

Organic Chemistry III

後藤 佑樹 (Yuki Goto, Bioorganic Chemistry Lab.)

“Organic chemistry of biomolecules”

担当日 : 6/8 (Wed)

6/10 (Fri)

6/15 (Wed)

6/17 (Fri)

6/22 (Wed)

6/24 (Fri) no class! → 6/29 (Wed)

授業の進め方

・🌀 演習問題 (quiz for taking attendance)

毎回、簡単な演習問題を出題。出欠確認のため、ICT-LMS経由で提出して下さい。
が、正解/不正解は成績に反映させません。しっかり自分で考えていることが大切。
Submit your answer via the ICT-LMS.

・🌀 質問対応 (Q and A)

毎回の演習問題には「授業の感想や質問などをどうぞ」があります。
次回講義の最初に、書いてくれた質問や感想に一つ一つ答えます。
可能な限り全ての質問/コメントに対応していきます。
ですが、講義中や後に口頭で聞いてくれてもOK。

・🌀 ICT-LMSに全授業資料公開

配布プリント・クイズの解答を掲載。

質問対応 (Q and A)

授業に関する疑問点でも、

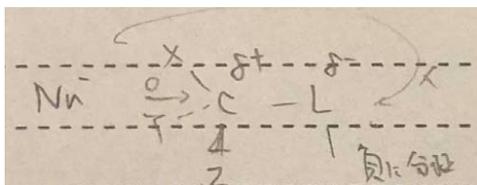
- ・ 結局、一級、二級、三級、のいずれでもSN1かSN2のどちらかはおこせそうなので、置換反応全体としての速度はあまり変わらないということでしょうか？

そんなことはない。同上。また、E1/E2反応との競合もある。

- ・ もし3つが同時に反応する反応が律速段階ならSN3になりますか？

多分まだ見つかってないので、見つけたら君が名前をつけられます。

- ・ SN2反応の機構で、単純に考えるとLが分極して負になっているから、Nu-が近づけず、Cに近付いていくものと思ったのですが、甘いですか？



よく考えていますが、ちょっと甘いです。
前回スライド24を見て下さい【発展】

有機化学全般に関する疑問点でも、

- ・ 構造式をPCで書くにはどうしたらいいですか？

ChemDrawが主流ですが、無料だと

BKchem

ChemSketch

MarvinSketch

SketchEl

などがある様です。

- ・ 高校でアダマンタンがでてきて



(スライド43)

と似てるなあって思ったんですけど名前なんというのです？

1-adamantanol

質問対応 (Q and A)

要望でも、

- ・もう少し広い教室に変更しません？
- ・教室が寒いです。上着を忘れた自分がいけないのですが、冷房を弱めに次回からして頂きたいです
- ・プリント回収場所はビラ回収ボックスの上にしていただきたいです！

感想でも、

- ・ヒドロホウ素化の有用性がすごいと思いました。
ホウ素は原子番号が小さい割にあまり話題にのぼらない地味元素だと思っていましたが、見直しました。

地味かもですけど結構すごいんですよ。

ノーベル化学賞 1979年 H. C. Brown NaBH₄、ヒドロホウ素化
ノーベル化学賞 2010年 鈴木章 鈴木-宮浦カップリング

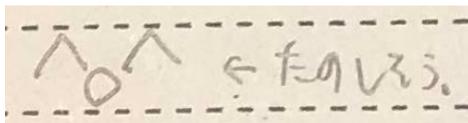
- ・アキシアルのHがエクアトリアルに移動するのが可視化によって具体的にイメージできたのが良かったです。
- ・だまし舟の例が秀逸
- ・模型が分かりやすかったです！

ありがとう

質問対応 (Q and A)

つぶやきでも、

- ・五月祭の宣伝ありがとうございました
- ・五月祭だー
- ・六員環となかよく生きていきたいです。
- ・暑いです。
- ・ジエチルエーテルって顔文字にみえますよね。



エーテル、人気ですね。
ちなみに、僕はカモメに見えます。

- ・分子モデルが欲しいです。いらないやつくれませんか。

やです

でもそんなにバカ高くないですよ 生協で1500円くらい？から売ってる

個人的質問でも、

- ・僕関西出身です。先生も関西出身ですか？
- ・好きな食べ物が何ですか？僕はしょうが焼きが好きです。

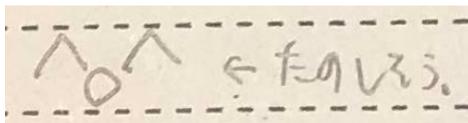
何でもOK。

基本的に全て次回の講義の最初に対応します。

質問対応 (Q and A)

つぶやきでも、

- ・五月祭の宣伝ありがとうございました
- ・五月祭だー
- ・六員環となかよく生きていきたいです。
- ・暑いです。
- ・ジエチルエーテルって顔文字にみえますよね。



エーテル、人気ですね。
ちなみに、僕はカモメに見えます。

- ・分子モデルが欲しいです。いらないやつくれませんか。

やです

でもそんなにバカ高くないですよ 生協で1500円くらい？から売ってる

個人的質問でも、

- ・僕関西出身です。先生も関西出身ですか？
- ・好きな食べ物が何ですか？僕はしょうが焼きが好きです。

何でもOK。

基本的に全て次回の講義の最初に対応します。

Examples of biomolecules?

Contents you will learn in my classes

“Organic chemistry of biomolecules”

Organic chemistry of saccharides

Organic chemistry of amino acids

Synthesis and reaction of amines

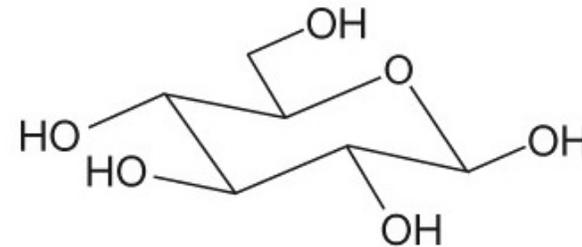
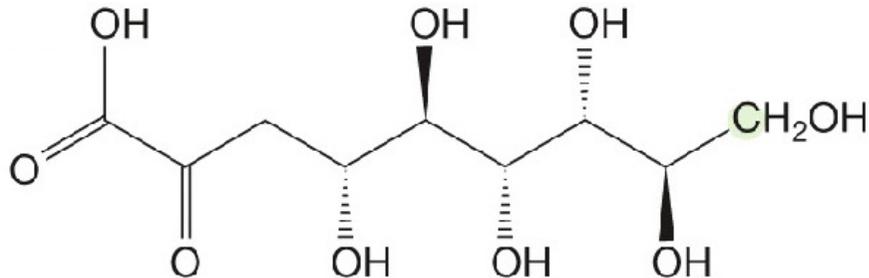
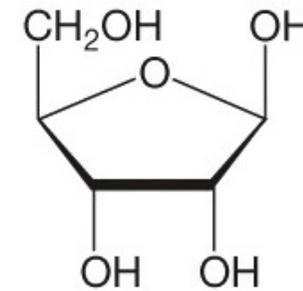
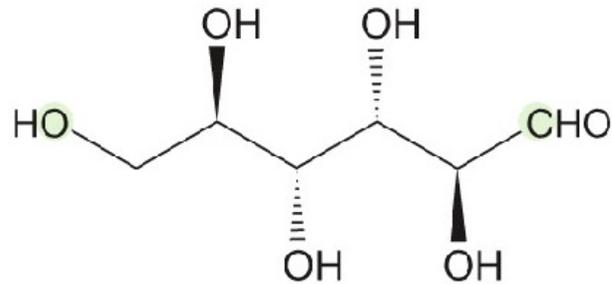
Organic chemistry of peptides

Today's topic is ... carbohydrates

also called "sugars" or "saccharides"

糖 · 炭水化物 · 糖質 · 糖類

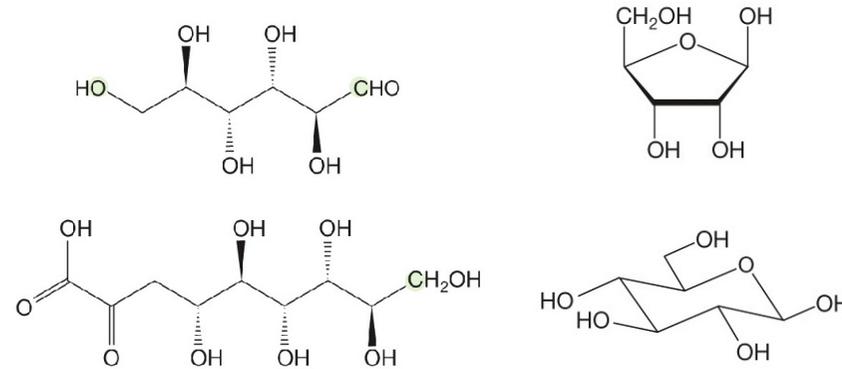
Examples of carbohydrates



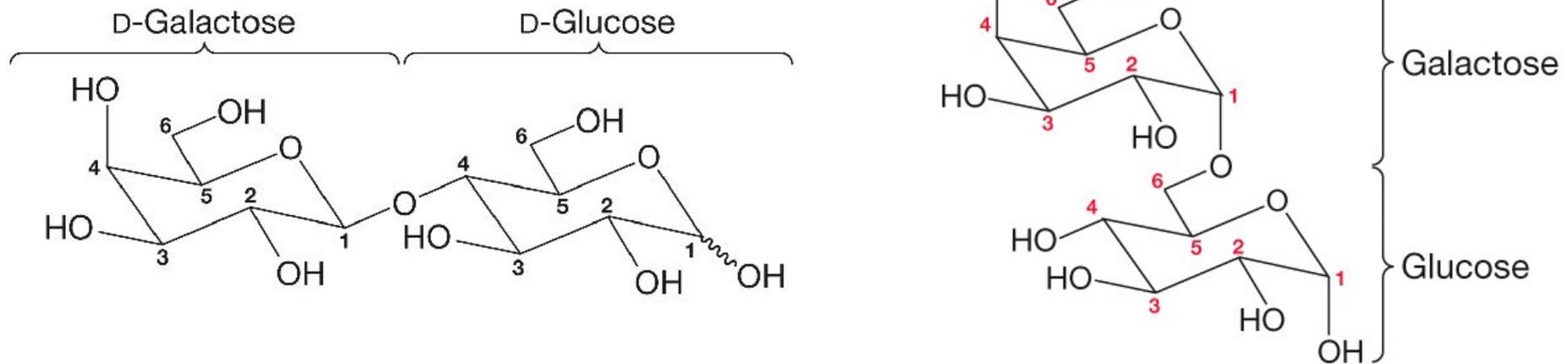
- serve as energy storage
- general formula: $C_nH_{2m}O_m$
- contain many functional groups and chiral centers

Classification of carbohydrates

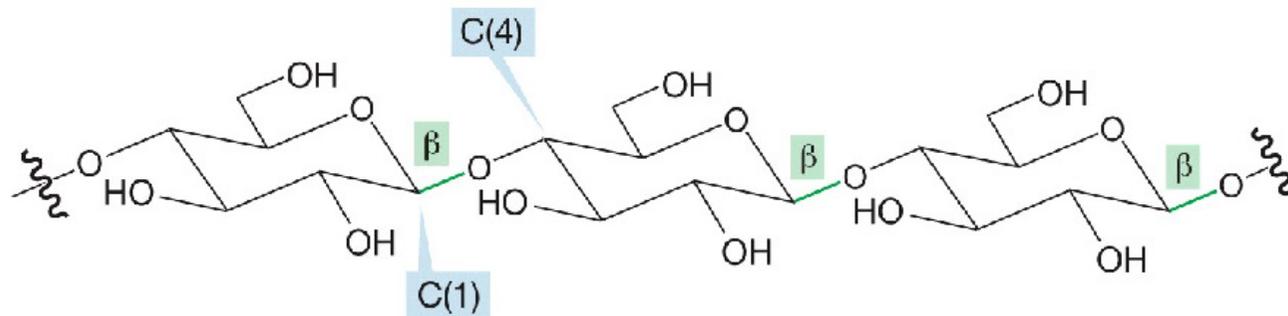
monosaccharide (单糖)



disaccharide (二糖)



trisaccharide (三糖), ... polysaccharide (多糖)



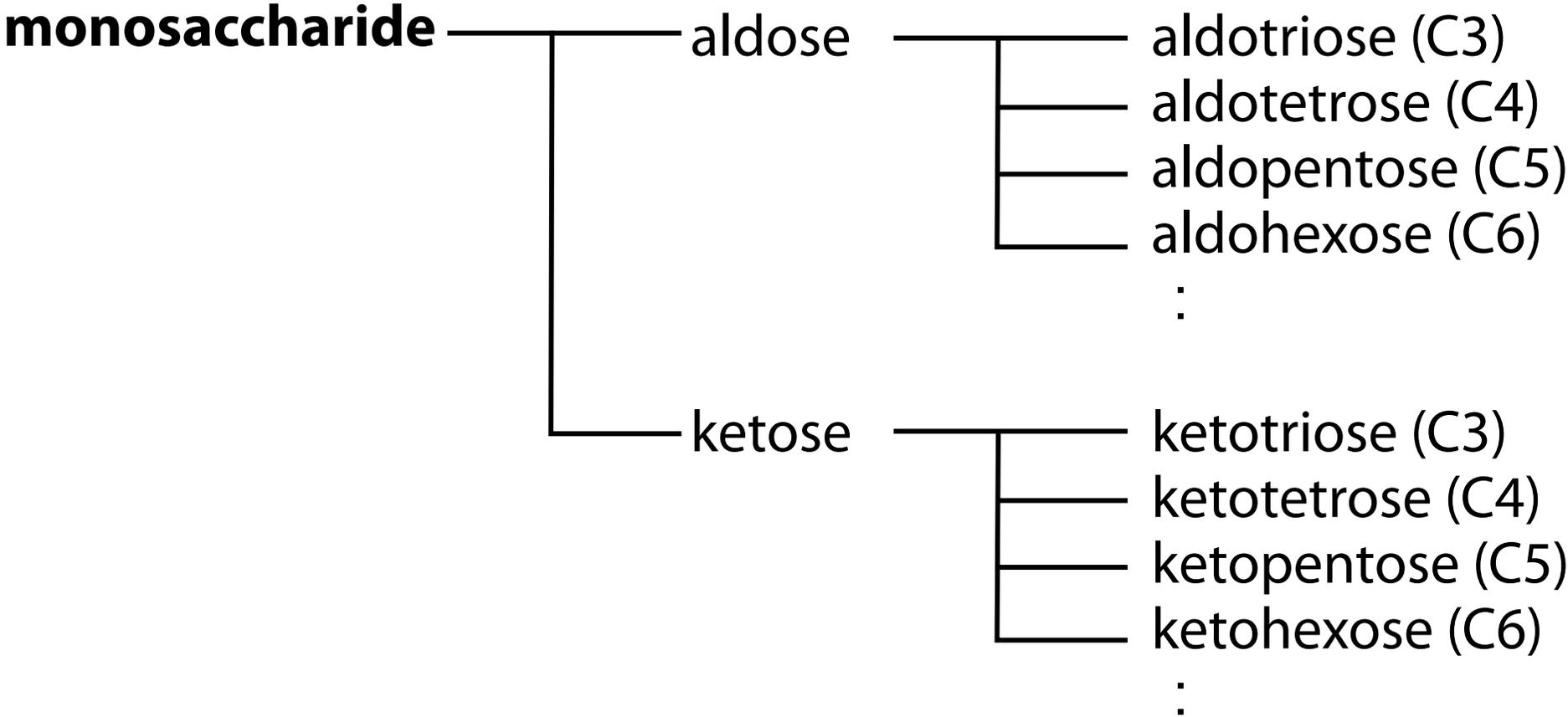
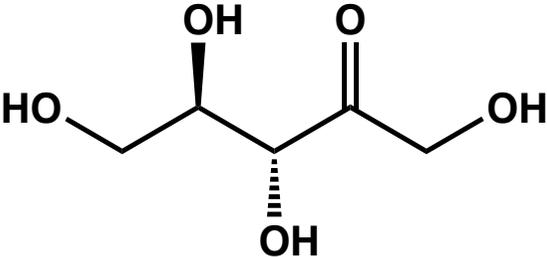
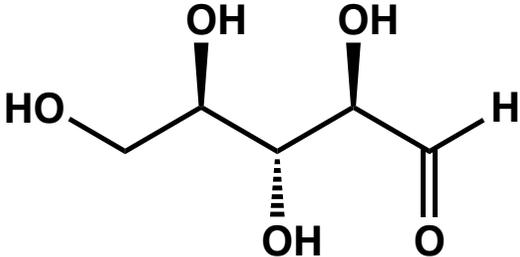
Topics

- **structure of monosaccharide**
 - **classification**
 - **Fischer projection**
 - **cyclic sugars**

- **reactions of monosaccharide**
 - **several examples of monosaccharides**
 - **glycoside formation (glycosylation)**
 - **protection strategies of monosaccharides**

- **structure and functions of oligo and polysaccharide**

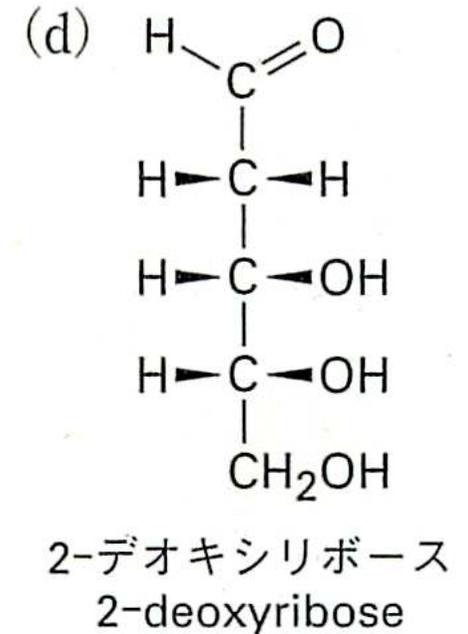
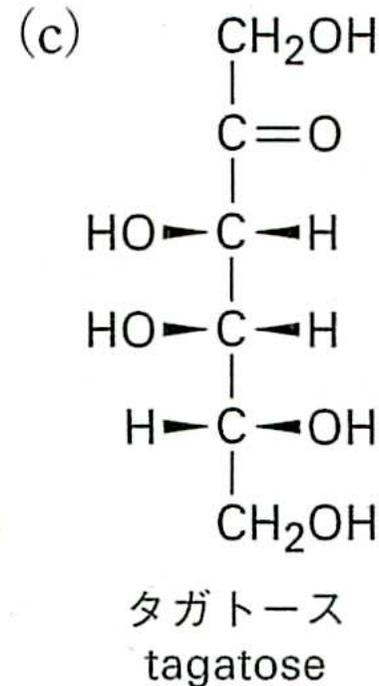
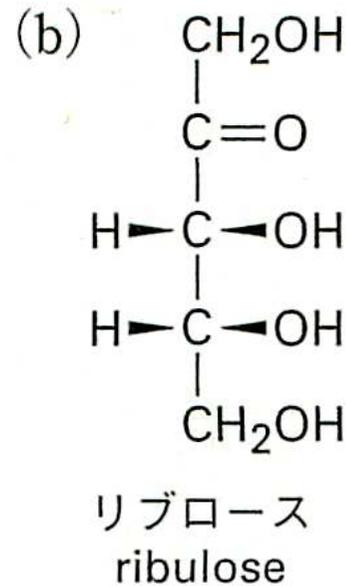
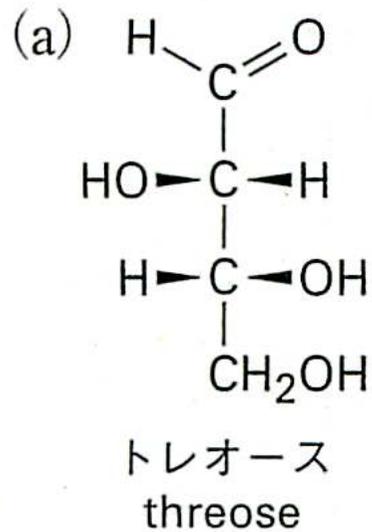
Classification of monosaccharide



pentose (五炭糖), hexose (六炭糖)

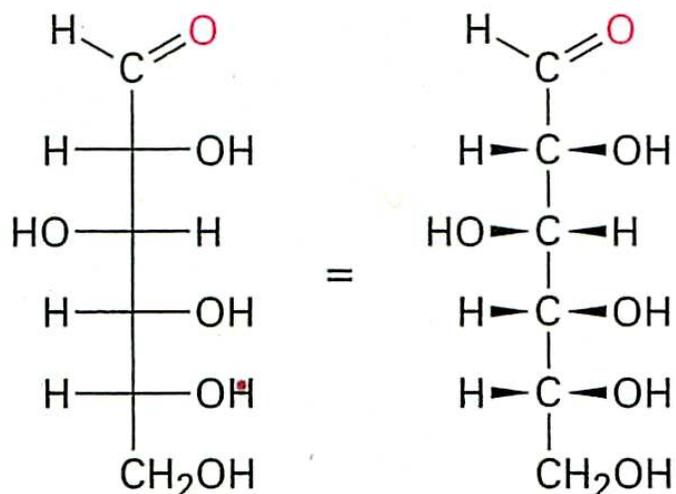
Classification of monosaccharide

Quiz-1: Classify the following monosaccharides

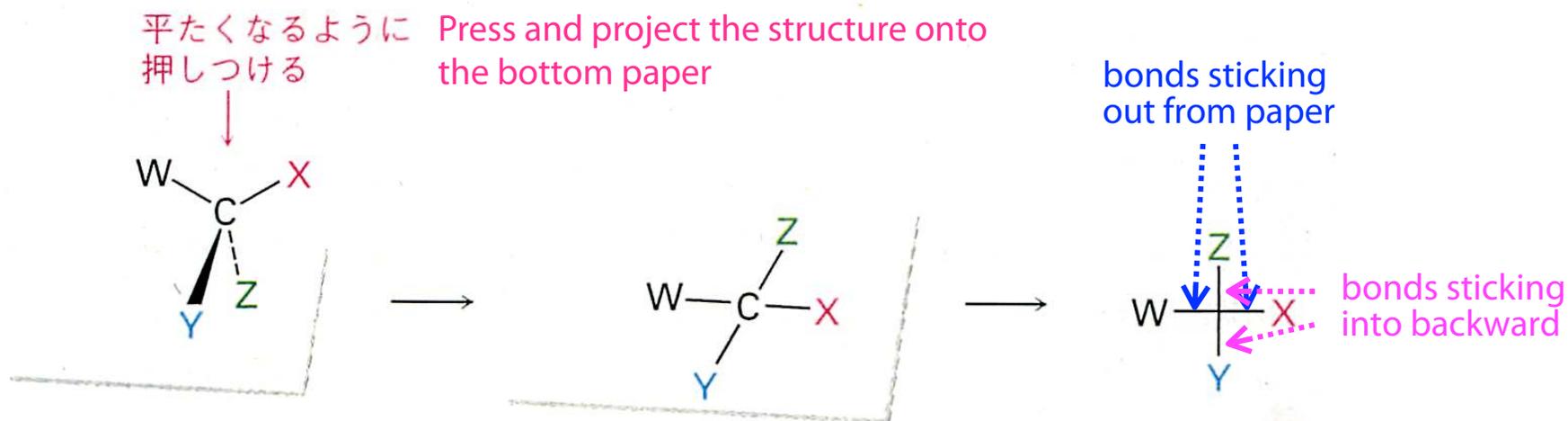


How to draw structures of sugars

Fischer projection (Fischer投影式)



This looks like a planar structural formula but indeed indicates the following stereochemistry.

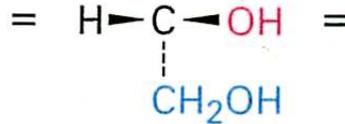
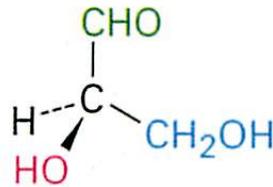
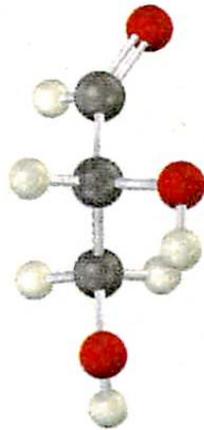


Tips for Fischer projection drawing

1. (In the cases of saccharides,) put the **aldehyde/ketone group above**.
And, align the carbon chain vertically.
Carbons are numbered starting with the top carbon.
2. In the projection of **each** carbon, make the **adjacent carbons land first**.
3. You can rotate a Fischer projection **180°**.
(You must not rotate it 90°)
4. You can **fix one** substitution and **rotate** the **remaining three** groups.

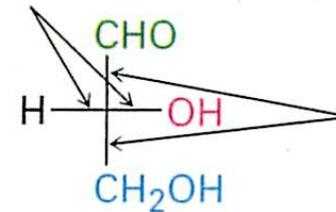
Tips for Fischer projection drawing

Let's use a simple aldotriose, (*R*)-glyceraldehyde, as a model case.



紙面の手前に
突き出る結合

bonds sticking
out from paper



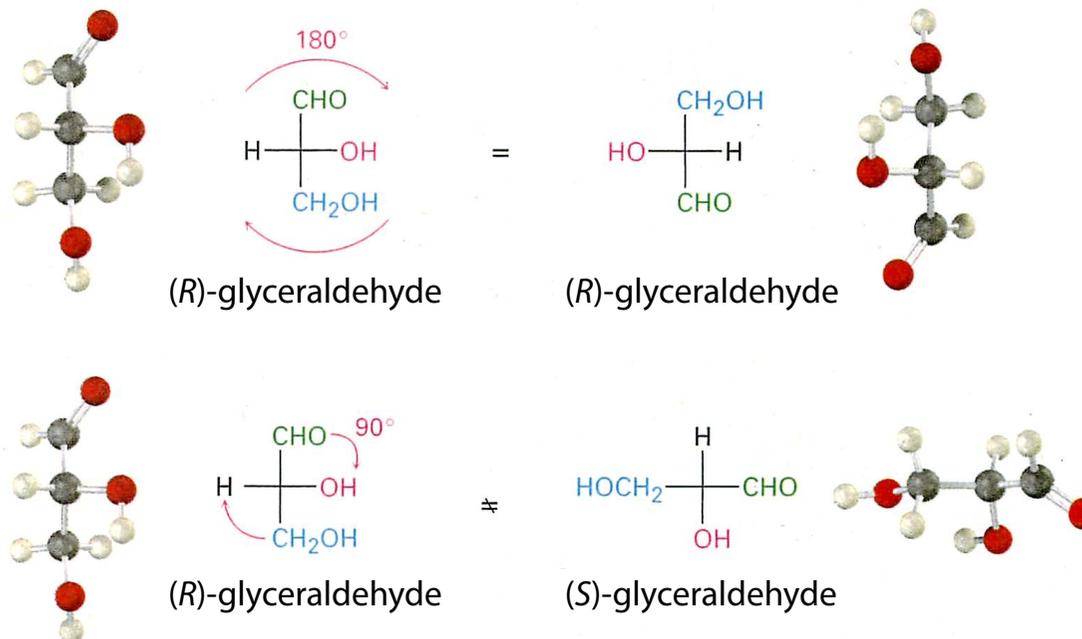
紙面の奥に
遠ざかる結合
bonds sticking
into backward

(*R*)-グリセルアルデヒド
Fischer 投影式

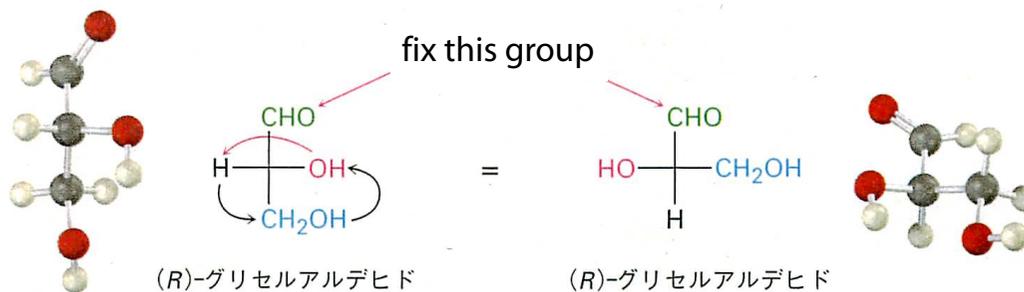
1. (In the cases of saccharides,) put the **aldehyde/ketone group above**.
And, align the carbon chain vertically.
Carbons are numbered starting with the top carbon.
2. In the projection of **each** carbon, make the **adjacent carbons land first**.
↑puzzling, よく間違える！

Tips for Fischer projection drawing

3. You can rotate a Fischer projection **180°**.
(You must not rotate it 90°)

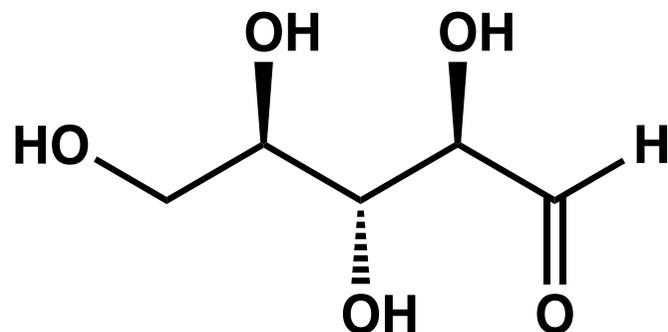


4. You can **fix one** substitution and **rotate the remaining three** groups.

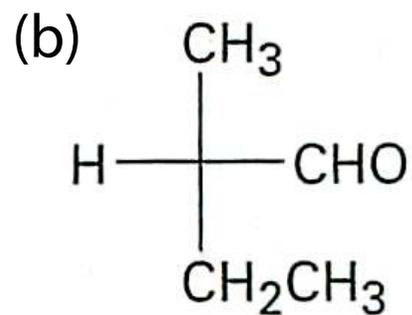
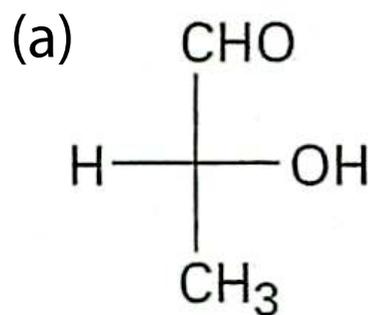


Fischer projection drawing

Quiz-2: Draw the Fischer projection of the sugar below.

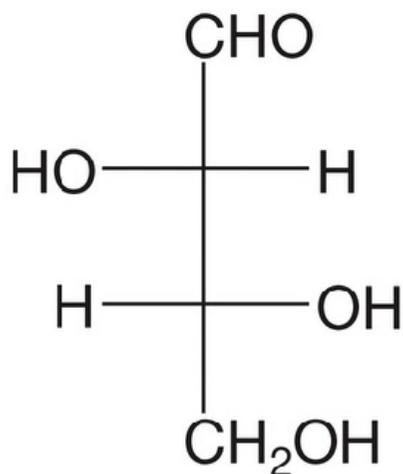


Quiz-3: Designate the stereogenic carbon of the following compounds as either (*R*) or (*S*).



Fischer projection drawing

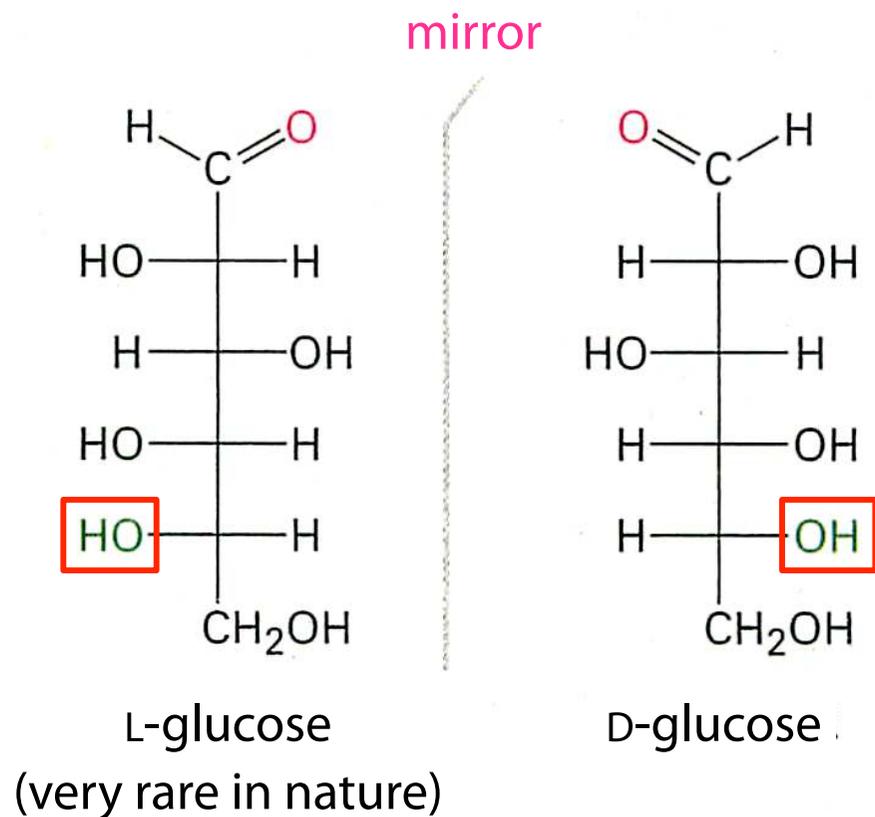
Quiz-4: Use solid-wedge and dashed-wedge notation to write 3D representation for the following molecule shown in Fischer projection.



D/L nomenclature

In organic chemistry, we generally use R/S nomenclature to designate stereochemistry.

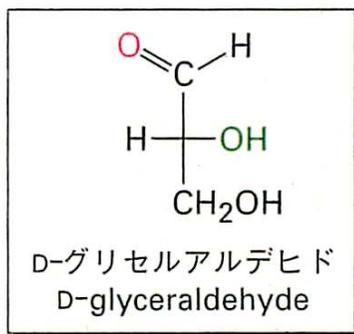
In biochemistry and even organic chemistry of biomolecules, we also use D/L nomenclature!



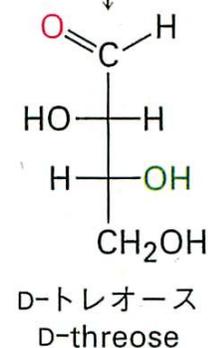
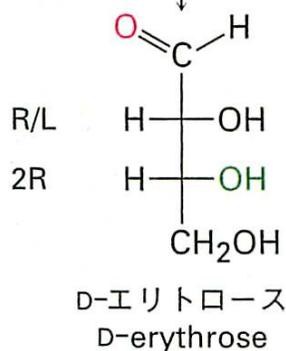
How complicated sugars are!

Here, only D-sugars are shown. Imagine there are also enantiomers of these sugars as L-sugars.

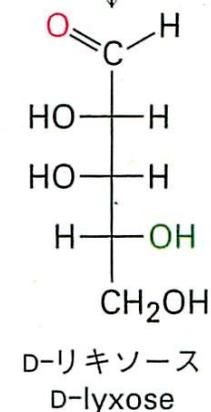
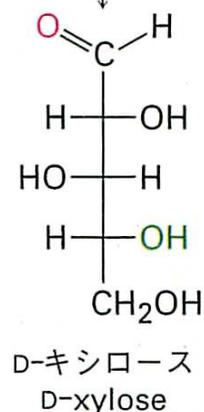
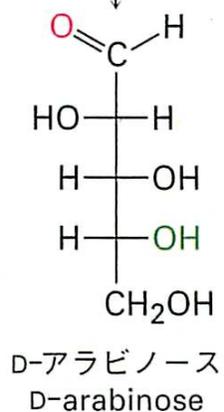
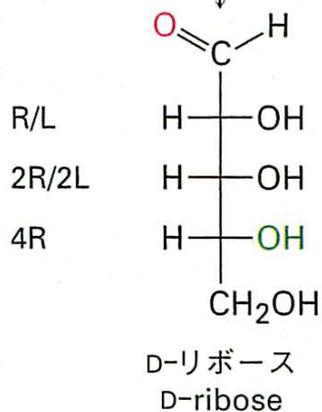
D-aldotriose



D-aldotetrose

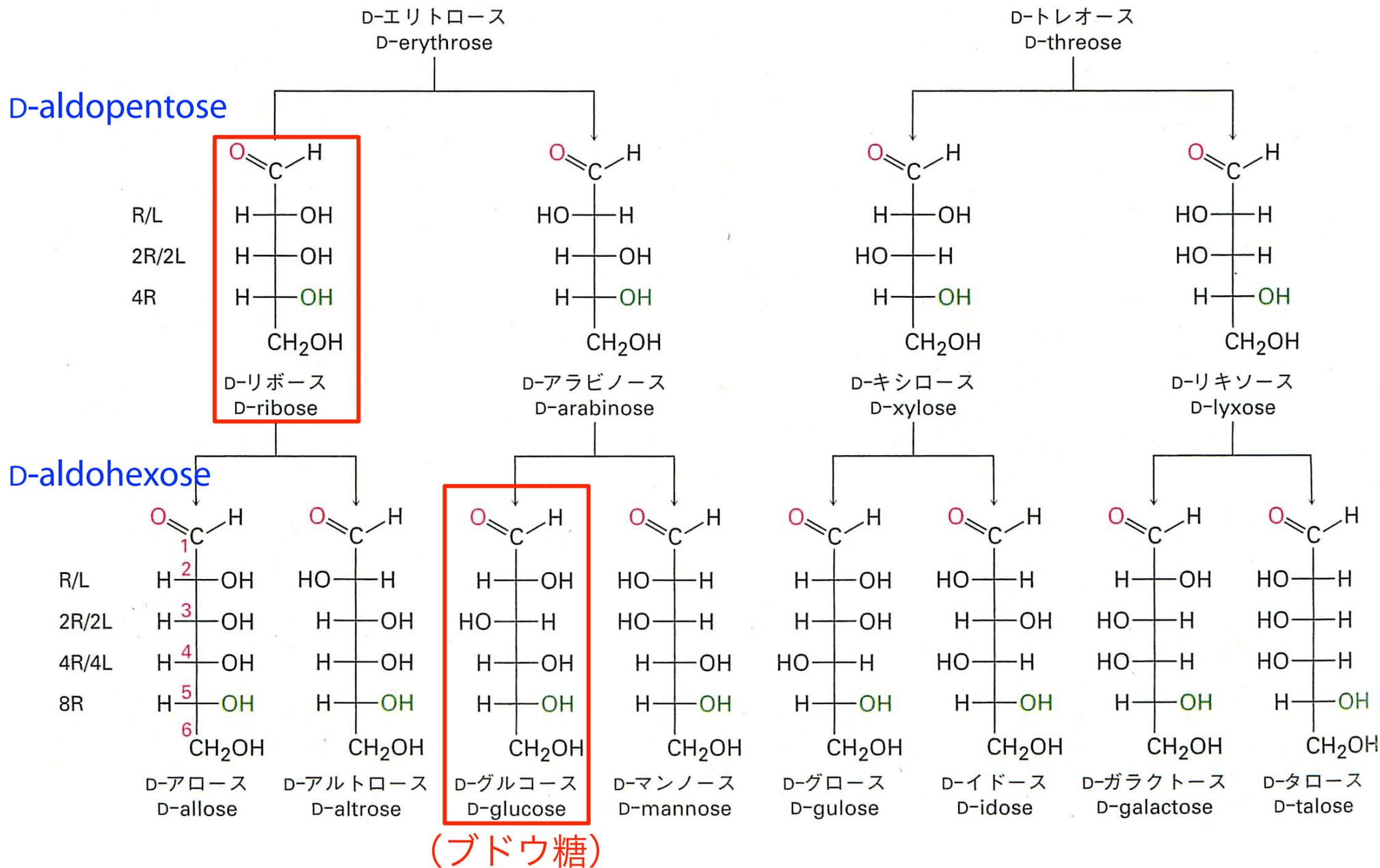


D-aldopentose

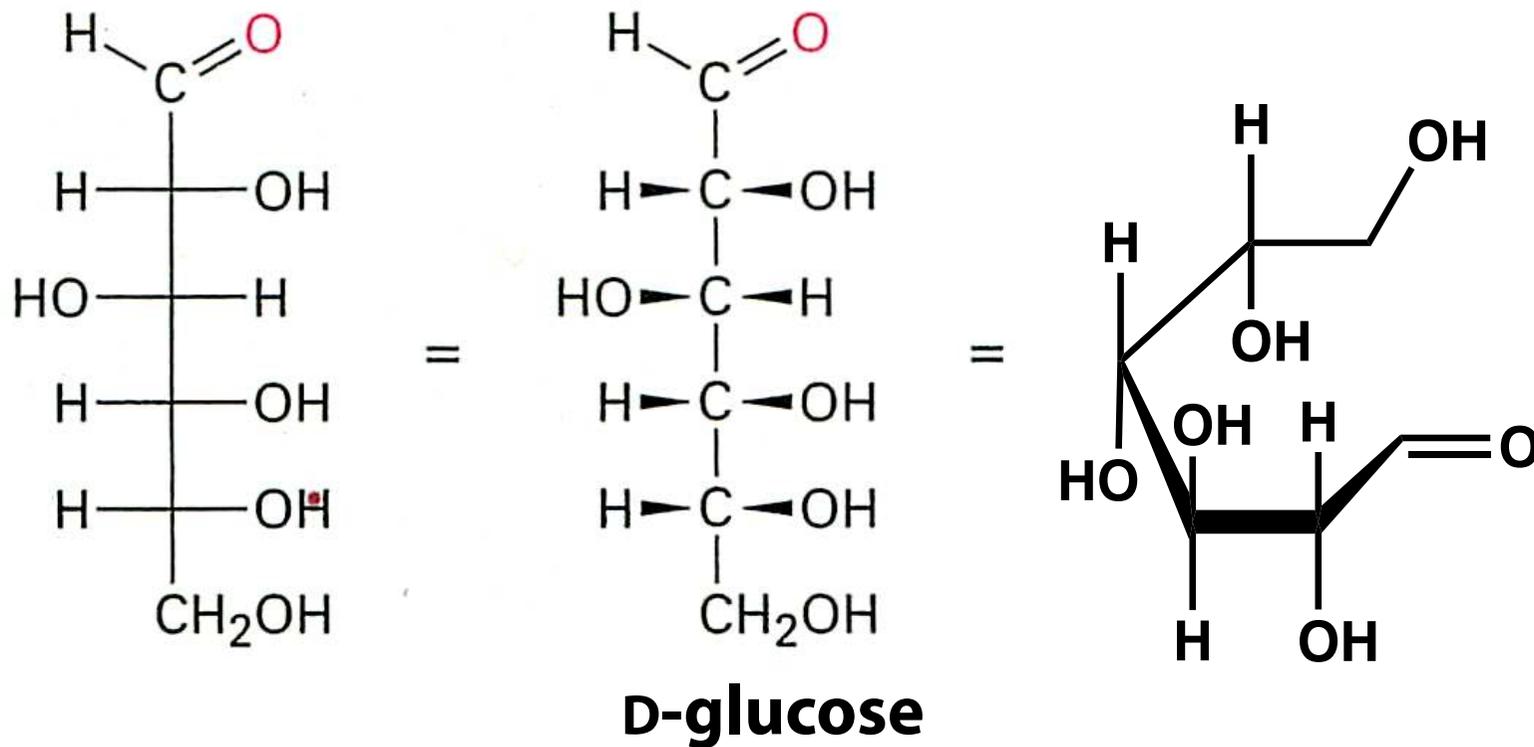


How complicated sugars are!

Here, only D-sugars are shown. Imagine there are also enantiomers of these sugars as L-sugars.



Fischer projections are not real form of the sugars

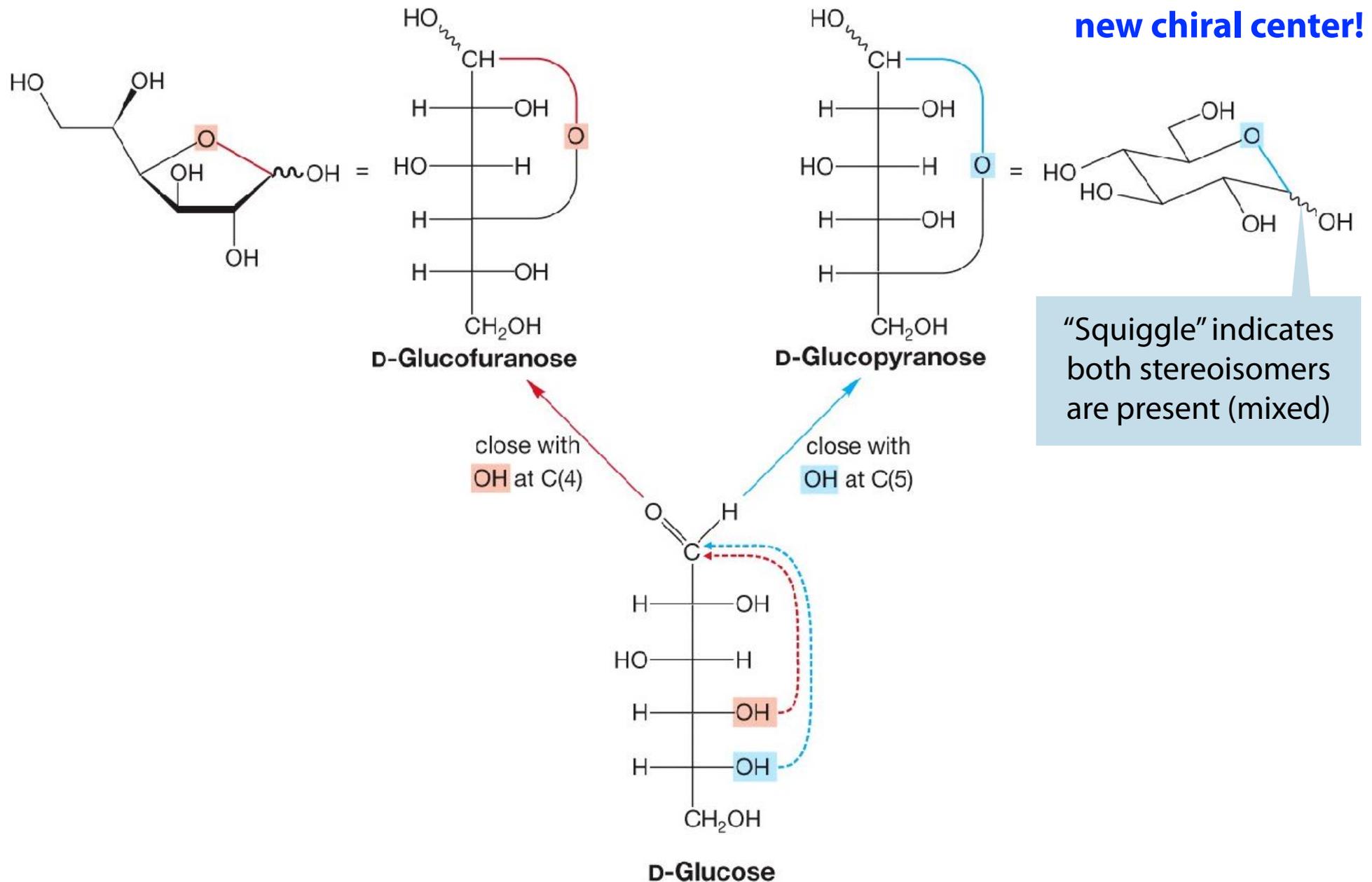


Review quiz:

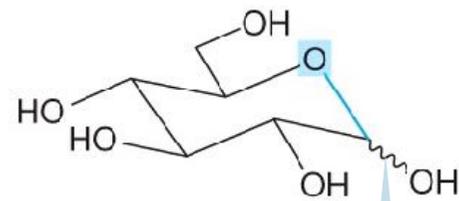


Formation of cyclic sugars via hemiacetal formation

e.g. D-glucose's case

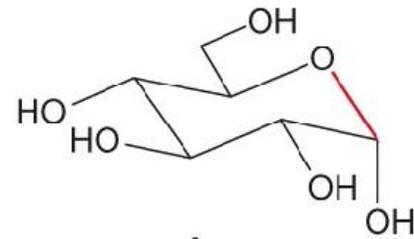


Formation of cyclic sugars via hemiacetal formation



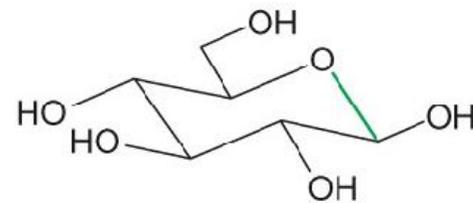
"Squiggle" indicates both stereoisomers are present (mixed)

D-glucopyranose



α Anomer

α -D-glucopyranose



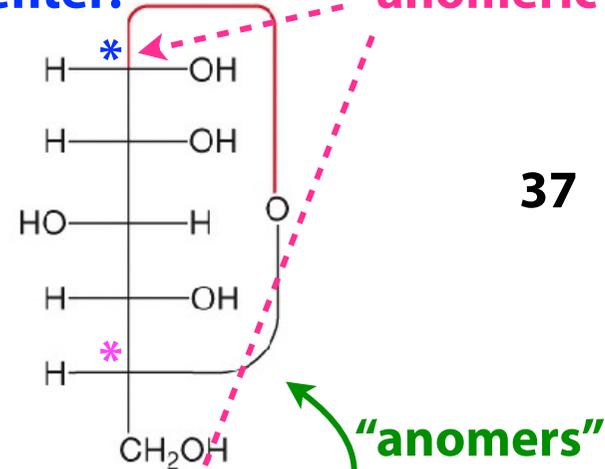
β Anomer

β -D-glucopyranose

new chiral center!

"anomeric position"

=

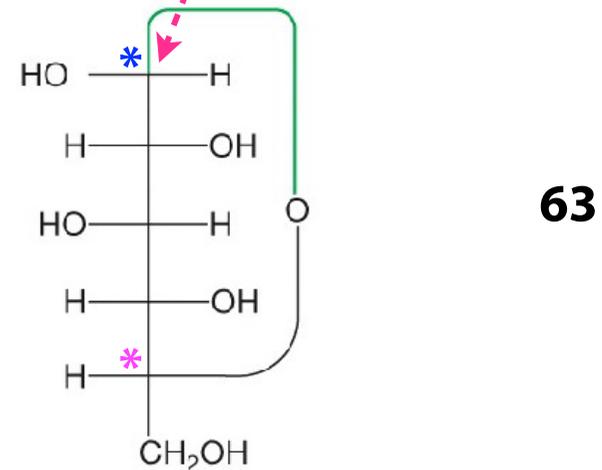


37

"anomers"

..

=



63

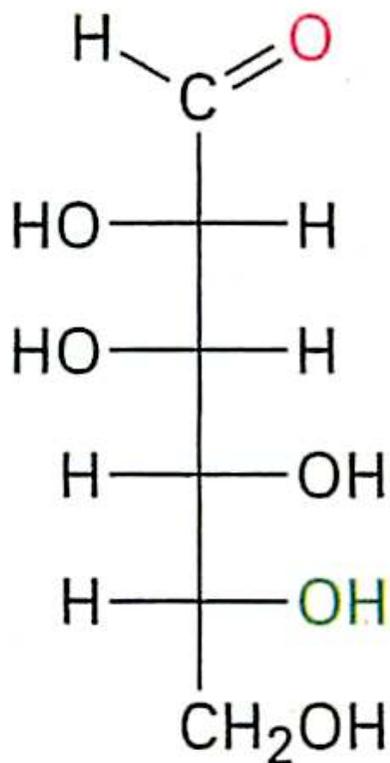
If the OH on **the new chiral center** is located on the same side with the OH on **the D/L determining carbon** in Fischer projection, it is " α -anomer".

Review quiz: Identify the new stereogenic carbon in the α and β anomers as either (*R*) or (*S*).

Formation of cyclic sugars via hemiacetal formation

Quiz-5: Here is the Fischer projection of D-mannose.

Draw the structure of β -D-mannopyranose in chair structure.



D-mannose