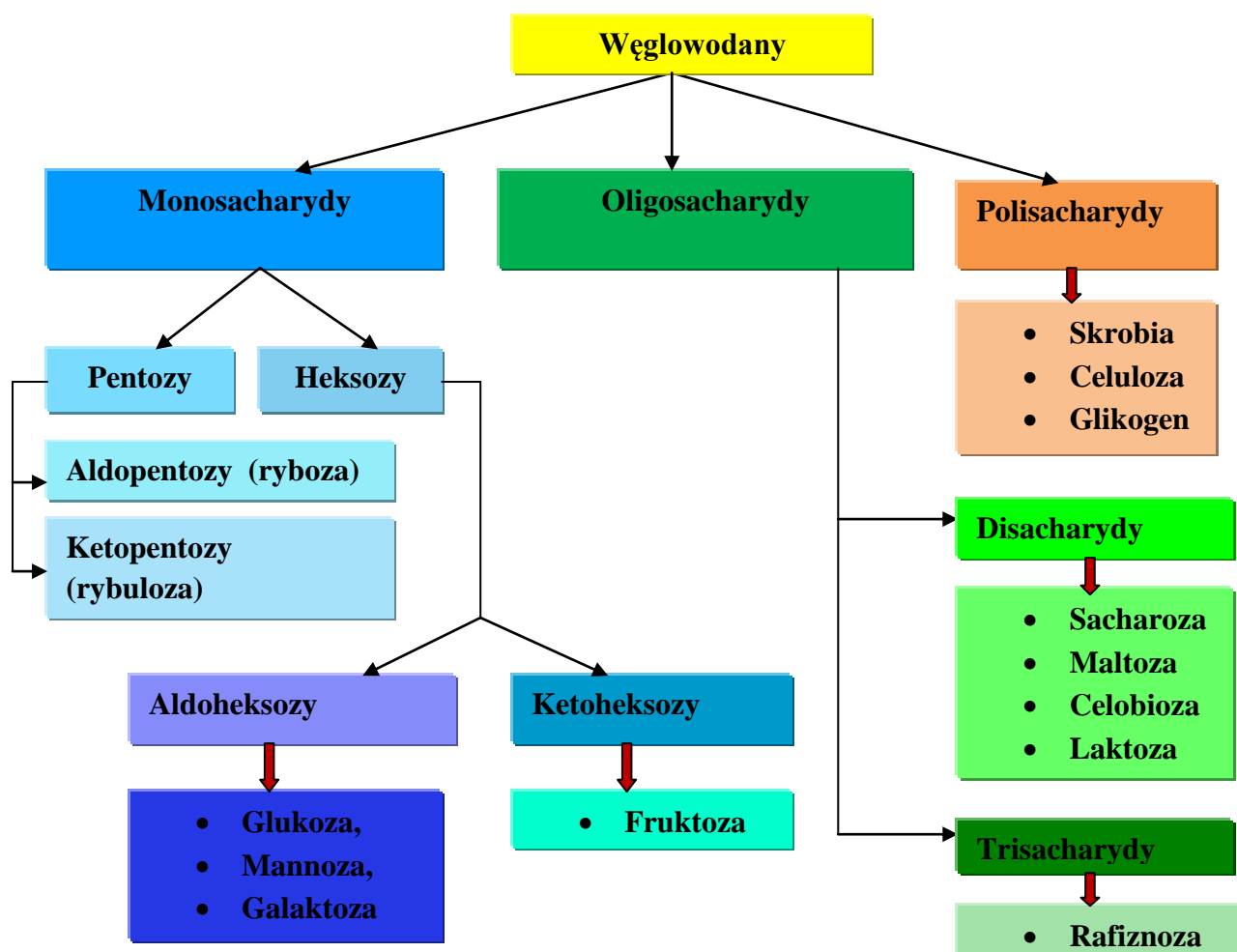


Cz. XXVIII-a Węglowodany - cukry - sacharydy: klasyfikacja, budowa, nazewnictwo i izomeria

I. Definicja i klasyfikacja

Węglowodany to polihydroksylowe aldehydy i ketony oraz ich pochodne



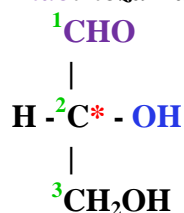
II. Monosacharydy - cukry proste - monozy

Zawierają od 3 do 10 atomów C w cząsteczce, nazwy tworzy się od liczebników greckich (z końcówką „o”) i końcówką „oza” (trioza, tetroza, pentoza, heksoza, heptoz).

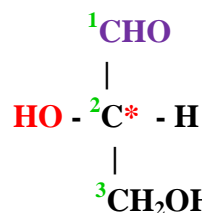
- **Aldozy** - cukry zawierające grupę aldehydową - **aldehidoalkohole**,
- **Ketozy** - cukry zawierające grupę ketonową - **ketonoalkohole**.

1. Triozy

a) *Aldotrioza* - aldehyd glicerynowy

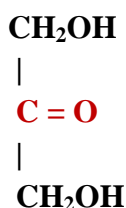


Aldehyd **D**-(+) glicerynowy
(optycznie czynny)



Aldehyd **L**-(-) glicerynowy
(optycznie czynny)

b) **Ketotrioza - 1,3-dihydroksyaceton** (optycznie nieczynny)



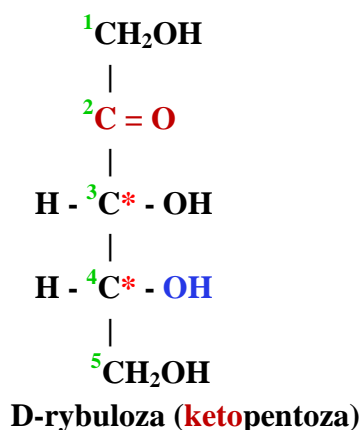
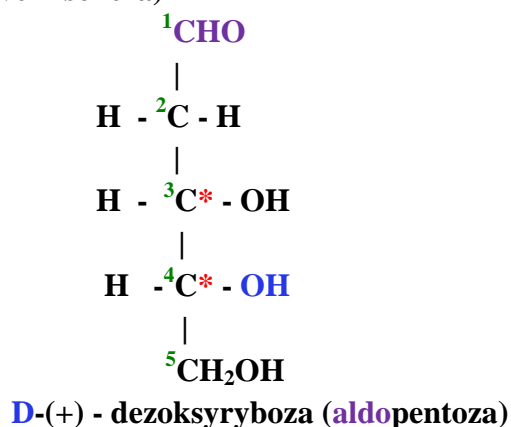
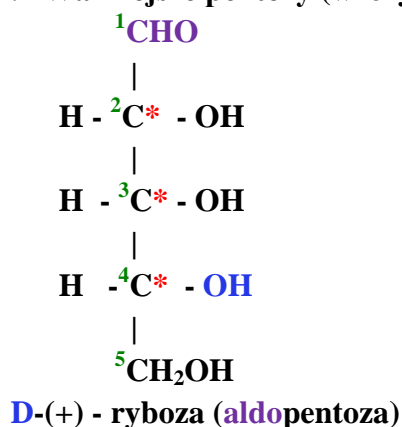
2. Szereg D i L

Oznaczenia **D** i **L** oznaczają konfigurację centrum **chiralności** (***asymetryczny atom węgla**), symbol **D** (**dextro - prawy**) oznacza położenie grupy -OH po prawej stronie asymetrycznego atomu węgla o najwyższym lokancie (lokant dotyczy węgla asymetrycznego), natomiast symbol **L** (**levo -lewy**) oznacza położenie grupy - OH po lewej stronie asymetrycznego atomu węgla o najwyższym lokancie. Oznaczenia D i L nie mają nic wspólnego ze skręcalnością światła spolaryzowanego.

3. Skręcalność światła spolaryzowanego (skręcalność właściwa)

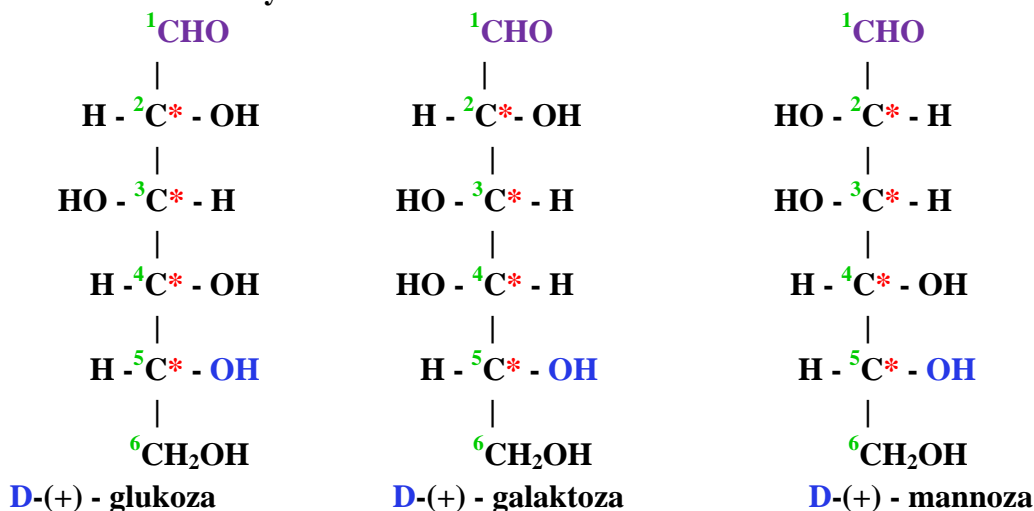
Wyznacza się doświadczalnie, jest to miara kąta skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego wywołana przejściem tego światła przez związek optycznie czynny lub jego roztwór. Miarą kąta jest α ($[\alpha] = \alpha : l \cdot c$), gdzie: - stężenie roztworu w g/cm³, l - grubość warstwy roztworu. Symbol (+) - oznacza prawoskrętność, symbol (-) - oznacza lewoskrętność.

4. Ważniejsze pentozy (wzory rzutowe - liniowe Fischera)

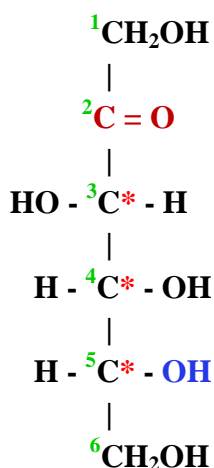


5. Ważniejsze heksozy (wzory rzutowe - liniowe Fischera)

Aldohexozy



Ketohexsoza : D-(-) - fruktoza



III. Epimery

Aldohexozy (glukoza, galaktoza i mannoza) są diastereoizomerami, natomiast cząsteczki **glukozy** i **mannoza** są wobec siebie **epimerami**. Epimery, to szczególne przypadki diastereoizomerów, cząsteczki różnią się konfiguracją podstawników przy węglu asymetrycznym (chiralnym) - lokant 2 sąsiadującym z grupą aldehydową, konfiguracja na pozostałych asymetrycznych węglach jest identyczna (różnica w konfiguracji dotyczy tylko przy jednym atomie C, jest to z reguły węgiel z lokantem 2).

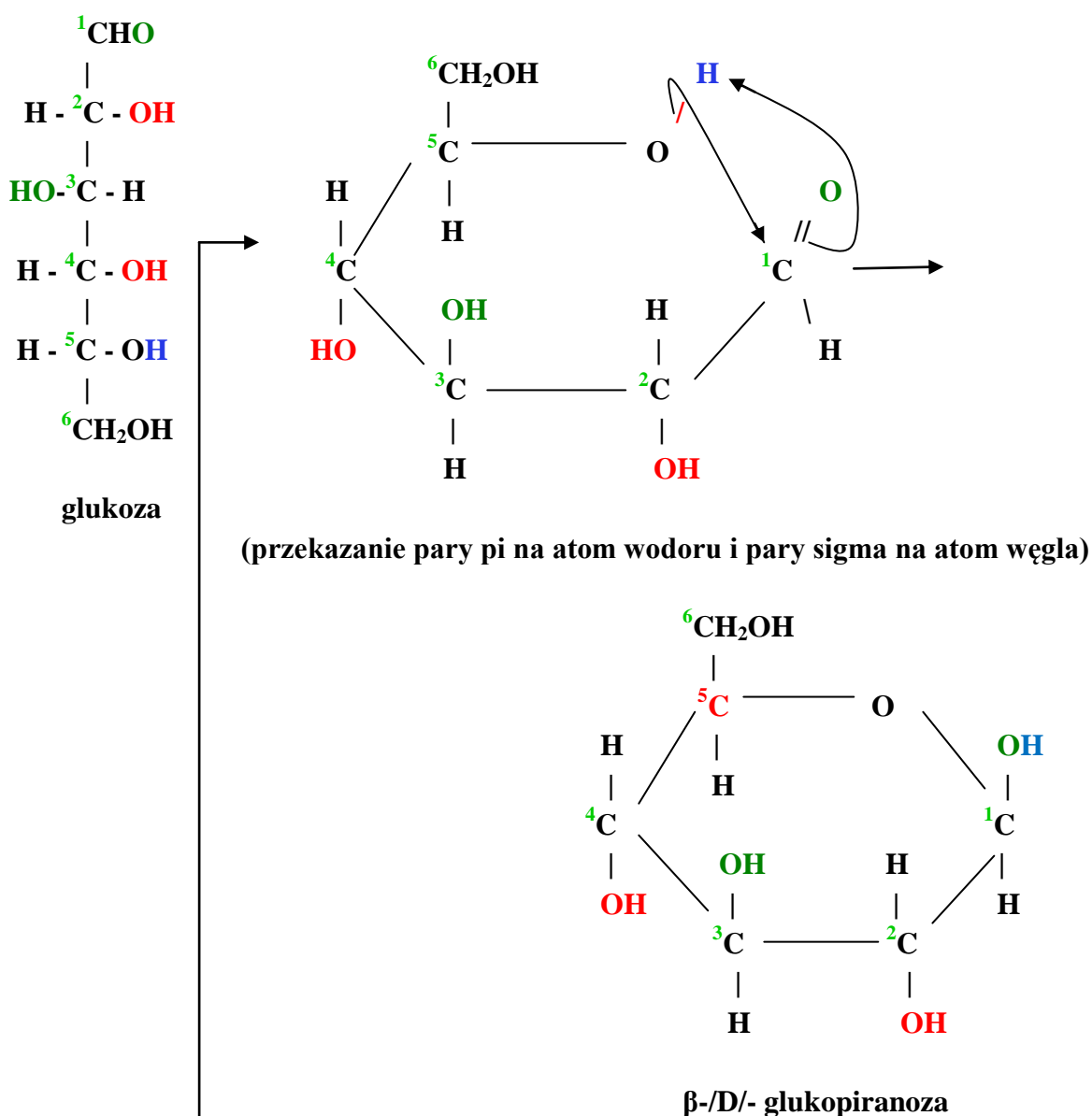
IV. Formy cykliczne (taflowe) monosacharydów - wzory Hawortha

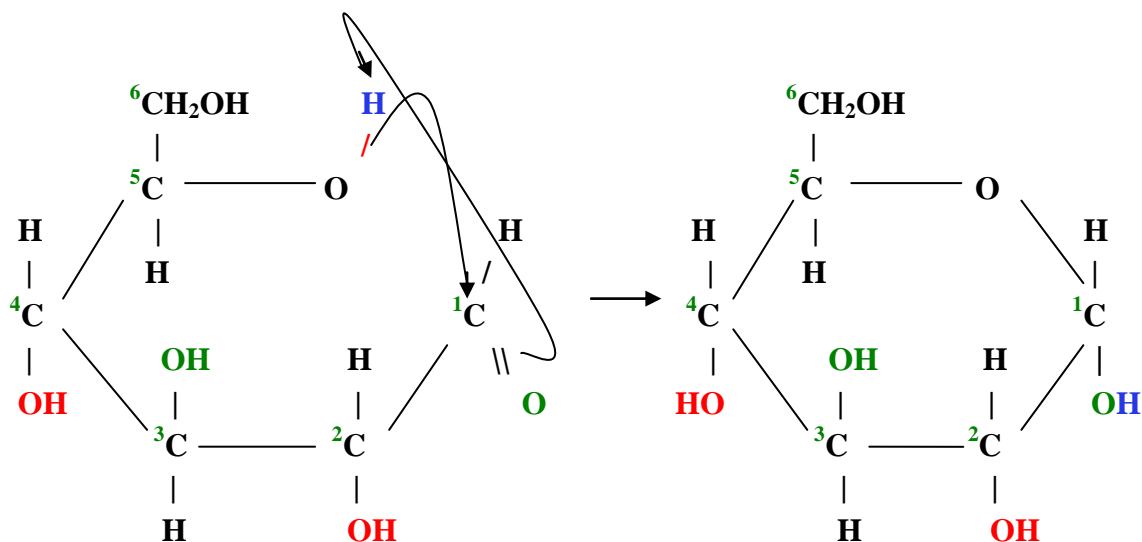
Cząsteczki monosacharydów w wyniku obrotu wokół pojedynczych wiązań mogą przyjąć formy zgięte, zbliżenie się grupy **-OH** na **5** lokancie do grupy **-C=O** powoduje rozerwanie wiązania π , do wolnego wiązania przyłącza się **atom wodoru** i tworzy się **5-ciocłonowy szkielet FURANU** lub **6-ciocłonowy szkielet PIRANU**

Układ grup **-OH** i atomów **H** w stosunku do płaszczyzny pierścienia przyjmują się wg następujących reguł:

- Atomy **H** i grupy **-OH** znajdujące się po **prawej stronie** we wzorze **Fischera** zapisuje się **pod płaszczyzną pierścienia** we wzorze **Hawortha**,
- Atomy **H** i grupy **-OH** znajdujące się po **lewej stronie** we wzorze **Fischera** zapisuje się **nad płaszczyzną pierścienia** we wzorze **Hawortha**.

Wzory cykliczne glukozy - glukopiranozy

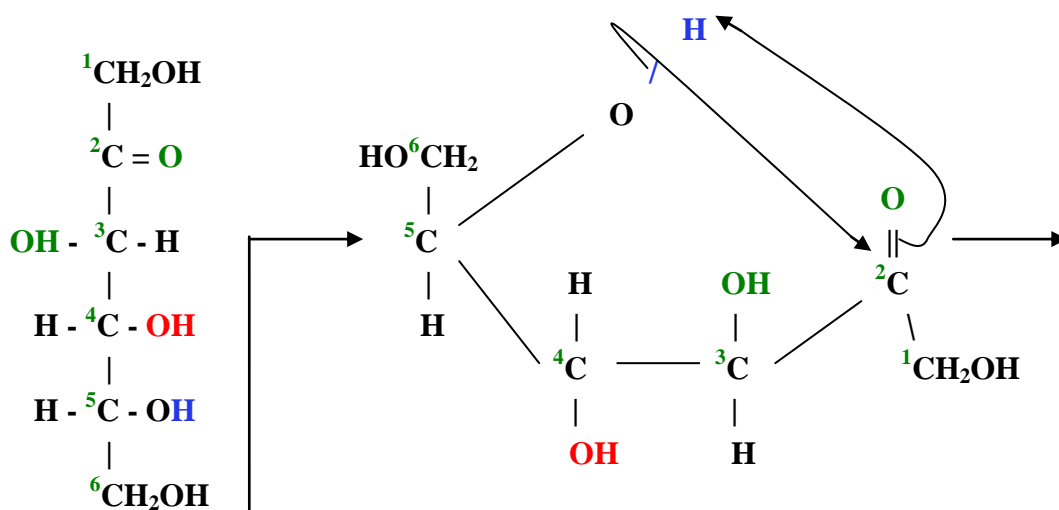




α - /D/ - glukopiranoza

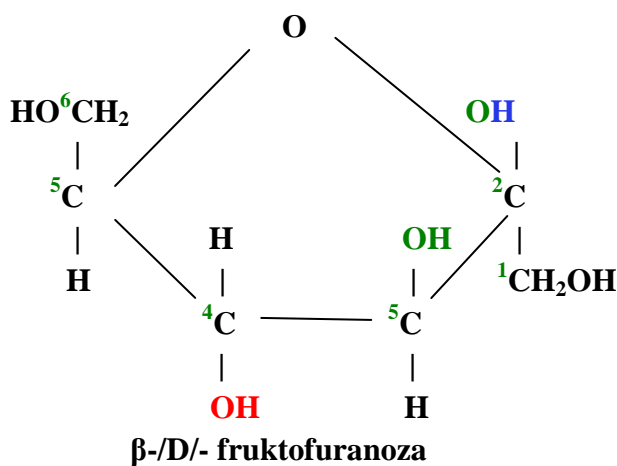
(przekazanie pary pi na atom wodoru i pary sigma na atom węgla)

Wzory cykliczne fruktozy - fruktofuranozy

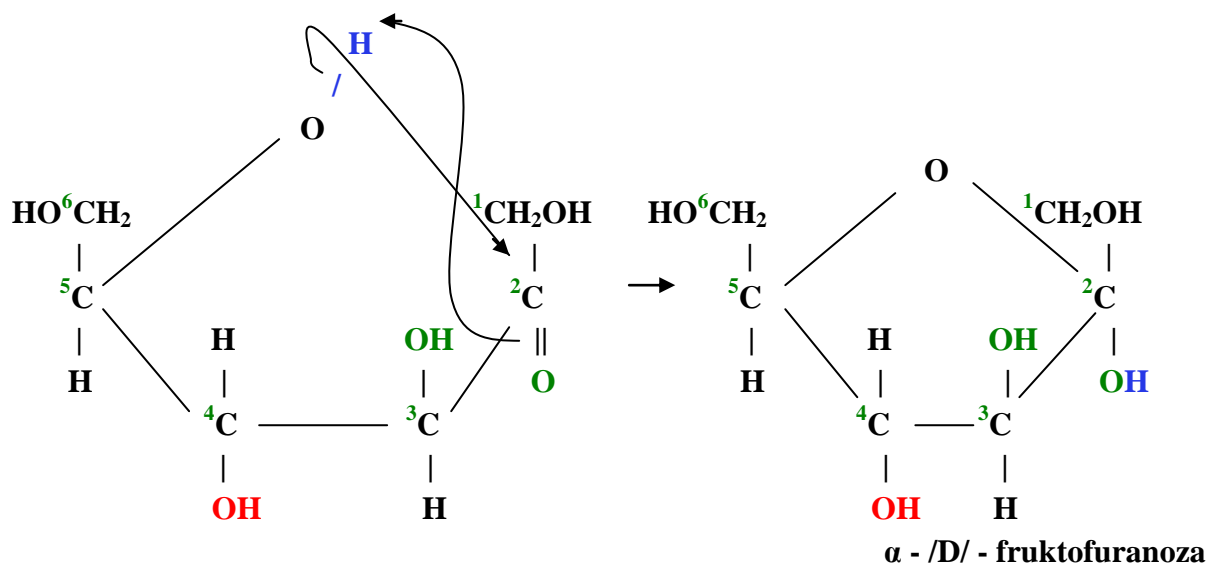


Fruktoza

(przekazanie pary pi na atom wodoru i pary sigma na atom węgla)



β -/D/- fruktofuranaza



(przekazanie pary elektronowej pi na atom wodoru i pary sigma na atom węgla)

V. Wiązanie glikozydowe, anomery i mutacja

1. Wiązanie glikozydowe

Nowa grupa hydroksylowa - **OH** (tzw. **glikozydowa**), powstająca w wyniku cyklizacji cząsteczek cukrów ma odmienne właściwości niż pozostałe grupy hydroksylowe w cząsteczce cukru prostego. W cząsteczce glukozy grupa - OH przy ¹C łatwo ulega alkirowaniu (wprowadzenie w miejsce wodoru grupy alkirowej) a produktem jest **glikozyd**, związek z **wiązaniem glikozydowym**: - **C - O - C** - (grupa eterowa), jednak w odróżnieniu od eterów glikozydy łatwo ulegają hydrolizie.

2. Anomery

W formach łańcuchowych cukrów występuje zjawisko **rotacji** wokół **wiązania σ** między atomem węgla 1 i 2, **tj. grupy aldehydowej powiązanej z lokantem 2 w cząsteczce glukozy**, a przypadku **fruktozy grupy ketonowej powiązanej z lokantem 1**. Takiej możliwości nie ma w cząsteczkach cyklicznych, stąd też wstępują one w dwóch formach: **α - /D/ - glukopiranoza** i **β - /D/ - piranoza** w przypadku **glukozy**, a w przypadku **fruktozy α - /D/ - fruktofuranoza** i **β - /D/ - fruktofuranoza**.

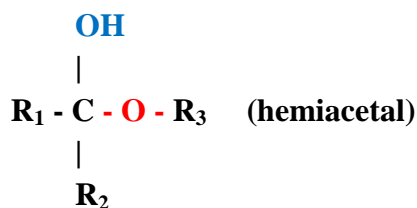
Są to formy izomeryczne - anomery, które różnią się między sobą wartością skręcalności właściwej płaszczyzny światła spolaryzowanego.

3. Mutacja

Zjawisko występowania w roztworach wodnych cukrów wszystkich form cukrów prostych - łańcuchowych i cyklicznych w stanie równowagi (anomery przechodzą jeden w drugi) ale z przewagą jednej z form α lub β , proporcja między anomerami w roztworze wodnym jest dla każdego cukru inna.

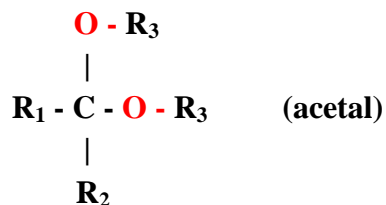
4. Hemiacetale i acetale

Hemiacetal (półacetal) - związek zawierający **jedną** grupę **eterową** i **jedną** grupę **hydroksylową**



Formy cykliczne monosacharydów (np. glukoza) utworzone z jednej cząsteczki zawierającej grupę aldehydową i hydroksylową są **cyklicznymi hemiacetalami**.

Acetal - związki organiczne posiadające **dwie grupy eterowe** (- **O** - **R**) przyłączone do tego **samego atomu węgla**, acetale powstają w wyniku reakcji kondensacji hemiacetalu



Cykliczne hemiacetale monosacharydów są trwałe, jednak mogą reagować ze związkami zawierającymi grupy -OH, tworząc **acetale** zwane **glikozydami**, stąd cząsteczki monosacharydów mogą tworzyć wiązanie **glikozydowe** w reakcji kondensacji lub polikondensacji, w wyniku czego powstają większe cząsteczki o prostych lub rozgałęzionych łańcuchach utworzonych z pierścieni reszt monosacharydów.

VI. Ogólne właściwości węglowodanów

- **Monosacharydy** - związki małowcząsteczkowe, o budowie krystalicznej, rozpuszczalne w wodzie, słodkie w smaku (np. glukoza, fruktoza)
- **Oligosacharydy** w środowisku kwasowym ulegają hydrolizie rozpadając się na wyjściowe monosacharydy, związki małowcząsteczkowe, o budowie krystalicznej, rozpuszczalne w wodzie, słodkie w smaku (np. sacharoza, laktoza, maltoza),
- **Polisacharydy** - łańcuchy składają się od kilkunastu do kilkudziesięciu tysięcy reszt monosacharydowych, nierozpuszczalne w wodzie, nie posiadają słodkiego smaku (np. celuloza, skrobia - nie rozpuszcza się w zimnej wodzie, w gorącej wodzie pęcznieje dając kleik skrobiowy - krochmal)