

# WĘGLOWODANY

## 1. Klasyfikacja węglowodanów

Węglowodany, czyli cukry, są to wielohydroksyaldehydy lub wielohydroksyketony oraz produkty ich kondensacji. Skład chemiczny tej grupy połączeń daje się wyrazić ogólnym wzorem sumarycznym:



Ze wzoru sumarycznego wywodzi się nazwa tej grupy połączeń - węglowodany.

Węglowodany dzielą się na następujące grupy:

### Cukry proste (monosacharydy, monozy)



Triozy  
Tetrozy  
Pentozy  
Heksozy

### Cukry złożone (poliozy)



Oligosacharydy  
(kilkucukrowce):

Dwucukry  
Trójcukry  
Czterocukry

Polisacharydy (wielocukrowce)

Cukry złożone są produktami kondensacji dwu lub więcej cząsteczek cukrów prostych i podczas hydrolizy rozkładają się na cukry proste. Cukry proste natomiast nie ulegają hydrolizie.

## 2. Chemiczna budowa monosacharydów

Monosacharydy są to wielohydroksyaldehydy albo wielohydroksyketony o ogólnym wzorze  $C_nH_{2n}O_n$  zawierające od 3 do 10 atomów węgla w cząsteczce. Cukry proste, czyli monosacharydy (inaczej monozy albo jednocukrowce) klasyfikuje się zależnie od liczby atomów węgla w cząsteczce jako triozy, tetrozy, pentozy, heksozy itd. W każdej grupie istnieją zarówno wielohydroksyaldehydy, czyli aldozy, jak i wielohydroksyketony, czyli ketozy. Są to kolejno: aldotriozy i ketotriozy, aldotetrozy i ketotetrozy, aldopentozy i ketopentozy, aldoheksozy i ketoheksozy itd.

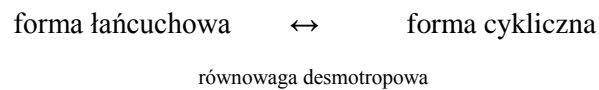
Pod względem budowy chemicznej monosacharydy spełniają następujące warunki:

- łańcuch węglowy jest na ogół nierozgałęziony,
- grupa aldehydowa znajduje się zawsze na skraju cząsteczki, a grupa karbonylowa  $-C=O$  w ketozach jest zawsze przy węglu drugim licząc od początku łańcucha węglowego,
- liczba grup hydroksylowych jest zwykle o jeden mniejsza niż liczba atomów węgla (tlenu),

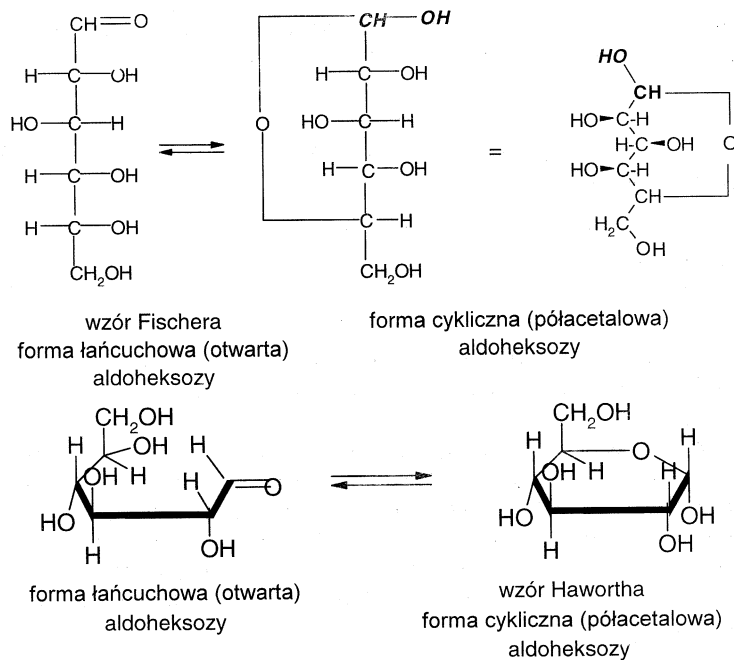
- d) przy poszczególnych atomach węgla cząsteczki cukru znajduje się najwyżej po jednej grupie hydroksylowej.

### 3. Chemiczne właściwości monosacharydów

Większość chemicznych właściwości monosacharydów można wyjaśnić za pomocą wzorów łańcuchowych, zwanych także wzorami Fischera. Jednak niektóre fakty eksperymentalne nie mogą być wytłumaczone za pomocą wzorów łańcuchowych. Z faktów tych można wysnuć wniosek o istnieniu w roztworach monoz równowagi desmotropowej, w wyniku której łańcuchowe cząsteczki monosacharydów ulegają wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji:



Dla aldoheksoz wzory chemiczne łańcuchowe i cykliczne przedstawiają się następująco:



#### 3.1. Reakcje charakterystyczne monosacharydów

Reakcje charakterystyczne monosacharydów służą do wykrywania cukrów prostych. Są to reakcje, które w obecności monosacharydu powodują charakterystyczne zabarwienie lub inną dostrzegalną zmianę (np. wypadanie osadu).

### 3.1.1. Reakcja kondensacji z fenylhydrazyną

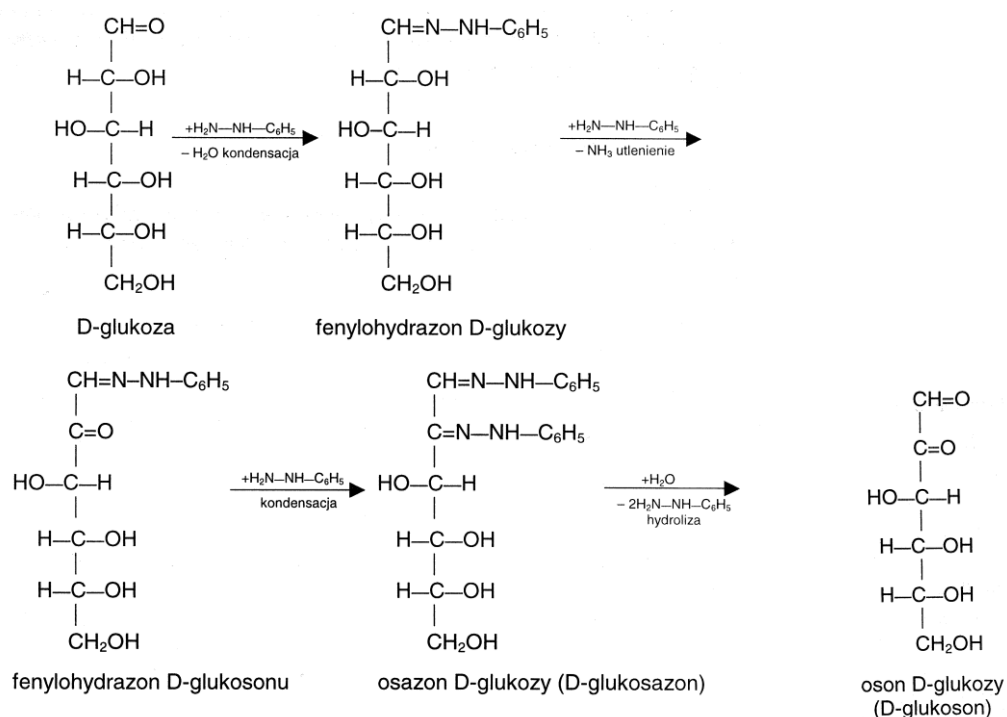
Monosacharydy ulegają reakcjom kondensacji z różnymi odczynnikami. Podczas tych reakcji atom tlenu grupy karbonylowej ulega podstawieniu przez różne reszty. Jedną z tych reakcji, reakcją z fenylhydrazyną, służy do identyfikowania cukrów prostych. Monosacharydy reagują z fenylhydrazyną w stosunku molowym 1:1 i tworzą fenylhydrazony monosacharydów. Nadmiar fenylhydrazyny utlenia grupę CHO przy drugim atomie węgla cząsteczki monozy. Utworzona w ten sposób grupa ketonowa reaguje z nadmiarem fenylhydrazyny, tworząc osazon (przebieg reakcji poniżej).

monosacharyd +  $\text{H}_2\text{N-NH-C}_6\text{H}_5 \rightarrow$  fenylhydrazon monozy

monosacharyd + 2  $\text{H}_2\text{N-NH-C}_6\text{H}_5 \rightarrow$  fenylhydrazon osonu

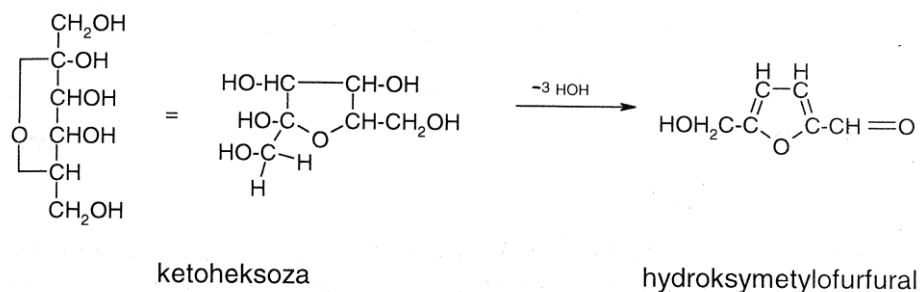
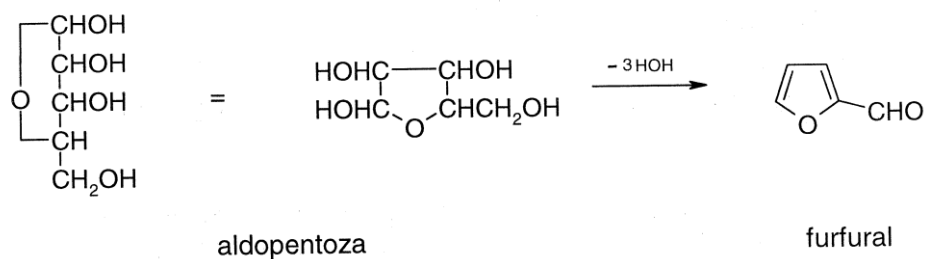
monosacharyd + 2  $\text{H}_2\text{N-NH-C}_6\text{H}_5 \rightarrow$  osazon monosacharydu

Osazony monosacharydów łatwo krystalizują, a kryształy różnych osazonów różnią się kształtem i temperaturami topnienia. Można w ten sposób identyfikować różne monosacharydy.



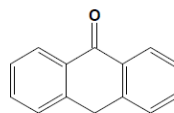
### 3.1.2. Reakcje z kwasami

Wszystkie monosacharydy zawierające więcej niż 4 atomy węgla, podczas ogrzewania z silnymi kwasami nieorganicznymi, np.  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ulegają odwodnieniu i cyklizacji, wskutek czego tworzą pochodne furanu. Z pentoz tworzy się furfural, a z heksoz hydroksymetylofurfural:

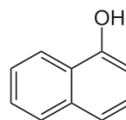


Produkty tych reakcji tworzą z fenolami barwne połączenia, które stosuje się do wykrywania, identyfikacji i ilościowego oznaczania monosacharydów.

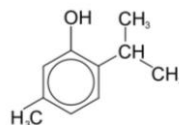
Do wykrywania węglowodanów służą reakcje z antronem:



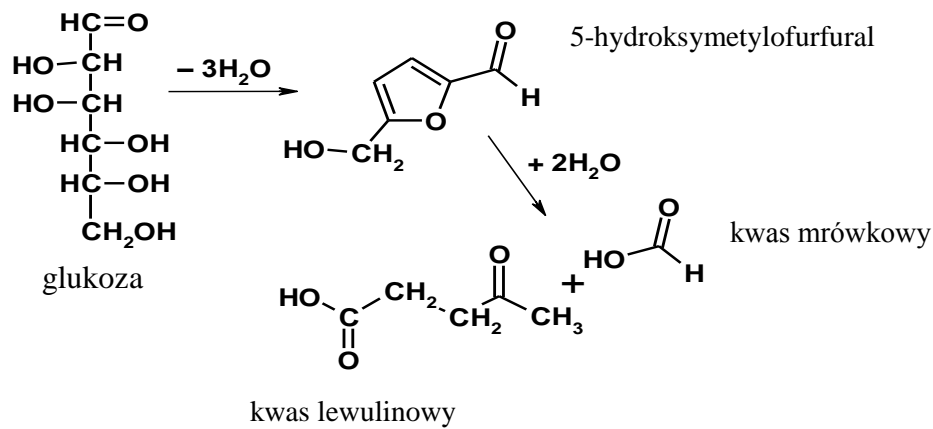
z  $\alpha$ -naftolem:



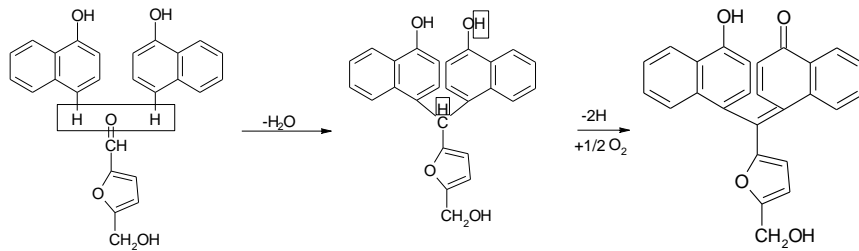
oraz z tymolem:



Glukoza w reakcji z kwasami przechodzi w pochodną furfuralu – 5-hydroksymetylofurfural, a następnie w kwas lewulinowy i mrówkowy:



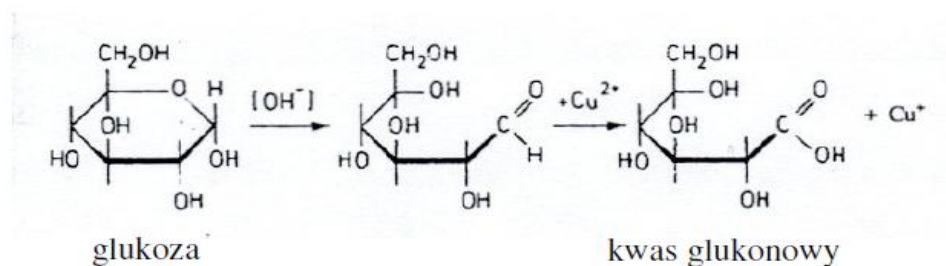
**W reakcji Molischa** oba te związki tworzą z  $\alpha$ -naftolem w wyniku kondensacji barwne połączenie:



Reakcja Molischa polega na traktowaniu próbki alkoholowym roztworem  $\alpha$ -naftolu i dodaniu stężonego kwasu siarkowego w ten sposób, aby utworzył on osobną warstwę. Obecność cukru można poznać po utworzeniu się na granicy warstw pierścienia o barwie od czerwonej do fioletowej.

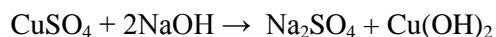
### 3.1.3. Redukcja monosacharydów

W środowisku zasadowym łańcuchowe formy cukrów z wolną grupą aldehydową wykazują właściwości redukujące, przy czym same utleniają się do kwasów:



### 3.1.3.1. Próba Benedicta

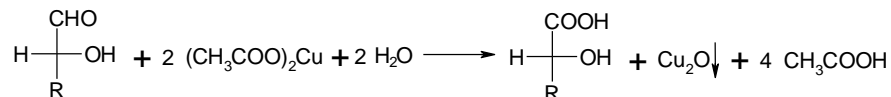
Cukry z wolną grupą aldehydową redukują wodorotlenek miedziowy(II) do tlenku miedziowego(I). Wodorotlenek miedziowy(II) uzyskuje się do tej reakcji przez zmieszanie roztworu wodorotlenku sodu NaOH z roztworem siarczanu miedziowego CuSO<sub>4</sub>. Próba Benedicta należy do najbardziej specyficznych i czułych prób redukcyjnych na cukrowce. Już 0,1% stężenie cukrowca powoduje zmianę barwy z niebieskiej na zieloną. Zielone zabarwienie jest wynikiem nakładania się pomarańczowej barwy zawiesiny Cu<sub>2</sub>O z niebieskim zabarwieniem odczynnika. Przy dużym stężeniu cukru wytrąca się czerwony osad.



R-reszta węglowodanu redukującego

### 3.1.3.2. Reakcja Barfoeda

Reakcja Barfoeda z octanem miedzi(II) pozwala odróżnić cukry proste od disacharydów redukujących na podstawie różnic w szybkości redukcji jonów miedzi. W wyniku reakcji cukry utleniają się do kwasu karboksylowego, powstaje też kwas octowy i wytrąca się ceglastoczerwony osad tlenku miedzi(I). Monosacharydy redukują znacznie szybciej niż disacharydy.



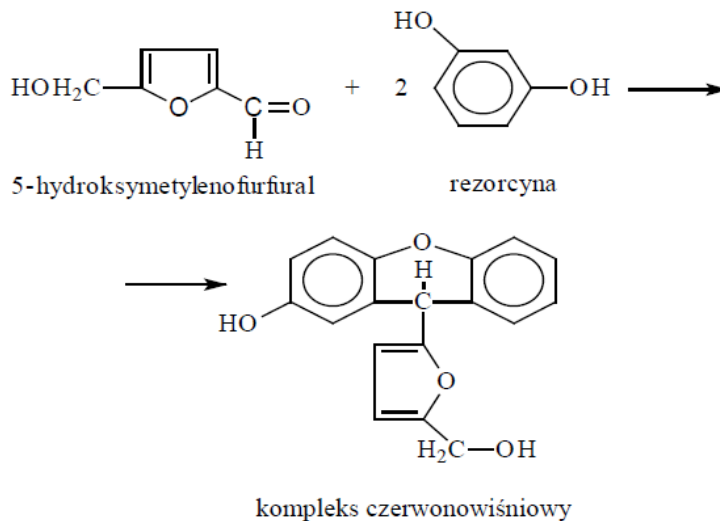
### 3.1.4. Reakcje grupowe i identyfikacyjne monosacharydów

Reakcje grupowe i identyfikacyjne monosacharydów pozwalają, po uprzednim stwierdzeniu obecności monozy, określić rodzaj cukru prostego znajdującego się w badanej próbce.

#### 3.1.4.1. Reakcja Seliwanowa na ketoheksozy

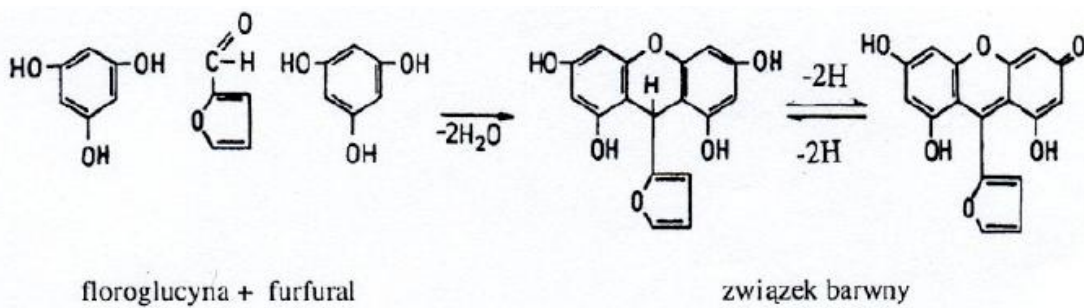
Reakcja Seliwanowa służy do wykrywania ketoheksoz. Ketoheksozy w stanie wolnym lub powstające w wyniku hydrolizy oligosacharydów i polisacharydów dają podczas ogrzewania z kwasem solnym i rezorcyną zabarwienie czerwono-wniśniowe lub brązowoczerwony osad. Reakcja ta polega na powstawaniu 5-hydroksymetylofurfuralu podczas ogrzewania ketozy ze stężonym kwasem solnym i jego reakcji z rezorcyną. W warunkach reakcji Seliwanowa aldozy także tworzą oksymetylofurfurol, ale znacznie wolniej i dzięki temu próba Seliwanowa jest w wystarczającym stopniu specyficzna dla ketoz.

Pojawienie się zabarwienia w ciągu 2 min. świadczy o obecności ketoheksozy. Aldozy dają tę reakcję po długim staniu lub ogrzewaniu.



### 3.1.4.2. Próba Tollensa

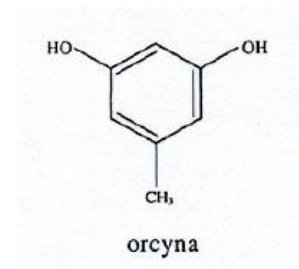
Wskutek działania kwasu chlorowodorowego na pentozy powstaje furfural, który tworzy z floroglucyną związek o barwie wiśniowej. Heksozy dają zabarwienie żółte lub żółtobrunatne.



### 3.1.4.3. Próba Biała na pentozy

Próba Biała również wykorzystuje reakcję odwodornienia cukru (pentozy) do furfuralu pod wpływem stężonego kwasu chlorowodorowego.

W obecności jonów żelaza (III), powstający furfural daje z orcyną kompleks o zielonej barwie.



### 3.1.4.4. Identyfikacja monosacharydów za pomocą osazonów

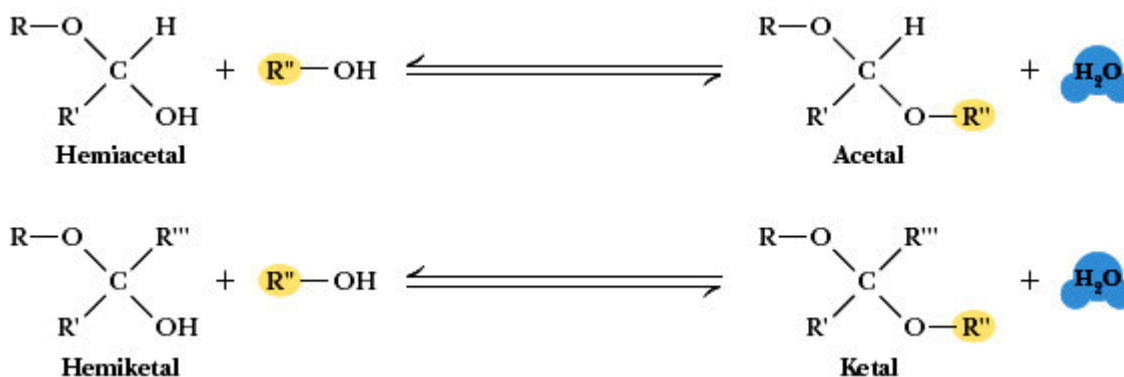
Bardzo czuła reakcja monosacharydów z fenylhydrazyną prowadząca do utworzenia się i wytrącenia osazonów może służyć nie tylko do wykrywania, ale także do identyfikowania cukrów prostych:

- według czasu, po jakim wytrąca się osazon w ściśle określonych warunkach doświadczenia,
- według formy krystalicznej wytrąconego osazonu,
- według temperatury topnienia lub temperatury rozkładu utworzonego osazonu.

Mechanizm tworzenia się osazonów opisano powyżej.

#### 4. Chemiczna budowa cukrów złożonych

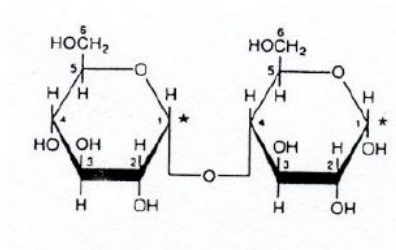
Obecność wielu grup hydroksylowych w monosacharydach umożliwia łączenie się dwóch lub więcej cząsteczek za pomocą wiązań *O*-glikozydowych i tworzenie połączeń typu **acetal** lub **ketal**.



#### 4.1. Disacharydy

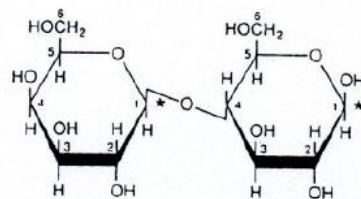
Disacharydy (dwucukry) powstają w wyniku utworzenia wiązania glikozydowego pomiędzy anomeryczną grupą hydroksylową jednego monosacharydu z jedną z grup hydroksylowych innego monosacharydu. Przykłady powszechnie występujących disacharydów i ich nazewnictwo przedstawiono poniżej:





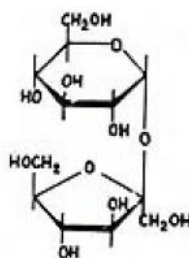
**Maltoza**

*O*- $\alpha$ -D-glukopiranozylo-  
(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -D-glukopiranoza



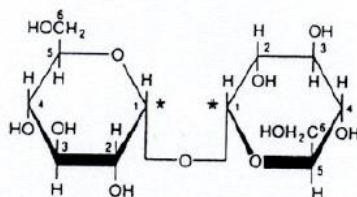
**Laktoza**

*O*- $\beta$ -D-galaktopiranozylo-  
(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-glukopiranoza



**Sacharoza**

*O*- $\alpha$ -D-glukopiranozylo-  
(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-fruktofuranozyd

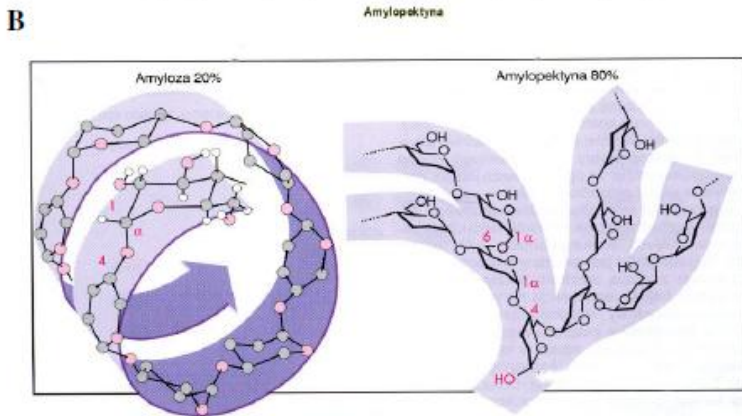
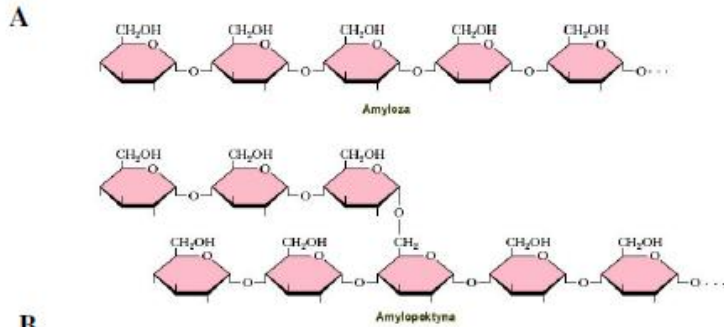


**Trehaloza**

*O*- $\alpha$ -D-glukopiranozylo-  
(1 $\rightarrow$ 1)- $\alpha$ -D-glukopiranozyd

## 4.2. Polisacharydy

Polisacharydy są polimerami monosacharydów połączonych wiązaniami glikozydowymi. Mogą być zbudowane z jednego rodzaju monosacharydów (**homoglikany**) lub z różnych cukrów prostych (**heteroglikany**). Polisacharydy występują w postaci liniowych łańcuchów lub są rozgałęzione. Do najważniejszych polisacharydów należą polimery D-glukopiranozy (glukozy) nazywane też **glukanami**. Są to 2 polisacharydy roślinne – skrobia i celuloza oraz występujący w komórkach zwierząt glikogen. **Skrobia** jest szeroko rozpowszechnionym polisacharydem zapasowym stanowiącym magazyn glukozy wykorzystywanej jako podstawowe paliwo energetyczne. Jest mieszaniną dwóch glukanów: **amylozy** i **amylopektyny**, które występują w różnych stosunkach ilościowych w zależności od pochodzenia skrobi. Obydwie postacie zbudowane są z  $\alpha$ -D-glukopiranozy. **Amyloza**, nazywana „rozpuszczalną skrobią”, składa się z prostych nierozgałęzionych łańcuchów połączonych wiązaniami  $\alpha$ 1 $\rightarrow$ 4, zawierających 200-300 reszt glukozy (Ryc. A). Łańcuchy te zwiłają się w helisę, w której na 1 skręt przypada 6-8 reszt glukozy (Ryc. B).

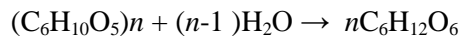


**Amylopektyna**, w przeciwieństwie do amylozy praktycznie nierozpuszczalna, jest polisacharydem rozgałęzionym. Przeciętnie, co 24-30 reszt glukozy, występuje rozgałęzienie utworzone przez wiązanie  $\alpha 1 \rightarrow 6$ , w wyniku czego powstaje rozległa struktura krzaczasta. Cząsteczki amylopektyny mogą mieć setki tysięcy reszt glukozy.

## 5. Chemiczne właściwości polisacharydów

### 5.1. Reakcja hydrolizy polisacharydów

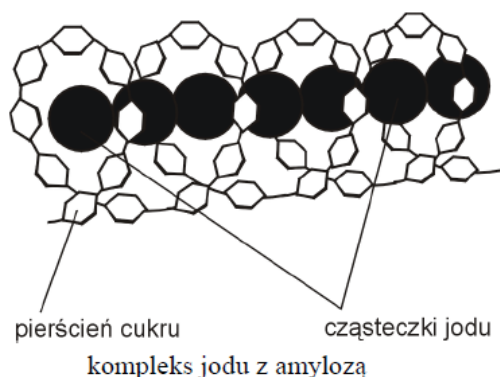
Polisacharydy ulegają hydrolizie podczas ogrzewania z rozcieńczonymi kwasami lub pod wpływem enzymów. Zależnie od warunków i czasu prowadzenia procesu produktami hydrolizy mogą być polisacharydy o mniejszych cząsteczkach, oligosacharydy, a w końcu monosacharydy wchodzące w skład cząsteczki polisacharydu:



### 5.2. Analiza jakościowa skrobi

Występujące w skrobi liniowe łańcuchy amylozy po rozpuszczeniu zwijają się w przestrzeni, tworząc lewoskrętną helisę. Helikalną strukturę przestrzenną amylozy stabilizują wiązania wodorowe, powstające między wolnymi grupami hydroksylowymi monocukrów. Amyloza tworzy kompleks z jodem o barwie

niebieskiej, którą zawdzięcza temu, że jej struktura jest helisą uporządkowaną, z pustym wnętrzem wypełnionym jodem.



Zabarwienie nie jest wynikiem reakcji chemicznej, lecz skutkiem uwięzienia cząsteczek jodu wewnątrz helisy. Jod wewnątrz helisy znajduje się w odmiennym otoczeniu niż w roztworze i ma inną barwę. Barwa wynika z ruchu elektronów wzdłuż łańcucha cząsteczek jodu, wypełniającego wnętrze helisy amylozy oraz z pochłaniania światła przez cały kompleks. Natomiast podczas ogrzewania wskutek rozerwania wiązań wodorowych helisa amylozy rozwija się, uwalniając uwięziony jod i barwa zanika. Amylopektyna z jodem daje barwę fioletowoczerwoną. Natomiast skrobia z jodem daje zabarwienie fioletowoniebieskie.

#### **Opracowano na podstawie:**

Ban-Oganowska H. i in.: „Ćwiczenia laboratoryjne z biochemii i chemii żywności”, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej im. Oskara Langego we Wrocławiu, Wrocław 2006.

Śmiechowska M i Przybyłowski P.: „Chemia żywności z elementami biochemii”, Wydawnictwo Akademii Morskiej w Gdyni, Gdynia 2004.

Żak I.: „Praktikum z chemii medycznej”, Wydawnictwo Śląskiej Akademii Medycznej, Katowice 2001.

Jakubowska A.: „Instrukcje do ćwiczeń z biochemii dla II r. ochrony środowiska.” Materiały dostępne w internecie: [http://www.biol.uni.torun.pl/biologia/dydakt\\_biochem/os3.pdf](http://www.biol.uni.torun.pl/biologia/dydakt_biochem/os3.pdf)