

CUKRY

→ proste

→ dwucukry

→ oligosacharydy

→ polisacharydy

→ aldozy

→ ketozy

→ tetrozy

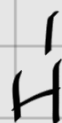
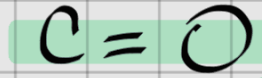
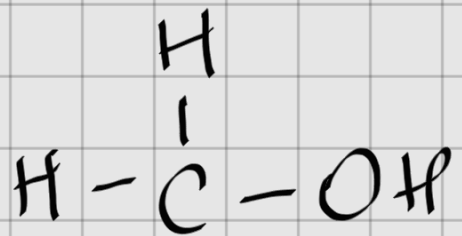
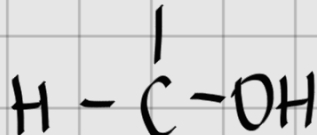
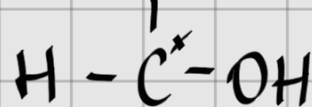
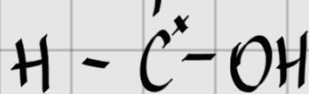
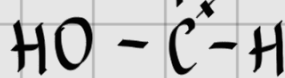
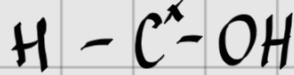
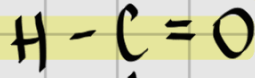
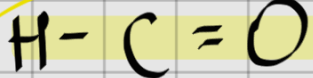
→ pentozy

→ heksozy

Ryboza (aldopentozą)

Gluukoza (aldohexozą)

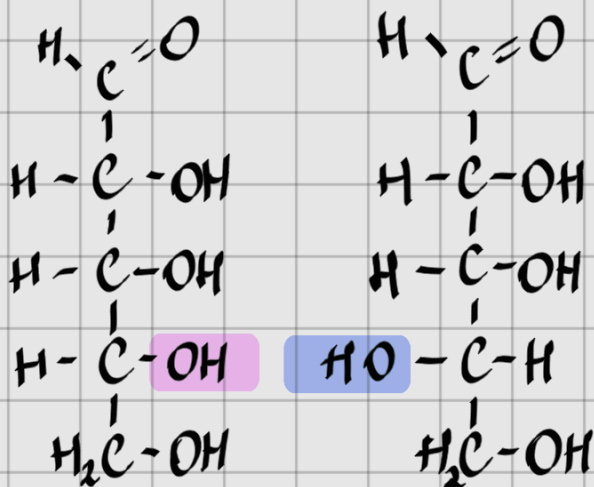
Fruktoza (ketohexozą)



stereoizomeria w cukrach

(+) prawoskrętne (-) lewoskrętne

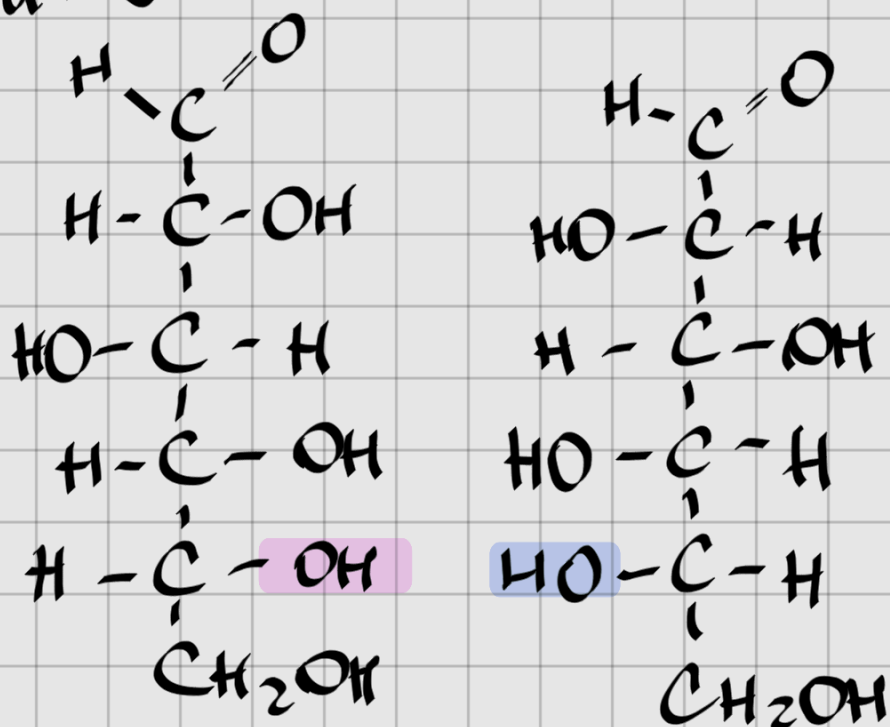
D, **L** - mówią o położeniu grupy OH przy przedostatnim at. C - bierze ona udział w zamykaniu pierścienia cukru: **D** - prawy, **L** - lewy.



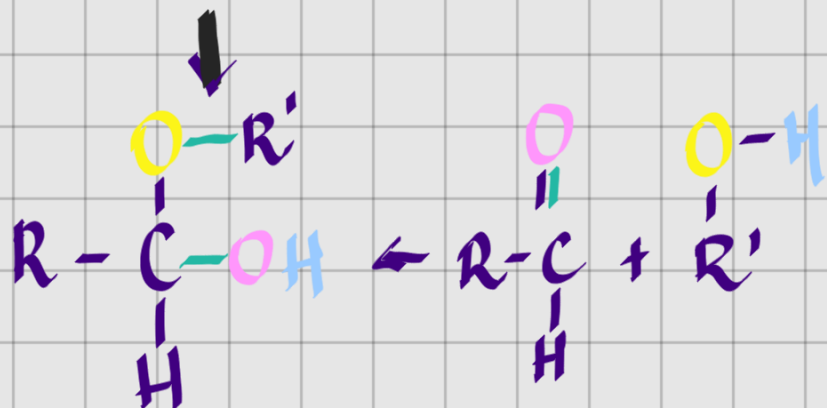
przykład D-cukru

przykład L-cukru

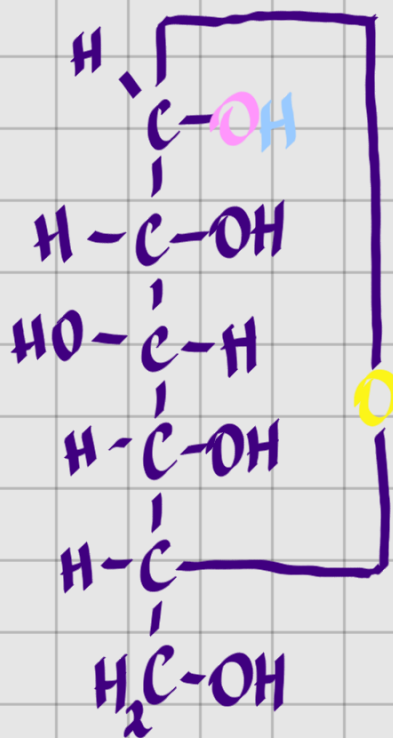
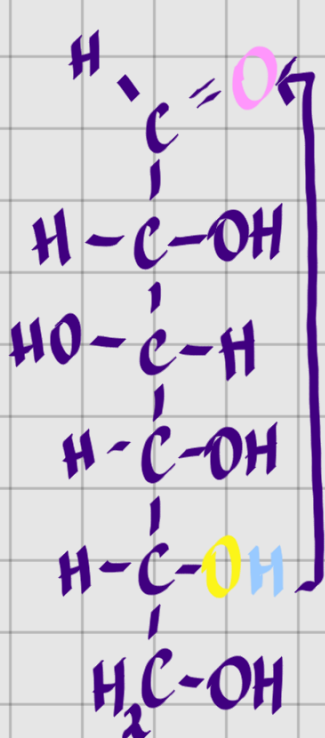
Dla tego samego cukru formy D i L są enancjomerami (odbiciami lustrzanymi):



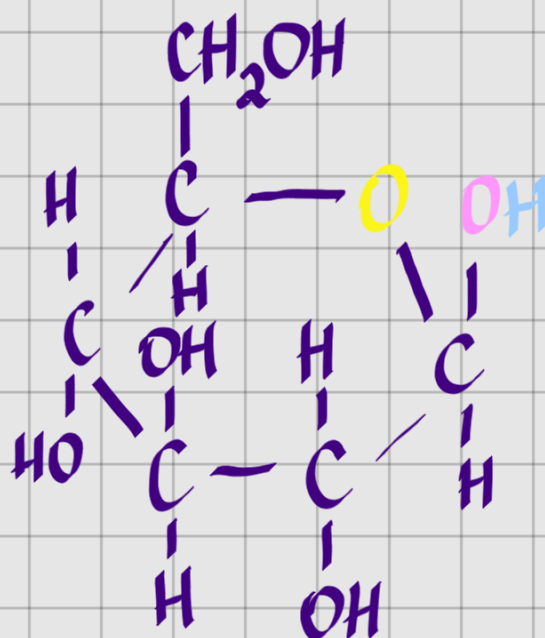
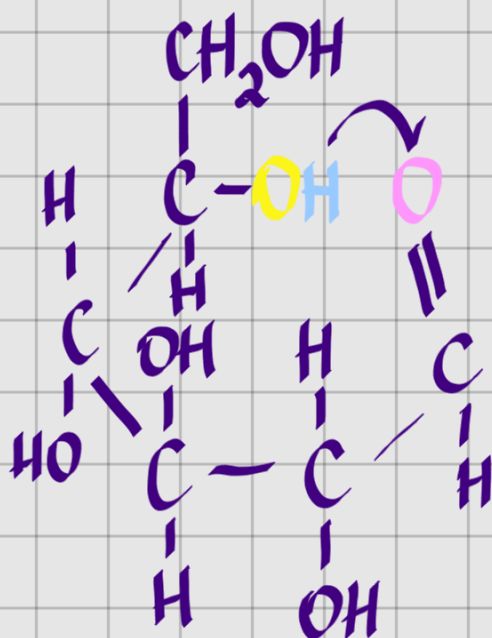
HEMIACETALE I FORMA CYKLICZNA



KONWENCJA
FISCHERA



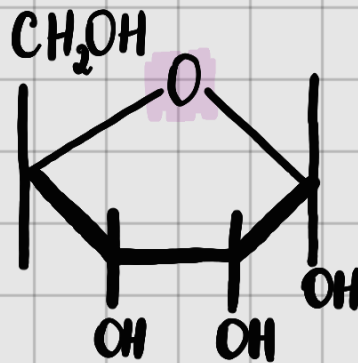
HAUORTHA



Fisher $\rightleftharpoons$ Haworth:

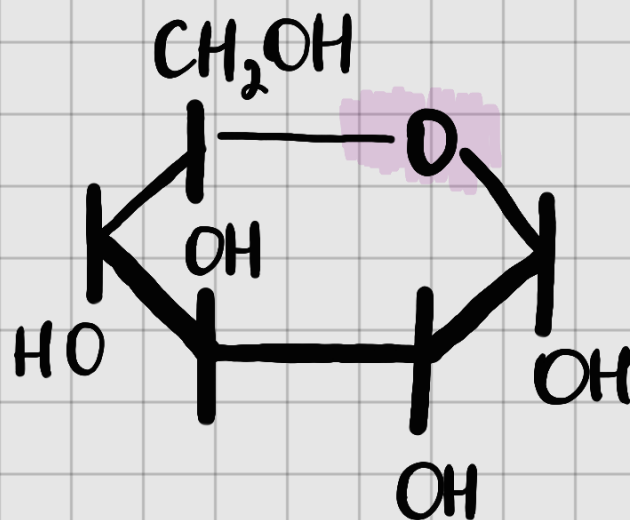
* PIERŚCIEŃ 5-CZŁONOWY - FURANOZOWY -

atom tlenu na górze, cała cząsteczka prostopadła do płaszczyzny kartki

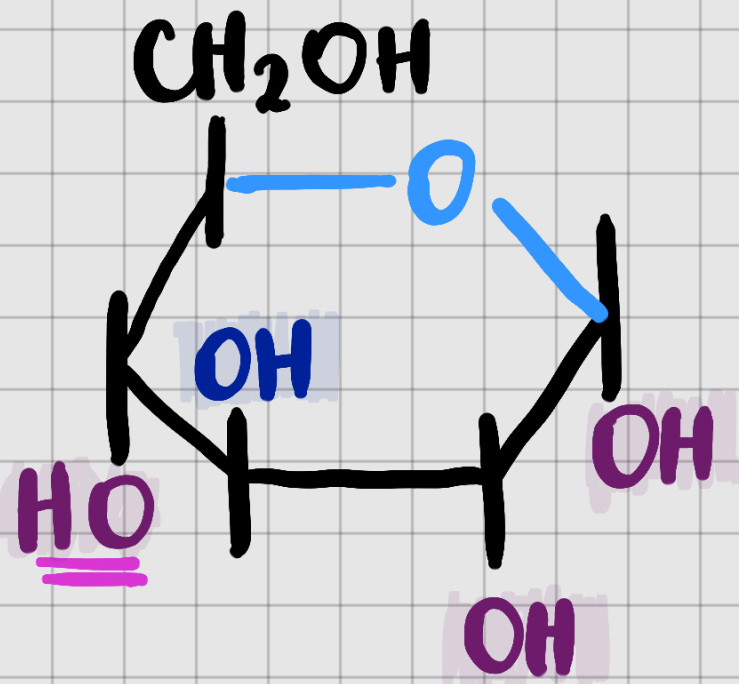
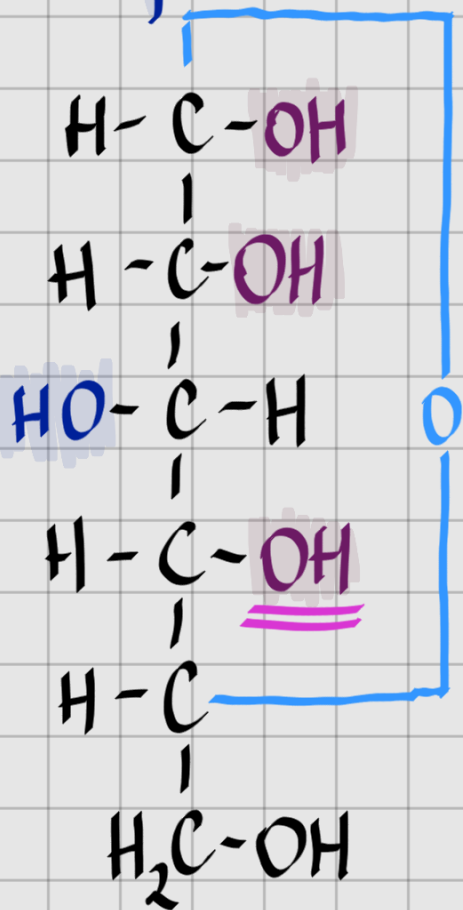


* PIERŚCIEŃ 6-CZŁONOWY - PIRANOZOWY -

atom tlenu w prawym górnym rogu cząsteczki, cała cząsteczka prostopadła do płaszczyzny kartki



Grupy OH zapisane w konwencji
Fischera po **prawej**, w konwencji Hawor-
tha są **pod** płaszczyzną pierścienia, a te
z **lewej** - **nad**:



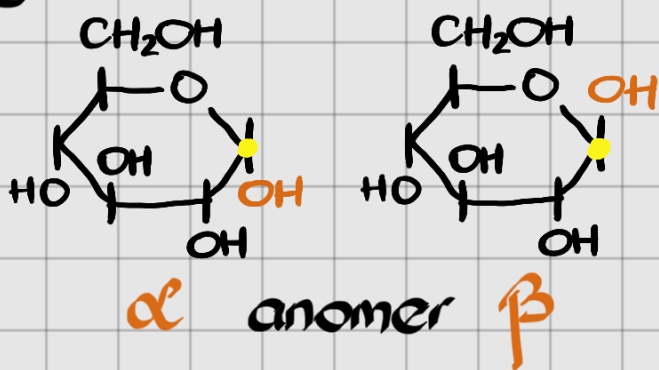
D-(+)-glukopiranoza

↑
bo izomer **D**

bo jest pierścień
piranozowy

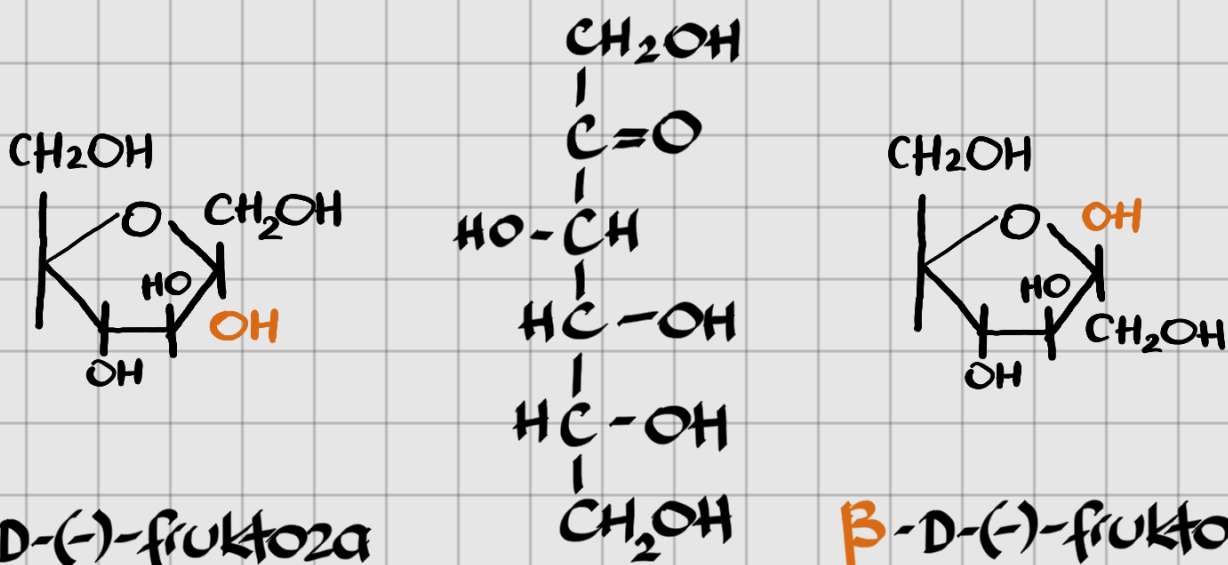
po rozpuszczeniu cukru w rozpuszczalniku tworzą się formy otwarte i zamknięte - towarzyszy temu tworzenie się wiązań, w wyniku czego powstają odmiany cykliczne - **anomery** α i β .

Aldoza $\rightarrow$ anomery różnią się położeniem grupy OH przy pierwszym atomie węgla:
 β - nad płaszczyznę pierścienia, po tej samej stronie, co CH_2OH
 α - pod płaszczyznę - po przeciwnej stronie, niż grupa CH_2OH .

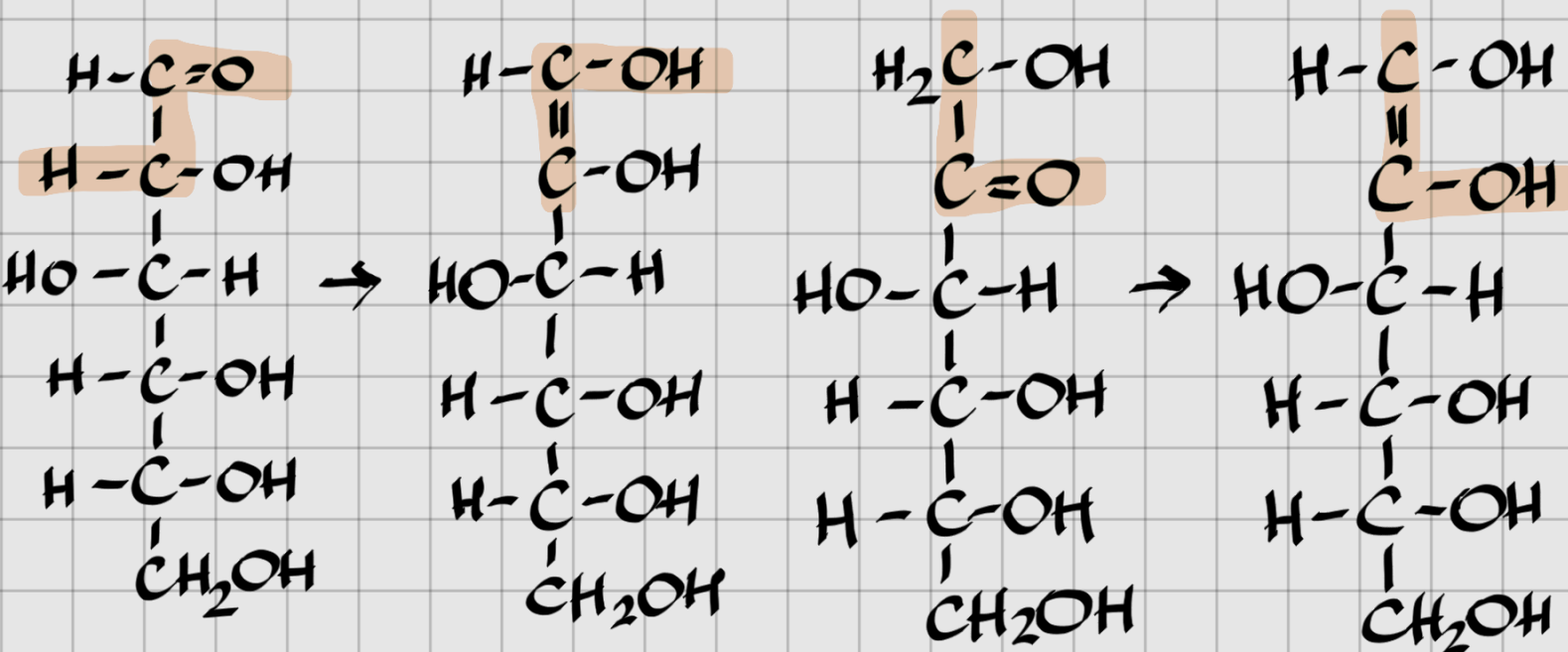
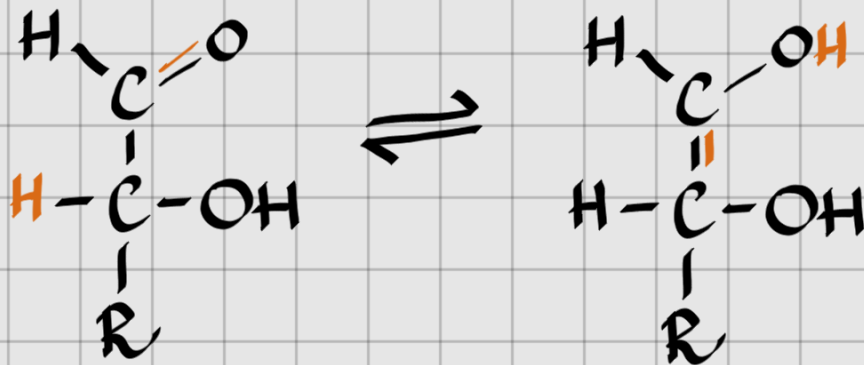


• anomeryczny atom węgla
 D-(+)-glukopiranoza

Anomery α i β inaczej skracają światło spolaryzowane. Anomery α przechodzą w β - jest to **mutarotacja**



Postaci endiolowe → sąsiedztwo grup
 karbonylowych i hydroksylowych
 ↓
 przemieszczanie się wiązania podwójnego



Glukoza

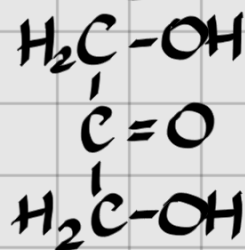
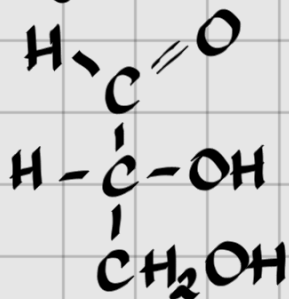
Fruktoza

Glukoza i fruktoza mogą prze-
 chodzić w siebie nawzajem,
 zwłaszcza w zasadowym śro-
 dowisku.

Najważniejsze cukry proste.

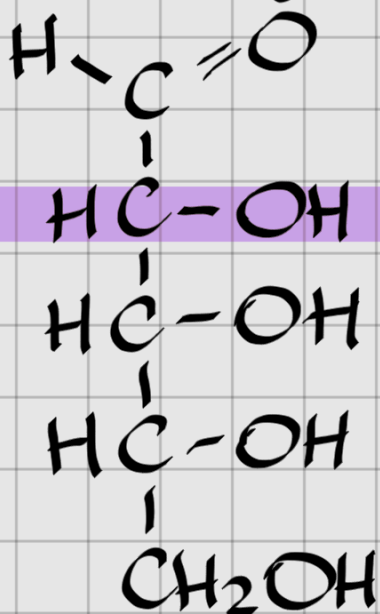
Triozy:

- nie zamykają się w pierścien
- aldehyd glicerynowy, czyli utleniona na ostatnim węglu gliceryna:
- dihydroksyaceton - dwie grupy OH w acetonie:

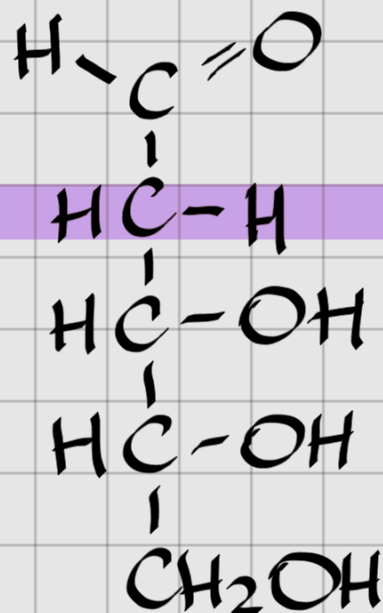


Pentozy:

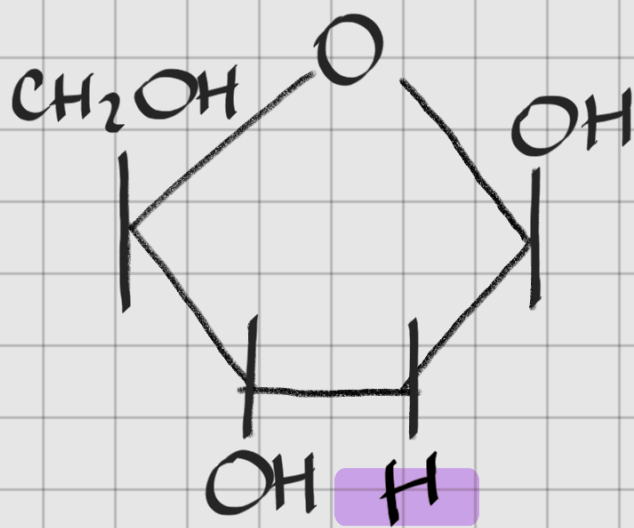
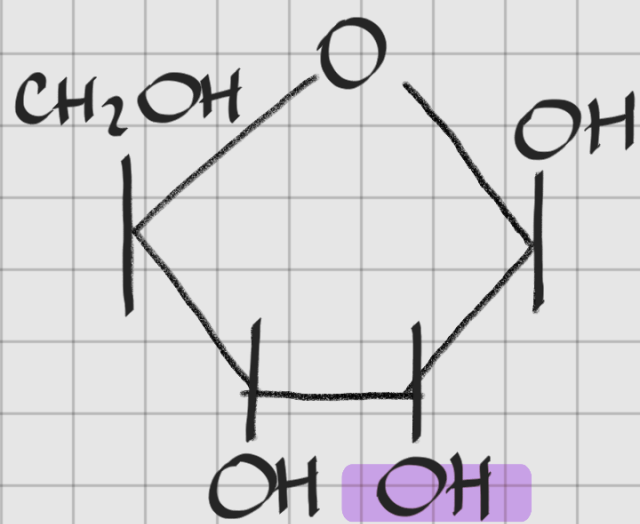
- ryboza
 - deoksyryboza
- } składniki DNA i RNA



D-(+)-ryboza



D-(+)-2-deoksyryboza



Heksocyzy:

- glukoza
 - fruktoza
- } : białe ciała stałe
 : dobrze rozp. w wodzie
 : słodkie

W środowisku zasadowym aldozy i ketozy przekształcają się w siebie

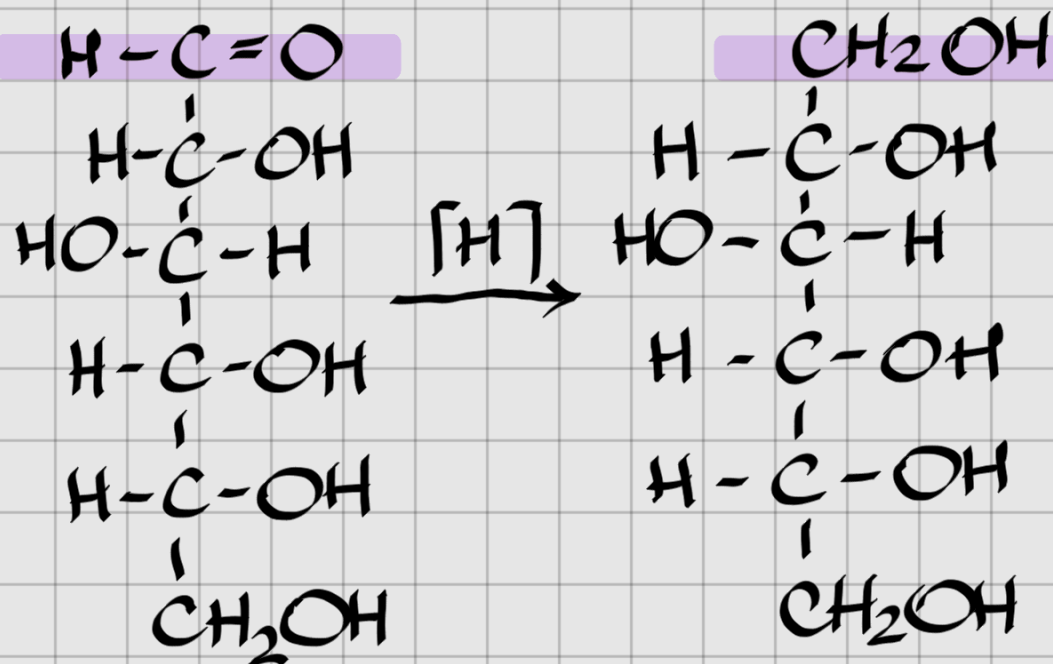
Reakcje:

Utlenianie do kwasów karboksylowych

- próba Fehlinga [CuSO_4 , NaOH , winian sodu, T]
- próba Trommera [CuSO_4 , NaOH , T]
- próba Tollensa [Ag_2O , NH_3 , NaOH , T]

Redukcja do alkoholi polihydroksylowych

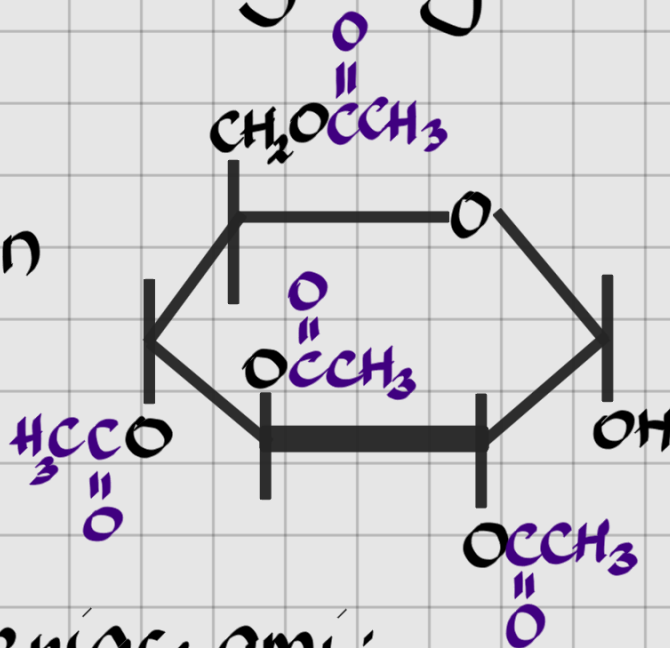
GLUKOZA $\rightarrow$ SORBITOL



Estyfikacja - dzięki wielu grupom OH

• z kwasami karboksylowymi:

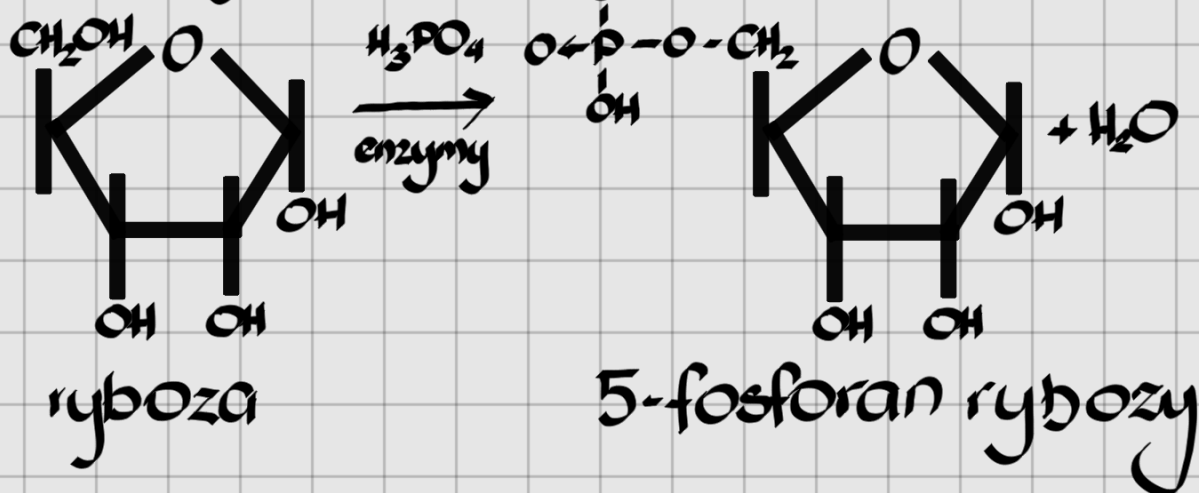
tetraoetan
glukozy:



• z silnymi utleniaczami:



- z kwasami nieorganicznymi
- ↳ najważniejszy: H_3PO_4 :



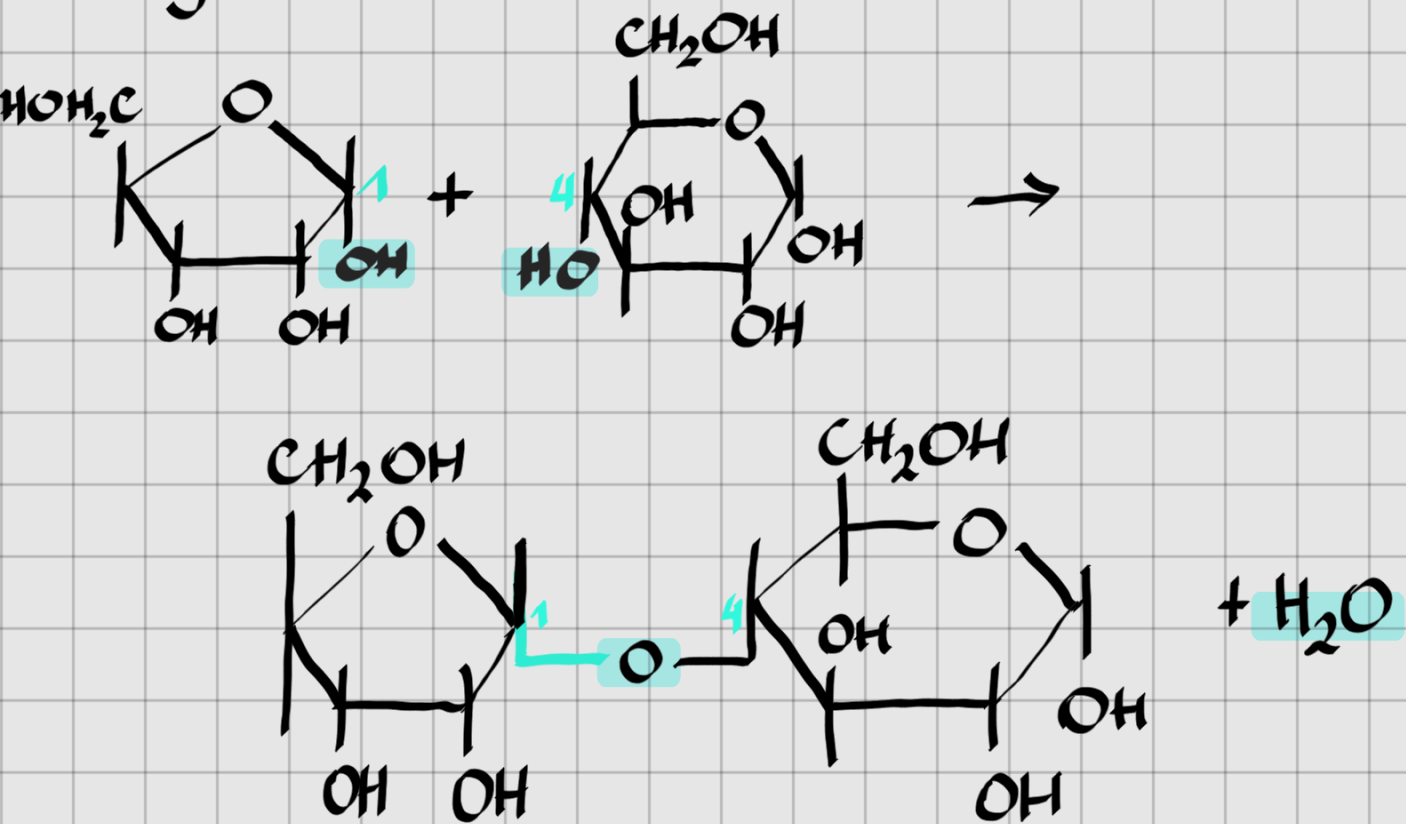
Kompleksowanie $\text{Cu}(\text{OH})_2$

- ↳ wiele grup hydroksylowych

reakcja przebiega analogicznie do reakcji dla alkoholi polihydroksylowych.
 Obserwacje: szafirowy roztwór

Wiązania glikozydowe - wiązania między cząsteczkami cukrów prostych. Bierze w nich udział anomeryczna grupa OH (czyli ta z grupy karbonylowej) i dowolna grupa OH innej cząsteczki cukru. Najczęściej - grupa OH węgla C_1 i grupa OH węgla C_4 drugiej cząsteczki → dwucukier z wiązaniem α -1,4-glikozydowym / β -1,4-glikozydowym.

α -ryboza



dwucukier
o wiązaniu α -1,4-glikozydowym

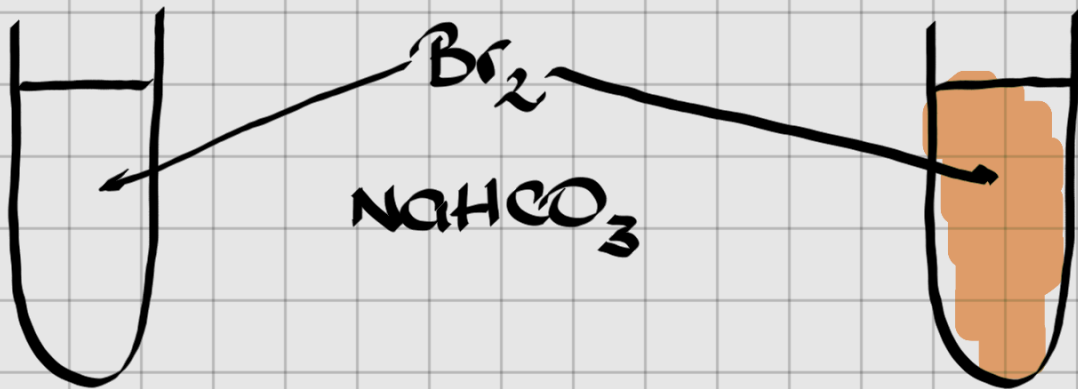
REAKCJE CUKRÓW

x Glukoza i fruktoza

→ rozróżnianie: woda bromowa
wodorowęglan sodu

GLUKOZA

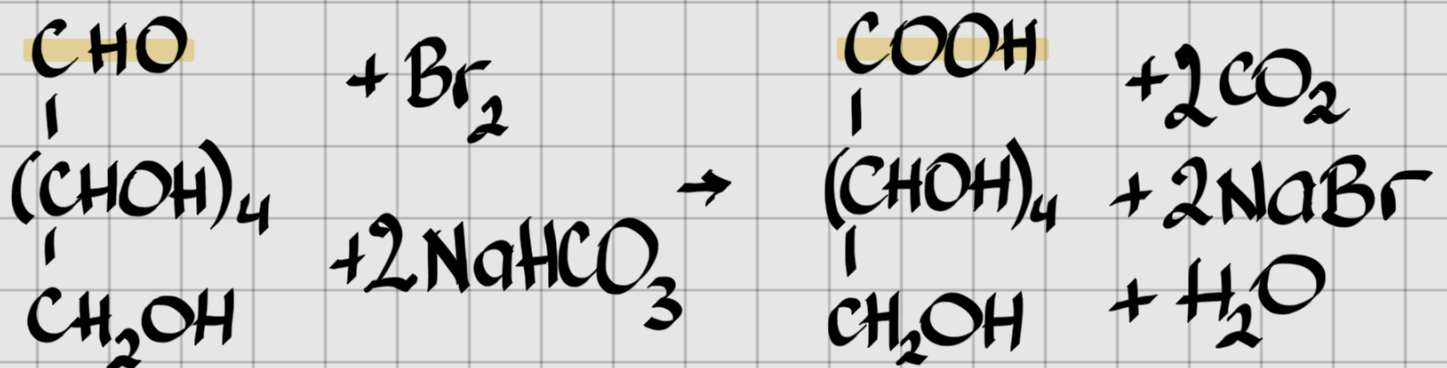
FRUKTOZA



ODBARWIENIE

BRĄK OBJAWÓW

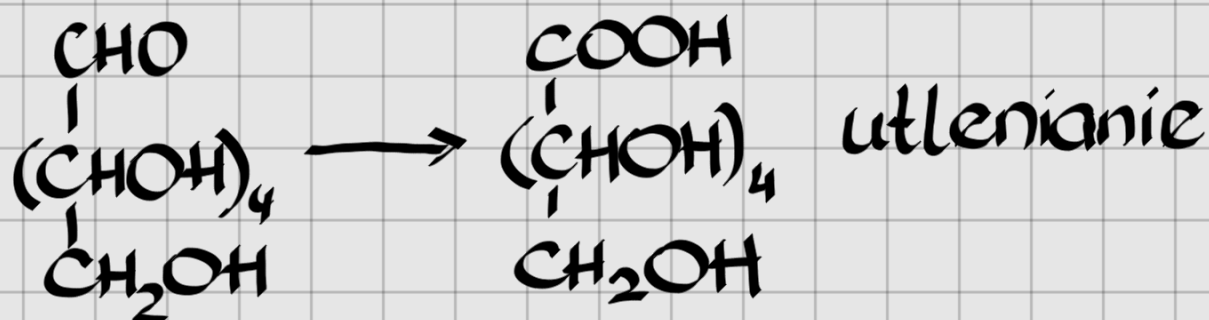
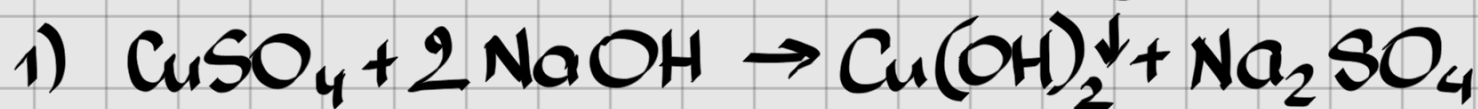
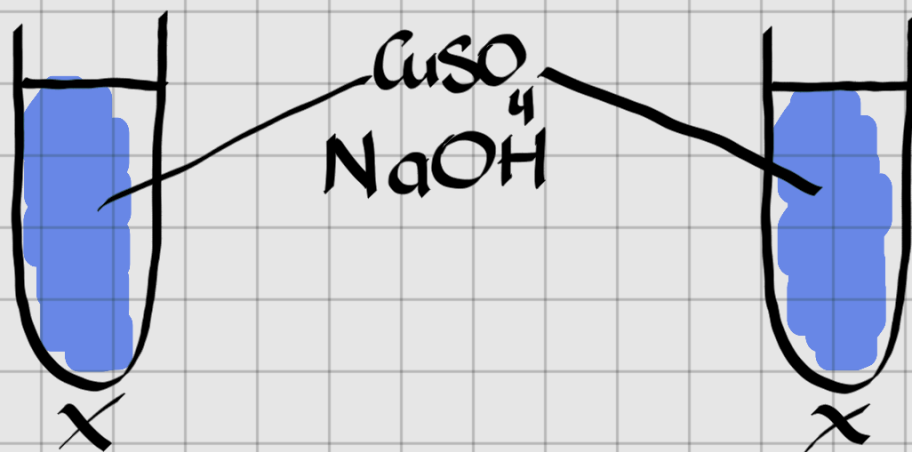
NaHCO_3 zapewnia słabo zasadowy odczyn.
Brom utlenia glukozę, ale nie fruktozę
(glukoza to aldoza)



→ reakcja Trommera

GLUKOZA

FRUKTOZA

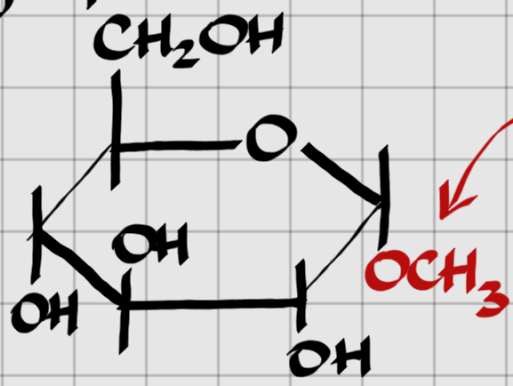


Silnie zasadowe środowisko - ketozy przechodzą w aldozy

DWUCUKRY - disacharydy

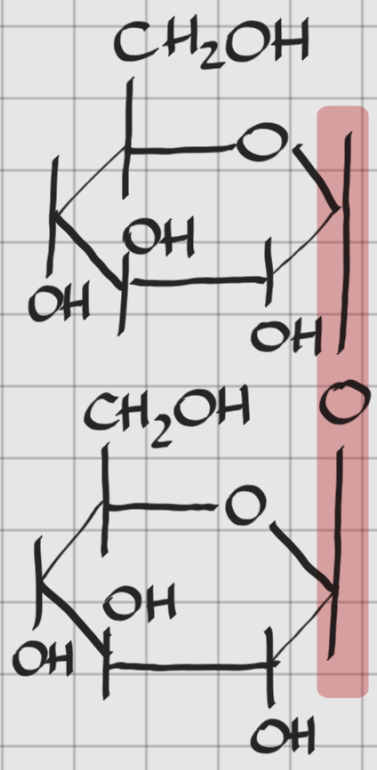
- wiązanie glikozydowe (mieszonina α i β)
- wiązanie glikozydowe z alkoholami

↓
utrata właściw. redukujących, bo nie można utworzyć pierścienia:



wiązanie glikozydowe cukier-metanol

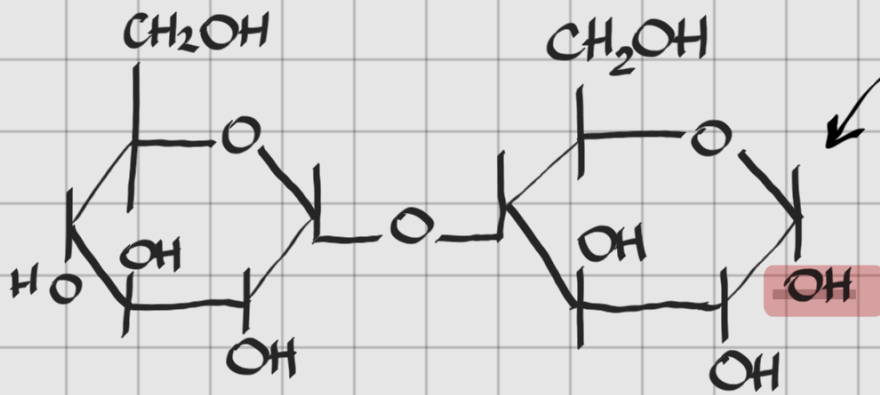
Jeśli wiązanie glikozydowe tworzą anomeryczne grupy OH - cząsteczka traci właściwości redukujące (czyli np nie zachodzi próba Fehlinga):



Dwucukry $C_{12}H_{22}O_{11}$ powstałe z dwóch cząsteczek cukrów prostych mają właściwości redukujące lub je tracą - zależnie od położenia wiązania glikozydowego.

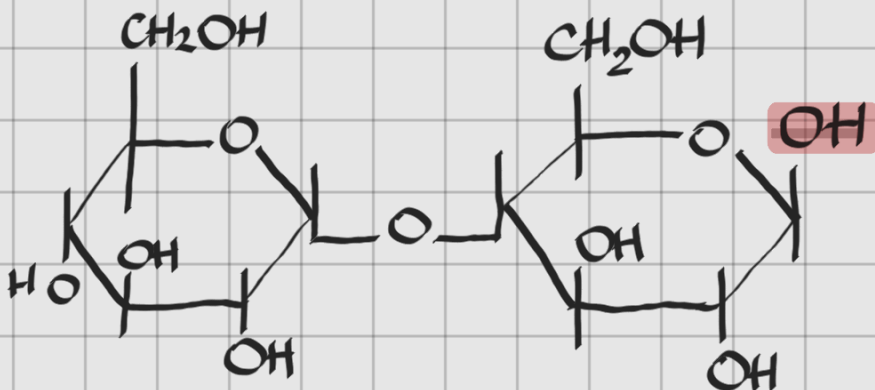
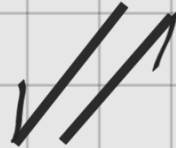
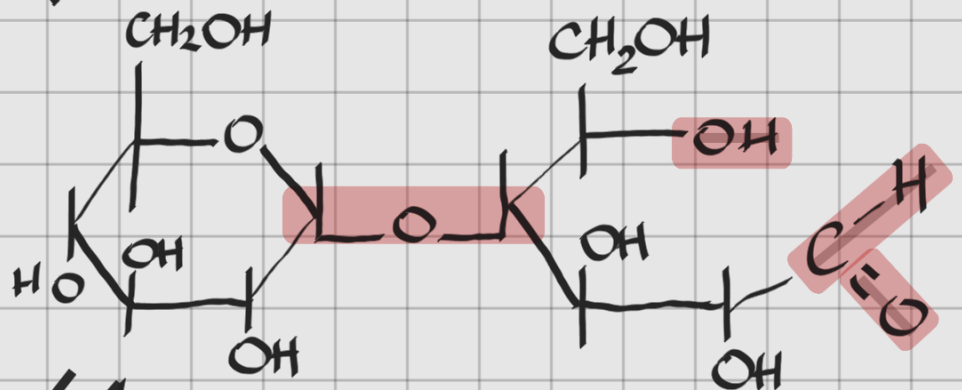
Maltoza powstaje w wyniku hydrolizy skrobi

Dwie cząsteczki glukozy połączone wiązaniem α -1,4-glikozydowym między C1 i C4.



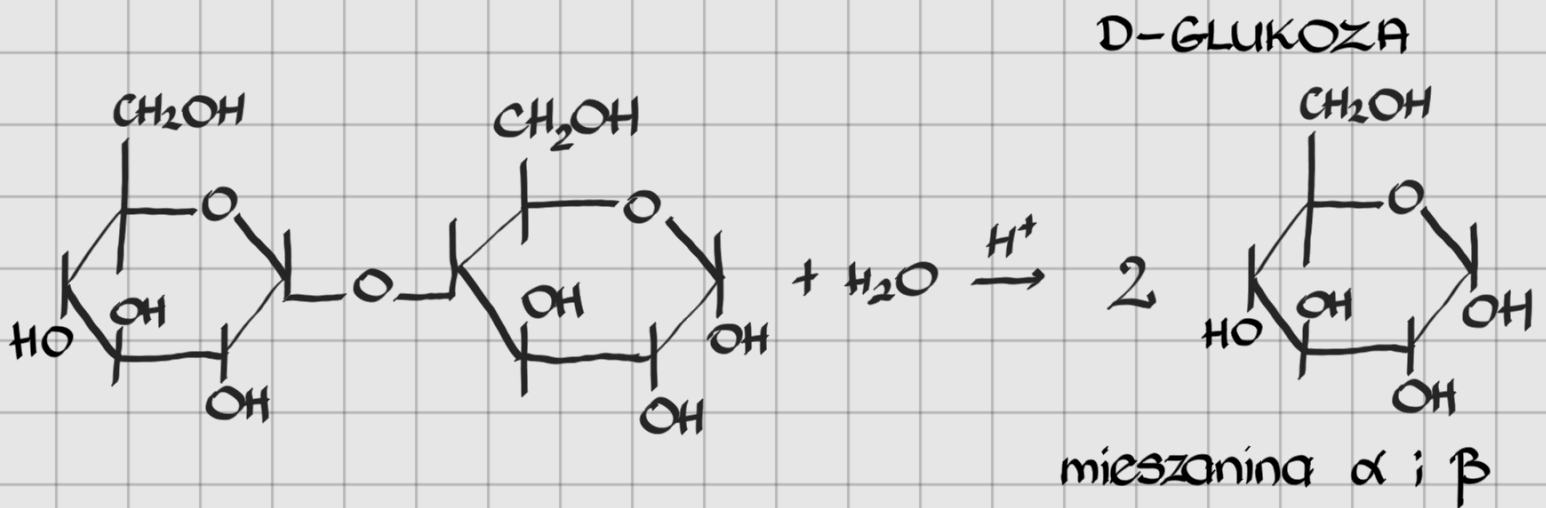
ten pierścień może się otwierać

α -maltoza

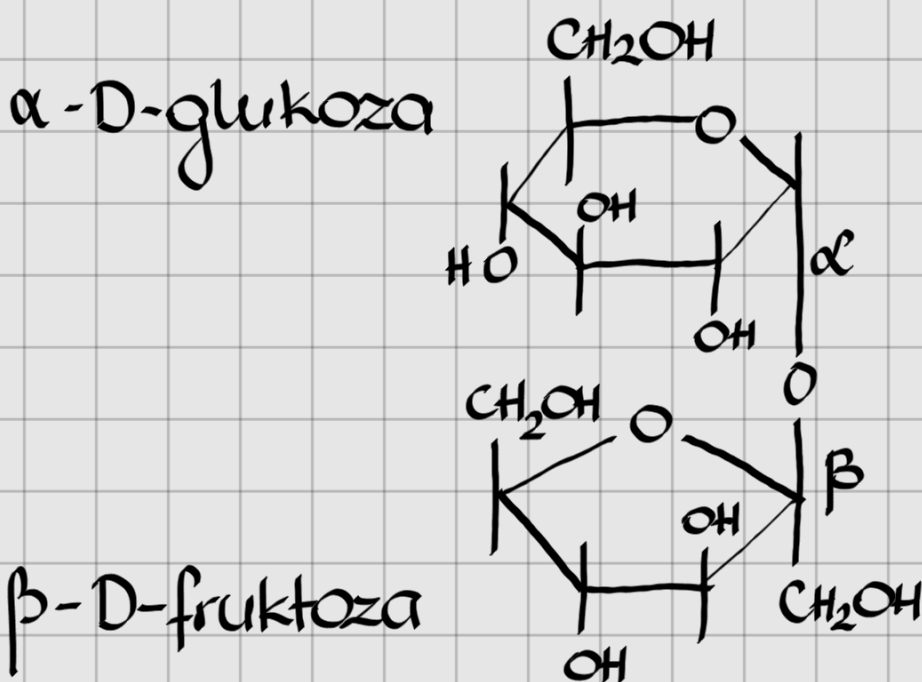


β -maltoza

HYDROLIZA MALTOZY



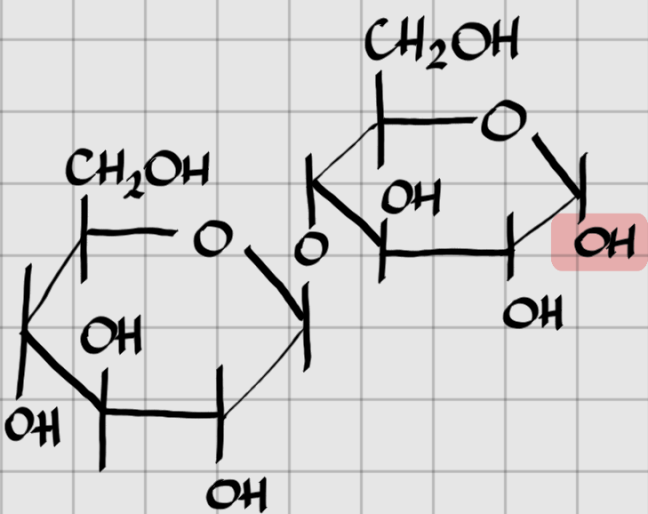
Sacharoza - cząsteczka α -glukozy i β -fruktozy, wiązanie 1,2-glikozydowe



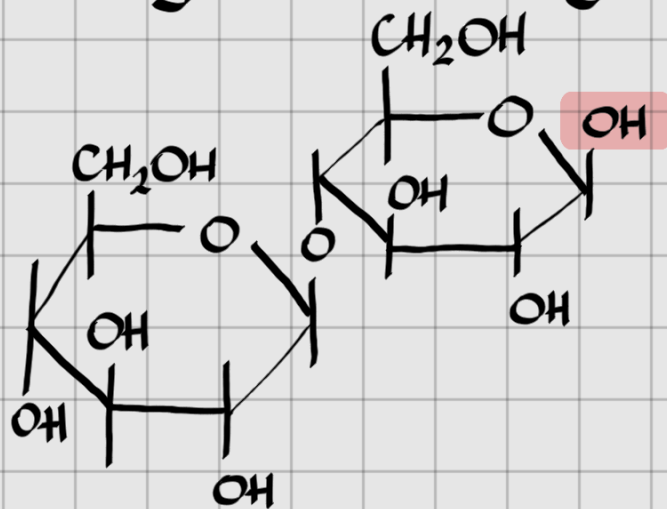
zablokowane anomeryczne grupy OH $\rightarrow$ brak właściwości redukcyjnych, brak mutarotacji

Sacharoza ulega hydrolizie katalizowanej H^+ lub enzymami (**INWERTAZA**)
 $\rightarrow$ powstaje równomolowa mieszanina glukozy i fruktozy - cukier **inwertowany**.

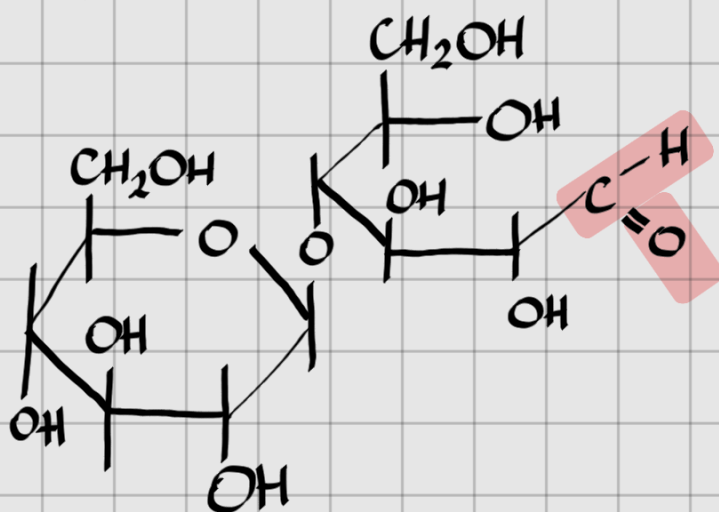
Celobioza - powstaje w wyniku hydrolizy celulozy. Składa się z dwóch cząsteczek glukozy, połączone wiązaniem β -1,4-glikozydowym. Ma właściwości redukujące, ulega mutarotacji.



α -celobioza

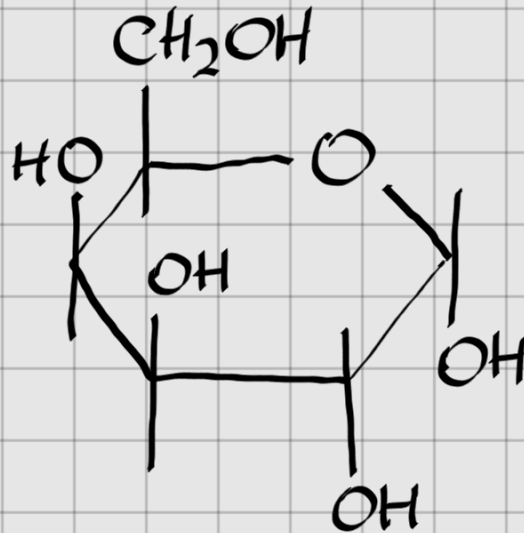
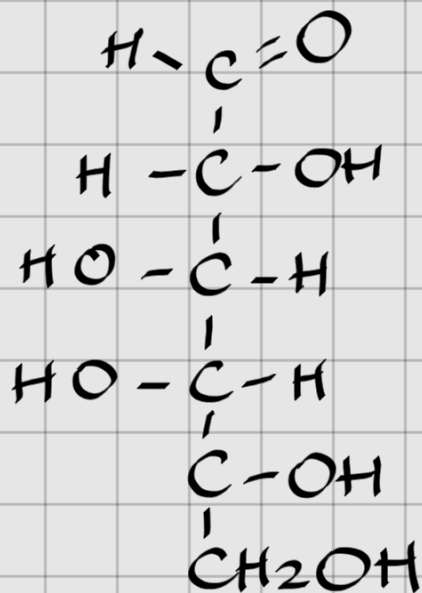


β -celobioza



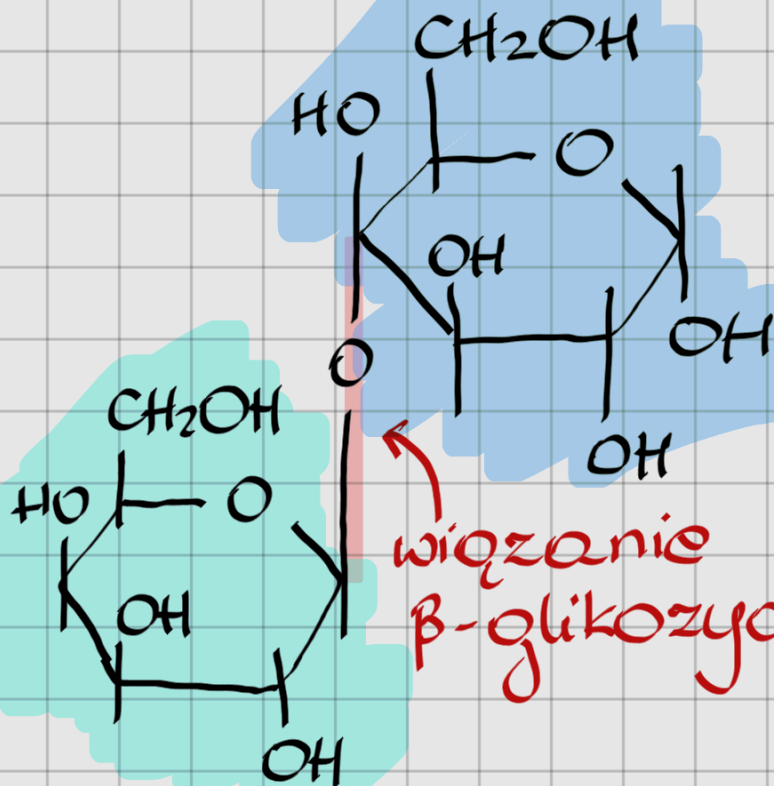
Laktoza - cukier mleczny;
cząsteczka **glukozy** i **galaktozy**
połączone **wiązaniem β -1,4-glikozydowym**

GALAKTOZA:



Glukoza

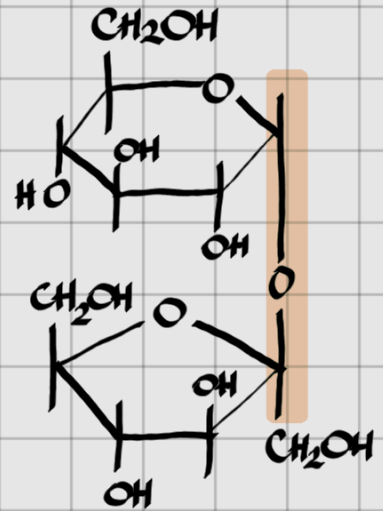
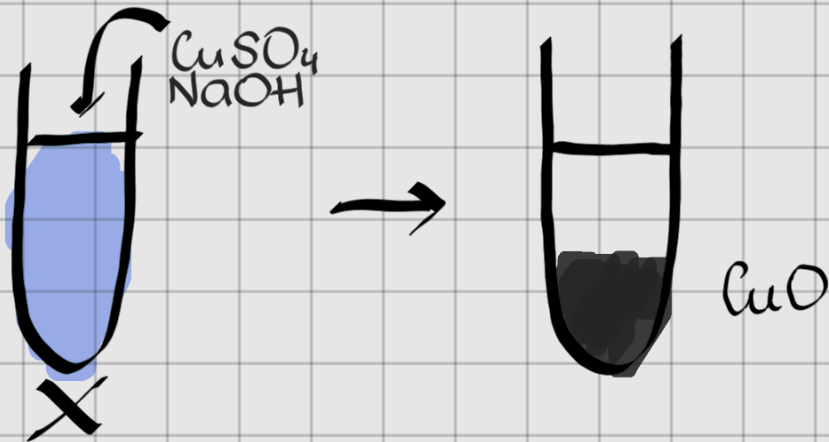
Galaktoza



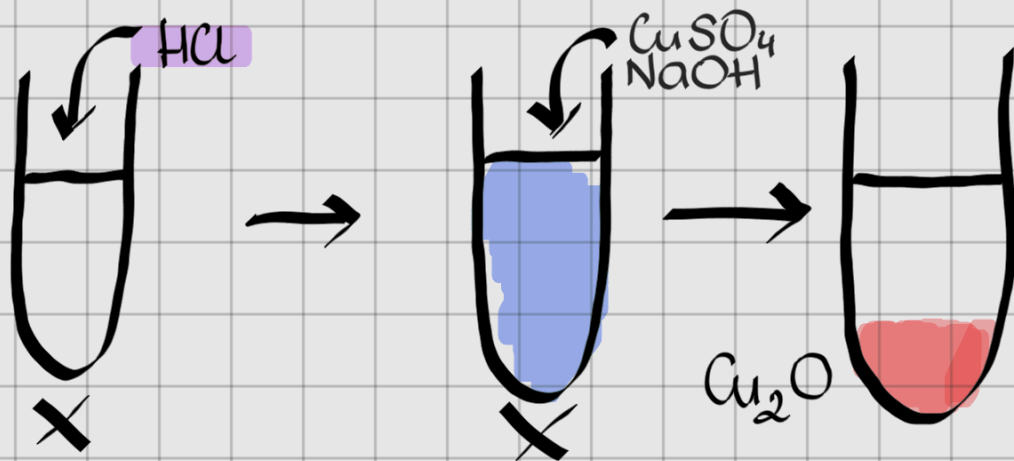
wiązanie
 β -glikozydowe

REAKCJE DWUCUKRÓW

→ sacharoza

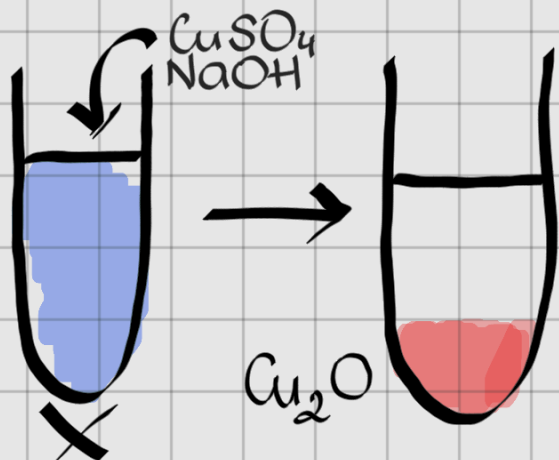
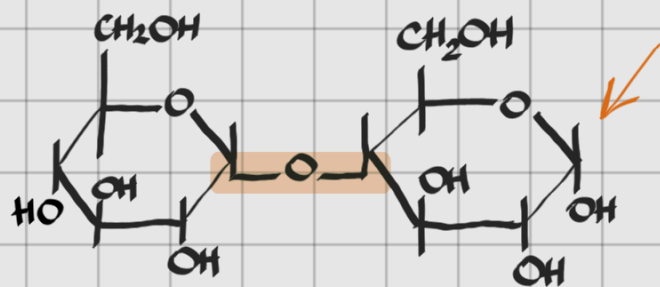


W sacharozie hemiacetalowe grupy OH glukozy i fruktozy zostają związane wiązaniem glikozydowym, stąd brak właściwości redukujących.



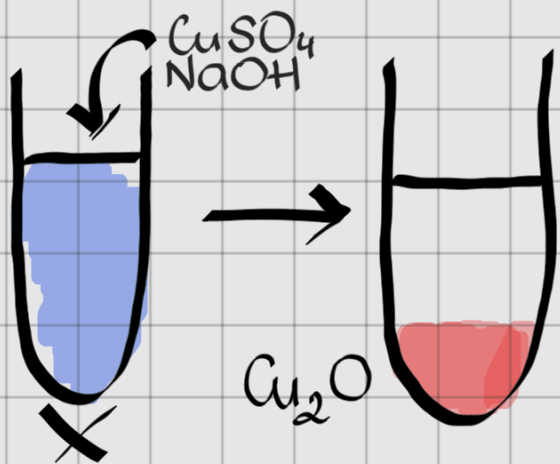
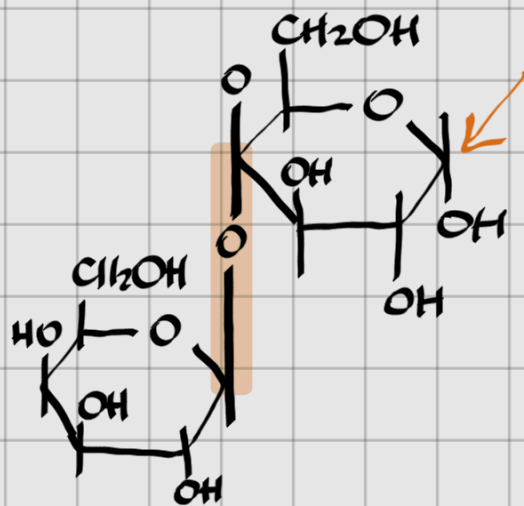
W środowisku kwasowym nastąpiła hydroliza wiązania glikozydowego sacharozy z uwolnieniem cukrów redukujących - glukozy i fruktozy.

→ maltoza



pozytywny wynik
próby Trommera

→ laktoza



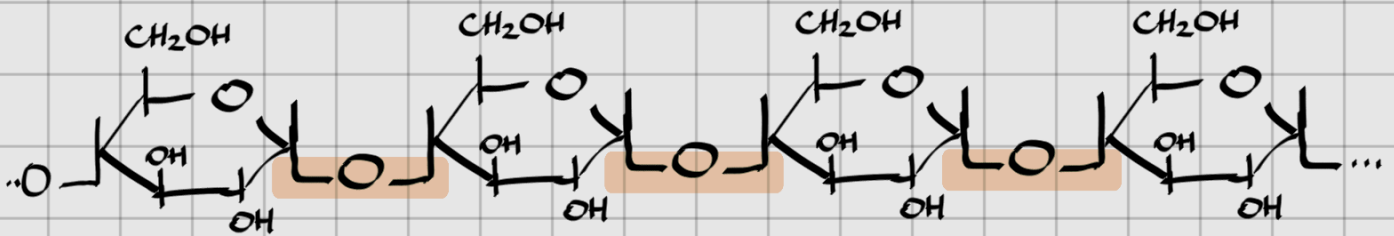
pozytywny wynik
próby Trommera

POLISACHARYDY

→ skrobia 100-1000 cząsteczek glukozy

$\begin{cases} \rightarrow \text{amyloza} \\ \rightarrow \text{amylopektyna} \\ \rightarrow \text{glikogen} \end{cases}$ } ROŚLINNE
- ZWIERZĘCE

cząsteczki glukozy połączone są
wiązaniami α -1,4 glikozydowymi



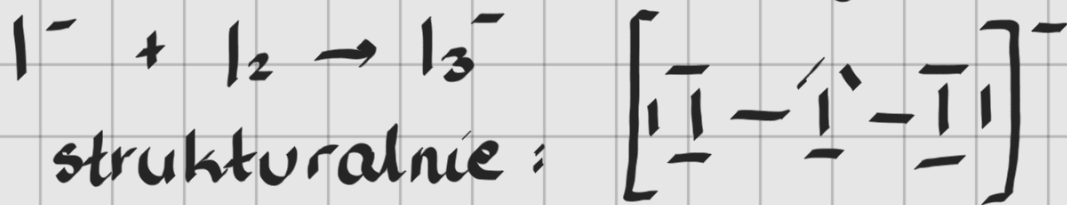
WYKRYWANIE SKROBI - próba jodoskrobiowa

JODYNA LUB
PEŁN LUGOLA

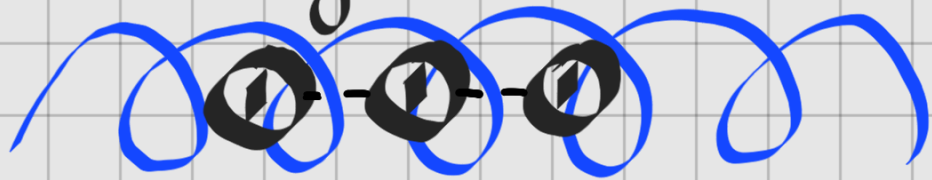
SKROBIA
(np. ziemniak)

Granatowe
zabarwienie
amylozy

Płyn Lugola: wodny roztwór jodu I_2 w jodku potasu KI . I_2 nie rozpuszcza się w wodzie, ale w obecności jonów I^- tworzy jon trójjodkowy I_3^- :



Dzięki liniowej strukturze, jon wnika w helisę polisacharydu:



Zabarwienie:

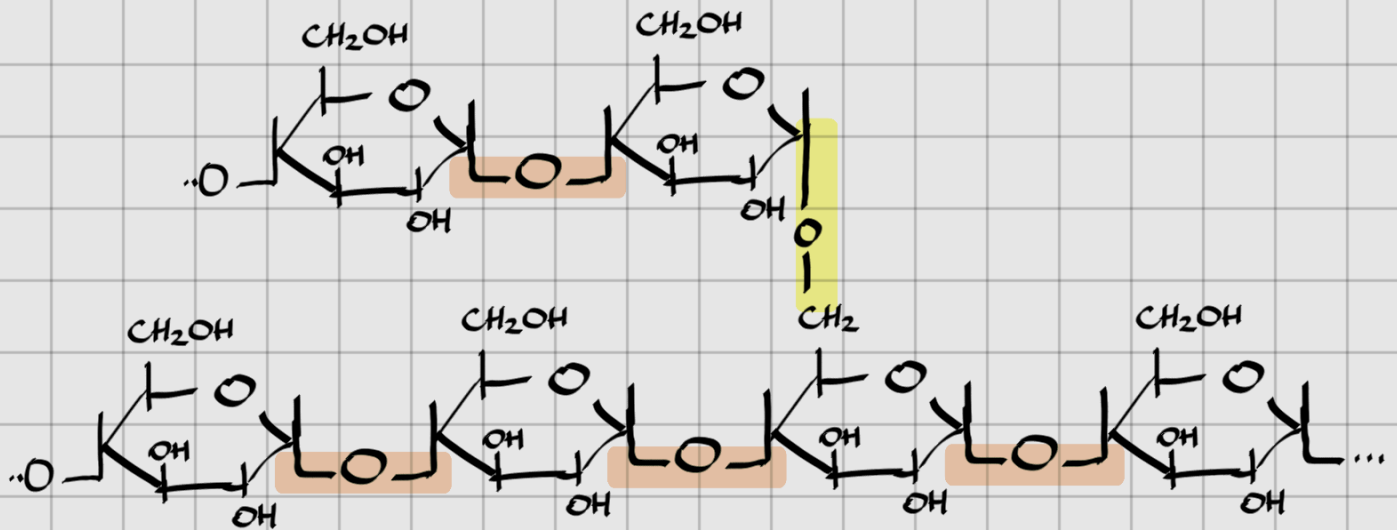
niebieskie obserwuje się dla tańcuchów* amylozowych o długości co najmniej 40-50 reszt glukozy

fioletowe/czerwone - dla krótszych tańcuchów* (poniżej 30 reszt glukozy) - np amylopektyn

pomarańczowe/brązowe - dla dekstryn (12-14 merów)

* chodzi o fragmenty helikalne, a nie całą rozgałęzioną strukturę

amylopektyna - rozgałęziona
odmiana skrobi:
wiazania α -1,4-glikozydowe i
czasem α -1,6-glikozydowe;



glikogen - bardziej rozgałęziony,
niż amylopektyna.

HYDROLIZA SKROBI:

SKROBIA $\xrightarrow{*}$ DEKSTRYNY

* - H_2O , temp,
 H^+ lub
amylaza

$\downarrow$ *

MALTOZA

$\downarrow$ *

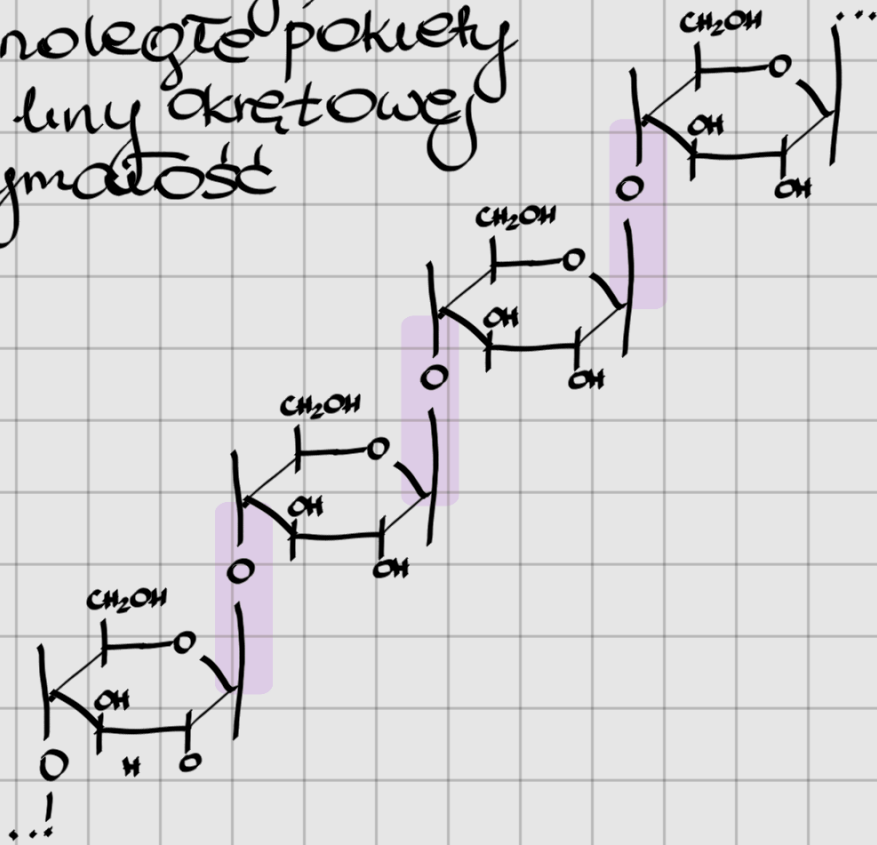
GLUKOZA

→ CELULOZA (BŁONNIK)

↓
ROŚLINY: LEN, BAWĘŁNA
PAPIER

celuloza $\xrightarrow{\text{hydroliza}}$ celobioza

2000-3000 cząsteczek glukozy po-
łączonych wiązaniem α -1,4-glikozydowym
w liniowe łańcuchy,
tworząc równoległe pakiety
na kształt liny skręconej
(stąd wytrzymałość
włókien)



PODSUMOWANIE REAKCJI:

CIUKRY PROSTE: Tollens, Fehling, Trommer, J

glukoza $\rightarrow$ kwas glukonowy UTLENIANIE

glukoza $\rightarrow$ sorbitol REDUKCJA

ketozy ulegają, bo jest silnie zasadowe środowisko
ODRÓŻNIENIE KETÓZ OD ALDOZ:

utlenianie bromem - reagują tylko aldozy

REAKCJA Z ALKOHOLAMI w środow. kwaśnym -
tworzenie glikozydów estryfikacja

Trommer / Fehling:

GLUKOZA

MALTOZA

FRUKTOZA

LAKTOZA

GLIKOGEN

SACHAROZA

SKROBIA

Cu_2O

CuO

Tollens

GLUKOZA

FRUKTOZA

Proba jodostrobiowa

AMULOZY

DEKSTRYNY

AMULOPEKTYNY

kompleksy



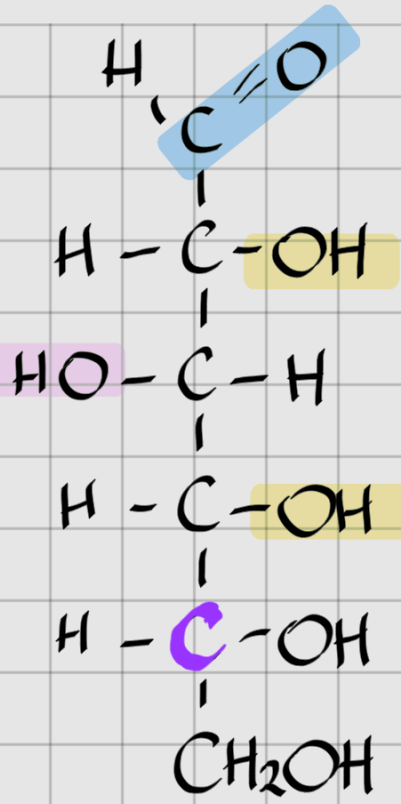
GLUKOZA

odbarwienie

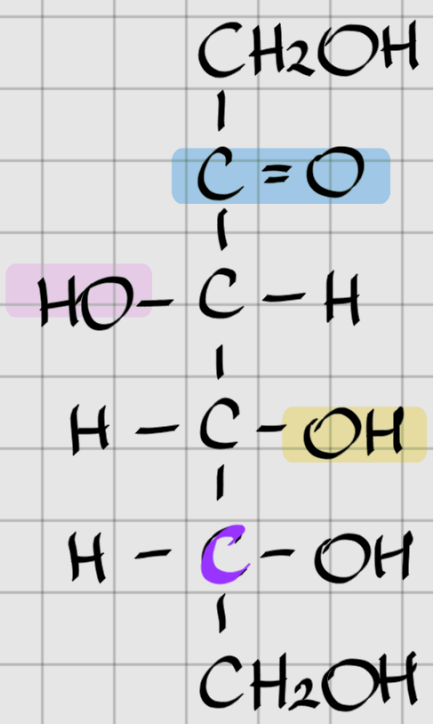


szafrone roztwory

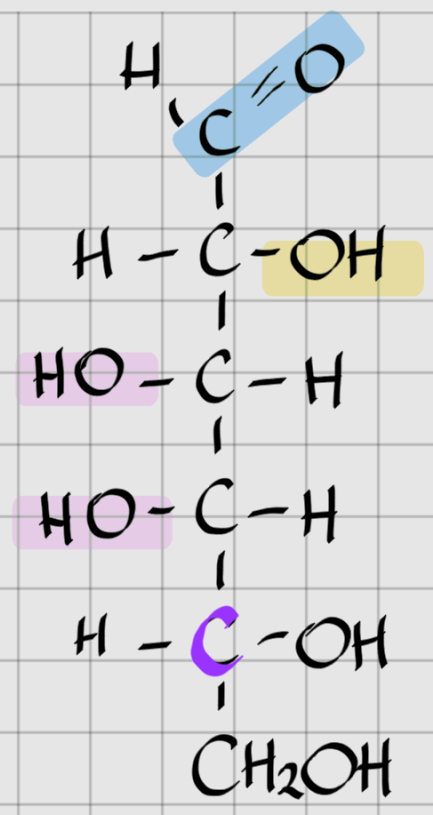
kompleksy



D-(+)-glukoza



D-(-)-fruktoza



D-(+)-galaktoza

