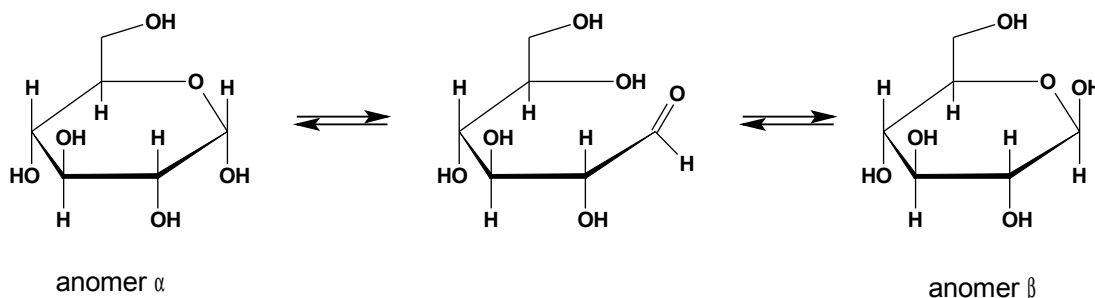




## Materiały dodatkowe – węglowodany

### 1. Mutarotacja

Cukry występują głównie w formie pierścieniowej – zawartość formy łańcuchowej w stanie równowagi jest znikoma i w przypadku glukozy wynosi jedynie ok. 0,02%. Utworzenie formy pierścieniowej powoduje powstanie nowego centrum chiralnego i co za tym idzie dwóch diastereoizomerycznych odmian formy pierścieniowej – anomerów  $\alpha$  i  $\beta$ . W roztworze cukru ustala się stan równowagi pomiędzy formami  $\alpha$ ,  $\beta$  i łańcuchową, będącą stanem pośrednim w procesie przemiany jednego anomeru w drugi:



Rozpuszczając zatem kryształy cukru uzyskanego w czystej formie  $\alpha$  lub  $\beta$  (jest to możliwe poprzez krystalizację w odpowiednich warunkach), po pewnym czasie uzyska się roztwór, w którym obecne będą wszystkie formy w stanie równowagi, w odpowiednich proporcjach zależnych od budowy chemicznej danego cukru. Przemianom tym towarzyszy zmiana kąta skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego. Natychmiast po sporządzeniu roztworu wartość skręcalności właściwej jest charakterystyczna dla czystego anomeru. Z czasem skręcalność zmienia się aż do momentu osiągnięcia stanu równowagi, kiedy odpowiada wypadkowej skręcalności obu form anomerycznych znajdujących się w stanie równowagi. Zmiana skręcalności właściwej roztworu cukru spowodowana ustalaniem się równowagi pomiędzy formami  $\alpha$  i  $\beta$  w roztworze w wyniku zmiany konfiguracji przy anomerycznym atomie węgla nosi nazwę **mutarotacji**.

### 2. Wpływ kwasów i zasad na węglowodany

#### 2.1. Reakcje przebiegające pod wpływem kwasów.

Cukry są dosyć stabilne w słabo kwaśnym środowisku. Pod wpływem mocnych mineralnych kwasów o średnim stężeniu ulegają jednak różnym przemianom:

##### 2.1.1. Hydroliza polisacharydów.

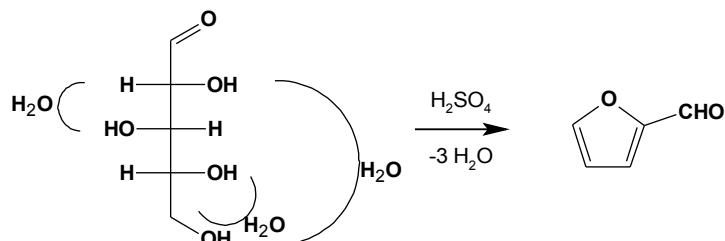
Oligo- i polisacharydy pod wpływem kwasów mineralnych (w praktyce najczęściej jest stosowany kilku- kilkunastoprocentowy roztwór HCl) ulegają hydrolizie, która w przypadku polisacharydów biegnie przez stadium oligosacharydów (hydrolityczny podział na mniejsze fragmenty) i w rezultacie prowadzi do otrzymania monosacharydów.

##### 2.1.2. Dehydratacja monosacharydów

Monosacharydy pod wpływem średnio stężonych kwasów mineralnych ulegają procesowi dehydratacji, którego wynik zależy od struktury wyjściowego cukru:

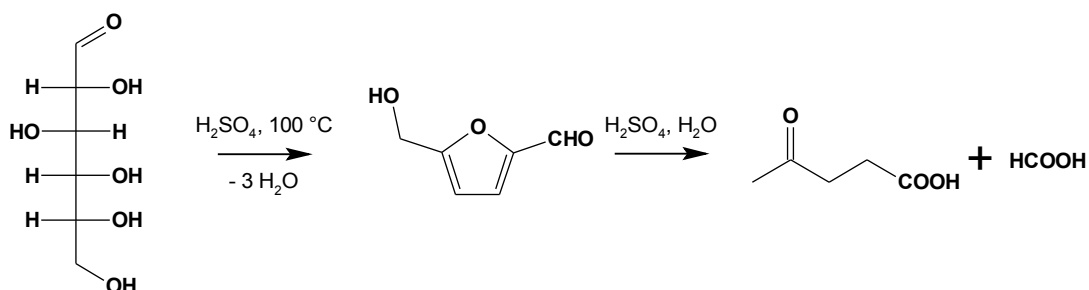


Pentozy ulegają dehydratacji z wytworzeniem aldehydu 2-furylowego (furan-2-karbaldehydu):



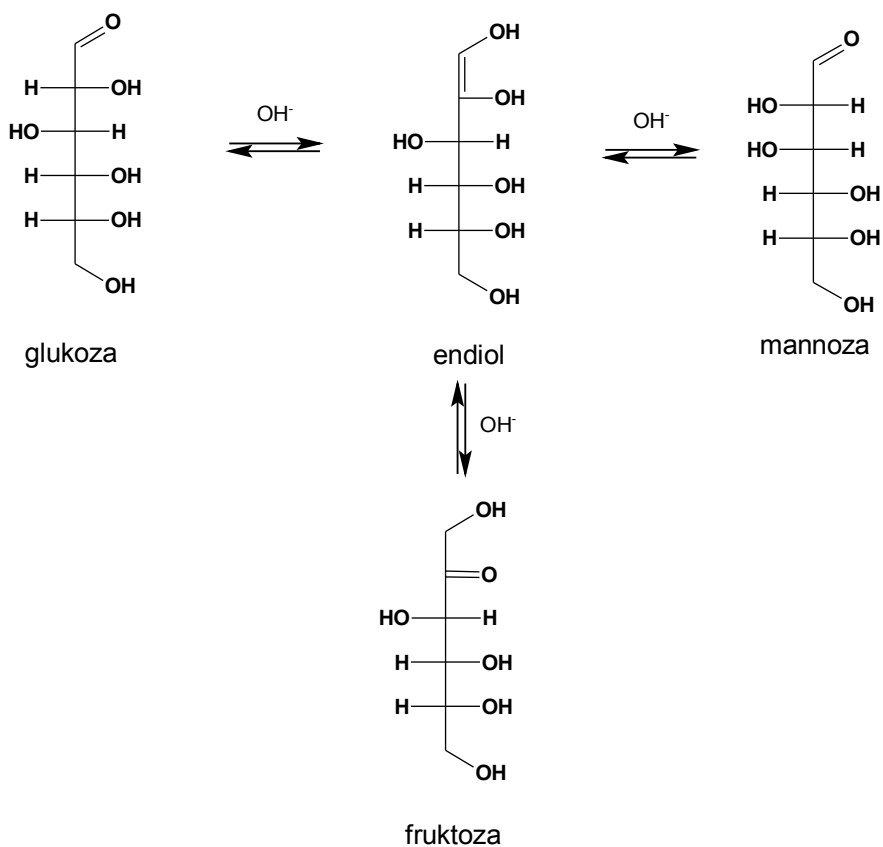
Reakcja ta jest wykorzystywana jako przemysłowy proces otrzymywania furfuralu (inna nazwa zwyczajowa furano-2-karbaldehydu).

Heksozy w wyniku reakcji dehydratacji dają 5-hydroksymetylofuran-2-karbaldehyd (5-hydroksymetylofurfural), który w środowisku kwaśnym może podlegać dalszej reakcji degradacji do kwasu lewulinowego:



2.2. W środowisku zasadowym, nawet w łagodnych warunkach monosacharydy ulegają rozlicznym przemianom tautomerycznym w reakcjach równowagowych, prowadzących do otrzymania mieszaniny związków. Procesy te są wynikiem ruchliwości atomów wodoru w pozycji  $\alpha$  względem grupy karbonylowej i bieżą przez stadium endiolu:

Wyjściowy związek, jakim w powyższym schemacie jest glukoza, pod wpływem jonów  $\text{OH}^-$  ulega przemianie tautomerycznej. W jej wyniku powstaje związek określany mianem endiolu, ponieważ przy wiązaniu podwójnym występują w nim dwie grupy OH. Związek ten może w wyniku kolejnej przemiany tautomerycznej odtworzyć grupę karbonylową, lecz teraz jest to możliwe na trzech drogach:



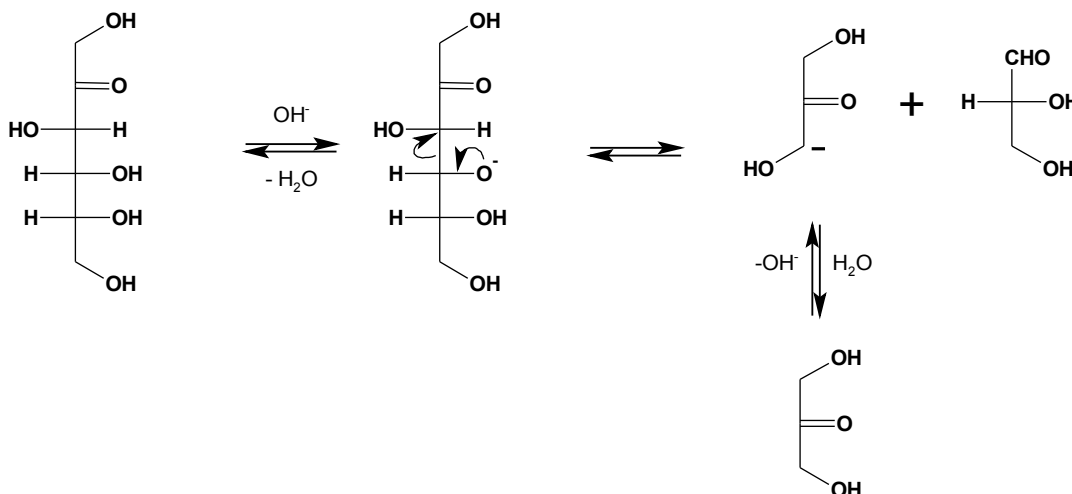
1. odtwarzana jest grupa aldehydowa, proton znajdujący się przy pierwszej grupie OH endiolu wraca na poprzednią pozycję w łańcuchu cukru i w wyniku otrzymuje się niezmienną cząsteczkę glukozy;
2. odtwarzana jest grupa aldehydowa, proton znajdujący się przy pierwszej grupie OH endiolu wraca na pozycję C-2 łańcucha cukru, lecz z drugiej strony łańcucha co powoduje otrzymanie diastereoizomeru glukozy – mannozy różniącej się od glukozy konfiguracją przy węglu C-2;
3. utworzona zostaje grupa karbonylowa przy węglu C-2, na skutek przemiany tautomerycznej polegającej na przeniesieniu protonu z grupy hydroksylowej w pozycji 2 do węgla C-1, w wyniku czego powstaje cząsteczka fruktozy.

Ogół powyżej przedstawionych przemian nosi nazwę **reakcji epimeryzacji**, jednakże zaznaczyć należy, że nie wszystkie występujące w nim związki są dla siebie epimerami. Zgodnie z definicją **epimery** to takie diastereoizomery, które różnią się konfiguracją wyłącznie przy jednym centrum chiralnym. Porównując związki występujące na schemacie powyżej, epimerami są dla siebie wyłącznie glukoza i mannoza – pozostałe związki nie są izomerami optycznymi, lecz strukturalnymi.

Proces epimeryzacji cukrów wyjaśnia również, dlaczego ketozy (np. fruktoza) należą do cukrów redukujących. Analityczne próby na odczyn redukujący cukrów prowadzi się bowiem w warunkach zasadowych, w których w wyniku epimeryzacji pojawiają się w roztworze również odpowiednie aldozy, mogące bezpośrednio ulegać reakcji utlenienia.



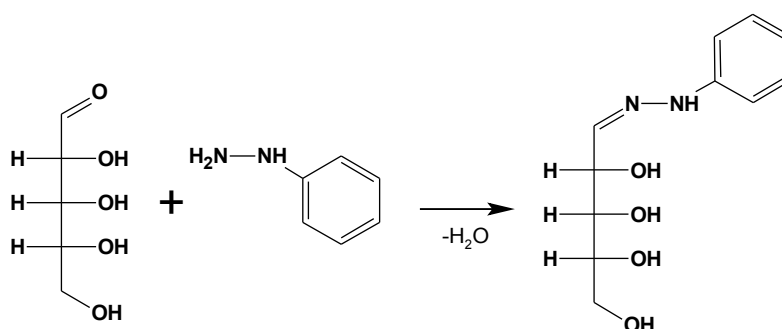
2.3. W silniej zasadowym środowisku następuje rozpad cząsteczek cukrów. Jest to proces równowagowy będący odwróceniem reakcji kondensacji aldolowej. Zachodzi on zatem zawsze w pozycji  $\beta$  względem grupy karbonylowej cukru:



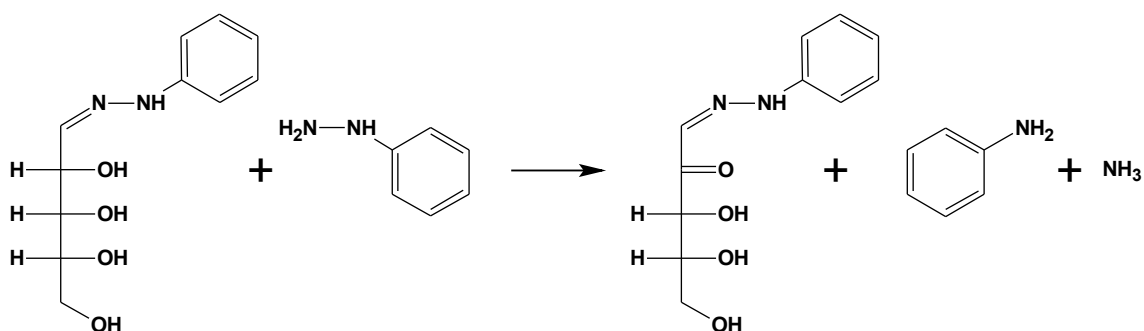
W komórkach, w trakcie biologicznej degradacji oraz biosyntezy cukrów, pod wpływem odpowiednich enzymów zachodzą procesy analogiczne do wyżej przedstawionego procesu rozpadu cukru w reakcji odwrotnej do kondensacji aldolowej, jak i reakcje łączenia fragmentów w reakcji kondensacji aldolowej.

### 3. Tworzenie osazonów – reakcja z fenylohydrazyną.

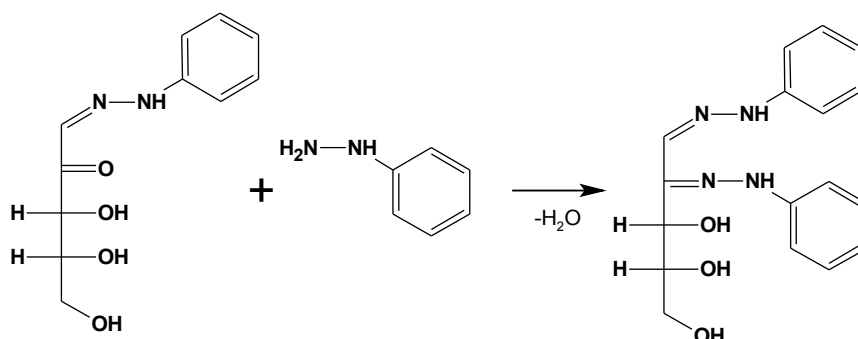
Związki karbonylowe chętnie reagują ze związkami posiadającymi wolną grupę  $\text{NH}_2$ . Jednym z często stosowanych w analizie jest fenylohydrazyna. Cukry, jako polihydroksylowe aldehydy i ketony, również łatwo reagują z tym odczynnikiem, dając łatwe do wydzielenia, krystaliczne pochodne zwane osazonami. Pierwszy etap reakcji monosacharydów z fenylohydrazyną biegnie analogicznie do reakcji prostych związków karbonylowych z tym odczynnikiem, dając prosty fenylohydrazon:



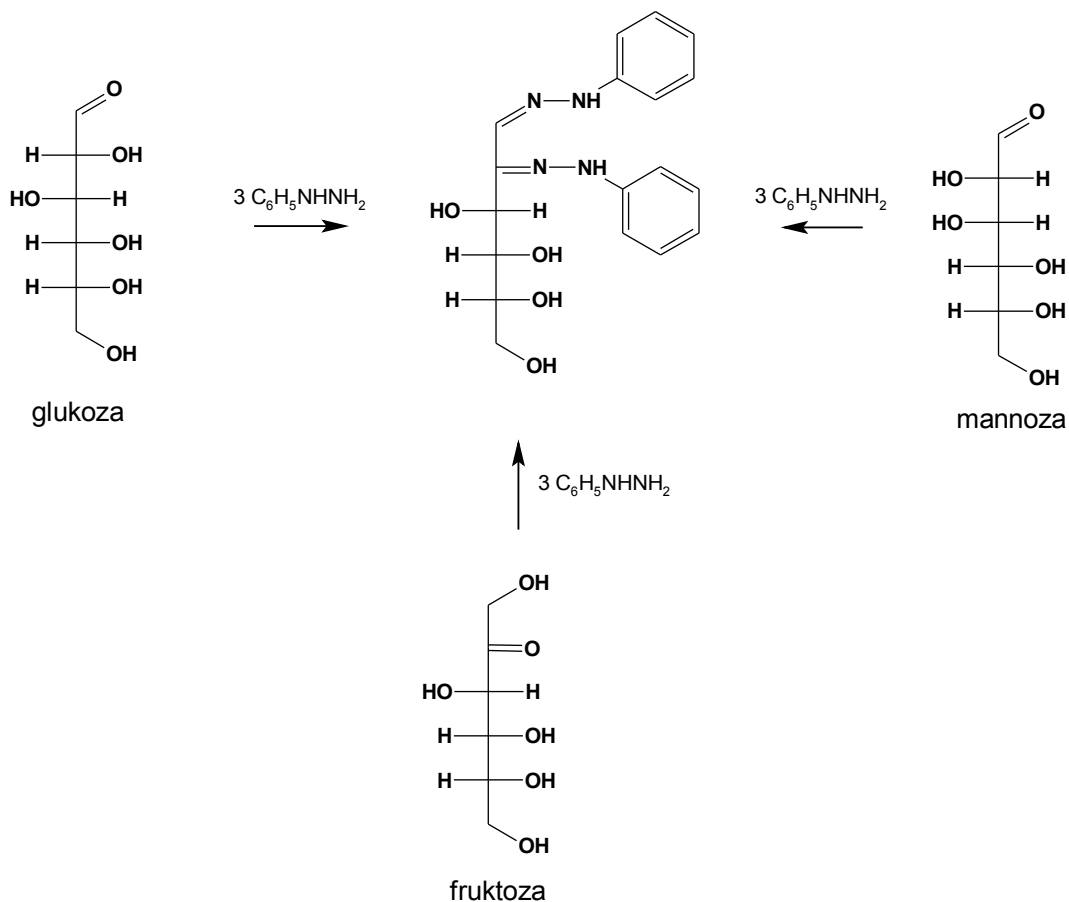
W przypadku cukrów reakcja nie zatrzymuje się na tym etapie, lecz powstający fenylohydrazon reaguje z kolejną cząsteczką fenylohydrazy w reakcji redoks, w której fenylohydrazyna utlenia grupę hydroksylową w pozycji  $\alpha$  względem grupy karbonylowej wyjściowego cukru:



Uzyskany w ten sposób produkt pośredni, zawierający nową grupę karbonylową, kondensuje z trzecią cząsteczką fenylohydrazyny, dając końcowy produkt – osazon:



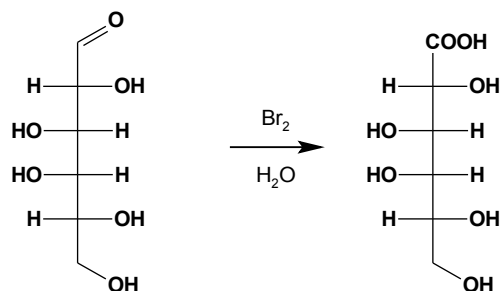
Przedstawiona powyżej reakcja jest ogólną reakcją charakterystyczną dla wszystkich monosacharydów (zarówno aldoz, jak i ketoz) jak i wszystkich aldehydów i ketonów zawierających grupę hydroksylową w pozycji  $\alpha$  względem grupy karbonylowej. W analizie chemicznej cukrów osazony odgrywają bardzo ważną rolę jako pochodne umożliwiające identyfikację cukru – określa się temperaturę topnienia otrzymanego osazonu, jak i czas jego powstawania. Należy podkreślić, iż cukry, które mogą przechodzić w siebie w procesie epimeryzacji (a więc różniące się strukturą wyłącznie w pozycjach 1 i(lub) 2) dają ten sam osazon, natomiast czas jego powstawania będzie inny:



#### 4. Utlenianie aldoz

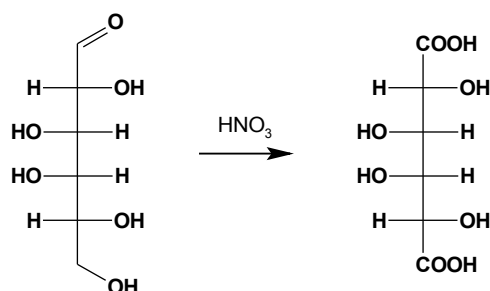
##### 4.1. Kwasy aldonowe

Utlenianie słabymi utleniaczami (odczynnik Tollensa, odczynnik Fehlinga, woda bromowa) prowadzi do utlenienia grupy aldehydowej. Do celów preparatywnych stosuje się wodę bromową, ponieważ pozostałe środki utleniające stosuje się w środowisku zasadowym, w którym zachodzą, omówione powyżej, procesy izomeryzacji.



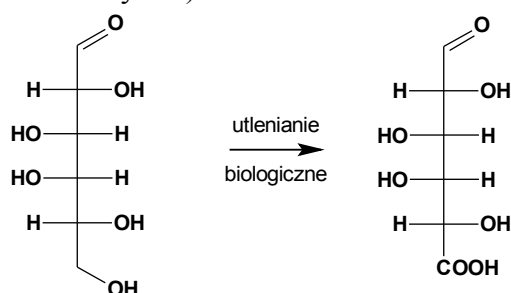
##### 4.2. Kwasy aldarowe

Utlenianie aldoz silniejszymi utleniaczami (najczęściej stosowany jest kwas azotowy(V)) prowadzi do powstania kwasów aldarowych, posiadających dwie grupy karboksylowe – jedna powstaje w wyniku utlenienia grupy aldehydowej, druga – w wyniku utlenienia końcowej grupy  $\text{CH}_2\text{OH}$  łańcucha cukru:

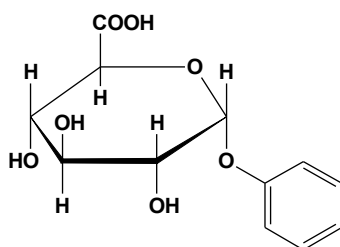


#### 4.3. Kwasy uronowe.

Bardzo ważna z biochemicznego punktu widzenia jest reakcja prowadząca do utlenienia ostatniej grupy  $\text{CH}_2\text{OH}$  cukru do grupy karboksylowej z jednoczesnym zachowaniem nienaruszonej grupy aldehydowej. Utlenianie takie jest możliwe do przeprowadzenia wyłącznie w warunkach reakcji enzymatycznej. Na drodze syntezy chemicznej reakcji takiej w procesie jednoetapowym nie można zrealizować. Powstałe produkty utleniania noszą nazwę kwasów uronowych (kwas glukuronowy, galakturonowy itd.):



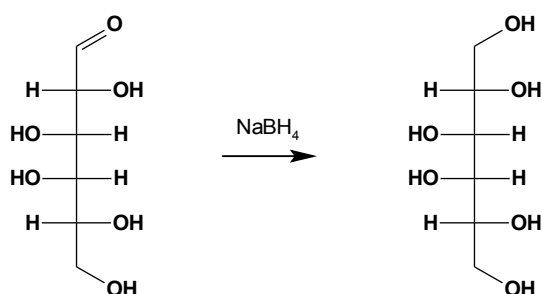
Związki te są powszechnie występującymi składnikami polisacharydów roślinnych i zwierzęcych, z których składają się substancje śluzowate i galaretowate takie jak np. pektyny, kwasy alginowe itp. W postaci monomerycznej, w organizmach zwierzęcych ich glikozydy stanowią formę wydalania toksycznych substancji z organizmu, które jako dobrze rozpuszczalne w wodzie mogą zostać łatwo usunięte wraz z moczem:



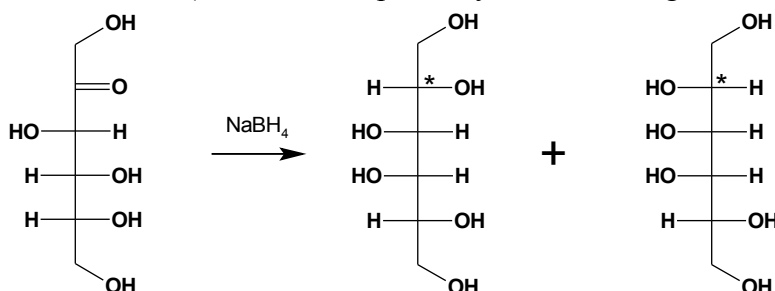
fenyloglikozyd kwasu  
D-glukuronowego

#### 5. Redukcja monosacharydów

Grupa karbonylowa cukrów łatwo ulega redukcji do grupy OH. Najczęściej w tym celu stosowany jest  $\text{NaBH}_4$ . W wyniku otrzymuje się wielowodorotlenowy alkohol – alditol (np. glucitol czy mannitol):

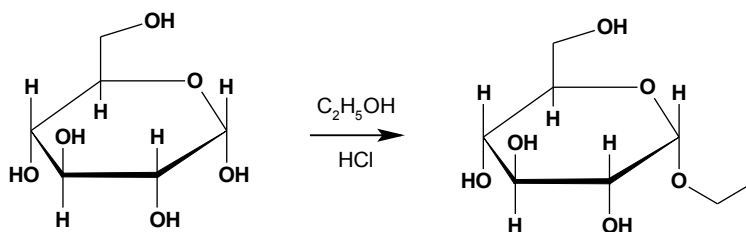


Należy zwrócić uwagę, że w wyniku redukcji ketoz otrzymuje się dwa diastereoizomeryczne produkty – w miejsce grupy karbonylowej ketozy powstaje nowe centrum chiralne (oznaczone na poniższym schemacie gwiazdką):

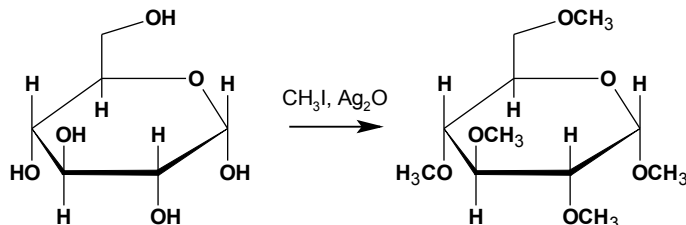


## 6. Glikozydy

Cukry łatwo reagują z alkoholami w kierunku tworzenia acetalowych połączeń (forma pierścieniowa cukru jest hemiacetalem) zwanych glikozydami:



Z reguły otrzymuje się mieszaninę anomerycznych glikozydów, ponieważ w środowisku kwaśnym szybko następuje ustalenie równowagi pomiędzy formami  $\alpha$  i  $\beta$  cukru. Możliwe jest eteryfikowanie wszystkich grup OH cukru, jednakże wymaga to silniejszych środków alkilujących. Często wykonywane dla potrzeb analizy cukrów metylowanie przeprowadza się np. przy użyciu jodku metylu:

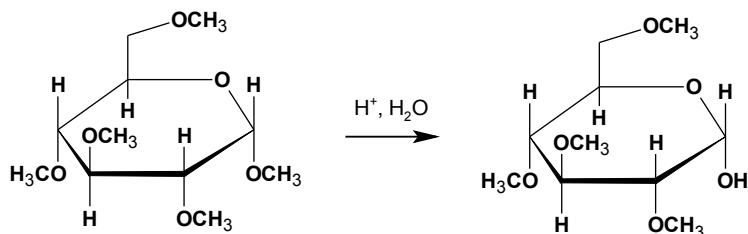


Wiązanie glikozydowe przy anomerycznym atomie tlenu (tak jak wiązanie acetalowe) jest odporne na działanie zasad i odczynników utleniających, działających w środowisku zasadowym, natomiast łatwo ulega hydrolizie w środowisku kwaśnym.



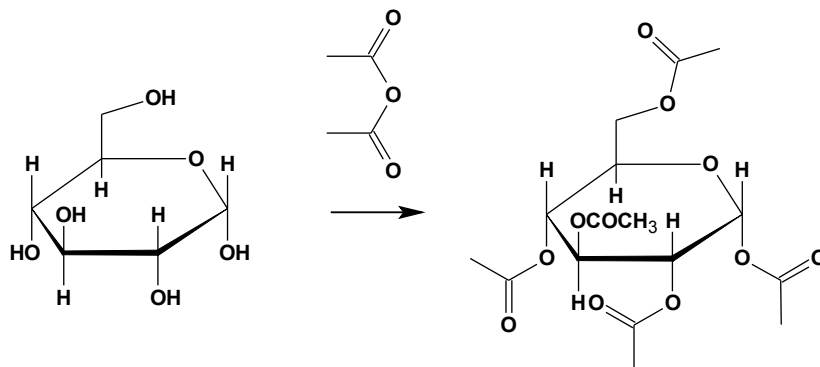


Wiązania eterowe, powstałe w wyniku alkiłowania dalszych grup OH są biernie w sposób charakterystyczny dla eterów:



### 7. Tworzenie estrów

Cukry traktowane bezwodnikami kwasowymi ulegają łatwo reakcji estryfikacji – acylowaniu ulegają wszystkie grupy OH cukru:



Można również otrzymywać estrowe pochodne oligo i polisacharydów, które to pochodne są wykorzystywane jako cenne tworzywa sztuczne (np. wiskoza – octan celulozy).