

## IX. Szénhidrátok - (Polihidroxi-aldehidek és ketonok)

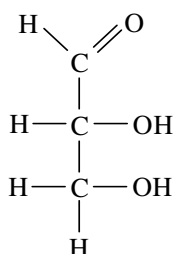
A szénhidrátok polihidroxi-aldehidek, polihidroxi-ketonok vagy olyan vegyületek, amelyek hidrolízisekor az előbbi vegyületek keletkeznek. Növényi és állati szervezetekben egyaránt előfordulnak. Az anyagcsere folyamatokban van fontos szerepük.

A szénhidrát név arra utal, hogy ezekben a vegyületekben a hidrogén- és oxigénatomok aránya rendszerint 2:1. Pl:  $C_6H_{12}O_6$

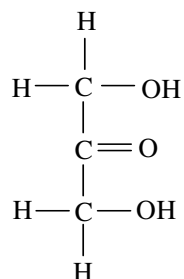
szőlőcukor	: $C_6H_{12}O_6$	vagy	$C_6(H_2O)_6$
nádcukor	: $C_{12}H_{22}O_{11}$	vagy	$C_{12}(H_2O)_{11}$
keményítő	: $C_{6n}H_{(10n+2)}O_{(n+1)}$	vagy	$C_{6n}(H_2O)_{(5n+1)}$

### Csoportosítás méret szerint

- *monoszacharidok* vagy egyszerű cukrok: nem hidrolizálhatók, vízoldható, kristályos vegyületek. Legegyszerűbb képviselőik a D-glicerin-aldehid és a dihidroxi-aceton:

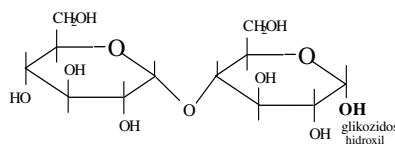


D-glicerin-aldehid

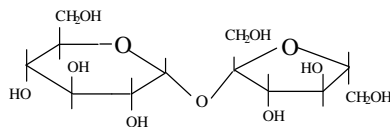


dihidroxi-aceton

- *oligoszacharidok* vagy összetett cukrok: hidrolízissel néhány (2-6) monoszacharid molekulára bonthatók. Legfontosabb képviselőik a diszacharidok. Megkülönböztetünk redukáló és nem redukáló diszacharidokat aszerint, hogy a Fehling-oldatot redukálják-e vagy sem.



maltóz (malátacukor)  
redukáló cukor



szacharóz (nádcukor, répacukor)  
nem redukáló cukor

- *poliszacharidok*: nagyszámú monoszacharid molekulából felépülő nem cukor jellegű szénhidrátok. Hidrolízissel oligo- vagy monoszacharidokká bonthatók. Megkülönböztetünk homo- és heteropoliszacharidokat aszerint, hogy egy- vagy többfajta monoszacharidból épülnek fel.

Elnevezés: Az egyszerű és összetett cukrok elnevezése minden esetben "-óz" végződésű triviális nevekké történik. A monoszacharidokat a karbonilcsoport jellege szerint aldóz vagy ketóz általános névvel jelöljük.

## Fizikai tulajdonságok

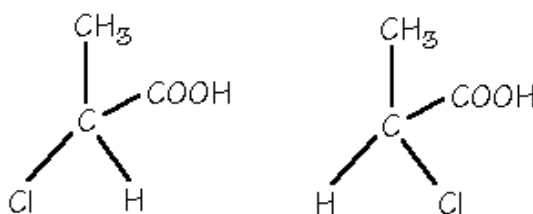
A mono- és oligoszacharidok nem illékony vegyületek. Melegítés hatására bomlanak (karamellizálódnak). Poláros funkciós csoportjaik (hidroxil- és karbonilcsoportjaik valamint éteres oxigénatomjaik) miatt vízben igen jól oldódnak. Oldataikból - főleg a monoszacharidok - gyakran nehezen kristályosíthatók, töményítéskor szirupos oldatok kialakítására hajlamosak. A poliszacharidok oldhatósága molekulatömegük növekedésével csökken.

### Optikai izoméria

A legegyszerűbb ketóz - a dihidroxi-aceton - kivételével minden monoszacharid tartalmaz aszimmetrikus szénatom(ka)t. A monoszacharidok tehát egy kivételével királis vegyületek.

**Kiralitás:** Szimmetriaelemet nem tartalmazó (aszimmetrikus) vagy csak szimmetria-tengellyel rendelkező (diszimmetrikus) vegyületeknek az a tulajdonsága, hogy két, egymással fedésbe nem hozható szerkezetű izomer (enantiomer) lehetséges.

A kiralitás szerepét a 2-klór-propánsav térszerkezetén keresztül érzékeltetjük: a térszerkezeti ábrázolás is mutatja, hogy a két enantiomer egymással fedésbe nem hozható, úgy viszonyul egymáshoz mint a jobb és a bal kéz, ti. tükörképi párjai egymásnak.

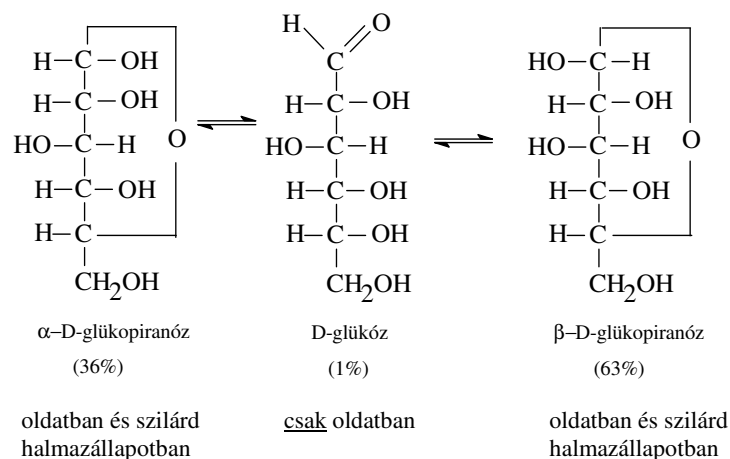


### Mutarotáció

A monoszacharidok és a redukáló oligoszacharidok frissen készült oldatainak optikai forgatóképessége eleinte változik, bizonyos idő után azonban beáll egy egyensúlyi érték. Tegyük fel például, hogy D-glükózt tömény vizes oldatából jégcet ill. alkohol hozzáadásával kristályosítunk. Ha ezekből a cukormintákból azonos töménységű vizes oldatokat készítünk és azok forgatóképességét azonnal mérjük, az első esetben +112,2° a másik esetben +18,7° fajlagos forgatóképességet észlelünk. Körübelül egy nap alatt azonban mindkét oldat forgatóképessége egyaránt +52,7° -ra áll be. Ez az a jelenség, amelyet **mutarotációnak** nevezünk, nemcsak vizes oldatban, hanem más oldószerekben is észlelhető.

A mutarotáció helyes értelmezése Tollenstől származik. Esszerint a cukormolekulák nem tartalmaznak szabad karbonilcsoportokat, hanem gyűrűs, ún. ciklofélacetálos vagy laktol-szerkezettel rendelkeznek.

A ciklofélacetálos szerkezetben az aldózok 1. és a ketózok 2. szénatomja is aszimmetrikussá válik, s így az optikailag aktív izomerek száma megkétszereződik. A mutarotáció jelensége a két új izomer, az ún.  $\alpha$ - és  $\beta$ -forma egymástól eltérő forgatóképességével értelmezhető, ha feltesszük, hogy a cukrok oldataiban ez a két szerkezet a nyíltláncú karbonil-alakon keresztül egyensúlyban van egymással. Pl.:



Oldatban tehát a cukrok *mindhárom* lehetséges formája jelen van, kisebb-nagyobb egyensúlyi koncentrációban. Szilárd állapotban - az oldószertől függően, amelyből kristályosodott a cukor - egyik vagy másik gyűrűs forma a jellemző.

## Kémiai tulajdonságok

### A karbonilcsoport szerepe

A monoszacharidok - néhány kivétellel - adják a jellegzetes karbonil-reakciókat annak ellenére, hogy oldatban túlnyomórészt ciklofélacetálos formában vannak jelen. A kémiai tulajdonságaikat ugyanis a kevésbé stabilis és jóval reakcióképesebb nyíltláncú forma határozza meg.

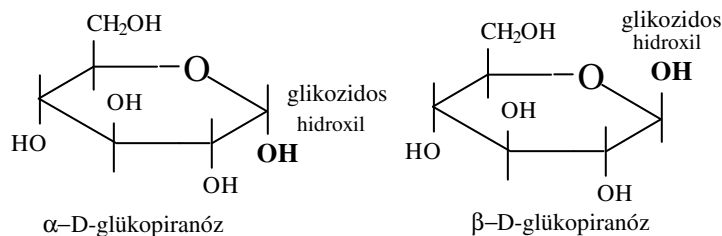
### Az alkoholos hidroxilcsoport szerepe

A szénhidrátmolekulákon belül a hidroxilcsoportok  $sp^3$  hibridállapotú szénatomokhoz kapcsolódnak. Sajátságait tekintve alkoholos hidroxilcsoportok (kivétel: glikozidos hidroxilcsoport, tárgyalását lásd. A glikozidos hidroxilcsoport kitüntetett szerepe).

Az alkoholos hidroxilcsoport tulajdonságaiból adódóan a szénhidrátok adják az alkoholok legtöbb reakcióját (pl.: észterképzés, hidrogén-halogenidekkel történő halogénszubsztitúció stb.).

### A glikozidos hidroxilcsoport kitüntetett szerepe

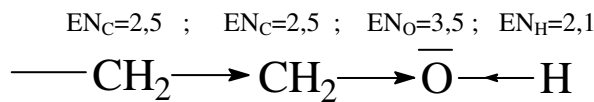
Oligoszacharidok glikozidos hidroxilcsoportjának azt a hidroxilcsoportot nevezzük, amelynek hordozó szénatomja a szénhidrát gyűrűn belül az éteres oxigénatomhoz kapcsolódik. A glikozidos hidroxilcsoport molekulán belüli helyzetét a D-glükopiranoz (D-glükóz gyűrűs, ciklofélacetálos formája) példáján keresztül szemléltetjük:



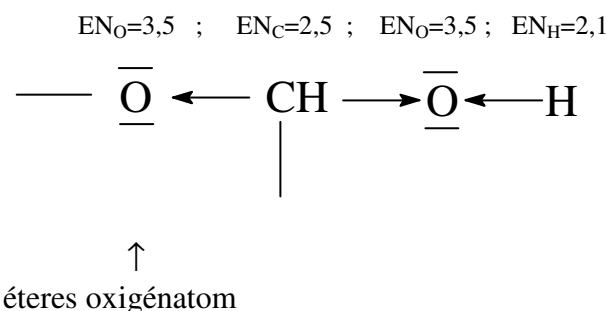
Az  $\alpha$ - és a  $\beta$ -forma izomerjei egymásnak. Azokat a szénhidrát izomereket, amelyek csak egy szénatom kiralitásában térnek el egymástól, **epimereknek** nevezzük. Az  $\alpha$ - és  $\beta$ -D-glükopiranoz egymás epimerjei. A D-glükóz mutarotációjában az  $\alpha$ - és  $\beta$ -epimerek kerülnek egymással egyensúlyba; a mutarotáció jelensége, mint egyensúlyi reakció tulajdonképpen epimerizáció.

Vizsgáljuk meg, mennyiben tér el a glikozidos hidroxilcsoportban lévő O-H kötés polaritása az alkoholos hidroxilcsoportban lévővel összevetve! (EN: A Pauling szerinti elektronegativitás értékek)

- *alkoholos hidroxilcsoport*



- *glikozidos hidroxilcsoport*



A két hidroxilcsoport között különbségként azt állapíthatjuk meg, hogy a hidroxilcsoportot hordozó szénatomhoz közvetlen szomszédos atomként éteres oxigén tartozik a glikozidos hidroxilcsoport esetében, míg az alkoholos hidroxilcsoportnál ismét egy szénatom.

A fent vázolt molekularészeknél a kapcsolódó atomok különböző elektronegativitása következtében a glikozidos hidroxilcsoport O-H kötése az alkoholos O-H kötéshez képest az oxigénatom irányában polárizottabb. Emiatt a glikozidos hidroxilcsoport kötésének heterolitikus felhasadásakor könnyebben (kisebb aktiválási energia mellett) tud  $\text{H}^+$ -t leadni. A glikozidos hidroxilcsoport reakcióképesebb, mint az alkoholos hidroxilcsoport.

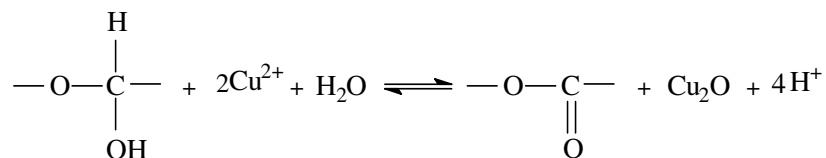
### ***Szénhidrátok Fehling-reakciói***

Glikozidos hidroxilcsoporttal rendelkező oligoszacharidok Fehling-oldatból (vizes réz-szulfát oldat és kálium-nátrium-tartarát (Seignette-só) oldat frissen összeöntve) vörös réz(I)-oxid csapadékot választanak le. A glikozidos hidroxilcsoporttal rendelkező oligoszacharidokat redukáló cukroknak nevezzük. A redukáló cukrok a glikozidos hidroxilcsoport jelenlétéből adódóan mutarotációra, (a glikozidos hidroxilcsoportot tartalmazó cikloféléacetálos gyűrű felszakadására és a glikozidos -OH epimerizációjára) hajlamosak, amíg a nem redukáló cukrok sem Fehling reakciót, sem mutarotációt nem mutatnak. A nem redukáló oligoszacharidok cikloféléacetálos szerkezete stabil.

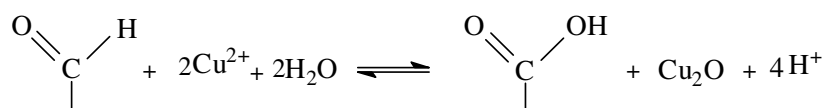
A Fehling-reagens ( $\text{Cu}^{2+}$ ) a glikozidos hidroxilcsoport mellett a hidroxilcsoport oxidációja eredményeként a keletkező termékek formil- (aldehid) és  $\alpha$ -ketolcsoportjait is oxidálja. Redukáló cukrok esetében így a Fehling-reakció egymást követő és párhuzamos reakciók rendszere. A folyamatot a glikozidos hidroxilcsoport oxidációja indítja el, amelyet a származékokban megjelenő formil- és  $\alpha$ -ketolcsoportok oxidációja visz tovább. A folyamat a számos ismeretlen átmeneti termék keletkezése miatt jelenleg még sztöchiometriailag nem tárgyalható. Mivel a nem redukáló cukrok glikozidos hidroxilcsoportot nem tartalmaznak, s

gyűrűs formájuk stabil (a karbonilcsoportjuk ciklofáclacétalos szerkezetben lekötött) ezért Fehling-reakciót nem mutatnak. (A Fehling-reagens nem képes oxidálni az alkoholos hidroxilcsoportokat!)

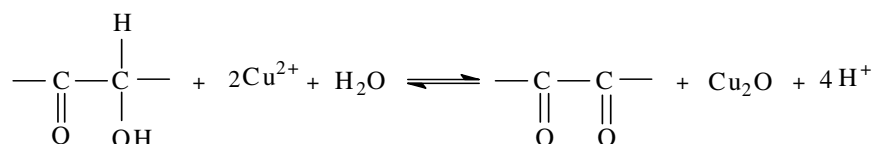
a. glikozidos hidroxilcsoport lúgos oxidációja.



b. formilcsoport lúgos oxidációja.

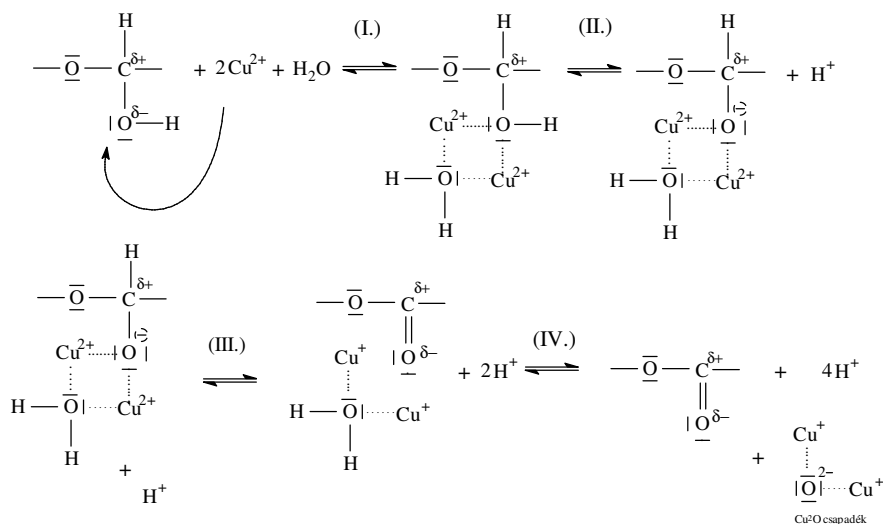


c.  $\alpha$ -ketol- csoport oxidációja.



Az említett három oxidáció közül a glikozidos hidroxilcsoport oxidációját tárgyaljuk részleteiben. Ez a reakció ionos mechanizmusú elimináció.

A glikozidos hidroxilcsoport Fehling-reakciója:



A  $\text{Cu}^{2+}$  két tartarátionnal ( $-\text{OOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COO}^-$ ) kelátkomplexet képez, ami lúgos közegben a szabad  $\text{Cu}^{2+}$  koncentrációt a réz(II)-hidroxid leválásához szükséges érték alá csökkenti. A szabad  $\text{Cu}^{2+}$ -ionok és tartarátkomplexei közötti egyensúlyt a Fehling-reakció a  $\text{Cu}^{2+}$ -ionok redukálásán keresztül felborítja. Az egyensúly a  $\text{Cu}^{2+}$ -ionok komplexből történő kilépése irányába tolódik el, a Fehling-reakció továbbviteléhez a  $\text{Cu}^{2+}$  mennyisége pótlódik.

A szabad  $\text{Cu}^{2+}$ -ion a szénhidrát glikozidos hidroxilcsoportja magános párjainak koordinációján

keresztül polarizálja a glikozidos OH  $\sigma$ -kötését (I). A glikozidos -OH  $\sigma$ -kötése polározottabbá válik, s kisebb aktiválási energia mellett képes proton leadására. A glikozidos oxigén koordinációs kötése előidézte elektronsűrűségcsökkenést protonleadáson keresztül az OH  $\sigma$ -kötőelektronpár elvonásával kiegyenlíti (II).

A glikozidos hidroxilcsoport polarizációnövekedése mellett a glikozidos szénatom - hozzá két oxigén kapcsolódik - C-H kötése is polározottabb lesz, tőle a lúgos közeg hidroxidionjai kis aktiválási energia mellett képesek protonokat leszakítani. A C-H kötés felszakadásával a glikozidos szén- és oxigénatomok környezetében az elektronsűrűség növekedése instabillá tenné a szén-oxigén atompárt. A C-H kötés felszakadásával egyidejűleg az instabil állapotúvá válást elkerülendő az oxigén koordinációs magános párjaival redukálja a  $\text{Cu}^{2+}$ -ionokat  $\text{Cu}^+$ -ionokká, mialatt a C-H kötés elektronpárja a szén-oxigén atompár között  $\pi$ -kötést hoz létre (III).

A redukció hatására a töltésszám csökkenése és az ion-méret növekedése miatt a rézionok elektromos erőtere csökken, ami a glikozidos oxigén magános párjai és a rézionok közötti kölcsönhatás mértékét gyengíti. Az oxigén "visszaszerzi" magános párjait (IV.). A +1 oxidációs állapotúvá alakuló rézionok kisebb mértékű elektromos erőtere kedvezőtlenebbé teszi a  $\text{Cu}^+$ -ion hidratációját az energetikailag stabilabb, szilárd  $\text{Cu}_2\text{O}$  kristályrács állapothoz képest. Így a  $\text{Cu}^+$ -ionok réz(I)-hidroxid, majd proton leadást követően réz(I)-oxid ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) formában "kiszorulnak" az oldatból, csapadék képződik (IV).

A mechanizmusán keresztül bemutatott reakció irreverzibilis, a csapadék képződése miatt nem megfordítható.

## X. Aminok

Az aminok az ammónia különböző mértékben alkilezett ill. arilezett származékai. Csoportosíthatjuk őket

1. a nitrogénatomhoz kapcsolódó csoport(ok) jellege szerint: alifás vagy aromás aminok. A vegyes származékokat aromás aminoknak szokás tekinteni.
2. a rendűség (az ammóniában helyettesített hidrogénatomok száma) szerint:
  - elsőrendű v. primer aminok ( $\text{R-NH}_2$ ),
  - másodrendű v. szekunder aminok ( $\text{R}_2\text{NH}$ ),
  - harmadrendű v. terciér aminok ( $\text{R}_3\text{N}$ ).

Az  $[\text{R}_4\text{N}]^+\text{X}^-$  szerkezetű származékokat kvaterner (v. negyedrendű) ammóniumsóknak nevezzük.

3. az értékűség, vagyis a szénláncához kapcsolódó aminocsoportok száma szerint: egy-, két- ill. többértékű aminok.

### Az aminok fizikai tulajdonságai

A kisebb szénatomszámú aminok ammóniára emlékeztető szagú gázok, a magasabb szénatomszámúak folyadékok vagy kristályos szilárd anyagok. A  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$  primer és szekunder aminok  $\text{N-H} \cdots \text{O}$  típusú hidrogénhid-képzés révén vízben többé-kevésbé oldódnak. Szerves oldószerekben (pl. alkohol, éter) a szabad aminok általában jól oldódnak. A  $\text{N-H} \cdots \text{N}$  hidrogénhidak révén a primer és szekunder aminok molekulái is kapcsolódnak egymáshoz. Így

ezen aminok forráspontja magasabb, mint az azonos molekulatömegű szénhidrogéneké, de lényegesen alacsonyabb, mint a megfelelő alkoholoké. Az N—H ... N kapcsolat a nitrogén oxigénnél kisebb elektronegativitása miatt ( $EN_O=3,5 > EN_N=3,0$ ) nem olyan erős, mint az O—H ... O kapcsolat (15 ill. 21 kJ/mol a kötési energia; az ammónia forráspontja is a metán és a víz forráspontja közé esik). Azonos molekulatömeg esetén az asszociációra nem képes tercier aminok forráspontja a legalacsonyabb.

Az aromás aminok egyszerűbb képviselői folyadékok vagy alacsony olvadáspontú szilárd vegyületek. Forráspontjuk molekulatömegükhöz képest még viszonylag magas, de az asszociáció kisebb mértékű, mint az alifás aminokban. Vízben rosszul, szerves oldószerekben jól oldódnak.

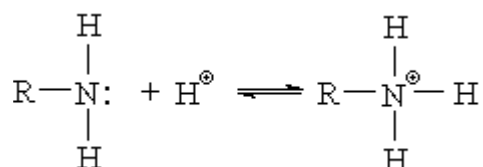
### A forráspont és asszociáció összefüggése

	Molekulatömeg	Forráspont (°C)		Molekulatömeg	Forráspont (°C)
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	100	98	CH <sub>4</sub>	16	-182
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	101	129	NH <sub>3</sub>	15	-33.5
(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH	101	110			
(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	101	89			
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> OH	102	156	H <sub>2</sub> O	18	100

### Az aminok kémiai tulajdonságai

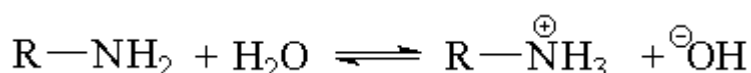
#### Az aminok bázikus jellege

Az aminok ammóniához való hasonlósága bázikusságukban is megmutatkozik. A bázikusság hordozója a nitrogén magános elektronpárja, amely jóval lazábban kötött, mint a kötő elektronpárok, így elektronhiányos ionokkal vagy molekulákkal (pl. hidrogénionokkal vagy Lewis-savakkal) könnyen tud kapcsolatot teremteni:



A kialakuló NH-kötés elektronpárját tehát a nitrogénatom szolgáltatja (datív kötés). A proton megkötésével helyettesített ammóniumion alakul ki. (Hasonló datív kötés kialakítására képes az éterek oxigénatomja is; a magános párok erősebb kötöttsége miatt azonban az éterek az aminoknál gyengébb bázisok.)

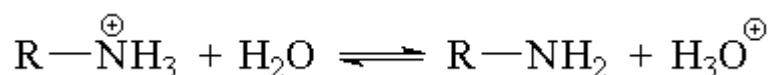
Egy primer amin lugos hidrolízisének reakcióegyenlete:



Az amin tehát protonfelvétellel a megfelelő konjugált savvá (R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) alakul át. A reakció egyensúlyi állandója (híg vizes oldatban a [H<sub>2</sub>O] értékét - mint gyakorlatilag állandót - ennek értékébe belefoglalva):

$$K_b = \frac{[\text{R-NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{R-NH}_2]}; \quad K_b - \text{protonálódási állandó}$$

Az egyensúlyi állandó helyett célszerűen a disszociáció-exponens ( $\text{p}K_b = -\lg K$ ) használjuk. A bázisok erősségének jellemzésére régebben a  $\text{p}K_b$ -t használták, melynek kisebb értéke erősebb, nagyobb értéke gyengébb bázist jelent. Mivel minden bázishoz tartozik egy konjugált sav, újabban a savak és bázisok erősségét egyaránt a  $\text{p}K_a$  értékekkel szokás jellemezni. Ez a konjugált sav



A disszociációs egyensúly alapján felírható a  $K_a$ :

$$K_a = \frac{[\text{R-NH}_2][\text{H}^+]}{[\text{R-NH}_3^+]}; \quad K_a - \text{disszociációs állandó}$$

A  $\text{p}K_a$  az egyensúlyi állandó negatív logaritmus. Minél kisebb a  $\text{p}K_a$  érték, annál erősebb a bázisnak megfelelő konjugált sav ill. annál gyengébb a bázis. Az alábbi táblázatban egymás mellett tüntettük fel néhány amin  $\text{p}K_b$  és konjugált savaik  $\text{p}K_a$  értékeit.

Az amin báziserősségét természetesen befolyásolja a nitrogénatomhoz kapcsolódó csoportok jellege. Mivel az amin bázikussága a nitrogénatom magános elektronpárjának donorjellegével van szoros kapcsolatban, nyilvánvaló, hogy azt +I effektussal rendelkező csoportok növelik, -I hatású csoportok pedig csökkentik. Ebből következik, hogy azonos R-csoportokat tartalmazó aminok sorában a báziserősségnek a rendűséggel növekednie kell. A  $\text{p}K_b$  értékét azonban nemcsak az elektroneltolódási effektusok, hanem a kapcsolódó csoportok térkitöltése is befolyásolja: trimetil-amin a három metilcsoport miatt felépő szterikus gátlás következtében gyengébb bázis, mint a mono- vagy dimetil-amin. (A terciér aminokból keletkező ammóniumion solvatációja jóval kisebb mértékű, a solvatáció során felszabaduló energia kevésbé segíti a disszociációt.)

#### Aminok báziserősségének változása a szerkezettel

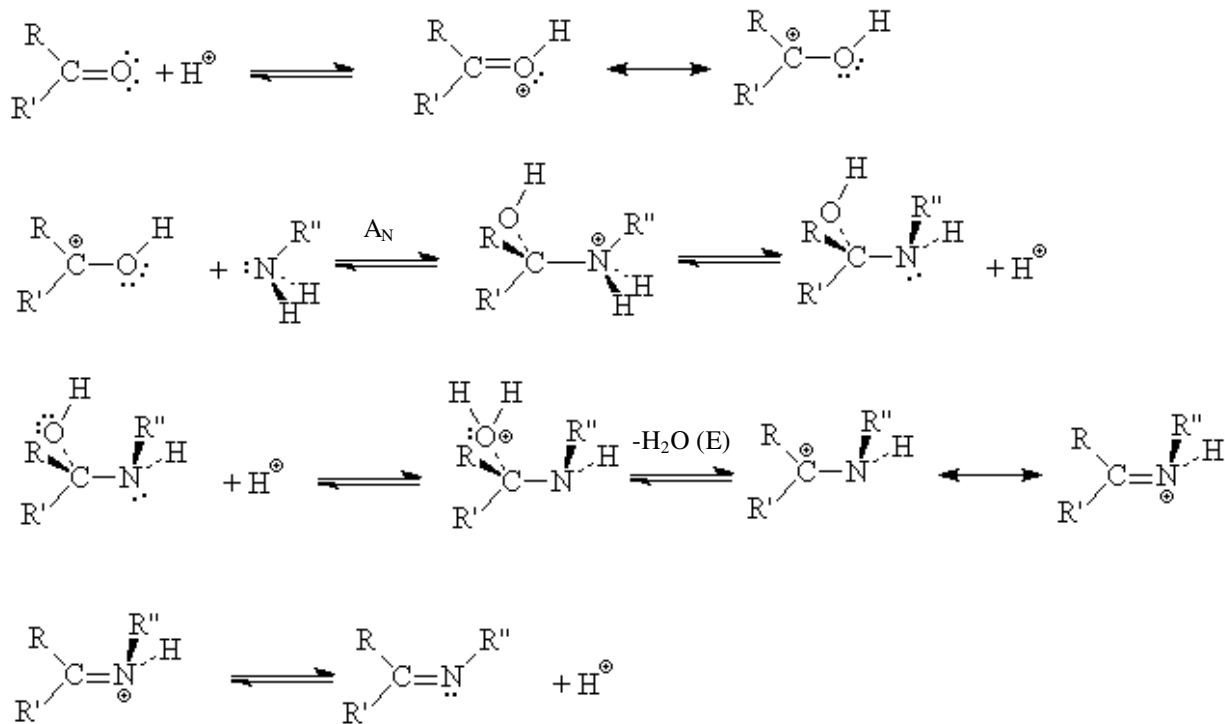
Név	Képlet	$\text{p}K_b$	$\text{p}K_a$	Érvényesülő hatás
Ammónia	$\text{NH}_3$	4,8	9,2	
Metil-amin	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	3,4	10,6	+I
Dimetil-amin	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	3,2	10,7	+I
Trimetil-amin	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	4,2	9,7	+I és szterikus gátlás
Anilin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	9,3	4,6	+M
4-Nitro-anilin	$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	13,0	1,0	+ M és -I

A Delokalizált  $\pi$ -elektronrendszerhez kapcsolódó nitrogénatomok esetében, pl. az anilinnél a báziserősség a magános elektronpár konjugációja miatt lényegesen csökken. Az aromás aminok bázikusságát természetesen a gyűrűhöz kapcsolódó egyéb szubsztituensek is befolyásolják: elektrondonorok növelik, elektronakceptorok csökkentik a báziserősséget.



### Aminok kondenzációs reakciói oxovegyületekkel

Az oxovegyületek karbonilcsoportja savas közegben primer aminnal azometinné (Schiff-bázis) kondenzál. A reakció lefolyása ionos mechanizmusú nukleofil szubsztitúció ( $S_N$ ):



Schiff-bázis v. azometin

Az ammónia és az oxovegyületek reakciója nem mindig játszódik le egyértelműen. Ezzel szemben primer aminok, hidroxil-amin vagy hidrazinszármazékok és az oxovegyületek reakciójának mindkét lépése az előbbi általános egyenletnek megfelelően megy végbe és mindkét lépés savval katalizálható. Az ilyen nitrogénbázisoknál  $pH \approx 7$  körül értéken az amin karbonilcsoporthoz való kapcsolódása ( $A_N$  reakciólépés) a gyorsabb, a dehidratálás (eliminációs lépés, E) a sebességmeghatározó. A  $pH$ -érték csökkenésekor a dehidratálás sebessége nő az  $A_N$  reakciólépés sebessége viszont - a protonált bázis elektrofil jellegének megszűnése miatt - csökken, annak ellenére, hogy a protonálás a karbonilszénatom nukleofil jellegét növeli. Az ellentétes hatások eredményeként a reakció sebessége a  $pH$  függvényében maximummal rendelkezik ( $pH \approx 5$ ).