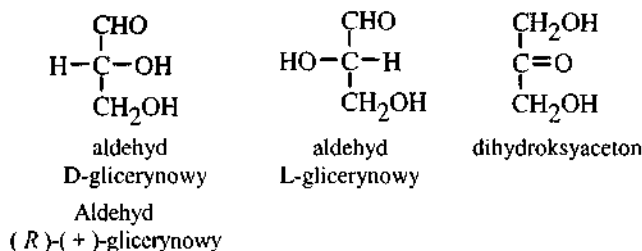


REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE CUKRÓW

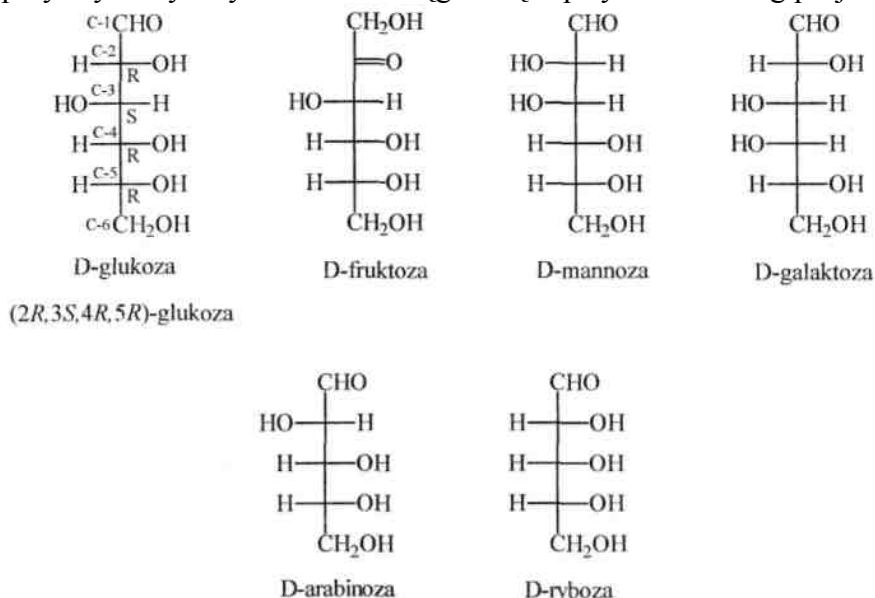
Grupa związków organicznych nazywanych węglowodanami, cukrami lub sacharydami obejmuje polihydroksylowe aldehydy i ketony oraz ich pochodne. Nazwa „węglowodany” pochodzi stąd, że większość tych związków zawiera węgiel, wodór i tlen w proporcjach wyrażonych wzorem $C_n(H_2O)_m$.

Cukry proste (monosacharydy) klasyfikujemy według grup funkcyjnych i według ilości atomów węgla w cząsteczce. Rodzina aldóz obejmuje monosacharydy zawierające grupę aldehydową, a cukry z grupami ketonowymi są nazywane ketozami. W zależności od liczby atomów węgla w cząsteczce aldozy i ketozy dzielimy na triozy, pentozy, heksozy itd. Zgodnie z tym aldehyd glicerynowy jest aldotriozą, a dihydroksyaceton ketotriozą.



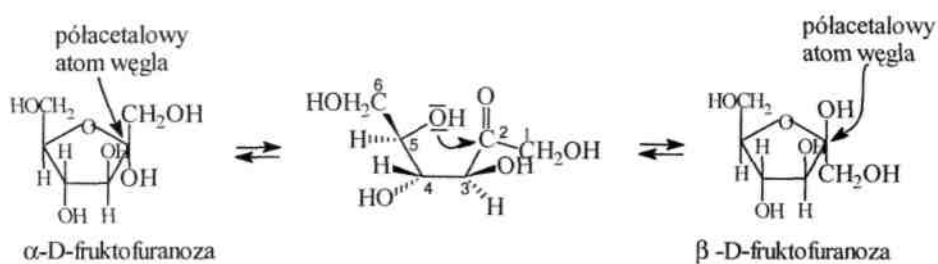
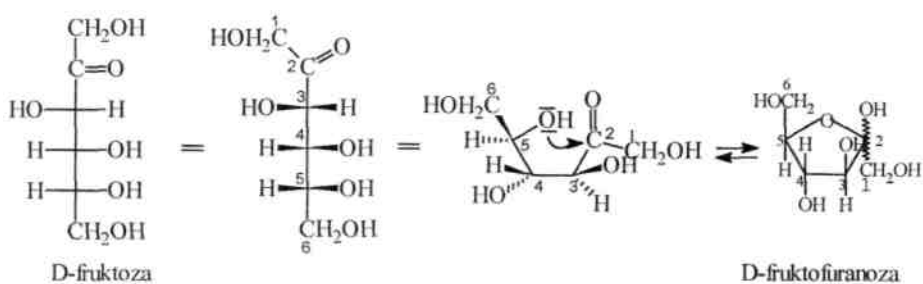
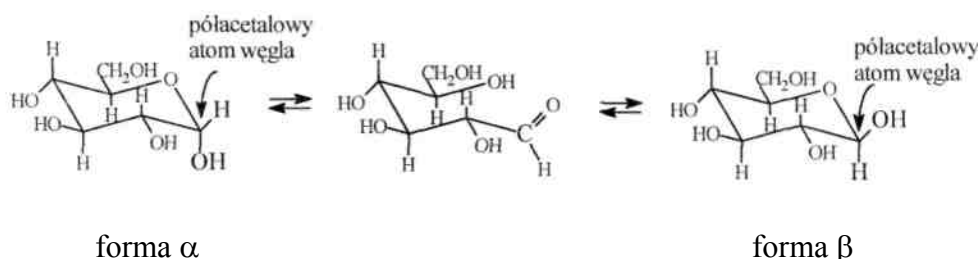
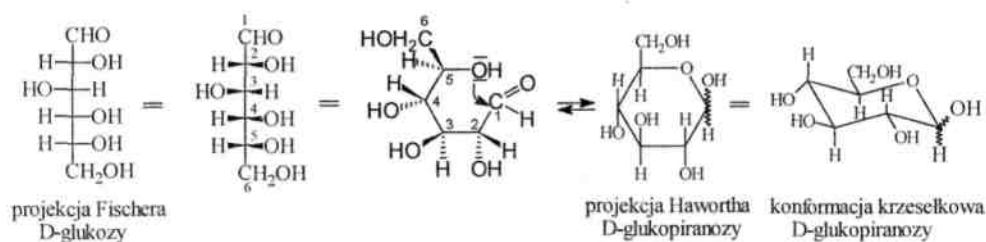
Od początku XX w. przyjęte jest oznaczanie konfiguracji monosacharydów symbolami D i L, umieszczonymi przed ich nazwami. Symbole te określają konfigurację przy przedostatnim (licząc od grupy aldehydowej) atomie węgla. Jeśli rozmieszczenie podstawników przy przedostatnim atomie węgla jest takie samo, jak w aldehydzie D glicerynowym, to dany cukier należy do szeregu D, podczas gdy z aldehydu L glicerynowego wywodzą się cukry szeregu L.

W chemii cukrów powszechnie stosowane są nazwy z charakterystyczną końcówką -oza np. glukoza, fruktoza, mannoza, galaktoza, arabinoza, ryboza. Odpowiednie formy łańcuchowe tych węglowodanów są przedstawione poniższymi wzorami. Wzory te uwzględniają konfiguracje przy asymetrycznych atomach węgla i są zapisywane według projekcji Fischera.

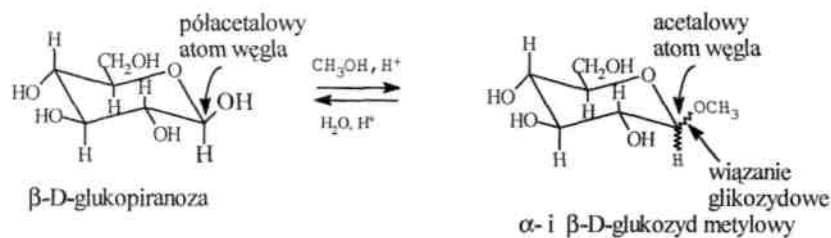


Monosacharydy zawierające cztery lub więcej atomów węgla w cząsteczce występują w postaci pierścieniowych odmian tautomerycznych, tworzących się w wyniku powstawania wewnątrzcząsteczkowych wiązań półacetalowych. W formie półacetalowej cukry tworzą

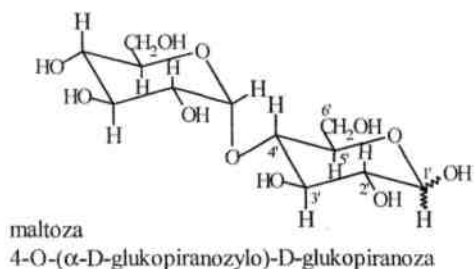
pięcio- lub sześcioczłonowe pierścienie heterocykliczne z atomem tlenu. Można je zatem uważać za pochodne furanu lub piranu. W postaci cyklicznej cukier występuje w dwóch odmianach α i β które różnią się konfiguracją przy półacetalowym (lub inaczej anomerycznym) atomie węgla.



Monosacharydy łatwo ulegają reakcji z alkoholami, z tym że szczególną reaktywnością odznaczają się grupy OH przy półacetalowym atomie węgla. Tworzą się wtedy acetale, które w przypadku cukrów noszą nazwę glikozydów. Ponieważ monosacharydy mogą reagować z dowolnym związkiem zawierającym grupy OH, mogą więc tworzyć wiązania glikozydowe z innymi cukrami.



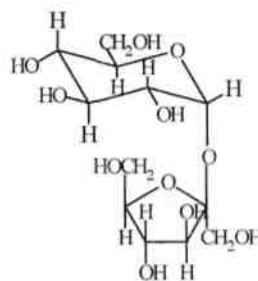
Disacharydami nazywamy wszystkie związki, w których dwie reszty cukrowe połączone są wiązaniem glikozydowym, tzn. wiązaniem C-O-C, w którym uczestniczy półacetalowy atom węgla jednej cząsteczki cukru, jak również dowolny atom węgla drugiej cząsteczki. Budowę i sposób utworzenia wiązania glikozydowego w maltozie i sacharozie ilustrują poniższe przykłady.



maltoza

4-O-(α -D-glukopiranozylo)-D-glukopiranoza

wiązanie glikozydowe α - (1,4')



sacharoza

wiązanie α -glikozydowe względem glukozy
wiązanie β -glikozydowe względem fruktozy

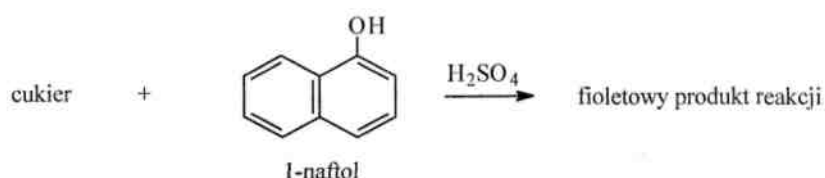
Jeśli po utworzeniu wiązania glikozydowego między dwiema cząsteczkami monosacharydu pozostaje w jednej z nich wolna półacetalowa grupa OH, to istnieje możliwość powstania trisacharydu i proces ten może być powtarzany tysiące razy. W ten sposób tworzą się polisacharydy, które są produktami naturalnymi, szeroko rozpowszechnionymi w przyrodzie. Najpospolitsze polisacharydy (skrobia, glikogen, celuloza) są homopolisacharydami zbudowanymi z reszt glukozy. W skrobi między cząsteczkami glukozy są wiązania α -glikozydowe 1,4 (amyloza) lub 1,4 i 1,6 amylopektyna. Celuloza jest to polisacharyd zbudowany z reszt glukozy, połączonych w długie nie rozgałęzione łańcuchy wiązaniami 1,4-glikozydowymi o konfiguracji β . Masy cząsteczkowe polisacharydów mogą mieć wartość od kilku tysięcy do kilkunastu milionów jednostek.

Wykonanie ćwiczenia

1. Na podstawie wykonanych prób zidentyfikować otrzymany cukier

a) Próba z 1-naftolem (próba Molischa)

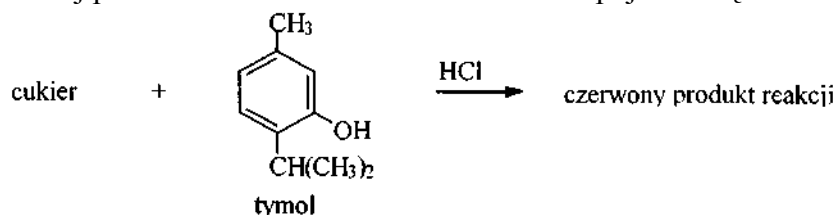
Wykonanie. Do 1 cm³ roztworu dodać 2-3 krople alkoholowego roztworu 1-naftolu, wymieszać i ostrożnie po ściankach probówki wlać 2 cm³ stężonego H₂SO₄, tak aby kwas siarkowy tworzył osobną warstwę. W obecności cukrów na granicy faz tworzy się fioletowy pierścień.



Dodatnią reakcję z 1-naftolem wykazują również aldehydy, ketony i pewne kwasy organiczne (kwas cytrynowy, szczawiooctowy).

b) Próba z tymolem

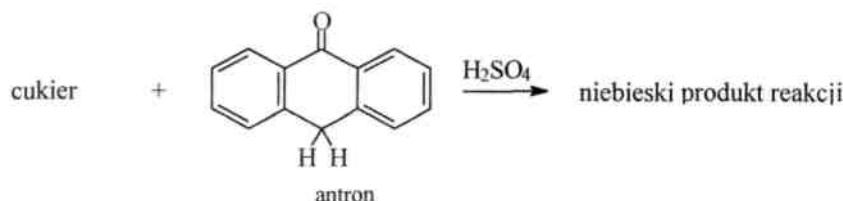
Wykonanie. Do 1 cm³ roztworu cukru dodać 4 krople etanolowego roztworu tymolu, wymieszać i ostrożnie po ściankach probówki dodać 2 cm³ stężonego HCl. Podgrzać we wrzącej łaźni wodnej przez około 5 min. W obecności cukru pojawia się czerwona barwa.



c) Próba z antronem

Produkt kondensacji z antronem ma barwę niebieską często jednak nadmiar odczynnika antronowego o barwie żółtej w połączeniu z niebieskim kolorem daje zabarwienie zielono-niebieskie.

Wykonanie. Do probówki z 1 cm³ roztworu cukru umieszczonej w zlewce z zimną wodą dodać po ściance probówki 2 cm³ 0,2 % roztworu antronu w stężonym kwasie siarkowym i ostrożnie wymieszać przecikiem. Podgrzać we wrzącej łaźni wodnej przez 1 min. W obecności cukru pojawia się zielono-niebieskie zabarwienie lub niebieskie (w zależności od stężenia cukru w roztworze).

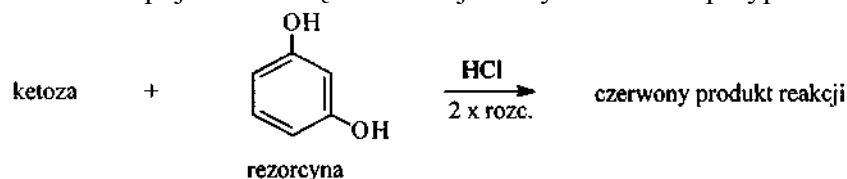


2. Reakcja na odróżnienie aldoz od ketoz

a) Próba na ketony z rezorcyną (próba Seliwanowa)

Po działaniem rozcieńczonego (1:1) kwasu solnego ketozy podlegają przekształceniu w furfuralowe pochodne znacznie łatwiej niż aldozy. Hydroksymetylofurfural pochodzący z ketozy reaguje z rezorcyną (m-dihydroksybenzenem), dając barwny produkt. Reakcja służy odróżnieniu ketoz od aldoz.

Wykonanie. Do 1 cm³ roztworu cukru dodać 2 cm³ roztworu HCl (rozcieńczonego 1:1) i 2-3 krople alkoholowego roztworu rezorcyny. Po zmieszaniu umieścić probówkę we wrzącej łaźni wodnej. W obecności ketozy po około 30 s powstaje czerwone zabarwienie. Dłuższe ogrzewanie prowadzi do pojawienia się czerwonej barwy również w przypadku aldozy.

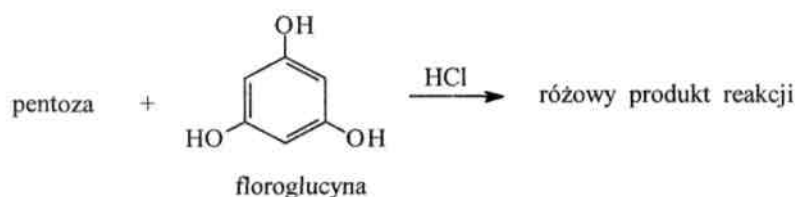


3. Reakcje na odróżnienie pentoz od heksoz

a) Próba z floroglucyną (próba Tollensa)

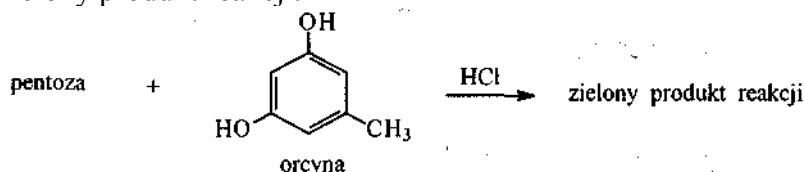
Furfural, powstały w silnie kwaśnym środowisku z pentoz, niejednokrotnie tworzy z pochodnymi fenolu produkty reakcji o barwie różnej niż barwa powstała w reakcji z hydroksymetylofurfurałem. Właściwość ta została wykorzystana w reakcjach odróżniania pentoz od heksoz.

Wykonanie. Do 1 cm³ roztworu cukru dodać 1 cm³ stężonego HCl i 1 cm³ roztworu floroglucyny w stężonym HCl. Ogrzać we wrzącej łaźni wodnej około 30 s. W obecności pentoz powstaje różowy produkt reakcji.



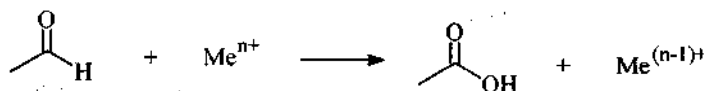
b) Próba z orcyną (próba Biała)

Wykonanie. Do 1 cm³ roztworu cukru dodać 1 cm³ stężonego HCl i 1 cm³ roztworu orcyny w stężonym HCl. Ogrzewać do wrzenia przez około 30 s, następnie oziębić. W obecności pentoz powstaje zielony produkt reakcji.

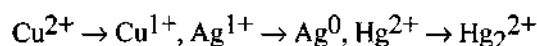


4. Reakcje cukrów redukujących

W środowisku alkalicznym formy pierścieniowe cukrów przechodzą w formy łańcuchowe, co wiąże się z uwolnieniem grupy aldehydowej lub ketonowej. Wolne grupy aldehydowe charakteryzują się właściwościami redukującymi.

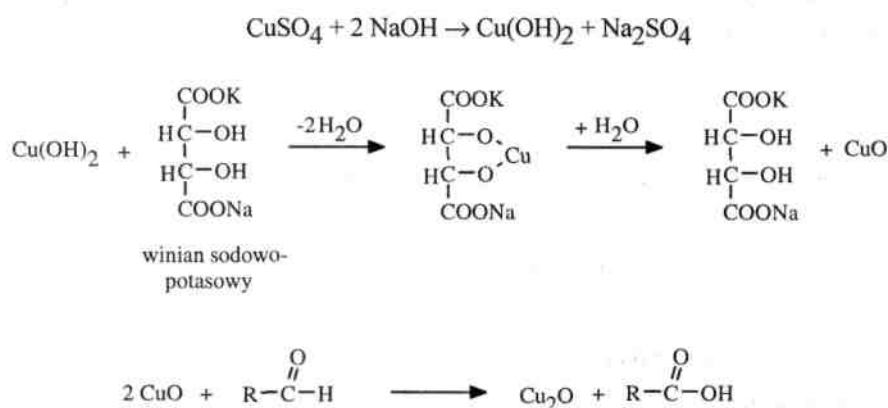


W reakcjach jakościowego i ilościowego oznaczania cukrów redukujących najczęściej wykorzystuje się redukcję jonów metali ciężkich.



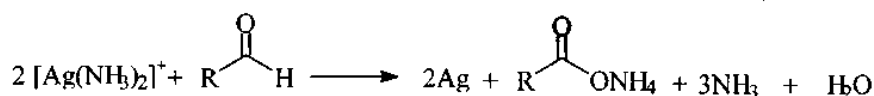
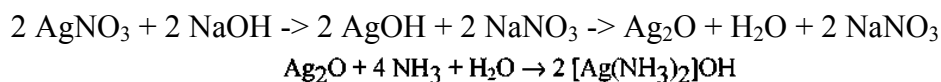
Ponieważ w środowisku zasadowym wodorotlenki tych metali wydzielają się w postaci koloidalnych osadów, co nie pozwala na wykazanie redukcyjności cukrów, zwykle dodaje się takie związki (np. winian sodowo-potasowy lub amoniak), które z wodorotlenkami metali ciężkich tworzą rozpuszczalne kompleksy. Na skutek dysocjacji takiego kompleksu w roztworze uwalniają się jony metalu, które mogą ulec redukcji przez cukier redukujący.

a) Próba z alkalicznym roztworem soli miedzi (reakcja Fehlinga)



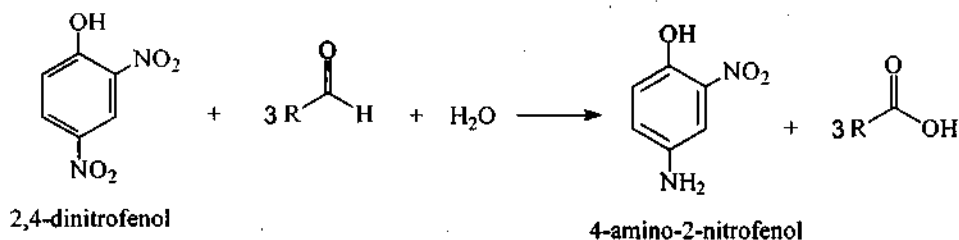
Wykonanie. Do 1 cm³ roztworu cukru dodać 1 cm³ płynu Fehlinga I i Fehlinga II. (Dla ułatwienia można dodać 2 cm³ zmieszanych 1:1 płynów Fehlinga.) Po wymieszaniu ogrzewać kilka minut we wrzącej łaźni wodnej. W przypadku obecności cukrów redukujących powstaje czerwonoceglasty osad Cu₂O.

b) Próba z alkalicznym roztworem soli srebra (próba Tollensa)



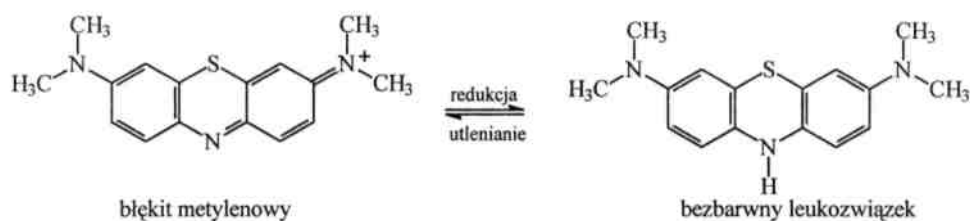
Wykonanie. Do 3 cm³ 1% roztworu AgNO₃ dodać kilka kropli 10% roztworu NaOH, a następnie 10% roztwór NH₃ do rozpuszczenia się osadu AgOH. Dodać 3-4 krople roztworu cukru i po wymieszaniu ogrzać we wrzącej łaźni wodnej. W obecności cukru redukującego pojawia się na ściankach probówki metaliczne srebro.

Reakcja z 2,4-dinitrofenolem



Wykonanie. Do 1 cm³ roztworu cukru dodać 3 cm³ odczynnika dinitrofenolowego (0,715g 2,4-dinitrofenolu; 0,25g fenolu; 1,5g NaOH; 10g winianu sodowo-potasowego w 100 cm wody) i po wymieszaniu umieścić we wrzącej łaźni wodnej na około 2-3 min. W obecności cukrów redukujących pojawia się czerwono-brunatne zabarwienie pochodzące od nitroaminofenolu.

Reakcja z błękitem metylenowym



Wykonanie. Do 2 cm³ H₂O dodać 4 krople 0,1% wodnego roztworu błękitu metylenowego i krople NaOH. Ogrzać probówkę we wrzącej łaźni wodnej przez około 1 min, następnie dodać około 1 cm³ roztworu cukru i ogrzewać. W obecności cukrów redukujących zanika niebieska barwa roztworu, co jest spowodowane redukcją błękitu metylenowego do bezbarwnego leukozwiązku. Ponowne pojawienie się niebieskiej barwy można spowodować, wstrząsając kilkakrotnie probówką z odbarwionym płynem. Zachodzi wówczas utlenianie zredukowanego związku tlenem z powietrza.

5. Identyfikacja nieznanego cukru w roztworze

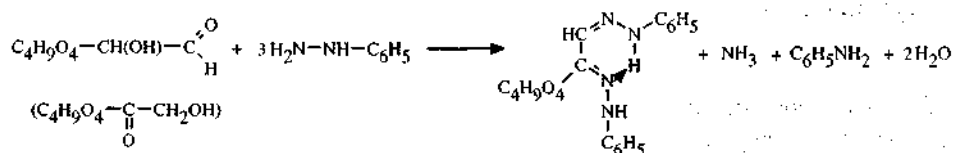
Otrzymany nieznaną roztwór cukru zidentyfikować, przeprowadzając kolejne reakcje, w oparciu o tabelę:

	Glukoza	Fruktoza	Sacharoza	Maltoza	Arabinoza	Skrobia
Próba z 1-naftolem	+	+	+	+	+	+
Próba z tymolem	+	+	+	+	+	+
Próba z antronem	+	+	+	+	+	+
Próba z rezorcyną	-	+	+	-	-	-
Próba z orcinolem	-	-	-	-	+	-
Próba z fluoroglucyną	-	-	-	-	+	-
Próba Fehlinga	+	+	-	+	+	-
Próba lustra srebrnego	+	+	-	+	+	-
Próba z błękitem metylenowym	+	+	-	+	+	-
Próba z dinitrofenolem	+	+	-	+	+	-

6. Osazony

Tworzenie się osazonów jest jedną z najbardziej charakterystycznych reakcji cukrów prostych i oligosacharydów. Temperatura rozkładu, forma krystaliczna oraz czas, po jakim tworzą się osazony, są bardzo cennymi wskazówkami ułatwiającymi identyfikację badanego cukru.

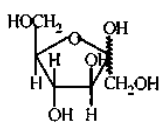
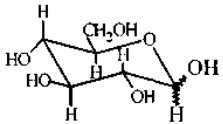
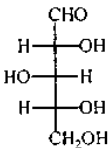
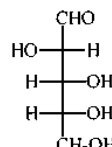
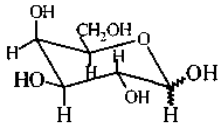
Reakcja z heksozami przebiega według poniżej podanego schematu. Stabilizacja osazonu jest najprawdopodobniej wynikiem tworzenia się wiązania wodorowego.

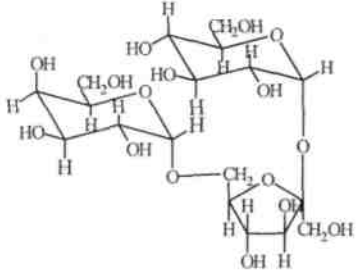
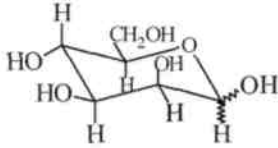
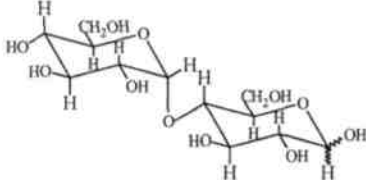
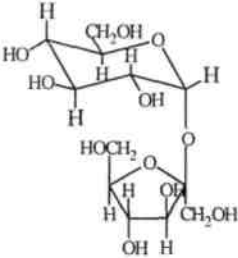


Wykonanie. W probówce umieszcza się kolejno 0,1 g substancji badanej, 0,2 g chlorowodoru fenylohydrazyny, 0,3 g krystalicznego octanu sodu i 2 cm² wody destylowanej.

W celu zapobieżenia wydzielania się substancji smolistych jest wskazane dodanie około 0,5 cm³ nasyconego roztworu wodorosiarczynu sodu.

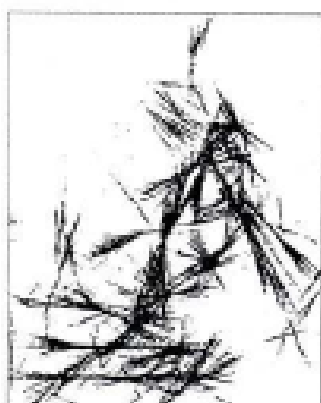
Tabela – osazony

Cukier	Czas potrzebny do wytrącenia się osazonu z gorącego roztworu
D-fruktoza 	2 min
D-glukoza 	4–5 min
D-ksyloza 	7 min
D-arabinoza 	10 min
D-galaktoza 	15–19 min

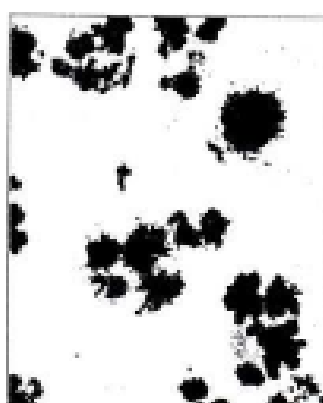
rafinoza 	60 min
D-mannoza 	1/2 min (hydrazon)
laktoza, maltoza  maltoza	Osazony nie wytrącają się z powodu dobrej rozpuszczalności w gorącej wodzie, wydzielają się po ochłodzeniu
sacharoza 	30 min, w tym czasie dokonuje się hydroliza i utworzenie glukoosazonu

Probówkę należy zakorkować zwitkiem waty i umieścić w zlewce z wrzącą wodą. Następnie obserwuje się uważnie, po ilu minutach od chwili zanurzenia probówki do wrzącej wody pojawi się osad. Czas potrzebny do utworzenia się osazonu jest charakterystyczny dla poszczególnych cukrów. Odpowiednie dane zawiera tabela.

Probówką z roztworem należy wstrząsać od czasu do czasu dla uniknięcia przegrzania. Po 30 min probówkę wyjmuje się ze zlewki, chłodzi, a następnie próbkę zawiesiny utworzonych kryształów obserwuje się pod mikroskopem. Należy odrysować postać kryształów i sposób ich ułożenia w większe zespoły, po czym porównać uzyskany obraz z mikrofotografiami lub rysunkami osazonów cukrów prostych i dwucukrów opisanych w piśmiennictwie.



OSAZON GLUKOZY



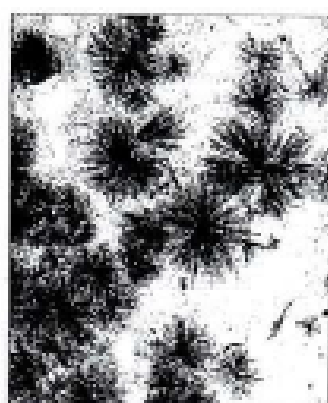
OSAZON GALAKTOZY



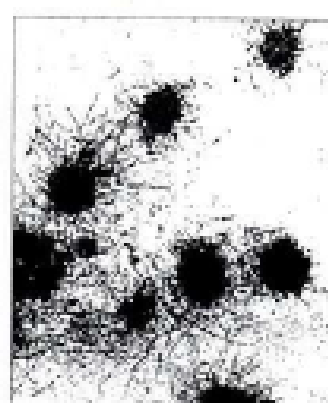
OSAZON SORBOZY



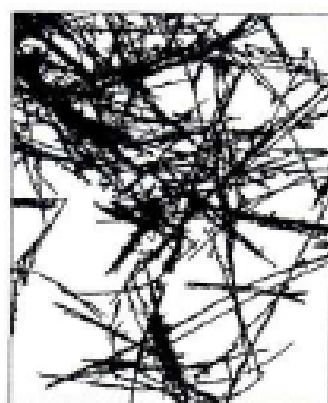
OSAZON MALTOZY



OSAZON CELOBIOZY



OSAZON LAKTOZY



OSAZON KSYLOZY



OSAZON ARABINOZY