

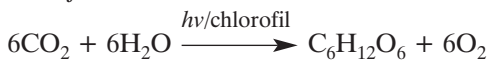
Wybrane zagadnienia z chemii sacharydów

Sacharydy, zwane też cukrami lub węglowodanami, stanowią grupy polihydroksyaldehydów i polihydroksyketonów. Są one podstawowymi składnikami świata roślinnego i zwierzęcego.

■ DANUTA KAMIŃSKA

Najbardziej rozpowszechnionym w przyrodzie sacharydem jest D-glukoza. Po raz pierwszy wyodrębnił ją z winogron Proust (1802 r.). Glukoza jest produktem wieloetapowego procesu fotosyntezy zachodzącego przy udziale energii świetlnej w obecności chlorofilu.

Można go zapisać ogólnym schematem reakcji:

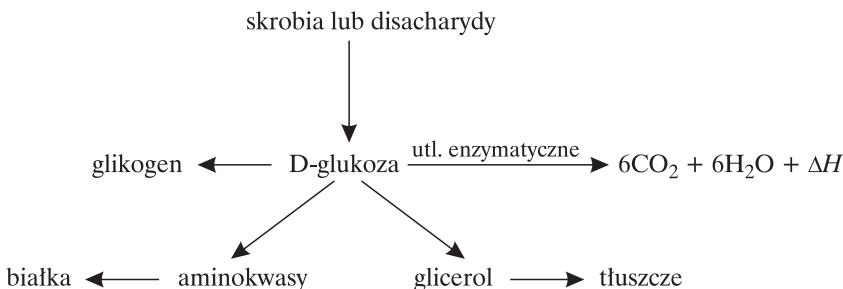


Rośliny zielone produkują rocznie około 100 miliardów ton glukozy. Wielokrotnie większa ilość glukozy zmagazynowana jest w roślinach, szczególnie w postaci celulozy i skrobi; ponadto wchodzi w skład sacharozy (cukru buraczanego), aminocukrów, glikoproteidów, polikondensatów pochodnych glukozy i innych związków.

Organizm człowieka przystosowany jest do trawienia glukozy, fruktozy, maltozy, sacharozy, laktozy i skrobi, **nie trawi** celulozy. Celuloza trawiona jest przez termyty, niektóre mrówki i drobnoustroje. W przewodzie pokarmowym zwierząt żyjących się celulożą żyją bakterie wytwarzające celulazy – enzymy ułatwiające hydrolizę celulozy do glukozy i dopiero ona przyswajana jest przez organizm zwierzęcia.

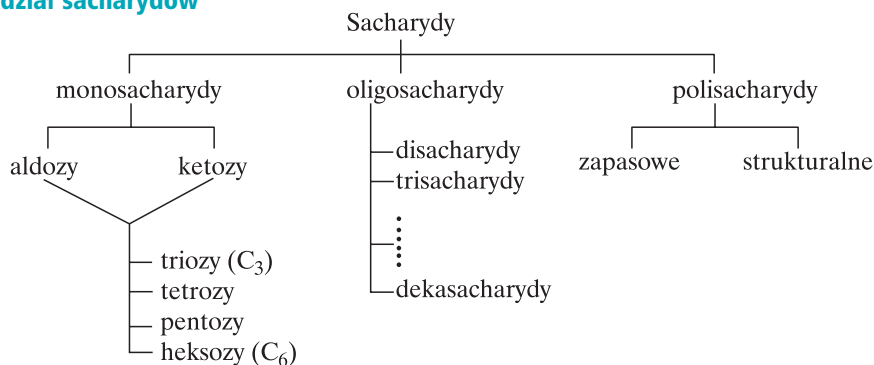
Glukoza przetwarzana jest, w procesach metabolicznych, w inne substancje organiczne lub pełni rolę energetyczną. Źródłem glukozy są disacharydy lub skrobia (Rys. 1).

Całkowite spalanie 1 mola glukozy jest źródłem ~2874 kJ energii. Organizm może ją zmagazynować w ATP i w odpowiednim czasie wykorzystać do wykonania pracy; pozostała część energii jest rozpraszana.



Rys. 1.

A. Podział sacharydów



B. Budowa

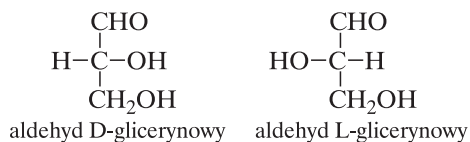
I. Monosacharydy (monozy) są związkami zawierającymi od 3 do 8 atomów węgla w cząsteczce.

1. Wszystkie cukry (poza ketotriozą) zawierają co najmniej jeden asymetryczny atom węgla C* (mający cztery różne podstawniki). Liczba atomów węgla asymetrycznego [n] decyduje o ilości stereoisomerów (izomerów różniących się przestrzennym ułożeniem podstawników). Liczbę stereoisomerów oblicza się ze wzoru 2^n .

n	Liczba stereoisomerów	Liczba par enancjomerów ¹
1	2	1
2	4	2
3	8	4
4	16	8

¹ – izomerów różniących się konfiguracją przestrzenną podstawników w taki sposób, że jedna odmiana stanowi lustrzane odbicie drugiej. Obu form nie można nałożyć na siebie.

2. Wzory aldotrioz według projekcji Fischera:



Łańcuch węglowy należy narysować pionowo umieszczając grupę najsilniej utlenioną (tu grupę aldehydową) na samej górze wzoru.

Litery D i L określają położenie grupy –OH przy atomie węgla asymetrycznego w aldehydzie glicerynowym:

D – po prawej stronie łańcucha węglowego
L – po lewej stronie łańcucha węglowego.

Aldozy o większej ilości atomów węgla (C₄, C₅, C₆) można zsyntetyzować z aldehydu D- lub L-glicerynowego wydłużając łańcuch węglowy od strony grupy aldehydowej. W otrzymanej w ten sposób aldozie atom węgla asymetrycznego, pochodzący z aldehydu glicerynowego, będzie przedostatnim atomem łańcucha węglowego, a jednocześnie ostatnim asymetrycznym atomem węgla aldozy (kolejność atomów węgla w łańcuchu węglowym liczy się od atomu węgla grupy aldehydowej).

Konfiguracja ostatniego asymetrycznego atomu węgla każdej monozy (cukru prostego) decyduje o typie konfiguracji względnej D lub L. W przyrodzie występują przede wszystkim cukry szeregu D.

3. Wzory monoz według projekcji Hawortha.

Wzory te dotyczą odmian cyklicznych monoz. Najtrwalszymi pierścieniami występującymi w cukrach są pierścienie heterocykliczne sześćoatomowe lub pięcioatomowe. Rolę heteroatomu pełni atom tlenu z grupy –OH połączonej z atomem węgla:

- C₅ przy tworzeniu odmiany piranozowej w aldozach i odmiany furanozowej w ketozach;
- C₄ przy tworzeniu odmiany furanozowej w aldozach.

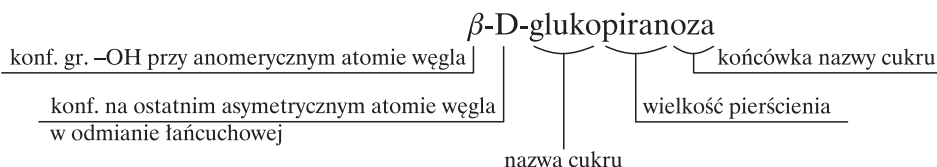


pierścień: piranozowy



furanozowy

Objaśnienie elementów występujących w nazwie monosacharydu:



Zasady pisania wzorów pierścieniowych według Hawortha:

- 1) Wzór łańcuchowy w projekcji Fischera należy obrócić w prawo o 90° (Rys. 2, etap 1).
- 2) Zwinąć łańcuch („leżący”) tak, aby przyjął on kształt łódeczki (Rys. 2, etap 2).

Dalsze zwijanie uzależnione jest od tego, jaki chce się uzyskać pierścień: czy sześćoatomowy (patrz niżej – glukoza), czy pięćoatomowy (patrz niżej – fruktoza).

W obu przypadkach dla cukru z szeregu D pozostałe atomy węgla należy umieścić nad ostatnim węglem C₅, który zostaje w pierścieniu, natomiast grupę -OH z C₅ należy wpisać tak, aby była blisko grupy karbonylowej.

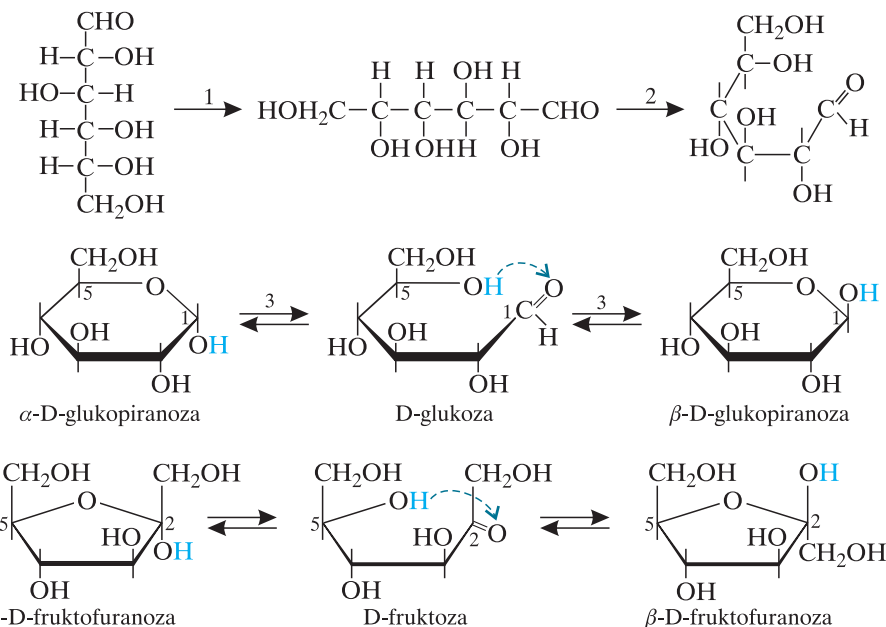
- 3) Zamykanie pierścienia związane jest z reakcją tworzenia półacetalu (hemiacetalu), czyli reakcją grupy -OH przy C₅ i grupą karbonylową. Atom wodoru z grupy -OH

zostaje przeniesiony do atomu tlenu grupy karbonylowej, natomiast atom tlenu tej grupy łączy się z atomem węgla grupy karbonylowej. Atom węgla grupy karbonylowej staje się węglem asymetrycznym, co stwarza możliwość utworzenia przy nim dwóch konfiguracji podstawników, powstają dwa izomery pierścieniowe – anomery: α i β . Nowo utworzony węgiel asymetryczny, który podczas cyklizacji zmienia stan hybrydyzacji z sp^2 na sp^3 nazywano węglem anomerycznym.

W cyklicznej odmianie D-monozy grupa -OH przy anomerycznym atomie węgla znajduje się:

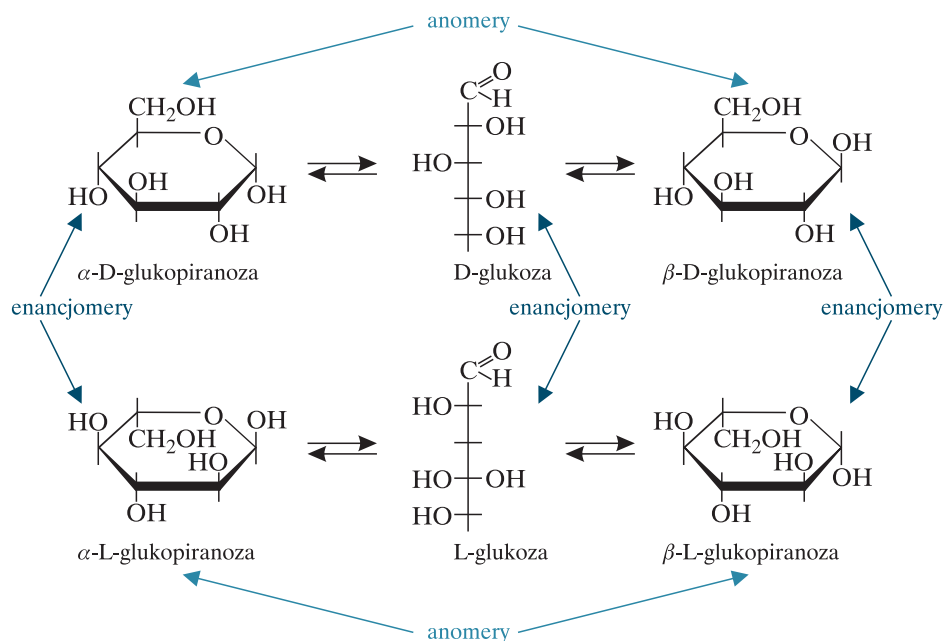
- pod pierścieniem w anomerze α
- nad pierścieniem w anomerze β .

Ilustracją powyższych zasad dla najczęściej występujących odmian D-glukozy i D-fruktozy jest rysunek 2:

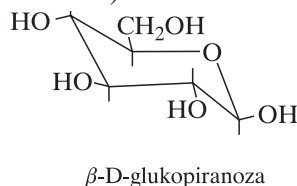
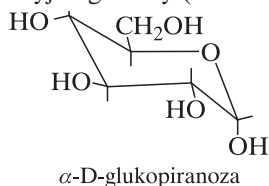


Rys. 2.

ZESTAWIENIE ODMIAN GLUKOZY

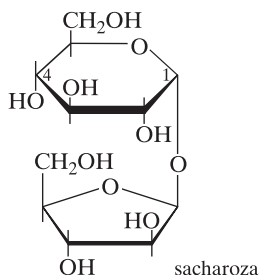
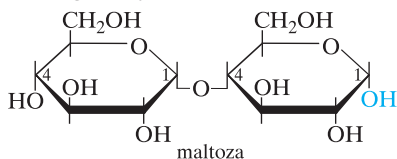


Wzory konformacyjne glukozy (forma krzesłkowa)



II. Budowa disacharydów

Oligosacharydy i polisacharydy mają strukturę glikozydów.



Cukier redukujący

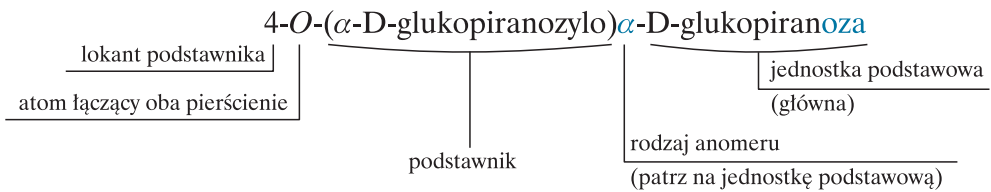
Jednostką podstawową jest reszta cukru redukująca (z wolną grupą $-OH$ przy anomerycznym atomie węgla), zaś podstawnikiem reszta cukru nieredukująca.

Cukier nieredukujący

W cukrach nieredukujących podstawnikiem jest reszta cukru rozpoczynająca się wcześniejszą literą w alfabecie, zaś podstawową jest reszta cukru zaczynająca się dalszą literą w alfabecie (obowiązuje kolejność alfabetyczna). Końcówką nazwy jest **-ozyd**.

Stąd nazwa systematyczna sacharozy: **β -D-fruktofuranozylo- α -D-glukopiranozyd**.

Objaśnienie elementów występujących w nazwie disacharydu redukującego:



III. Budowa polisacharydów

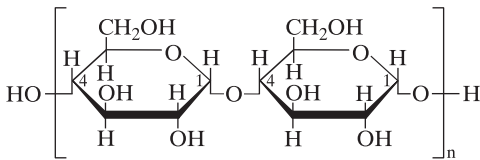
Wszystkie wielocukry opisane poniżej zbudowane są z jednostek D-glukopiranozowych.

Skrobia to cukier pochodzenia roślinnego, składa się z dwóch polisacharydów:

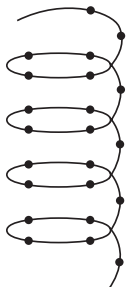
20–30% wag. amylozy

80–70% amylopektyny

Amyloza zawiera między jednostkami glukozy wiązania $\alpha(1,4)$ glikozydowe:



Łańcuch amylozy jest skrzywiony w helisę, tworząc zwarte skręty:

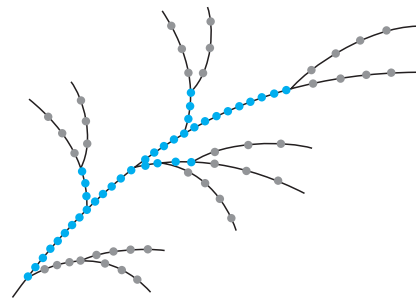
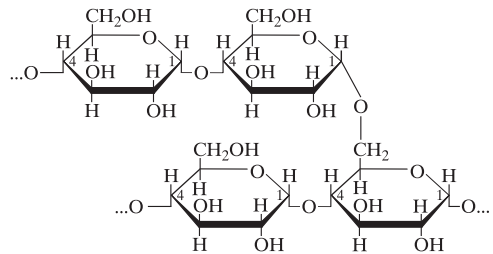


● pierścienie reszt glukozy

Są one odpowiedzialne za tworzenie z płynem Lugola, czyli jodem rozpuszczonym w roztworze jodku potasu, ciemnoniebieskiego (granatowego) kompleksu amyloza – jod. Jod wbudowuje się w skręty spirali w temp. pokojowej, po ogrzaniu uwalnia się ze skrętów i barwa zanika.

Amylopektyna jest polisacharydem rozgałęzionym. W łańcuchach podstawowych między jednostkami glukozy występują wiązania $\alpha(1,4)$ glikozydowe, natomiast w miej-

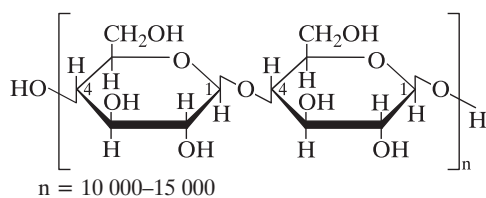
scach rozgałęzień – wiązania $\alpha(1,6)$ glikozydowe. Rozgałęzienia powtarzają się średnio, co 10–12 jednostek glukozowych, a to za mało, aby utworzyły się zwarte skręty. W połączeniu z jodem można najwyżej otrzymać związek o barwie brudnoczerwonej.



● symboliczne oznaczenie reszt D-glukozy
● reszty glukozowe należące do dekstryny granicznej (po hydrolizie w środowisku α - i β -amylaz)

Glikogen ma budowę prawie taką samą jak amylopektyna. Jediną różnicą jest powtarzanie rozgałęzień średnio co 8–10 jednostek glukozowych. Jest cukrem pochodzenia zwierzęcego, stanowi materiał zapasowy również w organizmie człowieka.

Celuloza to cukier pochodzenia roślinnego, Jednostki glukozy połączone są ze sobą wiązaniami $\beta(1,4)$ glikozydowymi:



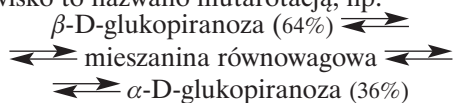
Równoległe łańcuchy celulozy połączone są ze sobą wiązaniami wodorowymi, tworząc wiązki zwane fibrylami. Są one składnikami ścian komórkowych roślin. Zewnętrznym spoiwem fibryli jest matriks, składająca się z pektyny (polimer pochodnych cukrowych glukozy), hemiceluloz (polisacharydy) i ekstenzyny (białko związane kowalencyjnie z fibrylami). Cała konstrukcja usztywnia ściany komórkowe.

C. Właściwości fizyczne cukrów

Mono- i disacharydy są ciałami stałymi krystalicznymi, skrobia i glikogen są ziarniste, zaś celuloza ma budowę włóknistą (częściowo krystaliczną). Monosacharydy i disacharydy dzięki możliwości tworzenia wiązań wodorowych między grupami -OH cukru a cząsteczkami wody są hydrofilowe – rozpuszczalne w wodzie.

Polisacharydy mają bardzo duże masy cząsteczkowe, duże nagromadzenie w każdej z nich grup -OH ułatwia tworzenie wiązań wodorowych wewnątrz makrocząsteczki, przez co utrudnione jest tworzenie wiązań wodorowych z wodą. Przyczynia się to do słabej rozpuszczalności rozgałęzionych polisacharydów, np. amylopektyny w wodzie lub praktycznie braku rozpuszczalności liniowych polisacharydów.

Cukry tworzące klarowne roztwory właściwe i posiadające co najmniej 1 atom węgla asymetrycznego wykazują czynność optyczną (zjawisko skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego). Każda odmiana cukru wykazuje inną wartość skręcalności właściwej: $[\alpha]_D^{20}$. Odmiany danego cukru mogą wzajemnie przechodzić w siebie. Zjawisko to nazwano mutarotacją, np.



W zależności od typu rozpuszczonego anomeru α/β obserwuje się w roztworze D-glukozy, odpowiednio, zmniejszanie kąta skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego $[\alpha]$ od wartości $+112^\circ$ lub zwiększanie od wartości $+19^\circ$ – do równowagowej skręcalności $[\alpha] = +53^\circ$.

Mutarotacja zachodzi najwolniej w środowisku o $\text{pH} = 3\text{--}7$. Ulegają jej również pochodne cukrów, które zachowały właściwości redukujące.

D. Właściwości chemiczne cukrów

I. Hydroliza – reakcja cukru z wodą. Proces jest odwracalny i zachodzi w środowisku kwaśnym lub enzymatycznym. Związany jest z obecnością wiązań glikozydowych; ulegają mu oligosacharydy i polisacharydy. Całkowita hydroliza prowadzi do otrzymania cukrów prostych. Liczba cząsteczek monoz powstających z jednej cząsteczki cukru złożonego decyduje o przynależności cukru do odpowiedniej grupy sacharydów (tab. 1).

Hydroliza enzymatyczna

Hydroliza **sacharozy zachodzi w obecności inwertazy** prowadzi do utworzenia równomolowej mieszaniny D-glukozy i D-fruktozy, czyli do utworzeniu cukru inwertowanego. Nazwa ta związana jest ze zmianą **kierunku skręcalności właściwej**; dla roztworu sacharozy wynosi ona $+66,5^\circ$, zaś dla cukru inwertowanego $-19,9^\circ$. Przemianę tę nazwano inwersją.

Proces hydrolizy **skrobi** w organizmie człowieka zaczyna się w jamie ustnej, a kończy w jelicie cienkim.

Amyloza w organizmie ludzkim jest hydrolizowana przy udziale amylaz.

α -amylaza atakuje wiązania $\alpha(1,4)$ glikozydowe w dowolnym miejscu łańcucha, natomiast β -amylaza atakuje co drugie wiązanie, poczynając od końca nieredukującego.

Amylopektyna hydrolizowana przy udziale α - i β -amylaz tworzy mieszaninę: maltozy, glukozy i dekstryny granicznej. Oba enzymy nie atakują wiązania $\alpha(1,6)$ glikozydowego i nie potrafią go „przekroczyć”. Aby całkowicie zhydrolizować amylopektynę,

Tabela 1.

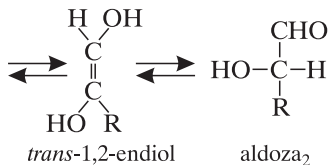
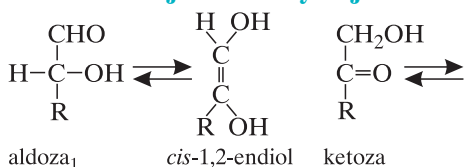
Cukier	Warunki hydrolizy	Najważniejsze produkty pośrednie	Produkty finalne
Maltoza	H ⁺ lub maltaza	brak	D-glukoza
Laktoza	H ⁺ lub laktaza	brak	D-galaktoza, D-glukoza
Sacharoza	H ⁺ lub inwertaza	brak	D-glukoza, D-fruktoza
Celobioza	H ⁺ lub celobiaza	brak	D-glukoza
Celuloza	H ⁺ /T lub celulazy	celobioza	D-glukoza
Amyloza	H ⁺ lub α- i β-amylazy	dekstryny, maltoza	D-glukoza
Amylopektyna	H ⁺ lub α- i β-amylazy oraz α(1,6)glukozydaza	dekstryna graniczna, maltoza	D-glukoza

potrzebny jest jeszcze udział enzymu α-(1,6)-glukozydazy.

Celuloza hydrolizuje bardzo trudno w środowisku kwaśnym, trzeba ją gotować kilka – kilkanaście godzin w rozcieńczonym roztworze H₂SO₄ (stężony zwęglą dowolny cukier). Enzymatyczna hydroliza zachodzi podobnie jak w skrobi; pośrednie produkty nie mają dużego znaczenia.

Procesy związane z formami łańcuchowymi cukrów

II. Enolizacja i izomeryzacja



Aldoza₁ i aldoza₂ są względem siebie **epimerami** (szczególnymi stereoisomerami różniącymi się konfiguracją podstawników tylko na jednym atomie węgla, bardzo często na C₂), np.

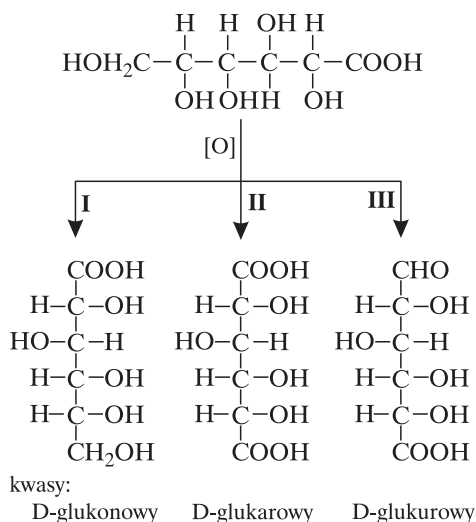
aldoza ₁	ketoza	aldoza ₂
D-glukoza	D-fruktoza	D-mannoza

Tym procesom ulegają formy łańcuchowe aldoz i ketoz; zachodzą w środowisku kwasowym i zasadowym. Zdecydowanie szybciej zachodzą w środowisku zasadowym o pH > 12 i w podwyższonej temperaturze. Największą stabilność wykazują w roztworze zasady sodowej o C_m = 0,04 mol/dm³ w T = 278 K. Przechowywane w tym roztworze przez kilka miesięcy pozostają w postaci niezmienionej.

Im silniej kwasowe lub zasadowe środowisko, tym większe prawdopodobieństwo bardziej złożonych przemian chemicznych cukru. Różnorodność ubocznych produktów przemian cukrów jest związana z obecnością lub brakiem w środowisku reakcji tlenu (w rozważaniach zostały pominięte te uboczne produkty).

Duża szybkość enolizacji i izomeryzacji w środowisku zasadowym decyduje o dodatnim wyniku prób TOLLENSA, TROMMERA, FEHLINGA i BENEDICTA, bez względu na to, czy jest to aldoza czy ketoza. Odczynniki FEHLINGA i BENEDICTA (są to roztwory kompleksowych soli miedzi(II)) wykazują taki sam wynik jak próba TROMMERA. W środowisku zbliżonym do obojętnego procesy enolizacji i izomeryzacji zachodzą tak wolno, że można odróżnić w nich aldozę od ketozy. Właśnie w takich warunkach prowadzona jest reakcja z wodą bromową (Br₂aq).

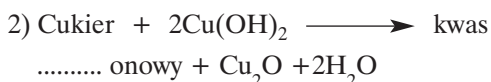
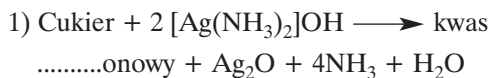
III. Utlenianie glukozy



Analogicznie utleniają się inne aldozy; jeżeli środowisko na to pozwala, również ketozy.

Warunki reakcji

Reakcja I. Środowisko zasadowe:



Obie próby **mogą** być przyspieszane ogrzewaniem.

Nazwy kwasów powstających z disacharydów redukujących w próbach Tollensa i Trommera mają końcówkębionowy.

W II reakcji mogą być stosowane następujące utleniacze:

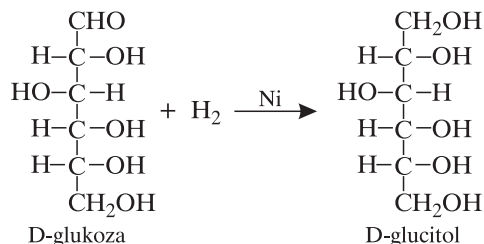
- 1) O₂ w obecności Pt/C;
- 2) kwas azotowy(V);
- 3) tlenek azotu(IV)

W III reakcji:

- 1) utlenianie na drodze enzymatycznej
- 2) zabezpieczenie chemiczne grupy karbonylowej, a następnie zastosowanie utleniaczy z podpunktu II. Po tym procesie należy odblokować grupę karbonylową.

IV. Redukcja grupy karbonylowej

Proces prowadzi do utworzenia polialkoholu (alditolu):



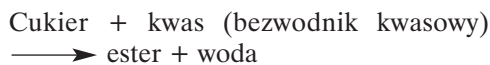
Wodór cząsteczkowy w obecności niklu można zastąpić:

- 1) amalgamatem sodu Na(Hg)
- 2) wodorkami metali np. LiAlH₄

„... Wszystkie alditole o C₅ i C₆ są bardzo rozpowszechnione w przyrodzie. Wchodzą w skład roślin naczyniowych, wielu nasion, wodorostów, mchów, grzybów, krzewów i zbóż (w otrębach). Są składnikami krwi, płynu owodniowego oraz mózgowo-rdzeniowego...
 ...Znalazły zastosowanie jako leki, np. D-glucitol (hamuje biegunkę), D-mannitol (przeciwobrzękowy, przeciw stanom zapalnym mózgu i chorobach nowotworowych).
 ...Alditole są stabilizatorami szczepionek, np. antywirusowych oraz roztworów zawierających enzym przyspieszający krzepnięcie krwi – trombinę.
 ...Stosowane są w przemyśle spożywczym jako słodziki, w przemyśle chemicznym przy produkcji żywic, olejów szybko schnących...”[4]

Procesy związane z obecnością grup alkoholowych – estryfikacja

W środowisku kwaśnym estryfikacji ulegają monozy i celuloza. Disacharydy i skrobia zdecydowanie łatwiej w tych warunkach hydroлизują niż estryfikują. W środowisku enzymatycznym proces estryfikacji może zachodzić z udziałem dowolnego cukru.



W procesie estryfikacji mogą uczestniczyć wszystkie grupy –OH. Ulegają one procesowi

z różną szybkością. Najszybciej estryfikuje grupa $-\text{OH}$ przy węglu anomerycznym, (czyli hemiacetalowa), później grupy terminalne (I-rzędowe) i grupy II-rzędowe. Największa szybkość estryfikacji grupy anomerycznej związana jest z obecnością w sąsiedztwie heterocyklicznego atomu tlenu.

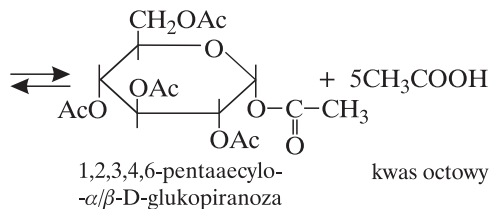
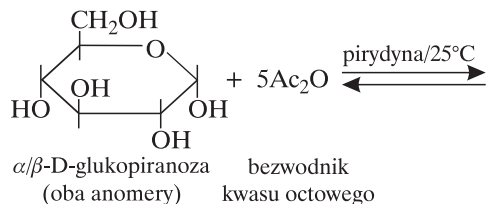
Kolejność estryfikacji można zmienić przez:

- zabezpieczenie (zablokowanie) aktywniejszych grup $-\text{OH}$;
- zastosowanie odpowiednich biokatalizatorów (enzymów), ma to miejsce w procesach metabolicznych, np. fosforylacji.

Bez względu na to, jaką odmianę anomeryczną danego cukru prostego użyje się do procesu estryfikacji, to w substratach i produktach istnieją wszystkie możliwe odmiany anomeryczne odpowiednio cukru i jego estru.

Przykładowe reakcje i ich produkty:

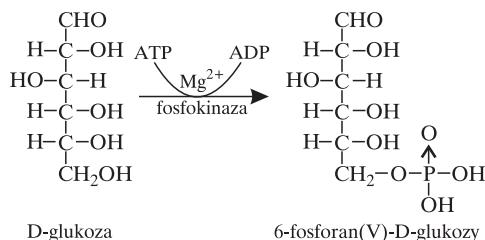
1. Reakcja estryfikacji D-glukozy bezwodnikiem kwasu octowego $[\text{Ac}_2\text{O}]$ lub kwasem octowym.



Skład otrzymanej mieszaniny estrów: α -anomer – 88%; β -anomer – 12%. Zmieniając warunki można zmienić proporcje otrzymanych estrów np.

- w $T = 373 \text{ K}$ i w obecności katalizatora CH_3-COONa powstaje głównie anomer β ;
- w $T = 313 \text{ K}$ i katalitycznych ilości HClO_3 powstaje głównie anomer α .

2. Fosforylacja D-glukozy



Proces ten ma duże znaczenie biologiczne, najczęściej jest etapem poprzedzającym procesy biochemiczne z udziałem cukru spożytego lub zapasowego. W przypadku ketoz, w analogicznym procesie, może powstać, np. 1,6-difosforan(V)-D-fruktozy.

3. Azotany celulozy

Duże znaczenie mają: mono-, di-, i triazotany(V) celulozy. Nazwy związane są z ilością reszt azotanowych(V) w jednej reszcie glukozowej celulozy. Mają one właściwości palne lub nawet wybuchowe (przy większej ilości zestryfikowanych grup $-\text{OH}$). Mono- i diazotany(V) stosowane są do: produkcji lakierów, kolodiu, celulozidu, a trójazotany(V) do produkcji prochu bezdymnego.

4. Pochodne kwasu siarkowego(VI)

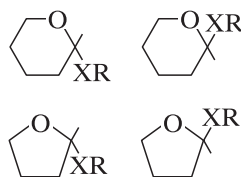
Do estrów lub pochodnych sulfonowych można zaliczyć niektóre polisacharydy buldowcowe. Mogą one być zarówno pochodzenia roślinnego, jak i zwierzęcego.

Przykłady pochodnych polisacharydów pochodzenia roślinnego:

- Składnik kwaśny agaru jest estrem siarczanowym(VI) polisacharydu zbudowanego z reszt galaktozy. Występuje w wodorostach morskich; stosowany jest jako substancja żelująca oraz jako pożywka w hodowli bakterii.
- Kwas alginowy to ester siarczanowy kwasowej pochodnej polisacharydu składającego się z reszt glukozowych i galaktozowych. Występuje w brzożowych wodorostach morskich.

Przykłady pochodnych polisacharydów pochodzenia zwierzęcego:

- c) Heparyna to wodorosiarczan(VI) polisacharydu zbudowanego z pochodnych D-glukozy. Występuje w wątrobie, ściankach naczyń krwionośnych i tkance płucnej. Pełni funkcje czynnika antyzakrzepowego (antykoagulanta krwi).
- d) Kwas chondroitynosiarkowy(VI) – polisacharyd składający się z jednostek będących pochodnymi D-glukozy i D-galaktozy. Wchodzi w skład tkanek łącznych i skóry.

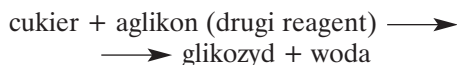


X – atom O, N
R – reszta aglikonu

Schematy glikozydów

Tworzenie glikozydów

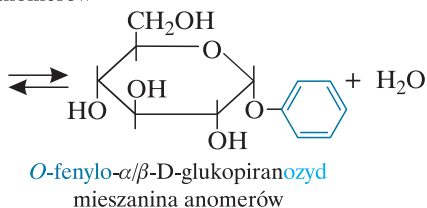
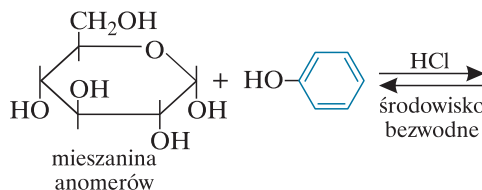
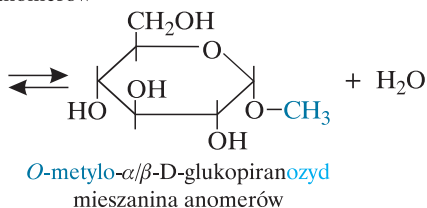
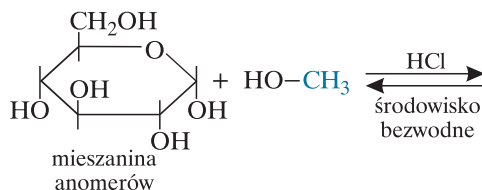
Do najważniejszych zaliczamy: *O*-glikozydy i *N*-glikozydy. W reakcji biorą udział:



Bezpośrednio ze sobą reagują: hemiacetalowa grupa –OH cukru i odpowiedni składnik aglikonu.

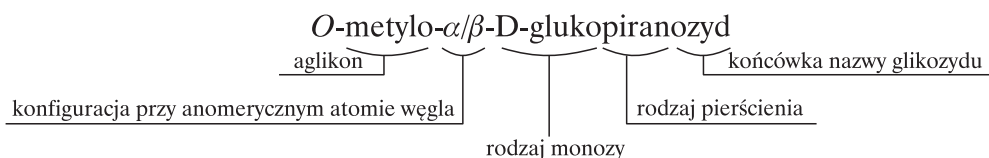
Rodzaj glikozydu	Aglikon
<i>O</i> -glikozyd	Alkohol, fenol, hydrokwas, cukier
<i>N</i> -glikozyd	Amoniak, aminy, zasady purynowe i pirymidynowe

1) *O*-glikozydy

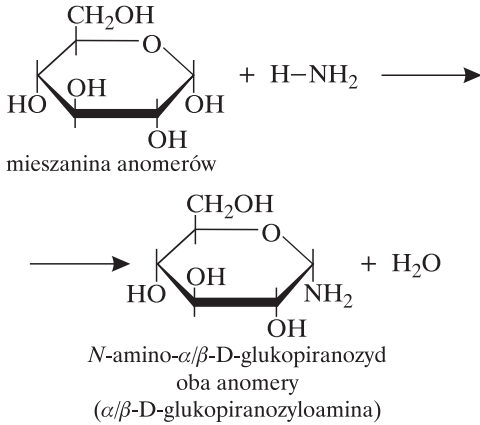


O-glikozydami są również cukry złożone (patrz, np. disacharydy). W nazwach prostych glikozydów można opuszczać literę *O*.

Tworzenie nazw glikozydów



2) N-glikozydy



Nazwy tworzy się analogicznie jak *O*-glikozydów, na początku nazwy nie można opuścić litery *N*.

Do najważniejszych naturalnych *N*-glikozydów zaliczamy związki nazwane *N*-nukleozydami lub *N*-deoksynukleotydami.

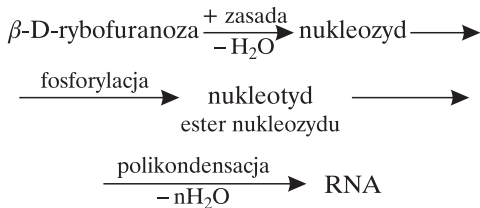
Powstają one zawsze z:

- cukru – β -D-rybofuranozy lub 2-deoksy- β -D-rybofuranozy
- i zasady organicznej – purynowej lub pirymidynowej.

Deoksyrybonukleozydy różnią się od rybonukleotydu tym, że w położeniu 2' pierścienia β -D-rybofuranozy znajduje się atom wodoru zamiast grupy hydroksylowej.

N-nukleotydy (*N*-deoksynukleotydy) w organizmach żywych są przekształcane kolejnymi przemianami w kwasy nukleinowe.

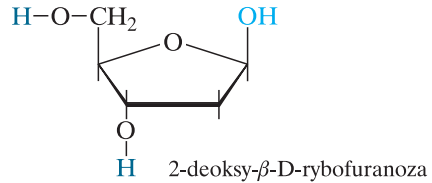
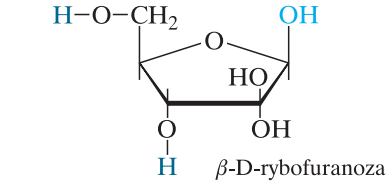
Schematy tworzenia kwasów nukleinowych



W analogicznych procesach z 2-deoksy- β -D-rybofuranozy i odpowiedniej zasady powstaje kwas deoksyrybonukleinowy (DNA).

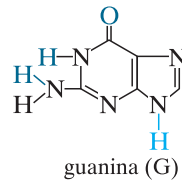
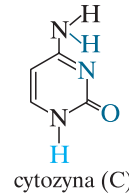
Wzory składników kwasów nukleinowych

Pentozy



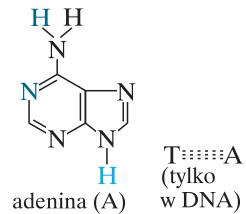
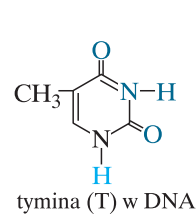
Zasady

pirymidynowe purynowe wiązanie wodorowe

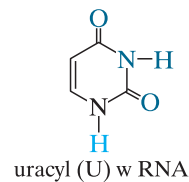


C \cdots G

- miejsca fosforylacji (w cukrze); tworzenia wiązań wodorowych
- miejsca podstawienia zasady/cukru

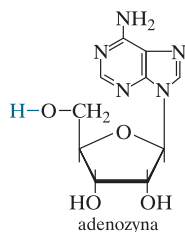
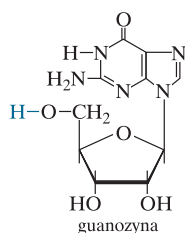
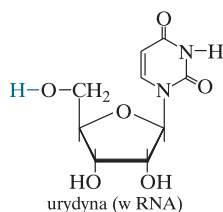
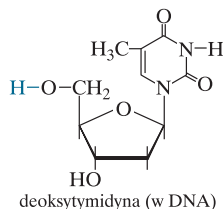
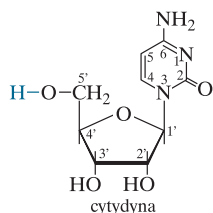


T \cdots A
(tylko w DNA)

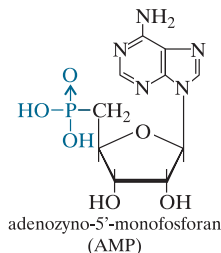
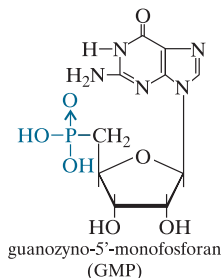
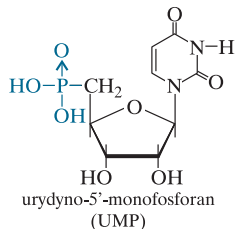
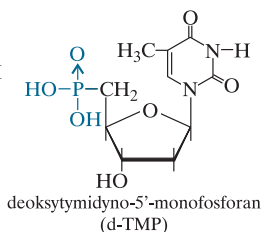
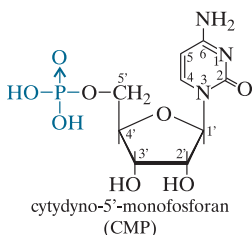


U \cdots A
(tylko w RNA)

nukleozyd



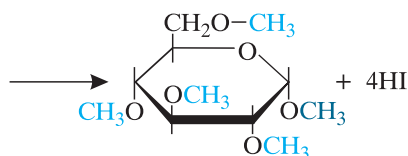
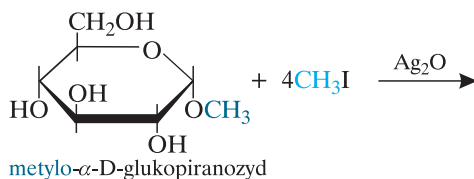
nukleotydy



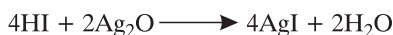
Tworzenie eterów

Etery powstają w reakcji glikozydu lub cukru z substancją metylującą, np. CH_3I lub $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$. Podczas procesu rodniki metylowe (CH_3) są podstawiane we wszystkich wolnych grupach $-\text{OH}$ na miejsce atomu wodoru.

Reakcja metylo- α -D-glukopiranozydu z CH_3I :



metylo-2,3,4,6-tetra-O-metylo- α -D-glukopiranozyd



Wiązanie $\text{C}_{\text{anom.}}-\text{O}-\text{CH}_3$ to wiązanie glikozydowe bardzo podatne na hydrolizę w środowisku kwaśnym (trwałe w środowisku obojętnym i zasadowym).

Wiązania: $\text{C}_{2,3,4,6}-\text{O}-\text{CH}_3$ trudno hydrolizują, są to wiązania eterowe (wszystkie etery trudno ulegają hydrolizie).

Tworzenie soli

Ze względu na obecność wielu grup alkoholowych cukry mogą dawać barwną reakcję z wodorotlenkiem miedzi(II). Powstaje sól kompleksowa: cukru z miedzią(II), tworząca klarowny roztwór o barwie szafirowej (ciemnoniebieskiej).

STRESZCZENIE

Podstawowymi składnikami budulcowymi organizmów żywych są: białka, tłuszcze, cukry. Najbardziej rozpowszechnionym cukrem jest produkt fotosyntezy D-glukoza. Żaden inny związek pochodzenia naturalnego i syntetycznego nie jest wytwarzany na tak ogromną skalę (10^{11} ton rocznie na kuli ziemskiej). W komórkach roślinnych glukoza przekształcana jest w wiele innych

- **zasady C, G, A** wchodzi w skład obu typów nukleozydów i nukleotydy
- **zasada T** wchodzi w skład deoksynukleozydów i deoksynukleotydy
- **zasada U** wchodzi w skład rybonukleozydów i rybonukleotydy.

potrzebnych związków organicznych oraz jest źródłem energii. Rośliny są źródłem związków organicznych dla zwierząt i ludzi.

Cukry rozpuszczalne w wodzie (oprócz ketotriozy) wykazują czynność optyczną. Niektórzy chemicy, z braku czynności optycznej, nie zaliczają ketotriozy do cukrów.

W zależności od typu środowiska cukry redukujące ulegają wolniej lub szybciej enolizacji i izomeryzacji. W roztworach ulegają cyklizacji najłatwiej, gdy utworzone pierścienie heterocykliczne są pięcio- lub sześciatomowe.

Sacharydy wykazują dużą reaktywność chemiczną wynikającą z obecności: wielu grup alkoholowych, grupy karbonylowej, z obecności obu grup równocześnie i uprzywilejowanych właściwości grup –OH przy anomerycznym atomie węgla.

Ze względu na grupy –OH cukry uczestniczą w reakcjach:

- estryfikacji
- tworzenia eterów
- tworzenia soli miedzi(II) [reakcja barwna].

Ze względu na obecność wolnej grupy **karbonylowej** ulegają:

- utlenieniu (produkty reakcji zależą od warunków reakcji); **aldozy i ketozy wykazują pozytywny wynik prób TOLLENSA i TROMMERA (reakcja barwna)**;
- w reakcji z $\text{Br}_2(\text{aq})$ utleniają się aldozy w obecności np. NaHCO_3 . Ketozy nie odbarwiają wody bromowej. **Reakcja z $\text{Br}_2(\text{aq})$ służy do odróżnienia aldozy od ketozy**;
- redukcji wodorem w obecności katalizatora.

mgr **DANUTA KAMIŃSKA**

Od 1962 do 2003 r. uczyła chemii
w XLIV LO im. A. Dobieszewskiego w Warszawie

Ze względu na obecność obu grup równocześnie

- grupy: karbonylowa i alkoholowa tej samej cząsteczki cukru reagują ze sobą tworząc odmiany pierścieniowe (jest to najbardziej prawdopodobna reakcja);
- odmiany pierścieniowe, ze względu na szczególnie dużą reaktywność grupy –OH hemiacetalowej, mogą tworzyć:
 - **O-glikozydy** (w reakcji np. z alkoholem, fenolem, cukrem)
 - **N-glikozydy** (w reakcji np. z amoniakiem, aminami).

Oligosacharydy i polisacharydy posiadają między resztami cukrowymi wiązania α - lub β -glikozydowe, które są odpowiedzialne za zdolność tych cukrów do **hydrolizy**.

W przypadku disacharydów i skrobi wyjątkowo łatwo przebiegający proces hydrolyzy uniemożliwia otrzymanie estrów tych cukrów (oba procesy zachodzą w środowisku kwaśnym).

Przedstawione powyżej informacje o cukrach są zaledwie niewielkim wycinkiem bogactwa właściwości i roli sacharydów w przyrodzie.

LITERATURA

- [1]. P. Mastalerz: *Chemia organiczna*, PWN, 1998
- [2]. P. Mastalerz: *Podręcznik chemii organicznej*. Wydawnictwo Chemiczne, Wrocław, 1996
- [3]. R.T. Morrison, R.N. Boyd: *Chemia organiczna*. PWN, 1990
- [4.] A. Wiśniewski, J. Madaj: *Podstawy chemii cukrów*. Agra-Enviro Lab. 1997
- [5]. A.L. Lehninger: *Biochemia*. PWR i L 1979
- [6]. H.A Harper, V. Roowell, P. Hayes: *Zarys chemii fizjologicznej*. PZWL 1983
- [7]. W. Mizerski: *Tablice Chemiczne*. Adamantan 2004