asetaatti on O-asetyyli-.

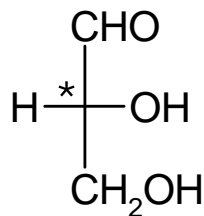


4-O-metyyli-D-glukoosi

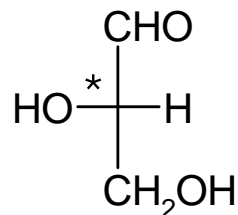
2-O-asetyyli-D-glukoosi

HIILIHYDRAATTIKEMIAA

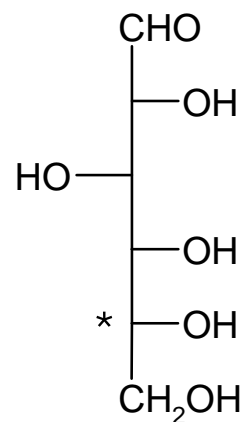
- ❖ Viimeisen happea sisältävän substituentin suunta asymmetrisessä hiilessä määrää sen, onko monosakkaridi on D vai L-muotoa.
 - ✓ Asymmetrinen hiili = kaikki neljä substituenttia ovat erilaisia (kaavioihin merkitty *)
- ❖ D- ja L-muodot ovat kuin sokerin oikea ja vasen käsi. (glyseraldehydeissä: OH-ryhmä vasemmalla →L, OH-ryhmä oikealla→D)
- ❖ Useimmat luonnossa olevat sokerit ovat D-tyyppiä.



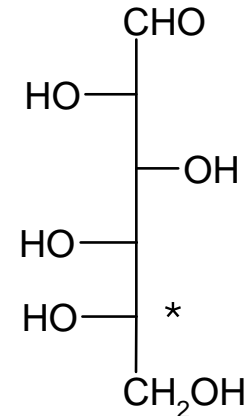
D-glyseraldehydi



L-glyseraldehydi



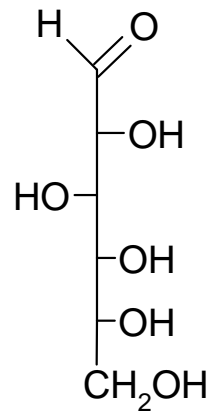
D-glukoosi



L-glukoosi

HIILIHYDRAATTIKEMIAA

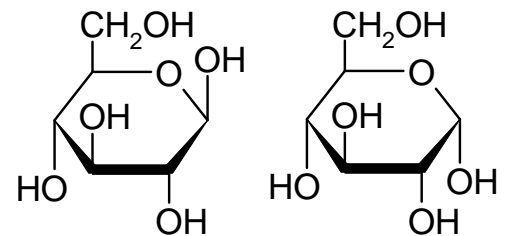
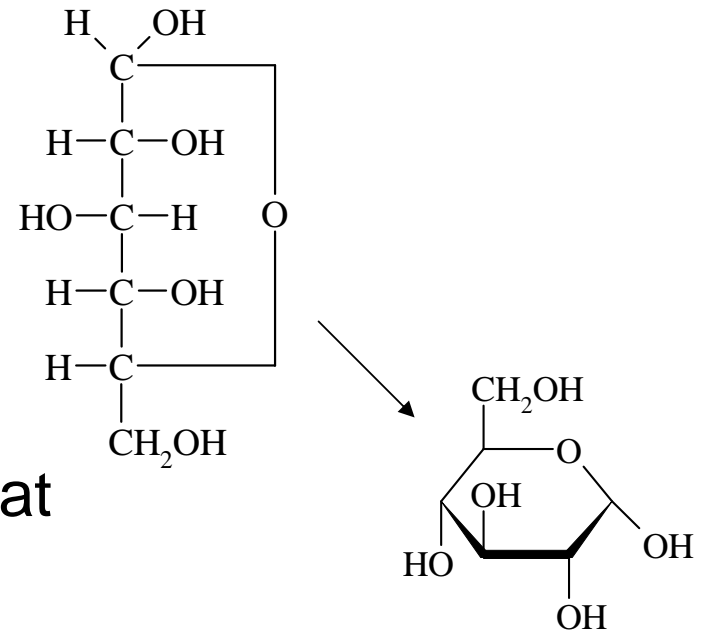
- ❖ Vapailla monosakkarideilla on aldehydiryhmä C-1-asemassa, jossa useimmat reaktiot tapahtuvat.
- ❖ Aldehydiryhmän additioreaktio on tapahtuu nukleofiilisesti.



Glukoosi

HIILIHYDRAATTIKEMIAA

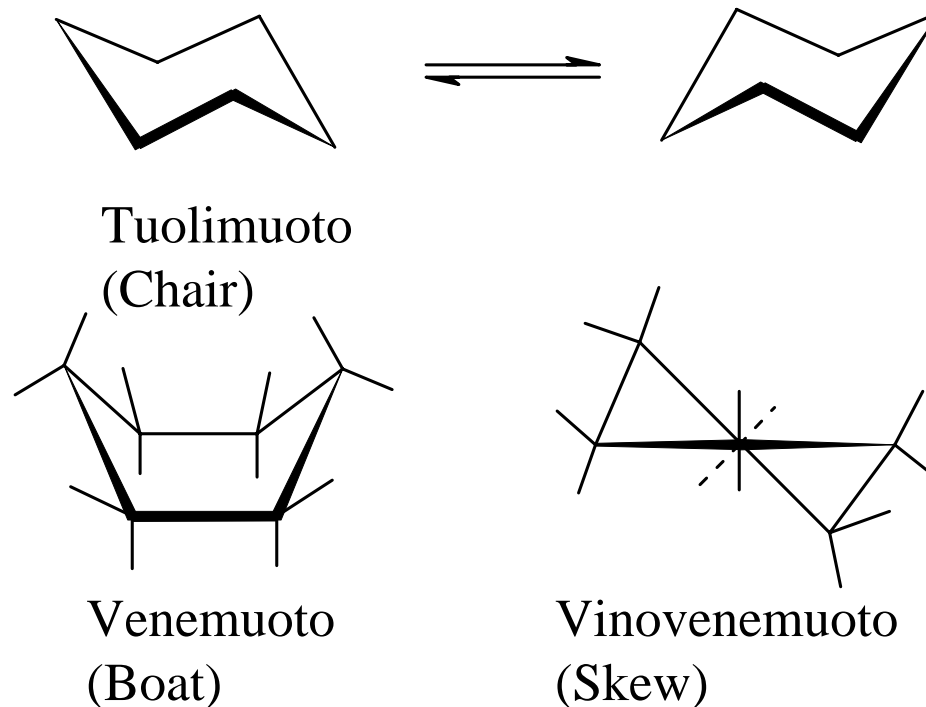
- ❖ Sokerit muodostavat syklisiä hemiasetaaleja, jotka ovat liuoksissa tasapainossa avoketjuisen muodon kanssa.
- ❖ Hemiasetaalirenkaat rakentuvat yleensä viidestä (furanoosi) tai kuudesta atomista (pyranoosi); suuremmat tai pienemmät renkaat ovat liian *jännittyneitä* ja eivätkä termodynaamisista syistä ole stabiileja.
- ❖ Mikäli C-1:n substituentti on D-sokereissa alaspäin $\rightarrow \alpha$, mikäli ylöspäin $\rightarrow \beta$. L-sokereissa asia on päinvastoin.
- ❖ α ja β muotoja kutsutaan anomeereiksi.



β -D-Glcp α -D-Glcp

HIILIHYDRAATTIKEMIAA

- ❖ Sykloheksaani esiintyy pääasiallisesti kahdessa muodossa, mitkä ovat vapaita kulmajännityksestä: i) jäykkä tuolimuoto ii) joustava muoto (voi esiintyä monissa eri muodoissa, joista vene- ja vinovenemuoto ovat yleisimmät).



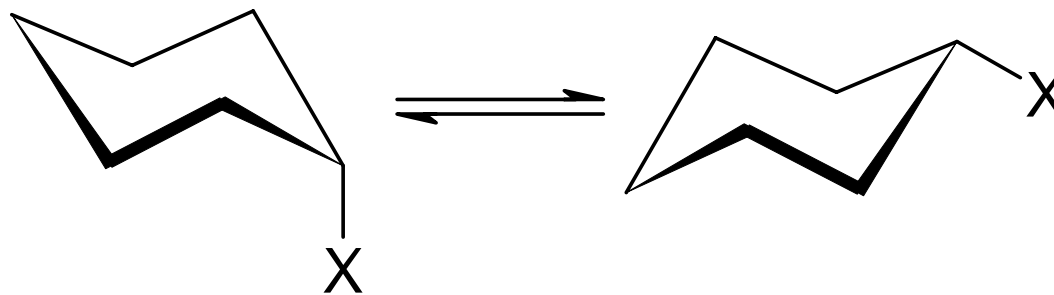
HIILIHYDRAATTIKEMIAA



- ❖ Pyranoosit suosivat tuolikonformaatiota.
- ❖ Lähes kaikki D-glukoosit ovat 4C_1 -konformaatiossa ja siksi monosakkaridisyksikkö on jäykkä.
- ❖ Substituentit määräävät pääosin tuolikonformaatioiden suhteen.
- ❖ Niillä yhdisteillä, joilla on pieni energiaero kahden tuolikonformaation välillä, liuotin määrää tasapainon sijainnin.

HIILIHYDRAATTIKEMIAA

- ❖ Ekvatoriaalinen = tasonsuuntainen.
- ❖ Aksiaalinen = kohtisuora tasoon nähden.
- ❖ Monosakkaridit, joissa on *ekvatoriaalisia* substituentteja ovat usein stabiilimpia kuin monosakkaridit, joissa on *aksiaalisia* substituentteja.

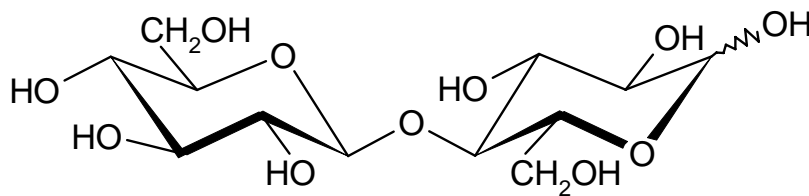


Aksiaalinen X

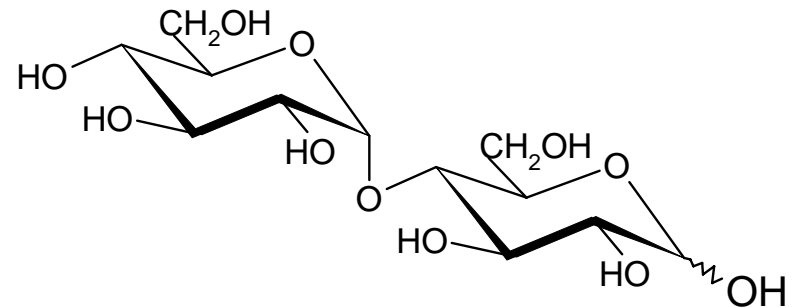
Ekvatoriaalinen X

HIILIHYDRAATTIKEMIAA

- ❖ Polysakkarit muodostuvat monosakkarideista, jotka ovat kiinnittyneet toisiinsa glykosidisiin sidoksiin (monosakkaridiyksikön C-1 on liittynyt toisen yksikön hydroksyyliiryhmään).
- ❖ Monosakkaridit ovat yleensä pyranoosimuodossa.
- ❖ Oligosakkaridi < 10 monosakkaridiyksikköä
- ❖ Polysakkaridi > 10 monosakkaridiyksikköä



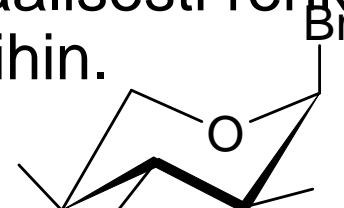
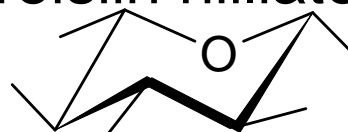
4-O-(β-D-glukopyranosyyli)-D-glukopyranoosi (sellobioosi)



4-O-(α-D-glukopyranosyyli)-D-glukopyranoosi (maltoosi)

HIILIHYDRAATTIKEMIAA

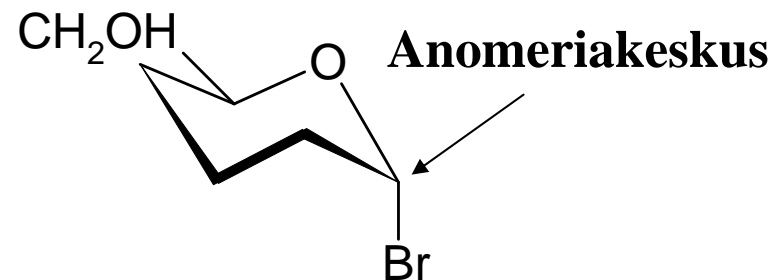
- ❖ Yleisesti voidaan ajatella, että pyranoosirakenteet ovat tuolikonformaatioissa, johon liittyneet ryhmät ovat pääosin ekvatoriaalisia ryhmiä.
- ❖ Happiatomin liittyminen ei muuta tyydyttyneen kuuden atomin muodostaman renkaan peruskonformaatiota: tuolimuoto on edelleen suositumpi ja substituentit suosivat ekvatoriaalista orientaatiota
 - ❖ Poikkeuksen muodostavat elektronegatiiviset ryhmät, jotka ovat liittyneet aksiaalisesti renkaan happiatomin viereisiin hiiliatomeihin.



Tetrahydropyraani

HIILIHYDRAATTIKEMIAA

- ❖ Substituentit, jotka ovat sidottu anomeriakeskukseen voivat suosia aksiaalista orientaatiota. Tämä ilmiö on seurausta anomeerisesta tekijästä. Sillä on suuri merkitys monien pyranosidien vapaisiin energioihin ja siten myös niiden suosimiin konformaatioihin, reaktiivisuuteen sekä tasapainossa olevien isomeeristen seosten koostumuksiin.
- ❖ Anomeriakeskus = renkaassa olevan happiatomin viereinen hiiliatomi, johon on liittynyt toinen heteroatomi.
- ❖ Anomeerinen vaikutus = anomeriakeskukseen sitoutunut substituentti suosii aksiaalista sijaintia.
- ❖ Anomeerisen tekijän vaikutus riippuu substituentin luonteesta ja on erittäin voimakas halogeeneilla.



KONFORMAATIOIDEN JA NIIDEN VAPAIDEN ENERGIOIDEN MÄÄRITTÄMINEN

- ❖ Liuoksessa olevia rakenteeltaan joustavia kuusiatomisia syklisiä yhdisteitä kannattaa pikemminkin ajatella tasapainona, jossa on useita konformaatiota kuin yrittää määrittää suosituinta konformaatiota.
- ❖ NMR spektroskopia.
- ❖ Röntgensädediffraktio, vain kiteisille näytteille.
- ❖ Polarimetriset ja konduktometriset menetelmät perustuvat kuparioksidiammonikki-ionin vuorovaikutuksen detektointiin useiden pyranosidisen renkaan eri diolien kanssa (ensimmäinen kemiallinen menetelmä, jonka kehitti Reeves).
- ❖ Kemiallisten menetelmien kohdalla on mahdollista, että reagentti on voinut muuttaa dioleiden rakennetta reaktion aikana. Fysikaaliset menetelmät ovat täten suositeltavimpia.

KONFORMAATIOIDEN JA NIIDEN VAPAIDEN ENERGIoidEN MÄÄRITTÄMINEN

❖ Angyal kehittänyt menetelmän, jolla voidaan monissa tapauksissa määrittää molekyylien konformaatio vesiliuoksessa. Menetelmä perustuu enemmänkin päätelmiin kuin kokeellinen tietoon. On kuitenkin todettu, että monilla yhdisteillä olettamukset ja havainnot ovat samankaltaisia, ja siten menetelmä lukeutuu joidenkin kokeellisten menetelmien joukkoon.

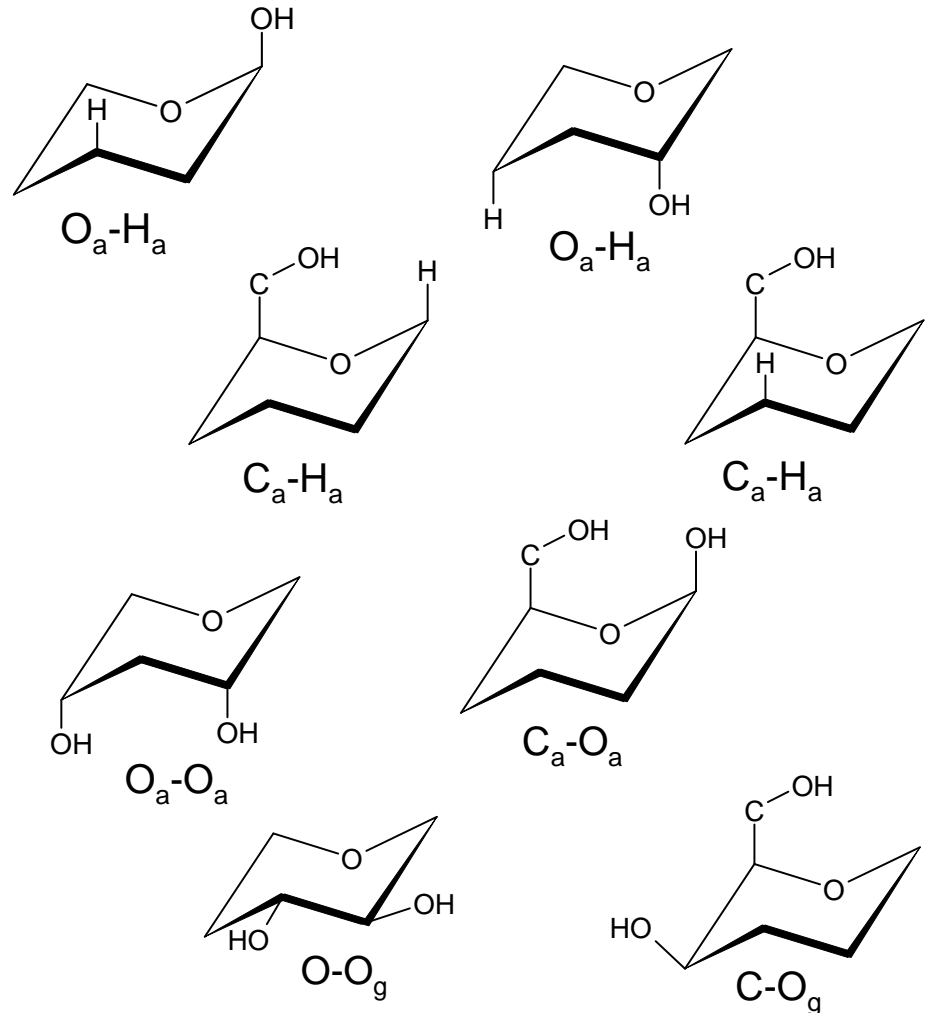
- ☀ $O_{axial}-H_a$, C_a-H_a , O_a-O_a , C_a-O_a ; molemmat aksiaaliset ryhmät ovat renkaan samalla puolella.
- ☀ $O-O_{gauche}$, $C-O_g$; vierekkäisten hiiliatomien substituentit ovat $\sim 60^\circ$ kulmassa, kun katsotaan sidoksen suuntaisesti.

KONFORMAATIOIDEN JA NIIDEN VAPAIEN ENERGIOIDEN MÄÄRITTÄMINEN

Pyranoidirengasta vesiliuoksessa destabiloivat vuorovaikutukset:

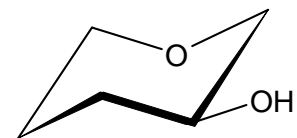
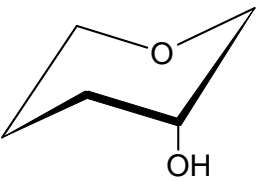
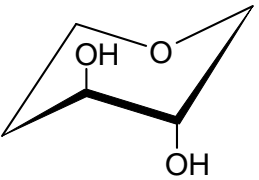
Vuoro-vaikutus	Vaikutus (kJ/mol)
O_a-H_a	1,9
C_a-H_a	3,8
O_a-O_a	6,3
C_a-O_a	10,5
$O-O_g$	1,5
$C-O_g$	1,9

Esimerkkejä vuorovaikutuksista



KONFORMAATIOIDEN JA NIIDEN VAPAIEN ENERGIoidEN MÄÄRITTÄMINEN

Pyranoidirengasta destabiloivat vuorovaikutukset, vesiliuos:

Vuorovaikutus	Vaikutus (kJ/mol)	
Anomeerinen vaikutus yhdisteissä, joissa hydroksyyli­ryhmät ovat ekvatoriaalisesti 2-hiilessä.	2,3	
Anomeerinen vaikutus yhdisteissä, joissa hydroksyyli­ryhmät ovat aksiaalisesti 2-hiilessä.	4,2	
Anomeerinen vaikutus yhdisteissä, joissa hydroksyyli­ryhmät ovat aksiaalisesti sekä 2- että 3-hiilissä.	3,6	
Anomeerinen vaikutus yhdisteissä, joissa ei ole hydroksyyli­ryhmiä 2- ja 3-hiilissä.	3,6	

L-glukoosi

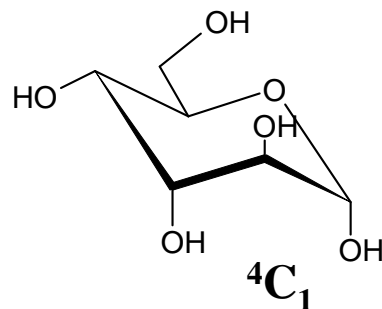
KONFORMAATIOIDEN JA NIIDEN VAPAIEN ENERGIoidEN MÄÄRITTÄMINEN

α - ja β -D-altropyranoosiin konformaatiot voidaan määrittää laskennallisesti.

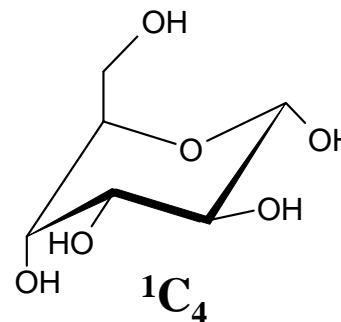
α -anomeerin 4C_1 konformaatiossa destabiloivat tekijät ovat O_a -
 $O_a + 3(O_a-H_a) + O-O_g + C-O_g = 6,3+5,7+1,5+1,9 = \underline{15,4 \text{ kJ/mol}}$.

1C_4 konformaatiossa vastaavat tekijät ovat $O_a-H_a + 3(O-O_g) + 2(C_a-H_a) + \text{anomeerinen vaikutus (C-2-OH ekvatoriaalinen)} = 1,9+4,5+7,6+2,3 = \underline{16,3 \text{ kJ/mol}}$.

Koska näiden kahden konformaation stabiliteetit ovat hyvin lähellä toisiaan, voidaan sanoa ettei kumpikaan tuolimuohto ole toista selkeästi suotuisampi.



α -D-
altropyranoosi



$$(O-O_g = O_{eq} + O_{eq} \\ \text{tai} \\ O_{eq} + O_{ax})$$

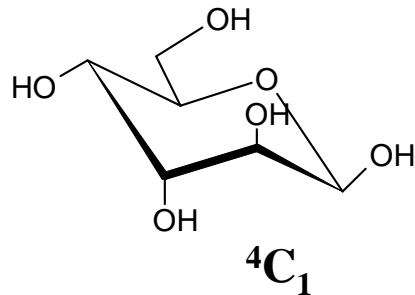
KONFORMAATIOIDEN JA NIIDEN VAPAIEN ENERGIOIDEN MÄÄRITTÄMINEN

β -anomeerin vuorovaikutusenergiat ovat:

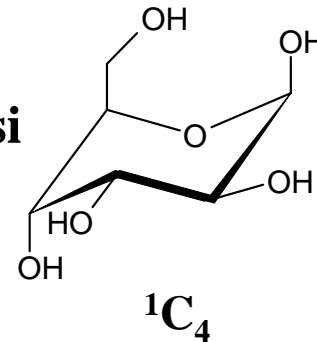
14,2 kJ/mol (4C_1 -konformaatio) ja

22,6 kJ/mol (1C_4 -konformaatio).

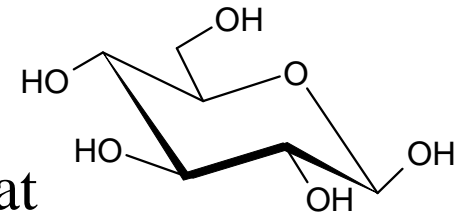
Näin voidaan päätellä, että β -anomeeri on liuoksessa 4C_1 tuolim muodossa.



β -D-altropyranosi



Lähes kaikki β -D-glukoosi on 4C_1 -konformaatioissa, koska tässä konformaatioissa kaikki sen substituentit ovat ekvatoriaalisia.



Polysakkaridien avaruusrakenteet



- ❖ Polysakkaridien todellinen rakenne riippuu siitä, kuinka monosakkaridit ovat kiertyneet niitä yhdistävien sidosten ympäri.
- ❖ Kiertymiskulma voidaan määrittää joko kokeellisesti tai laskennallisesti.
- ❖ Pienet muutokset molekyyllitasolla voivat aiheuttaa suuren eron molekyylien kolmiulotteisessa avaruusrakenteessa.
- ❖ Liuottimet ja lämpötila vaikuttavat konformaatioihin.
- ❖ Tarvittaessa yhdisteet voivat reagoida epäsuotuisissa mutta helppopääsyisissä rengasmuodoissa.

Polysakkaridien avaruusrakenteet



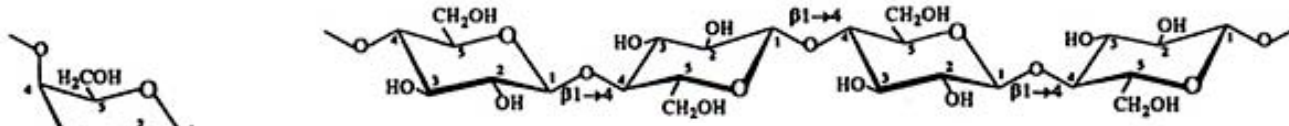
- ☀ Glykosidinen sidos voi suuntautua kahdella tavalla: ekvatoriaalisesti ja aksiaalisesti. Näin ollen voi muodostua neljä erilaista sidosta :
 - ☀ ekvatoriaalinen + ekvatoriaalinen = lineaarinen rakenne
 - ☀ aksiaalinen + aksiaalinen = lineaarinen rakenne
 - ☀ ekvatoriaalinen + aksiaalinen = kierteinen rakenne
 - ☀ aksiaalinen + ekvatoriaalinen = kierteinen rakenne

Polysakkaridien avaruusrakenteet



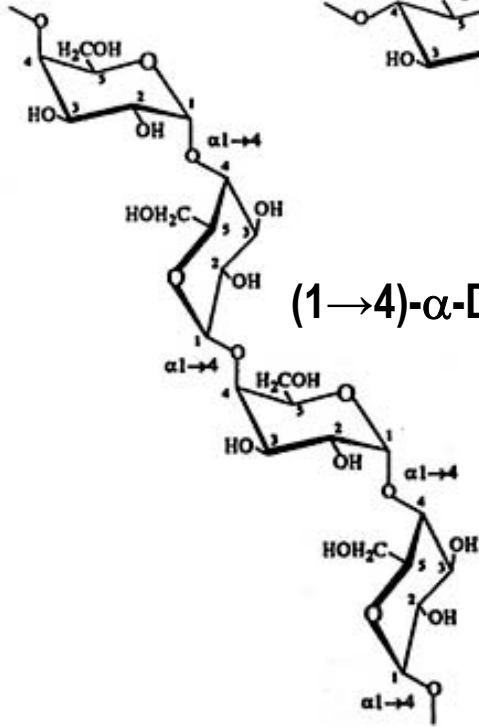
- ☀ Amyloosi, selluloosa ja α - ja β -galaktaani ovat kemiallisia isomeerejä (yhdisteitä, joilla on identtinen kemiallinen koostumus).
 - amyloosi: ekvatoriaalinen + aksiaalinen
 - selluloosa: ekvatoriaalinen + ekvatoriaalinen
 - α -galaktaani: aksiaalinen + aksiaalinen
 - β -galaktaani: aksiaalinen + ekvatoriaalinen
- ☀ Tärkkelys on amyloosin ja amylopektiinin seos. Amyloosi on lineaarinen polymeeri, joka on muodostunut (1→4)-sitoutuneista α -D-glukoosiyksiköistä.

Polysakkaridien avaruus rakenne



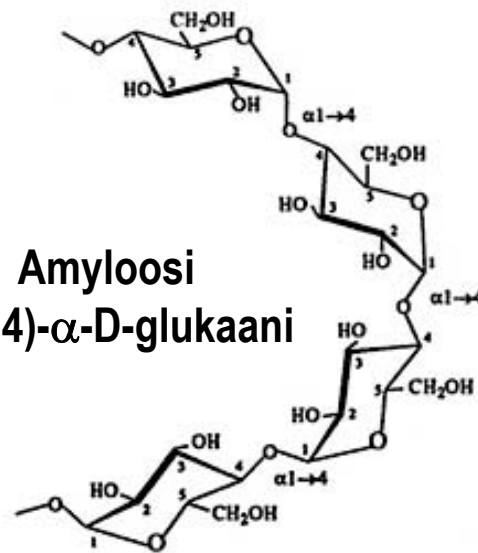
Selluloosa

(1→4)-β-D-glukaani

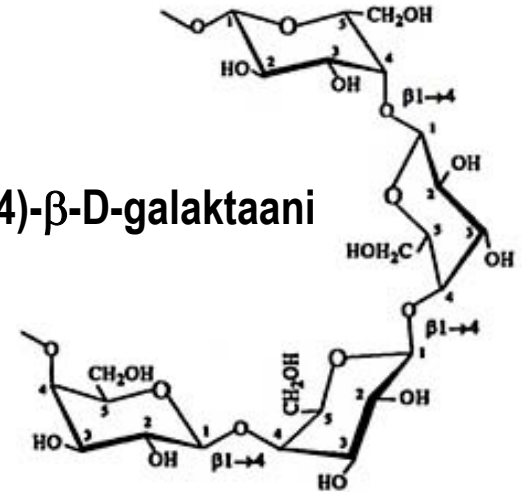


(1→4)-α-D-galaktaani

Amyloosi
(1→4)-α-D-glukaani

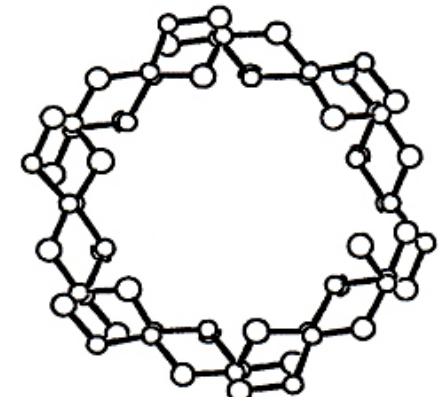
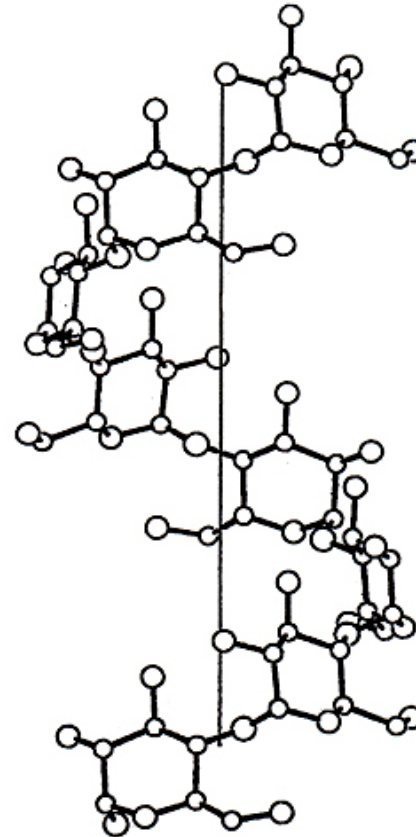


(1→4)-β-D-galaktaani



Polysakkaridien avaruusrakenne

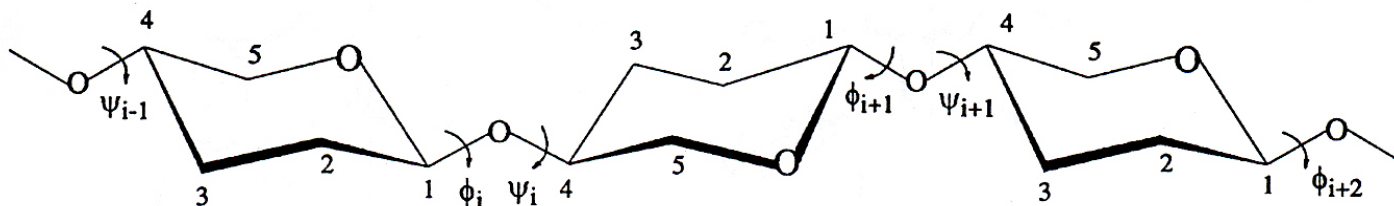
- ☀ Jos jokaisen silloittuneen happiatomin väliset kiertyneet kulmat ovat identtiset, polymeeriketju muodostaa säännöllisen kierteisen konformaation. Mikäli konformaatiokulmat ovat toisistaan riippumattomia, polysakkaridi muodostaa epäsäännöllisen tai satunnaisen kierteisen rakenteen.



Esimerkki tavallisesta kiertyneestä konformaatiosta.

Polysakkaridien avaruusrakenne

- ☀ Kierteisessä polysakkaridiketjussa peräkkäinen sokeriyksikkö voi muodostua kiertymällä $360/n$ kulmassa akseliin nähden ja kääntyä etäisyydellä h akselista.
 - n = monomeeriyksiköiden lukumäärä
 - h = yksikön etäisyys
- ☀ Koska polysakkaridiketju hakeutuu konformaation, jonka energia on alhaisin, eri konformaatioiden energiaerojen perusteella voidaan päätellä, mikä rakenteista on stabiilein.
- ☀ Eräs tärkeä muuttuja on kiraalisuus (oikea- vai vasenkätisyys)



YHTEENVETO



- ☀ Puun polysakkaridit muodostuvat lähinnä heksooseista.
- ☀ Monosakkaridit suosivat tuolikonformaatiota.
- ☀ Lähes kaikki D-glukoosi esiintyy 4C_1 -konformaatiossa.
- ☀ Monosakkaridit, joissa on ekvatoriaalisia substituentteja ovat pysyvämpiä kuin ne, joissa on aksiaalisia substituentteja.
- ☀ Polysakkaridilla voi olla joko lineaarinen tai kierteinen avaruusrakenne.