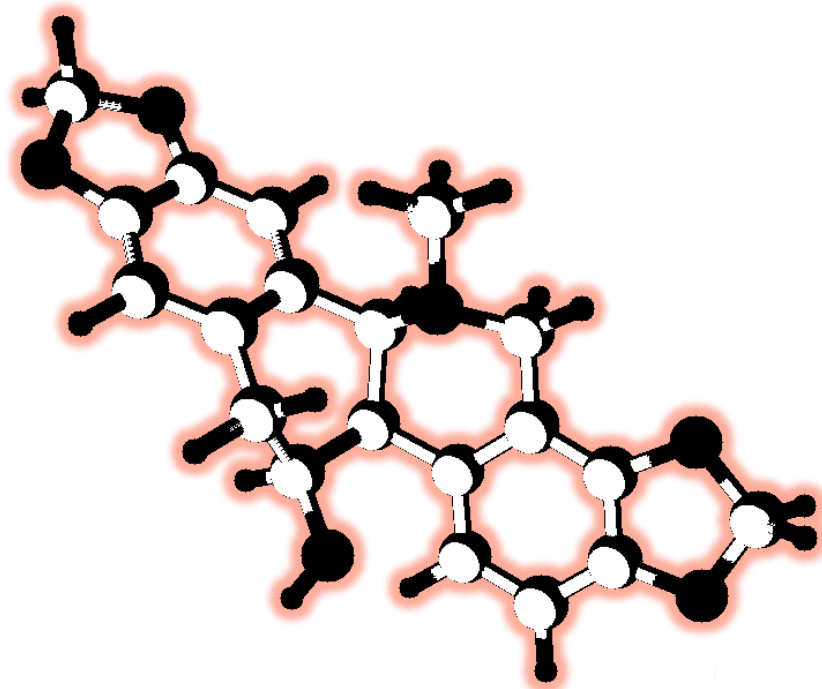


# ZWIĄZKI NATURALNE



SACHARYDY

## Etap 0. i 1.

### ZADANIE 1.

#### Identyfikacja węglowodanów

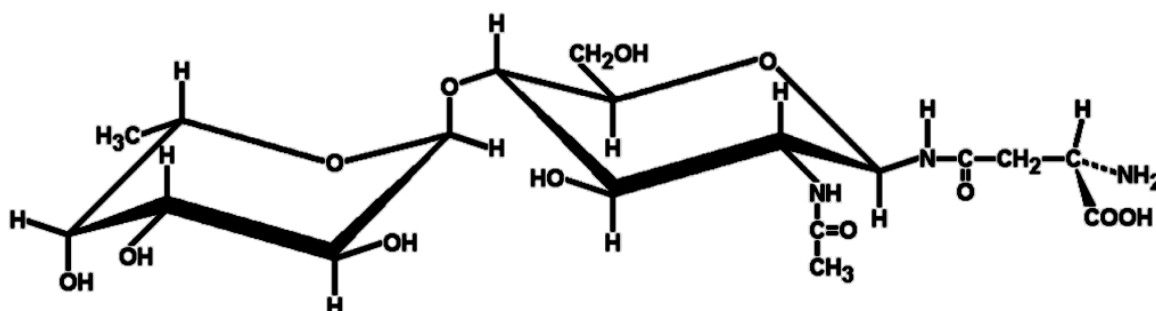
Aldoheksoza szeregu D (związek **A**) w wyniku utleniania rozcieńczonym kwasem azotowym(V) tworzy kwas aldarowy (kwas 2,3,4,5-tetrahydroksyheksanodiowy, związek **B**) w formie *mezo*. W wyniku degradacji polegającej na skróceniu łańcucha węglowego aldozy **A** o jeden (o pierwszy) atom węgla (np. reakcja Ruffa) powstaje aldopentoza **C**, która z kolei podobnie utleniana za pomocą  $\text{HNO}_3$  tworzy kwas 2,3,4-trihydroksypentanodiowy (związek **D**) również o konfiguracji *mezo*.

Podaj:

- wzory łańcuchowe Fischera: aldoheksozy **A**, aldopentozy **C**, 2-ketoheksozy **E** – epimeru aldoheksozy **A** oraz obu kwasów aldarowych **B** i **D**.
- wzór Hawortha disacharydu nieredukującego utworzonego z anomeru  $\alpha$  piranozowej formy aldoheksozy **A** i anomeru  $\beta$  furanozowej formy 2-ketoheksozy **E**.

### ZADANIE 2.

#### Związki naturalne



Na powyższym rysunku przedstawiony jest fragment glikoproteidu, który można wyodrębnić z materiałów naturalnych. Wskazać elementy budowy tego związku, a w szczególności:

- Zaznaczyć wiązania, które mogą ulec rozerwaniu podczas hydrolizy tego związku.
- Podać wzory strukturalne poszczególnych, chiralnych elementów składowych utworzonych po hydrolizie (wzory Fischera; pochodne cukrowe przedstawić w formie łańcuchowej).
- Określić konfiguracje chiralnych elementów składowych (w przypadku pochodnej cukrowej przyporządkować ją do szeregu D lub L, oraz podać konfigurację,  $\alpha$  lub  $\beta$ , na anomeicznym atomie węgla; w przypadku aminokwasu podać konfigurację absolutną *R* lub *S*).
- Podać nazwę aminokwasu wchodzącego w skład tego związku, oraz podać nazwy heksoz macierzystych, których konfiguracje są zgodne z konfiguracjami na każdym atomie węgla pokazanych tu pochodnych.

### ZADANIE 3.

#### Optycznie nieczynny disacharyd

W wyniku reakcji hydrolizy nieredukującego, nieczynnego optycznie disacharydu **I** otrzymuje się dwie aldoheksozy **II** i **III**, które wykazują takie same właściwości fizykochemiczne z wyjątkiem dokładnie przeciwnych wartości skręcalności właściwej. Po hydrolizie całkowicie zmetylowanego disacharydu uzyskuje się dwie 2,3,4,6-tetra-O-metylowe pochodne **IV** i **V**, które znów różnią się od siebie tylko wartością skręcalności optycznej (wartości równe co do liczby, przeciwne co do znaku). Redukcja **II** oraz **III** prowadzi do uzyskania takiego samego alditolu **VI** (heksano-1,2,3,4,5,6-heksaolu), nieczynnego optycznie (forma *mezo*). Związek **II** poddany reakcji skrócenia łańcucha węglowego tworzy aldopentozę szeregu D, z której w wyniku redukcji powstaje czynny optycznie alditol **VII** (pentano-1,2,3,4,5-pentaol).

Polecenia: Wiedząc, że w disacharydzie konfiguracje przy obu anomerycznych atomach węgla są typu  $\alpha$ , podaj:

- wzory łańcuchowe Fischera aldoheksoz **II** i **III**.
- wzór łańcuchowy Fischera alditolu **VI**.
- wzór łańcuchowy Fischera alditolu **VII**.
- wzory perspektywiczne Hawortha produktów hydrolizy zmetylowanego disacharydu **IV** i **V** (w postaci anomerów  $\alpha$ ).
- wzór perspektywiczny Hawortha disacharydu **I**.

### ZADANIE 4.

#### Analiza sacharydów

Pewien redukujący disacharyd poddano całkowitej hydrolizie. Stwierdzono, że otrzymane monosacharydy **A** i **B** są aldoheksozami, należą do szeregu D, oraz różnią się konfiguracją na jednym atomie węgla, czyli są epimerami. W celu ustalenia konfiguracji na poszczególnych atomach węgla przeprowadza się szereg reakcji. Jedną z nich jest utlenianie kwasem azotowym(V), inną degradacja Ruffa. Degradacja Ruffa jest to metoda polegająca na przekształceniu określonej aldozy w inną aldozę, zawierającą w cząsteczce o jeden atom węgla mniej. Podczas tego przekształcenia usunięciu ulega pierwszy atom węgla (o najniższej numeracji).

Monosacharydy **A** i **B** poddano reakcji z kwasem azotowym(V), w wyniku czego otrzymano dwa związki: **C** (z monosacharydu **A**) i **D** (z monosacharydu **B**). Związek **C** nie wykazywał czynności optycznej. Następnie przeprowadzono degradację Ruffa wyjściowych monosacharydów **A** i **B**. Otrzymano dwie różne pentozy: **E** (z monosacharydu **A**) i **F** (z monosacharydu **B**), które w wyniku reakcji z  $\text{HNO}_3$  dają ten sam związek **G**, wykazujący czynność optyczną.

Polecenia:

- Podaj wzory Fischera związków **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**.
- Wyjaśnij, dlaczego w reakcji z kwasem azotowym(V) z dwóch różnych pentoz (**E** i **F**) powstaje ten sam związek **G** i dlaczego związek **C** nie wykazuje czynności optycznej.
- Wyjaśnij, jaka cecha budowy wyjściowego disacharydu powoduje, że ma on właściwości redukujące.

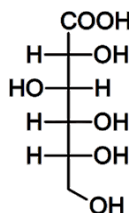
## Etap 2.

### ZADANIE 5.

#### Struktura koniferyny

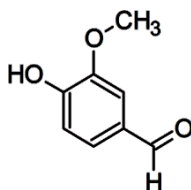
W drzewach iglastych i w szparagach występuje związek chemiczny, nazywany zwyczajowo koniferyną. Określ budowę tego związku, na podstawie podanych niżej informacji.

W wyniku enzymatycznej hydrolizy koniferyny, z udziałem  $\beta$ -glikozydazy, powstają 2 związki: **A** i **B**. Substancja **A**, podczas próby Trommera ulega przemianie w związek opisany wzorem:

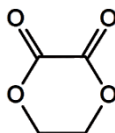


Związek **B** poddano ozonolizie, przeprowadzonej w warunkach redukujących. Produktem tej reakcji była równomolowa mieszanina związków **C** i **D**. Mieszaninę tę rozdzielono.

Budowę związku **C**, ustaloną na podstawie spektrometrii mas i widma NMR, można przedstawić następująco:



Związek **D** utleniono manganianem(VII) potasu i wyizolowany produkt nazwano związkiem **E**. Związek **E** poddano reakcji z chlorkiem tionylu, a następnie do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono glikol etylenowy. Produktem tych przemian był cykliczny związek **F**:



Przy ustalaniu budowy koniferyny pomocna będzie informacja, że związek ten zawiera 2 pierwszorzędowe grupy hydroksylowe.

#### Polecenia:

- Podaj wzory strukturalne związków **A**, **B**, **D**, **E** i uzasadnij swoje odpowiedzi.
- Napisz równanie związku **A** z wodorotlenkiem miedzi(II) i nazwij główny produkt.
- Napisz schemat reakcji ozonolizy związku **B**.
- Napisz równanie reakcji związku **D** z jonami  $\text{MnO}_4^-$ , w środowisku kwasowym.
- Napisz schemat przemiany związku **E** w związek **F**.
- Narysuj wzór strukturalny koniferyny, wiedząc, że jest ona izomerem o konfiguracji *E*.

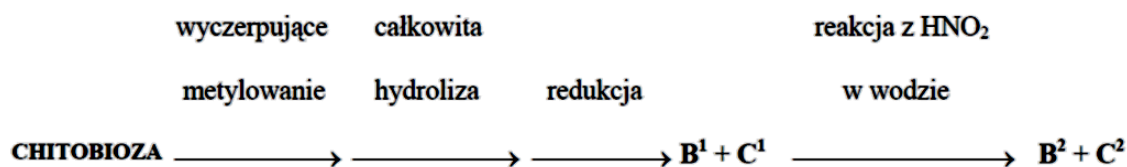
## Etap 3.

### ZADANIE 6.

#### Budowa disacharydu

Chityna to polisacharyd występujący obficie w przyrodzie w pancerzach stawonogów, w ścianach lub błonach komórkowych grzybów i niektórych protistów i bakterii. Disacharydowym fragmentem chityny jest chitobioza o następującym składzie pierwiastkowym: 45,27% C, 6,66% H, 6,60% N, 41,47% O. W wyniku całkowitej hydrolizy disacharydu otrzymuje się jako jedyne produkty reakcji monosacharyd **A** i kwas octowy. Związek **A** w wyniku ogrzewania z ninhydryną tworzy purpurowe zabarwienie, podczas gdy analogiczna próba ninhydrynowa z chitobiozą wypada negatywnie.

W wyniku następujących, kolejnych przemian chitobiozy:



otrzymuje się dwie pochodne heksitoli, **B<sup>2</sup>** i **C<sup>2</sup>** (oprócz nieistotnych związków pobocznych): 1,3,4-tri-*O*-metyloheksitol i 1,4-di-*O*-metyloheksitol.

Związek **A**, w warunkach reakcji otrzymywania osazonów (z fenylohydrazyną), tworzy osazon identyczny z osazonem D-glukozy (i jednocześnie D-mannozy i D-fruktozy). Konfiguracje absolutne na węglu 2 i 5 w związku **A** są takie same.

Oba pierścienie cukrowe w chitobiozie są takie same. Chitobioza nie ulega hydrolizie pod działaniem  $\alpha$ -glikozydazy.

Podaj:

- a) wzór sumaryczny chitobiozy.
- b) wzory strukturalne 1,3,4-tri-*O*-metyloheksitolu (**B<sup>2</sup>**) i 1,4-di-*O*-metyloheksitolu (**C<sup>2</sup>**) – bez uwzględniania konfiguracji atomów węgla.
- c) schemat reakcji otrzymywania wybranej pochodnej heksitolu **B<sup>2</sup>** lub **C<sup>2</sup>** ze związku **B<sup>1</sup>** lub **C<sup>1</sup>**, z uwzględnieniem krótkotrwałego stanu pośredniego.
- d) wzór strukturalny osazonu D-glukozy (wzór Fischera z uwzględnieniem konfiguracji atomów węgla).
- e) wzór strukturalny Hawortha lub konformacyjny (krzesłowy) chitobiozy.
- f) pełen opis toku rozumowania przy ustalaniu wzoru chitobiozy.

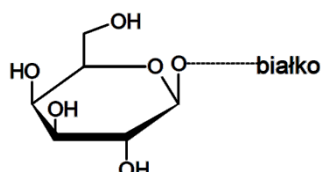
Uwaga! Do obliczeń przyjmij masę molową z dokładnością do drugiego miejsca po przecinku.

## ZADANIE 7.

### Grupy krwi

Jeżeli zachodzi konieczność przeprowadzenia transfuzji krwi, należy zawsze wcześniej oznaczyć grupę krwi pacjenta, ponieważ zmieszanie ze sobą krwi o niezgodnych grupach powoduje sklejanie czerwonych ciałek krwi (aglutynacja), co może doprowadzić do zgonu. Rozróżnia się 4 podstawowe grupy krwi A, B, AB i 0. Rodzaj grupy zależy od składu oligosacharydu związanego z białkiem błonowym czerwonych ciałek krwi.

Łańcuch cukrowy różni się w zależności od grupy krwi, jednak zawsze zawiera centralną cząsteczkę galaktozy.

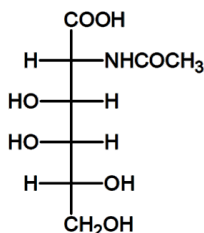


Galaktoza połączona jest z:

- cukrem C wiązaniem  $\alpha$ -1,2' we krwi grupy 0.
- cukrem C wiązaniem  $\alpha$ -1,2' oraz cukrem A wiązaniem  $\alpha$ -1,3' we krwi grupy A.
- cukrem C wiązaniem  $\alpha$ -1,2' oraz cukrem B wiązaniem  $\alpha$ -1,3' we krwi grupy B.

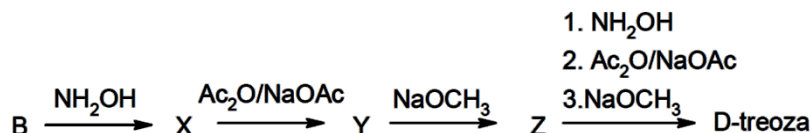
#### Oznaczenie cukru A:

Wyizolowany cukier A dał pozytywny wynik próby srebrzej (próba Tollensa) tworząc związek:



#### Oznaczenie cukru B:

Cukier B poddany działaniu hydroksyloaminy utworzył związek X, który następnie po ogrzewaniu z bezwodnikiem octowym w obecności octanu sodu przeszedł w związek Y. Hydroлиза zasadowa związku Y prowadzi do cukru Z (krótszego od wyjściowego związku o jeden atom węgla), który poddany takim samym reakcjom daje D-treozę. Opisane przemiany przedstawione są na poniższym schemacie:



Skład procentowy związku Y jest następujący: 49,6% C, 41,3% O, 3,6% N, resztę stanowi wodór. Wiadomo też, że w wyniku utleniania cukru B kwasem azotowym(V) powstaje produkt, który nie wykazuje czynności optycznej.

#### Oznaczenie cukru C:

Cukier C, zaliczany jest do szeregu konfiguracyjnego L i ma konfigurację absolutną R na atomie węgla C-3. Redukcja cukru C, przeprowadzona w takich warunkach, że grupa CHO przekształciła się w grupę CH<sub>3</sub>, dała związek o konfiguracji mezo. Ponadto wiadomo, że 1 mol cukru C w wyniku reakcji z kwasem jodowym(VII) daje: 1 mol CH<sub>3</sub>CHO i 4 mole HCOOH.

Polecenia:

a) na podstawie powyższych informacji podaj wzory rzutowe Fischera:

- cukru **A**.
- cukru **B** oraz pochodnych **X**, **Y**, **Z**.
- cukru **C**.

Uzasadnij podane struktury związków **B**, **Y** oraz **C**.

b) wiedząc, że jednostki monosacharydowe tworzą pierścienie piranozowe, podaj wzory Hawthortha:

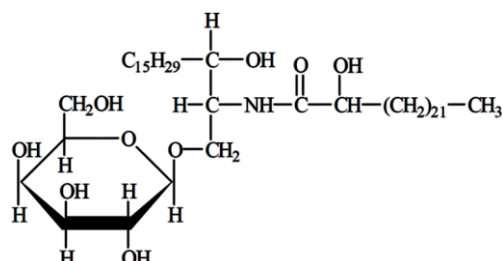
- disacharydu występującego we krwi grupy 0.
- trisacharydu występującego we krwi grupy A.
- trisacharydu występującego we krwi grupy B.

W obliczeniach należy przyjąć przybliżone wartości mas molowych:

C – 12 g/mol      H – 1 g/mol      N – 14 g/mol      O – 16 g/mol

**ZADANIE 8.****Struktura cerebrozydu frenozyny**

Cerebrozydy są związkami występującymi w mózgu i w mielinowej osłonie tkanek nerwowych. Jednym z tego typu związków jest frenozyna, o wzorze podanym poniżej:



Hydroliza frenozyny prowadzi do otrzymania odpowiedniej aldoheksozy, optycznie czynnego kwasu tłuszczowego zwanego kwasem cerebronowym i trzeciej substancji zwaną sfingozyną. Sfingozyna poddana ozonolizie bez następczej redukcji, prowadzi do otrzymania dwóch substancji, których masy molowe określone metodą spektrometrii mas wynoszą 228 g/mol i 135 g/mol.

Polecenia:

1. Czy frenozyna jest  $\alpha$  czy  $\beta$ -glikozydem? Wyjaśnij.
2. Podaj wzór Fischera i nazwę acyklicznej formy aldoheksozy powstającej w wyniku hydrolizy frenozyny.
3. Który z monosacharydów: D-glukoza czy D-mannoza jest epimerem tego cukru? Czy epimery te tworzą identyczny osazon? Obie odpowiedzi uzasadnij.
4. Narysuj w rzucie Fischera wzór kwasu cerebronowego, wiedząc, że posiada on konfigurację *S*.
5. Narysuj wzór sfingozyny wiedząc, że jest ona cząsteczką nierozgałęzioną. Odpowiedź uzasadnij. Zaznacz asymetryczne atomy węgla. Ile jest możliwych par enancjomerów i par diastereoizomerów tej substancji (przy ustalonej konfiguracji wiązania podwójnego)?

**ZADANIE 9.****Inhibitor termolizyny**

Fosforoamidon to naturalny inhibitor enzymu termolizyny, proteazy występującej w jednokomórkowych organizmach chłodnych wód oceanicznych. Na podstawie poniższych danych:

1. Wzór sumaryczny soli disodowej fosforoamidonu:  $C_{23}H_{32}N_3Na_2O_{10}P$ .
2. W skład tego związku wchodzi dipeptyd leucylotryptofan, monosacharyd L-ramnoza oraz reszta kwasu fosforowego(V).
3. N-koniec dipeptydu związany jest wiązaniem amidowym (fosforoamidowym) z resztą fosforanową.
4. Grupa fosforanowa związana jest również (wiązaniem estrowym) z monosacharydem.
5. Test na cukry redukujące z fosforoamidonem wypada negatywnie.
6. Po reakcji wyczerpującego metylowania, a następnie całkowitej hydrolizy fosforoamidonu otrzymuje się 2,3,4-tri-*O*-metylowaną L-ramnozę (oraz inne produkty niecukrowe).
7. Utlenianie rozcieńczonym kwasem azotowym(V) monosacharydu prowadzi do tworzenia się kwasu karboksylowego z nierozgałęzionym łańcuchem węglowym o wzorze ogólnym  $C_6H_{12}O_6$ .
8. W fosforoamidonie, w jednostce L-ramnozy, konfiguracje przy poszczególnych atomach węgla są identyczne jak w monosacharydzie L-mannozy; przy pierwszym atomie węgla w tym monosacharydzie występuje konfiguracja 1*S* (L-mannoza to 2-epimer L-glukozy, a z kolei L-glukoza to enancjomer D-glukozy).

podaj:

- a) wzór łańcuchowy (Fischera) L-ramnozy (podaj także tok rozumowania).
- b) wzór strukturalny soli disodowej fosforoamidonu, posługując się tam gdzie trzeba wzorami przestrzennymi (wzór Hawortha, wiązania w kształcie klina, linii przerywanych itp.). Podaj tok rozumowania.