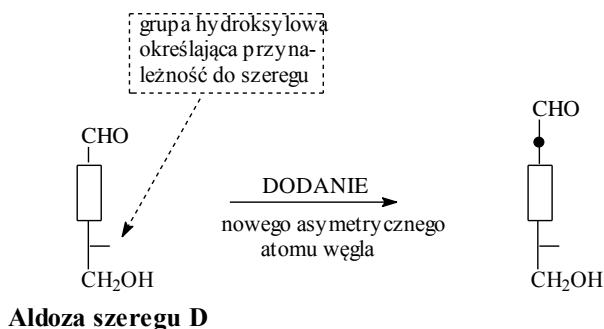


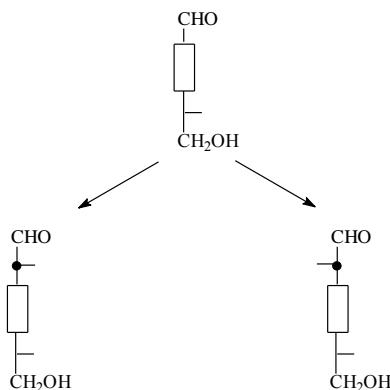
Monosacharydy Schemat konfiguracyjny

Aldozy szeregu D ustawia się w schemat wg dwu poniższych reguł:

1. Aldozy zawierające **n atomów węgla** otrzymuje się z aldoz zawierających **n-1 atomów węgla** poprzez dodanie asymetrycznego atomu węgla bezpośrednio ZA GRUPĄ ALDEHYDOWĄ

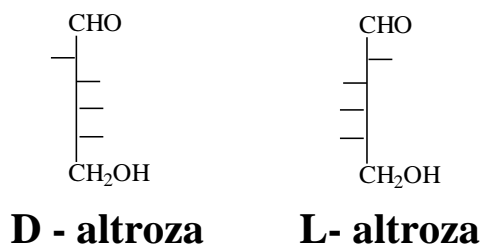


2. Z **dwu możliwych konfiguracji** dodanego atomu węgla wybiera się najpierw tę, dla której we wzorze rzutowym Fischera grupa hydroksylowa przy dodanym atomie skierowana jest W TĘ SAMĄ STRONĘ, co grupa hydroksylowa przy atomie węgla określającym **PRZYNALEŻNOŚĆ DO SZEREGU**



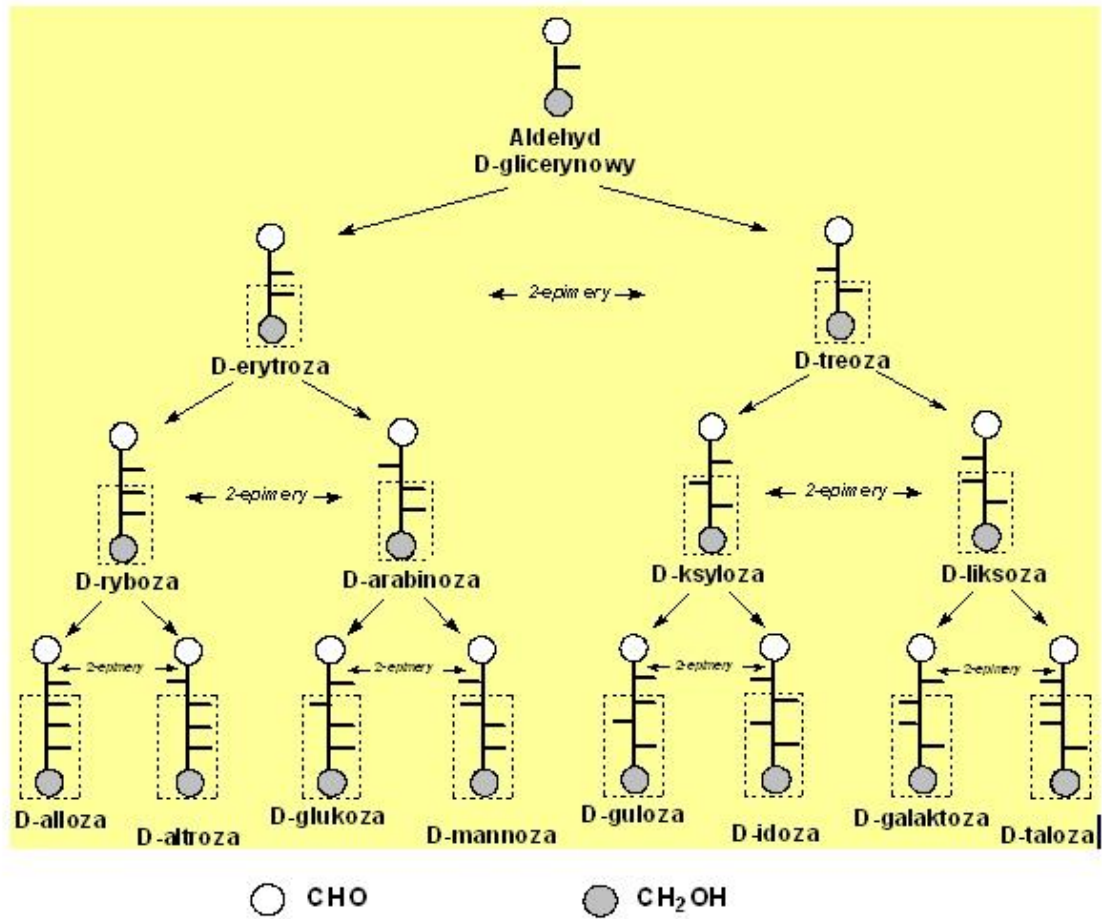
Wg analogicznych reguł tworzy się schemat aldoz szeregu L. Konsekwencją tego jest następujący fakt:

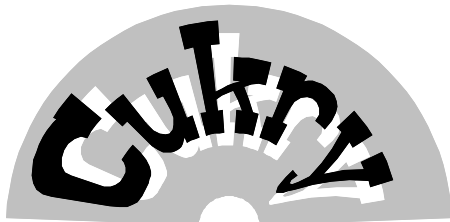
ENANCJOMERYCZNE aldozy różnią się **W NAZWIE jedynie literą określającą przynależność do szeregu:**



PARA ENANCJOMERÓW

Schemat konfiguracyjny aldoz szeregu D

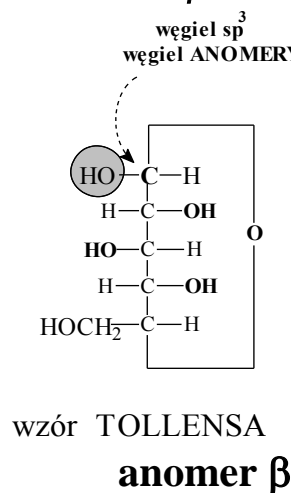
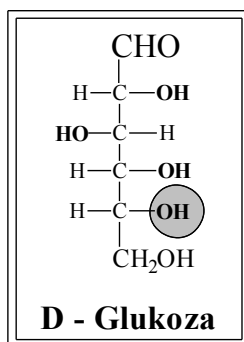
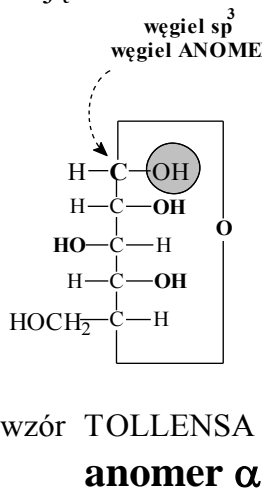




Monosacharydy Formy cykliczne

Cyklizacja monosacharydu polega na **ataku jednej z grup OH** (przy czwartym lub piątym atomie węgla licząc od grupy C=O) na grupę karbonylową i utworzeniu wewnętrznych (cyklicznych) HEMIACETALI. Cykliczne formy hemiacetalowe zapisuje się za pomocą wzorów TOLLENSA, wzorów HAWORTHA lub – w przypadku pierścieni sześciocłonowych – za pomocą wzorów KRZESŁOWYCH.

W wyniku cyklizacji tworzy się **nowe centrum asymetrii** (dodatkowy węgiel asymetryczny) – **węgiel anomeryczny**, którego konfigurację odnosi się do konfiguracji atomu węgla decydującego o przynależności do szeregu D lub L (czyli ostatniego asymetrycznego atomu węgla). Powstają dwa DIASTEREOIZOMERY – **anomer α** i **anomer β** :



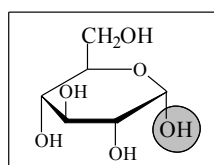
Definicja

Jeżeli we wzorze TOLLENSA grupa –OH przy węglu anomerycznym jest skierowana:

- W TĘ SAMĄ STRONĘ co grupa –OH przy węglu określającym przynależność do szeregu (w wyjściowym wzorze Fischera formy łańcuchowej), wówczas anomer taki nazywa się **anomerem α**
- W STRONĘ PRZECIWNĄ niż grupa –OH przy węglu określającym przynależność do szeregu (w wyjściowym wzorze Fischera formy łańcuchowej), wówczas anomer taki nazywa się **anomerem β**

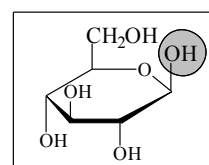
Uwaga! ANOMERY są także **epimerami** (różnią się jedynie konfiguracją na węglu anomerycznym)

wzór HAWORTHA

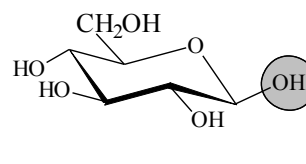
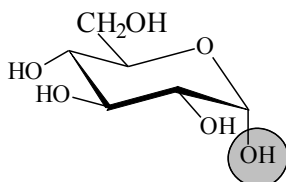


α - D-glukopiranoza

wzór HAWORTHA



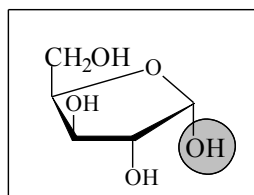
β - D-glukopiranoza



Wzory Hawortha zapisane w podanej wyżej orientacji (atom tlenu w pierścieniu znajduje się w tylnym prawym wierzchołku zaś węgiel anomeryczny znajduje się po prawej stronie wzoru) będziemy nazywać **PODSTAWOWYMI postaciami wzorów Hawortha** w formie piranozowej.

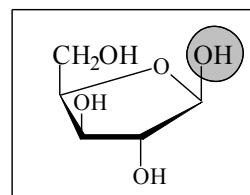
Podobnie dla form furanozowych:

wzór HAWORTHA



α -D-arabinofuranoza

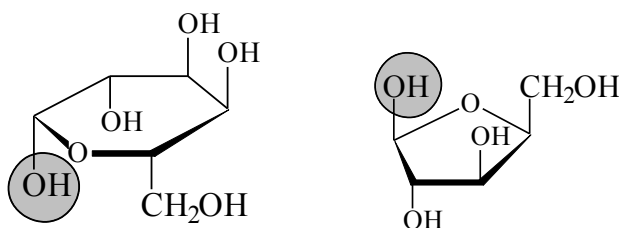
wzór HAWORTHA



β -D-arabinofuranoza

Wzory Hawortha zapisane w podanej wyżej orientacji (atom tlenu w pierścieniu znajduje się w tylnym wierzchołku zaś węgiel anomeryczny znajduje się po prawej stronie rysunku) będziemy nazywać **PODSTAWOWYMI postaciami wzorów Hawortha** w formie furanozowej.

Wzory Hawortha mogą być oczywiście zapisywane w rozmaitej orientacji – szczególnie w oligosacharydach, polisacharydach oraz glikozydach naturalnych np.



wyróżniono tu **grupy OH przy węglach anomerycznych**

Jednak opisana wyżej postać podstawowa wzoru Hawortha jest szczególnie dogodna przy identyfikacji cząsteczki.

Gdy w piranozowych lub furanozowych formach cukrów występuje grupa CH_2OH przy węglu nieanomerycznym, wówczas można przyjąć następujące reguły ułatwiające zapis, identyfikację anomeru a także przynależność cukru do określonego szeregu konfiguracyjnego (D lub L):

Reguła 1 Jeżeli w postaci podstawowej wzoru Hawortha **grupa CH_2OH** przy węglu **nieanomerycznym** (jest to ważne zastrzeżenie w przypadku 2-heksuloz, które w postaci furanozowej zawierają dwie grupy CH_2OH – jedną przy węglu anomerycznym i drugą przy węglu nieanomerycznym) skierowana jest:

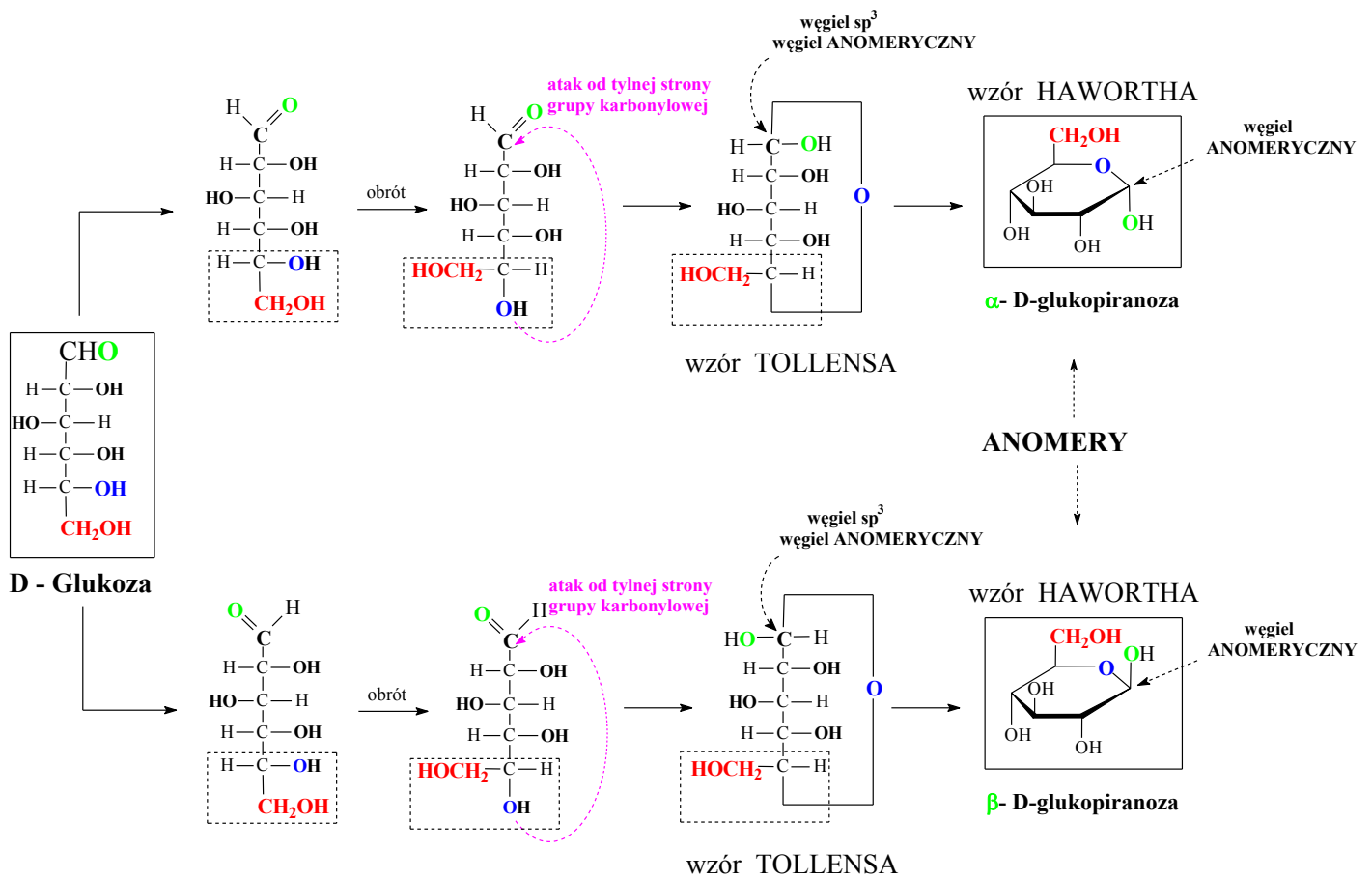
- do góry**, wówczas monosacharyd należy **do szeregu D**
- do dołu**, wówczas monosacharyd należy **do szeregu L**

Reguła 2 Jeżeli we wzorze Hawortha **grupa OH** przy węglu anomerycznym skierowana jest:

- w przeciwną stronę** niż grupa CH_2OH przy węglu nieanomerycznym, wówczas anomer jest **anomerem α**
- w tę samą stronę** co grupa CH_2OH przy węglu nieanomerycznym, wówczas anomer jest **anomerem β**

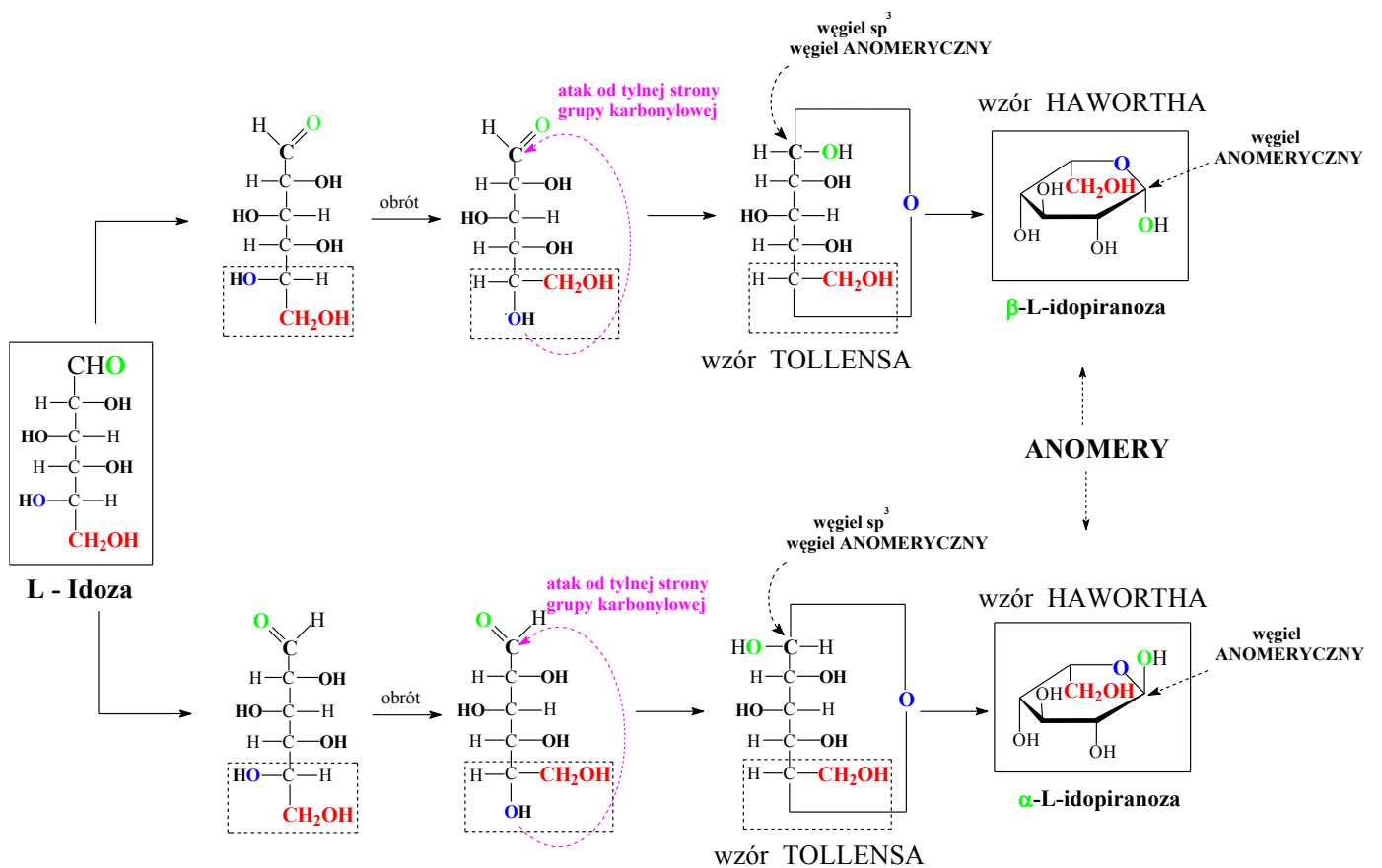
HEKSOZA szeregu D

Forma cykliczna PIRANOZOWA



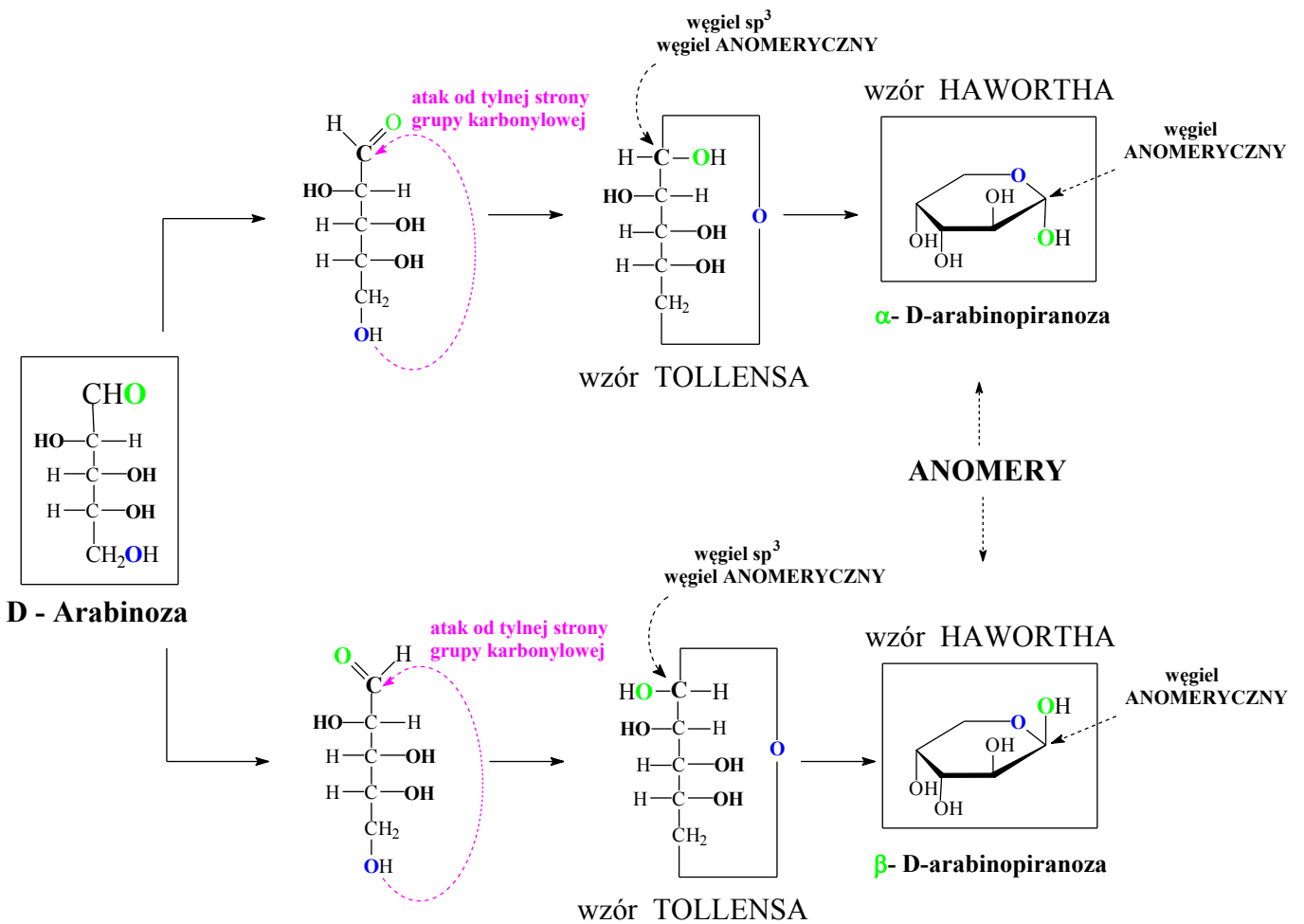
HEKSOZA szeregu L

Forma cykliczna PIRANOZOWA



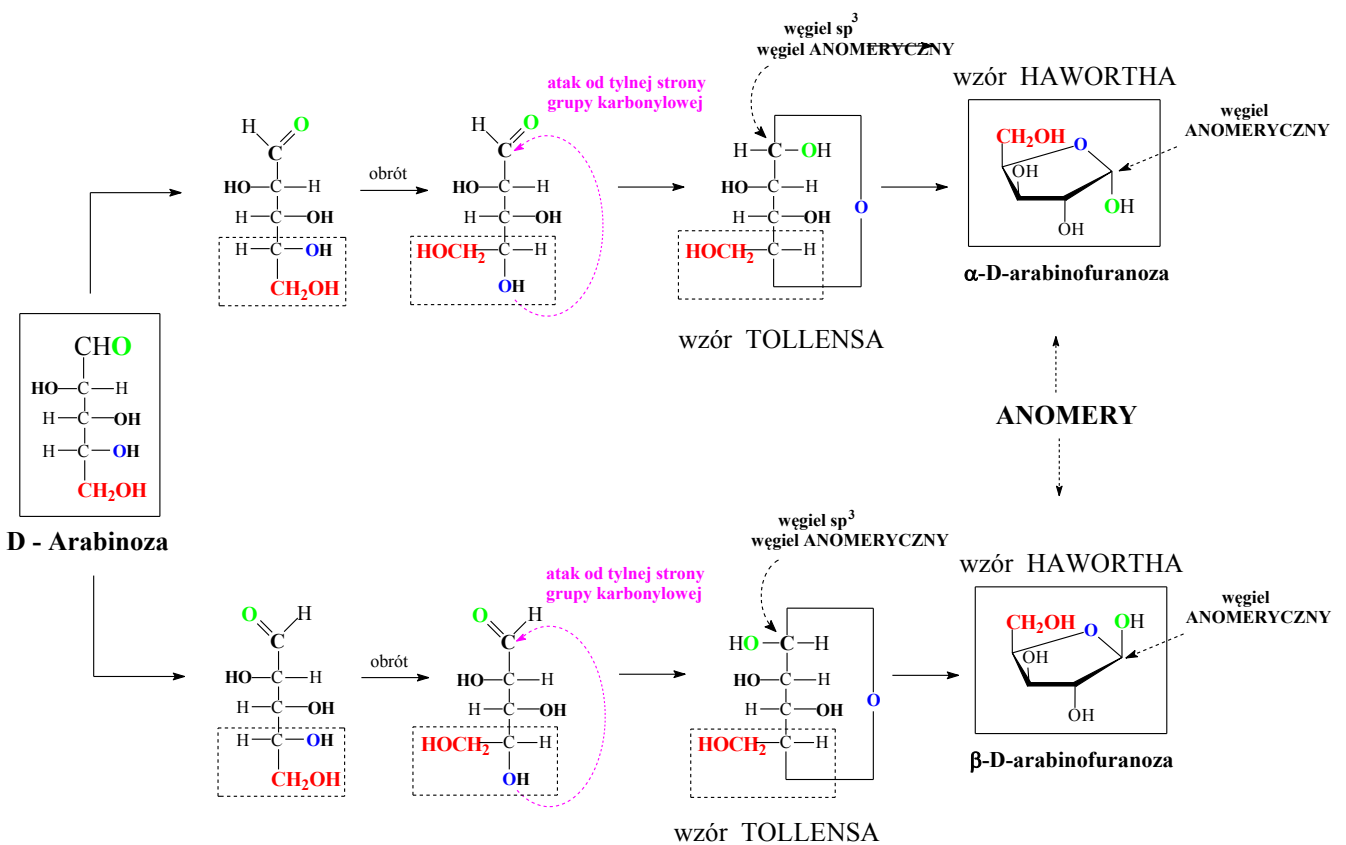
PENTOZA szeregu D

Forma cykliczna PIRANOZOWA



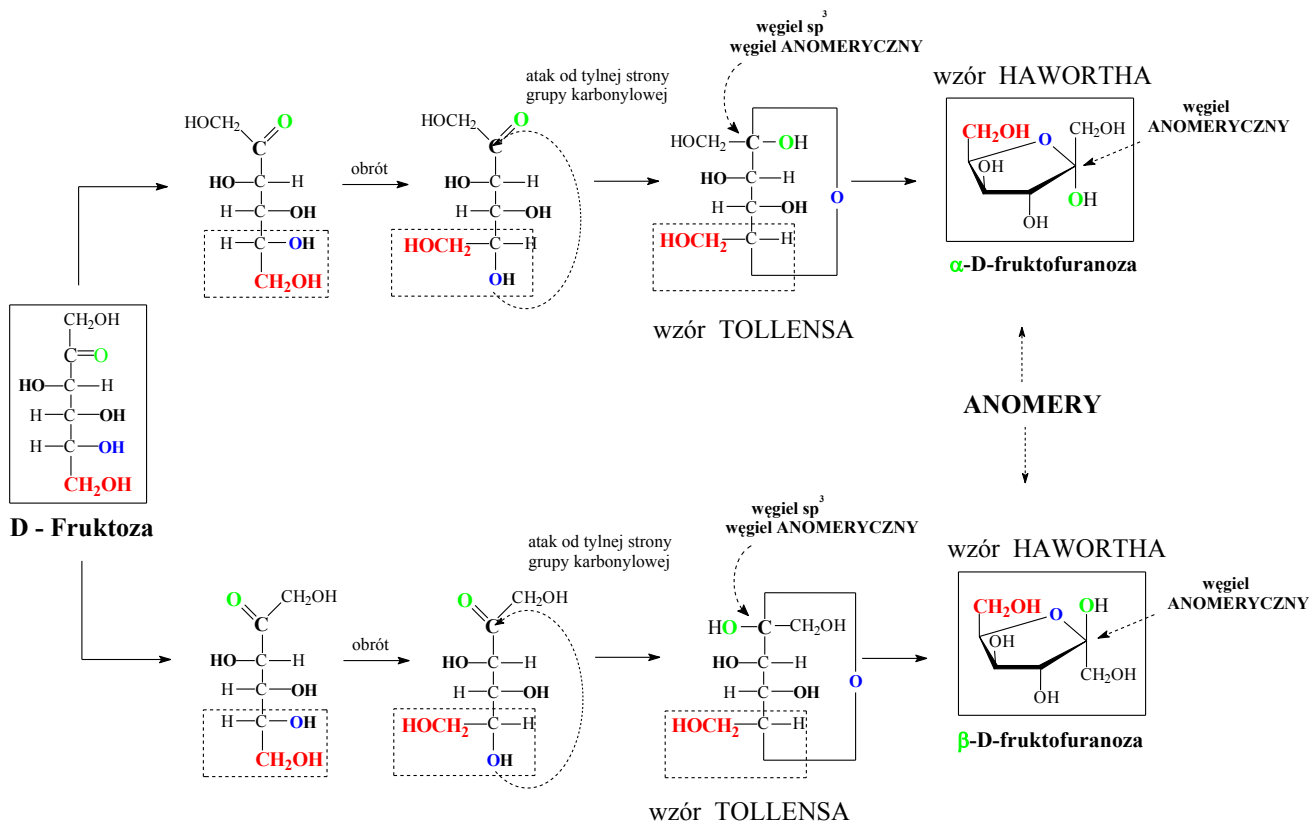
PENTOZA szeregu D

Forma cykliczna FURANOZOWA



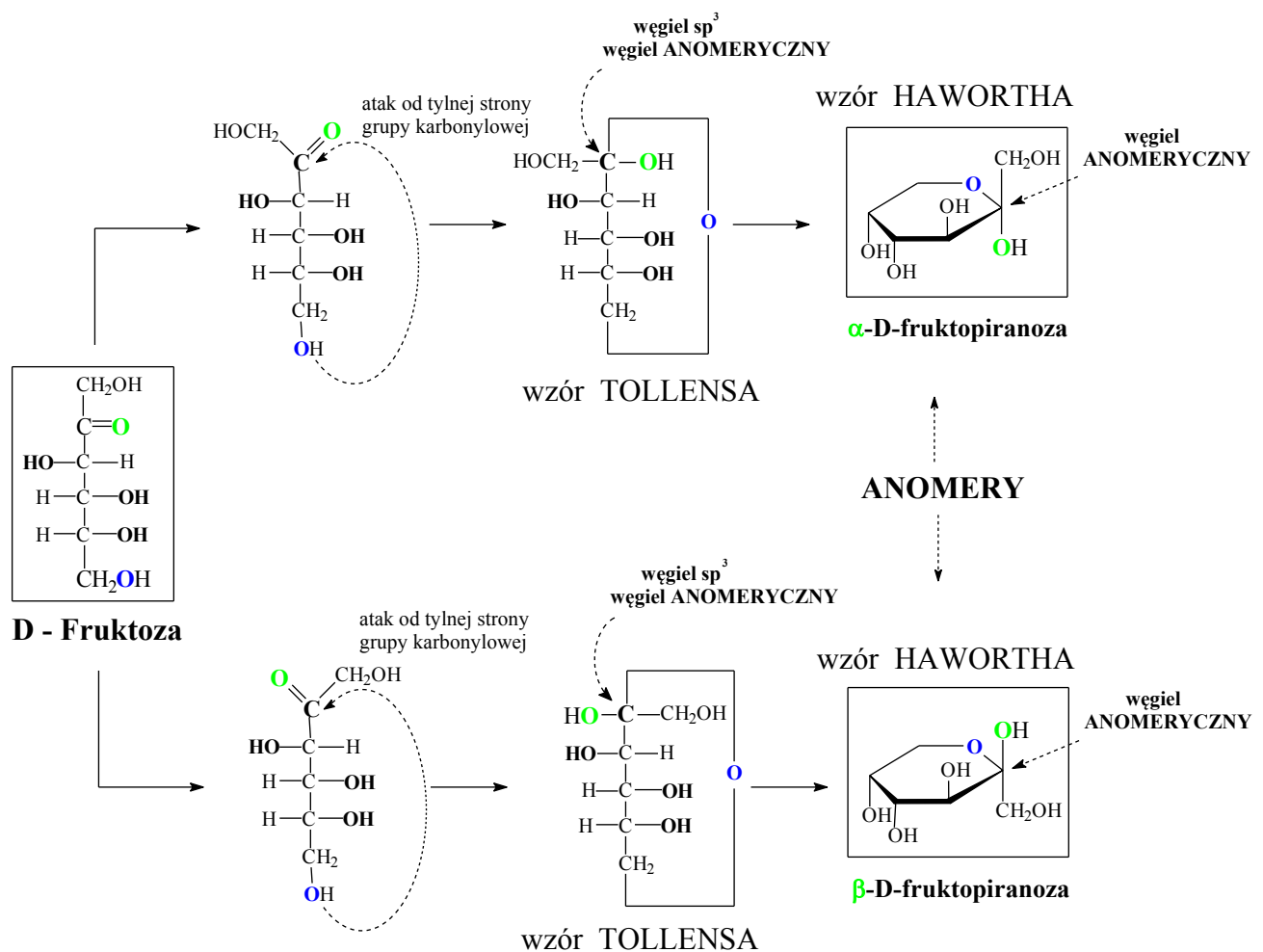
HEKSULOZA szeregu D

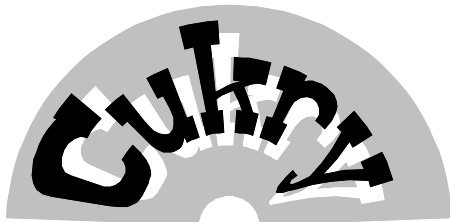
Forma cykliczna FURANOZOWA



HEKSULOZA szeregu D

Forma cykliczna PIRANOZOWA



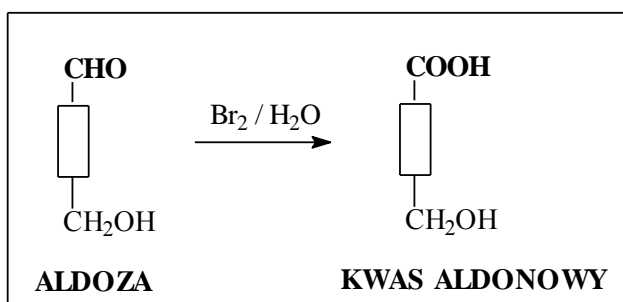


1. UTLENIANIE

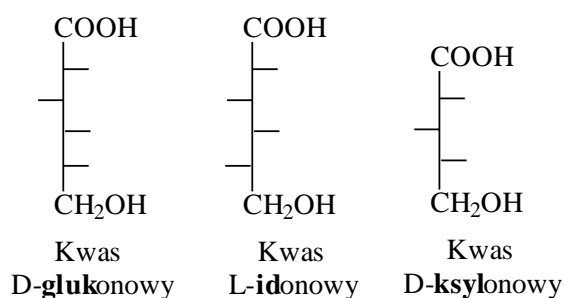
ALDOZY

1a. Za pomocą łagodnych utleniaczy (kwasy ALDONOWE)

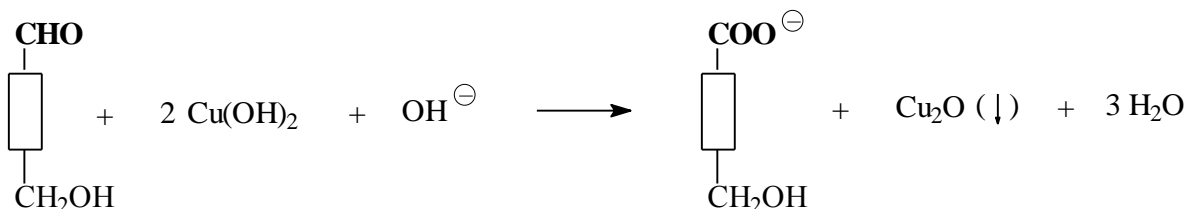
Pod wpływem łagodnych utleniaczy (np. woda bromowa) utlenieniu ulega jedynie grupa aldehydowa. Produktem reakcji jest KWAS ALDONOWY



PRZYKŁADY:



Aldozy ulegają typowym reakcjom utlenienia charakterystycznym dla aldehydów - reakcji Fehlinga (strąca się ceglastoczerwony osad Cu_2O) oraz reakcji Tollensa (tworzy się lustro srebrne). W reakcjach tych również tworzą się KWASY ALDONOWE (w postaci soli)

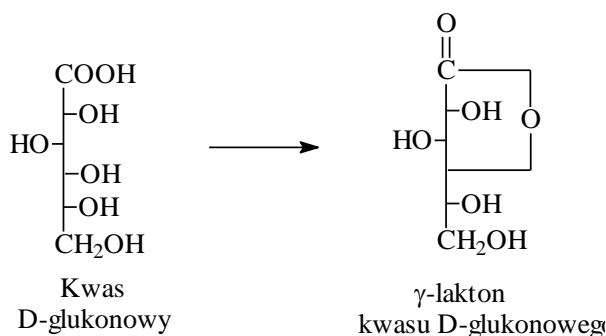


DEFINICJA:

Cukry, które redukują odczynnik Fehlinga nazywa się cukrami **REDUKUJĄCYMI** (pozostałe nazywa się cukrami **NIEREDUKUJĄCYMI**)

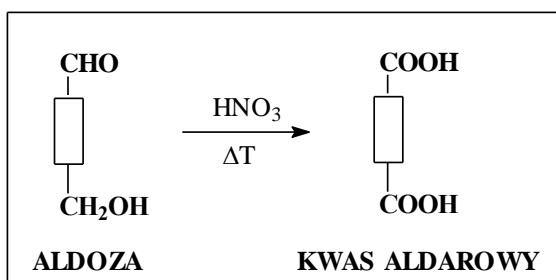
Uwaga! Cukrami redukującymi są nie tylko aldozy, lecz również 2-ketozy (patrz. p.4 - epimeryzacja aldoz) oraz większość oligosacharydów.

Kwasy aldonowe - jako hydrokyskwasy - łatwo tworzą wewnętrzne estry - LAKTONY. Trwały pierścień laktonowy tworzy się w przypadku γ -hydrokyskwasów (pierścień pięcioczłonowy) i δ -hydrokyskwasów (pierścień sześcioczłonowy)

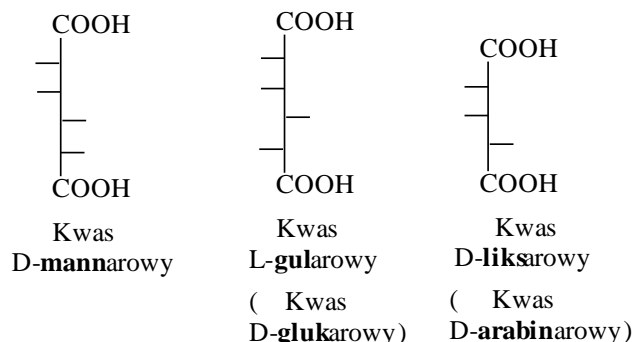


1b. Za pomocą kwasu azotowego na gorąco (kwasy ALDAROWE)

Pod wpływem kwasu azotowego na gorąco utlenieniu ulega zarówno grupa aldehydowa, jak i terminalna grupa hydroksymetylowa. Produktem reakcji jest KWAS ALDAROWY

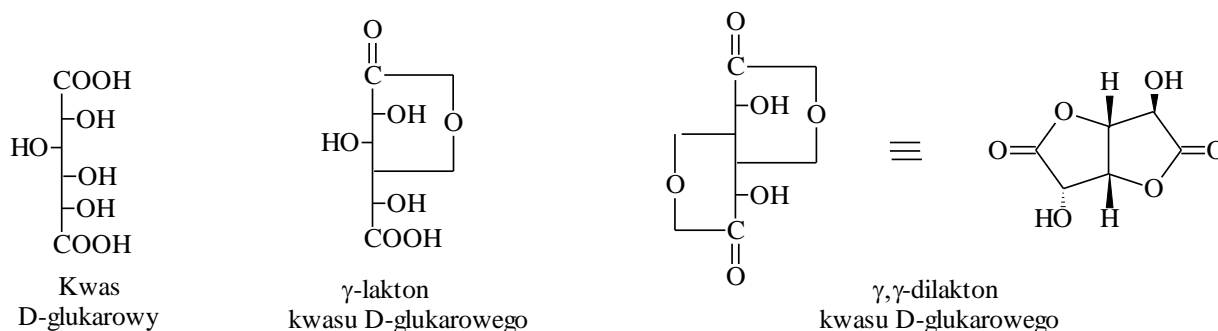


PRZYKŁADY:



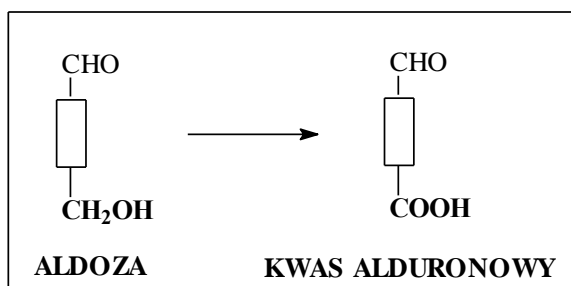
Niektóre kwasy aldarowe mogą być produktami utlenienia dwu różnych aldoz i mogą mieć w związku z tym podwójne nazwy.

Kwasy aldarowe również tworzą laktony a także podwójne laktony (dilaktony):

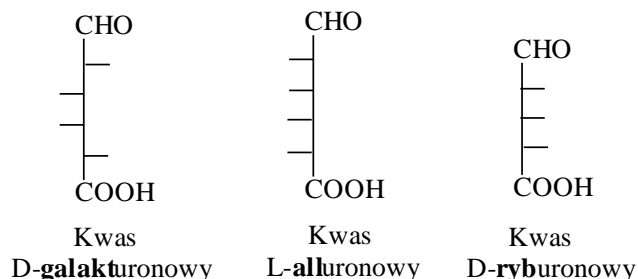


1c. Utlenianie grupy hydroksymetylowej (kwasy ALDURONOWE)

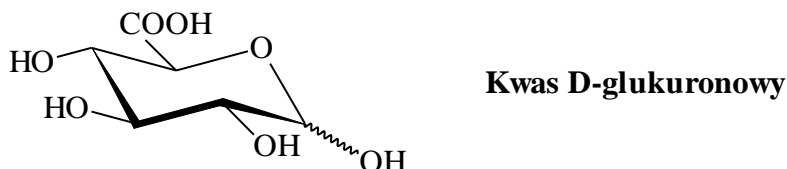
Po zabezpieczeniu grupy aldehydowej można utlenić grupę hydroksymetylową otrzymując (po usunięciu grupy zabezpieczającej) KWASY ALDURONOWE. Występują one w przyrodzie w postaci glikozydów (m.in. w niektórych polisacharydach - poliuronidach oraz jako produkty przemian metabolicznych)



PRZYKŁADY:



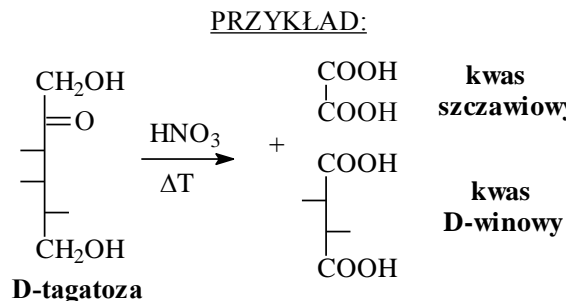
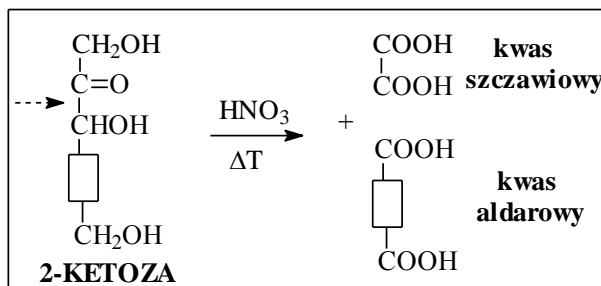
Kwasy alduronowe - podobnie, jak aldozy - występują w postaci cyklicznej:



2-KETOZY

Za pomocą kwasu azotowego w podwyższonej temperaturze

Pod wpływem kwasu azotowego na gorąco wiązanie między drugim i trzecim atomem węgla **ulega rozpadowi** i tworzą się grupy karboksylowe. Utlenieniu ulegają również terminalne grupy hydroksymetylowe. Produktami reakcji są kwasy dikarboksylowe: KWASY SZCZAWIOWY i KWAS ALDAROWY

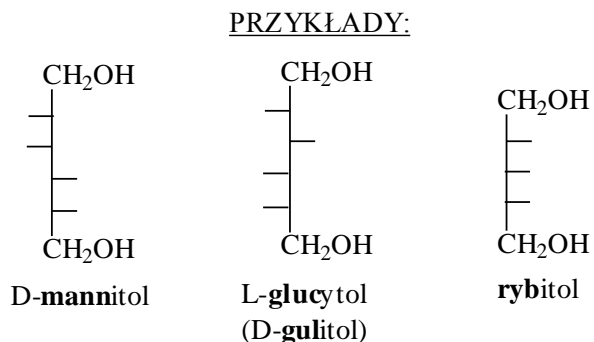
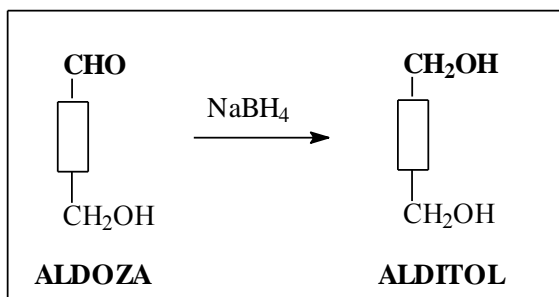


(z L-tagatozy tworzy się kwas **L-winowy**, zaś z D-fruktozy i L-fruktozy - kwas *mezo-winowy*)

2. REDUKCJA

ALDOZY

Aldozy można redukować katalitycznie wodorem lub wodorkiem sodowo-borowym otrzymując alkohole wielowodorotlenowe - ALDITOLE.

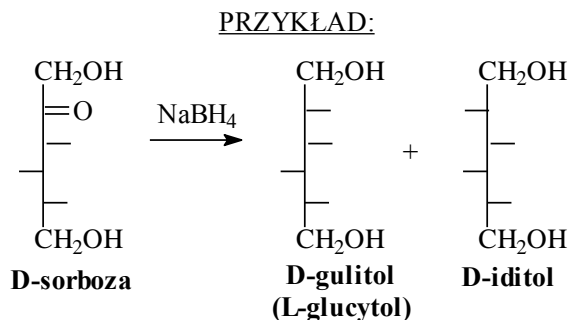
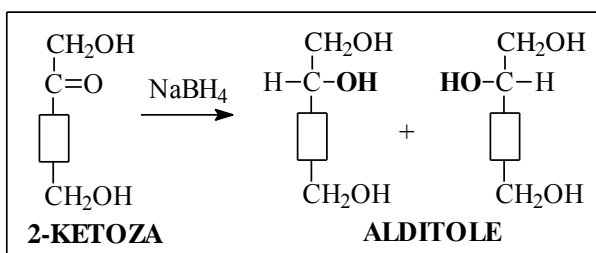


Redukcję tę można prowadzić także za pomocą amalgamatu sodu lub glinu.

ALDITOLE – podobnie jak kwasy aldarowe mogą mieć dwie różne nazwy (w przypadkach, gdy mogą być produktami redukcji dwóch różnych aldoz)

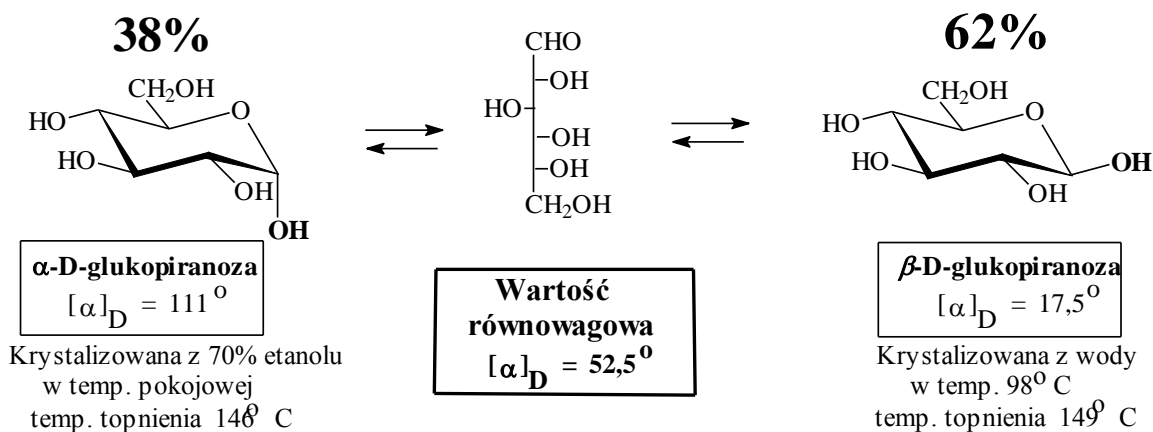
KETOZY

W wyniku analogicznej redukcji ketozy otrzymuje się na ogół DWA ALDITOLE.



3. MUTAROTACJA

Monosacharydy w stanie krystalicznym występują w postaci jednej odmiany cyklicznej. Po rozpuszczeniu monosacharydu w wodzie ustala się jednak bardzo szybko stan równowagi między formą acykliczną oraz formami cyklicznymi. Zostało to potwierdzone poprzez pomiar skręcalności właściwej roztworu wodnego. Roztwór α -D-glukopiranozy bezpośrednio po rozpuszczeniu cukru wykazuje skręcalność właściwą równą $+111^\circ$, jednak skręcalność ta bardzo szybko się zmniejsza i ustala na poziomie $52,5^\circ$. Roztwór β -D-glukopiranozy wykazuje bezpośrednio po rozpuszczeniu cukru skręcalność ok. $+17,5^\circ$ i skręcalność ta bardzo szybko rośnie osiągając tę samą wartość równowagową: $52,5^\circ$. Formy furanozowe D-glukozy w roztworze wodnym praktycznie nie występują. Wartość równowagowa jest średnią ważoną skręcalności poszczególnych odmian (cyklicznych i acyklicznej).



DEFINICJA:

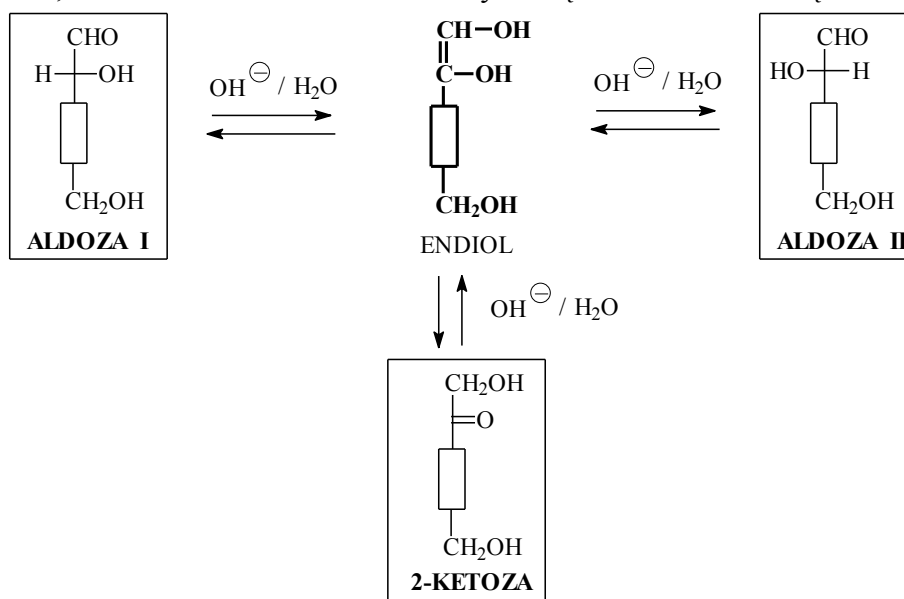
Zjawisko ustalania się w wodnych roztworach cukrów, stanu równowagi między acykliczną i cyklicznymi formami sacharydu nazywa się **MUTAROTACJĄ**

Zawartości poszczególnych form cyklicznych w roztworach wodnych różnych pentoz i heksoz podaje poniższa tabela (dane z encyklopedii Beilsteina oraz monografii: Collins P., Ferrier R., „Monosaccharides”, Wiley, 1996, str. 41):

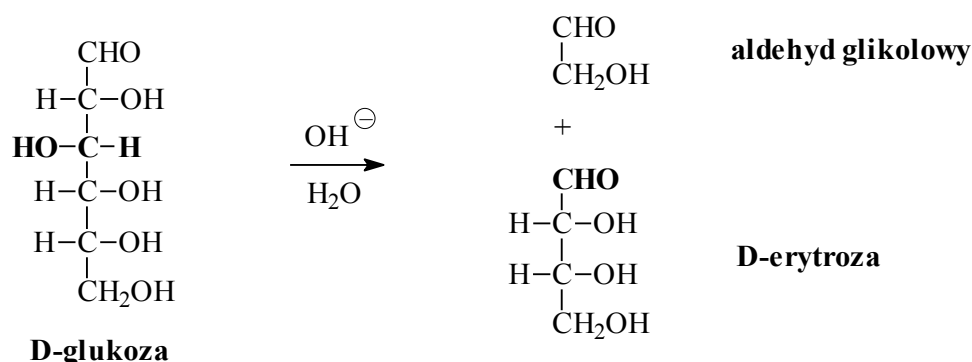
Sacharyd	α -PIRANOZA	β -PIRANOZA	α -FURANOZA	β -FURANOZA	Forma acykliczna
Pentozy					
RYBOZA	21,5	58,5	6,5	13,5	0,05
ARABINOZA	60	35,5	2,5	2	0,03
KSYLOZA	36,5	63			0,02
LIKSOZA	70	28	1,5	0,5	0,03
2-Pentulozy					
<i>erythro</i> -2-PENTULOZA	-	-	62,8	20,4	16,8
<i>treo</i> -2-PENTULOZA	-	-	18,1	62,3	19,6
Heksozy					
ALLOZA	17	73	4	6	0,01
ALTROZA	29	37,5	18,5	15	0,04
GLUKOZA	38	62			0,02
MANNOZA	65,5	34,5			0,005
GULOZA	16	81	-	3	-
IDOZA	38,5	36	11,5	14	0,2
GALAKTOZA	29	64	3	4	0,02
TALOZA	37	32	17	14	0,03
2-Heksulozy					
PSIKOZA	22	24	39	15	0,3
FRUKTOZA	2,5	65	6,5	25	0,8
SORBOZA	93	2	4	1	0,25
TAGATOZA	71	18	2,5	7,5	0,3

4. EPIMERYZACJA (w środowisku zasadowym)

Monosacharydy są **nietrwale w środowisku zasadowym** (większość roztworów cukrów po dodaniu NaOH zmienia natychmiast barwę na żółtą) na skutek ustalania się równowagi ketonowo-enolowej. Enolowa postać aldozy jest **ENDIOLEM** (dwie grupy hydroksylowe przy sąsiednich węglach sp^2), z którego – w trakcie reakcji tautomeryzacji – może tworzyć się zarówno wyjściowa, jak i 2-epimeryczna aldoza, a także 2-ketoza. Proces ten nazywa się **EPIMERYZACJĄ**.

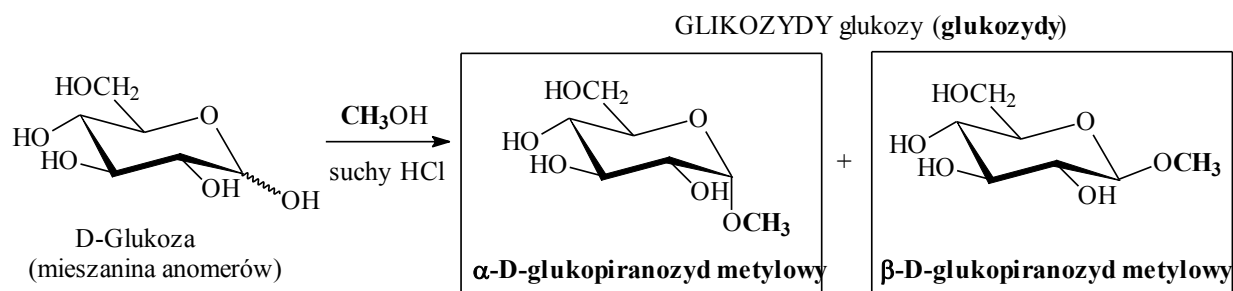


Nie dochodzi tu jednakże do ustalania się stanu równowagi, ponieważ przebiegają powolne uboczne reakcje **RETROALDOLOWE** (reakcje odwrotne do reakcji kondensacji aldolowej), w wyniku których następuje rozpad łańcucha węglowego:



5. Reakcja z alkoholami w środ. kwaśnym. Tworzenie GLIKOZYDÓW

Aldozy i ketozy ogrzewane z alkoholami wobec suchego chlorowodoru tworzą związki typu **acetalu** zwane **GLIKOZYDAMI**, które mogą istnieć w postaci **piranozowej**, bądź **furanozowej**.



UWAGA! GLIKOZYD jest nazwą ogólną, natomiast GLUKOZYD jest glikozydem glukozy.
Odpowiednio: glikozydy mannozy nazywają się MANNOZYDAMI, fruktozy – FRUKTOZYDAMI,...
itd.

Glikozydy nie ulegają mutarotacji i są TRWAŁE w środowisku obojętnym i zasadowym.
Bardzo łatwo ulegają natomiast hydrolizie w środowisku kwaśnym.

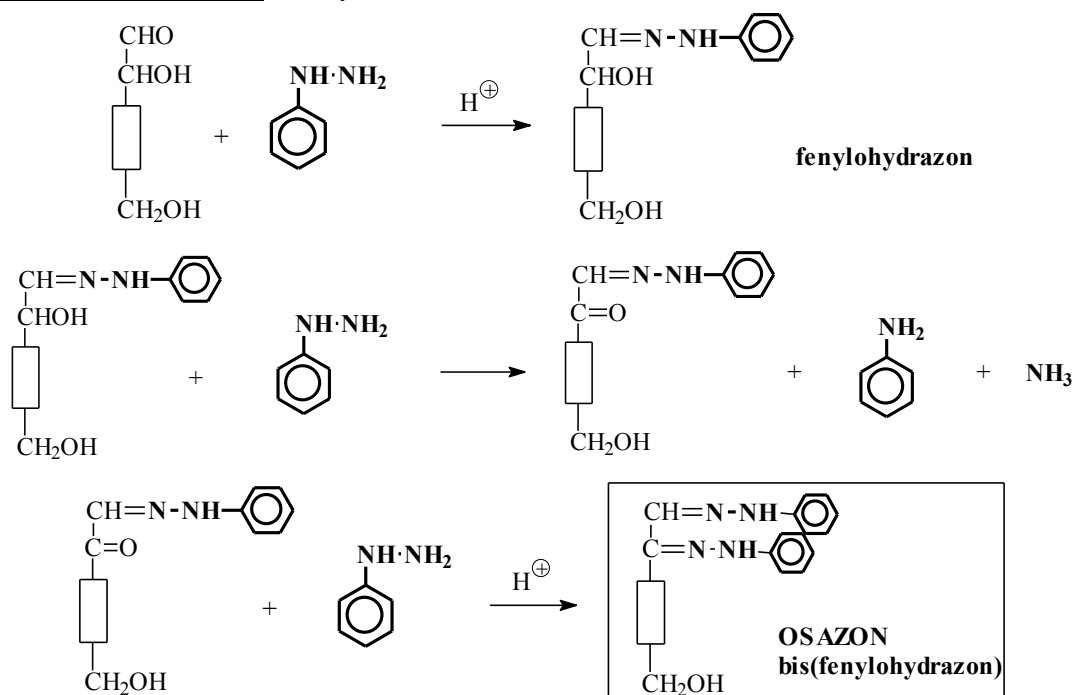
Zawartości poszczególnych form cyklicznych glikozydów metylowych w metanolu (w temp. 35 °C) dla różnych pentoz i heksoz podaje poniższa tabela (dane z monografii: Collins P., Ferrier R., „Monosaccharides”, Wiley, 1996, str. 63):

Sacharyd	α -PIRANOZYD	β -PIRANOZYD	α -FURANOZYD	β -FURANOZYD
Pentozy				
RYBOZA	12	66	5	17
ARABINOZA	24	47	22	7
KSYLOZA	65	30	2	3
LIKSOZA	89	10	1	-
Heksozy				
GLUKOZA	66	32,5	0,6	0,9
MANNOZA	94	5,3	0,7	-
GALAKTOZA	58	20	6	16

6. Reakcja z fenylohydrazyną. Tworzenie OSAZONÓW

ALDOZY

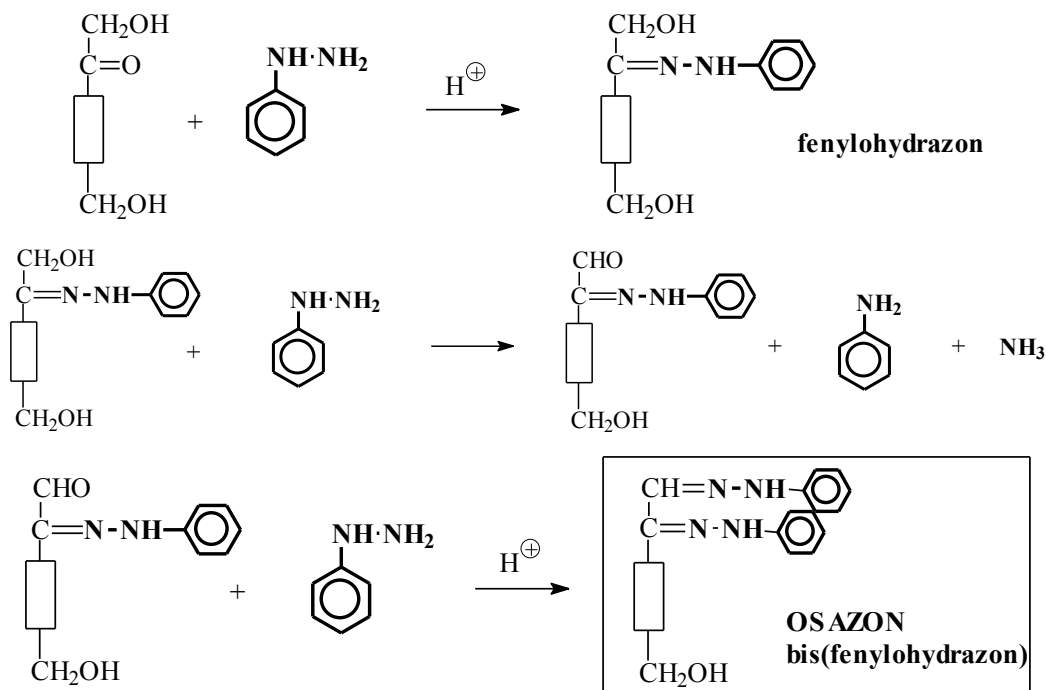
Aldozy reagują z fenylohydrazyną tworząc początkowo FENYLOHYDRAZON. Reakcja jednak – przy nadmiarze fenylohydrazyny – może przebiegać dalej. Następuje utlenienie sąsiedniej grupy CHOH do grupy karbonylowej, która reaguje następnie z kolejną cząsteczką fenylohydrazyny tworząc bis(fenylohydrazon) zwany OSAZONEM.



Osazony są pochodnymi krystalicznymi. Z uwagi na bardzo prosty sposób otrzymywania służyły dawniej do szybkiej identyfikacji monosacharydów.

KETOZY

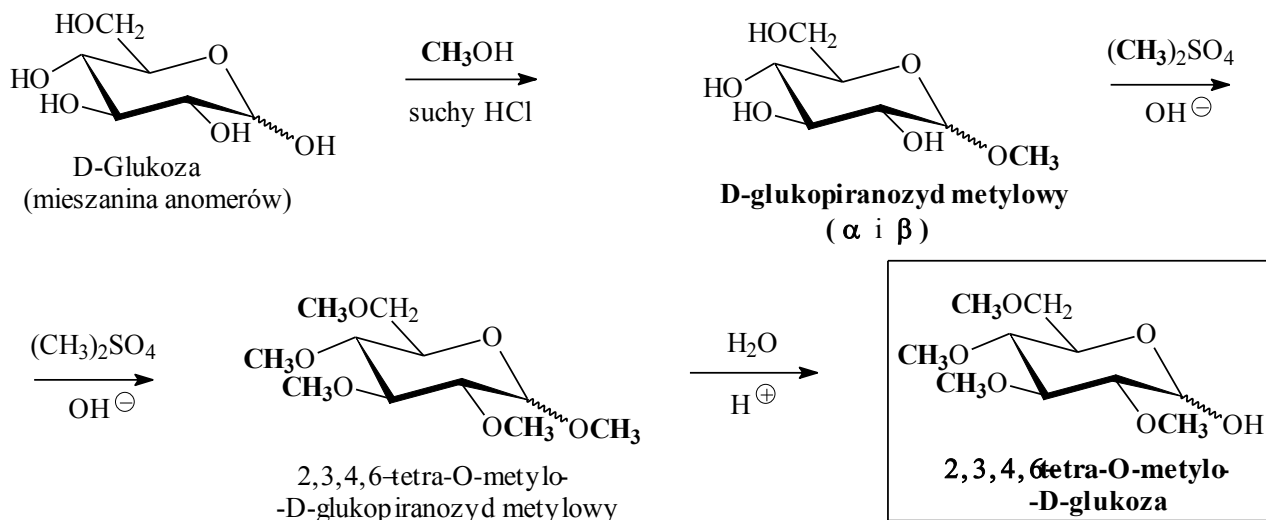
Ketozy reagują z fenylohydrazyną w sposób analogiczny, tworząc początkowo FENYLOHYDRAZON. Następnie zachodzi utlenienie sąsiedniej grupy CH_2OH do grupy aldehydowej, która reaguje następnie z kolejną cząsteczką fenylohydrazyny tworząc OSAZON.



UWAGA! Monosacharydy współlistniejące obok siebie w reakcji EPIMERYZACJI tzn.: 2-epimeryczne aldozy oraz odpowiednia ketoza TWORZĄ IDENTYCZNE OSAZONY. (stąd wywodzi się dawna, nieaktualna już definicja epimerów: epimery - to cukry, które tworzą identyczne osazony)

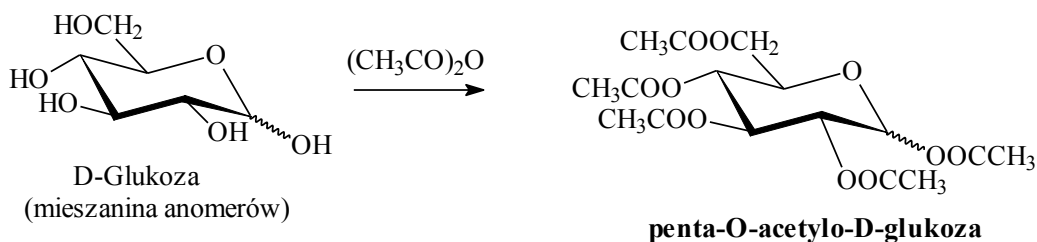
7. O-metylowanie za pomocą siarczanu dimetylu

Monosacharydów nie można metylować za pomocą siarczanu dimetylu bezpośrednio, ponieważ proces ten przebiega w środowisku zasadowym. Należy przeprowadzić je najpierw w glikozydy (np. metylowe), następnie poddać reakcji z $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, po czym zhydrolizować produkt reakcji w środowisku kwaśnym.



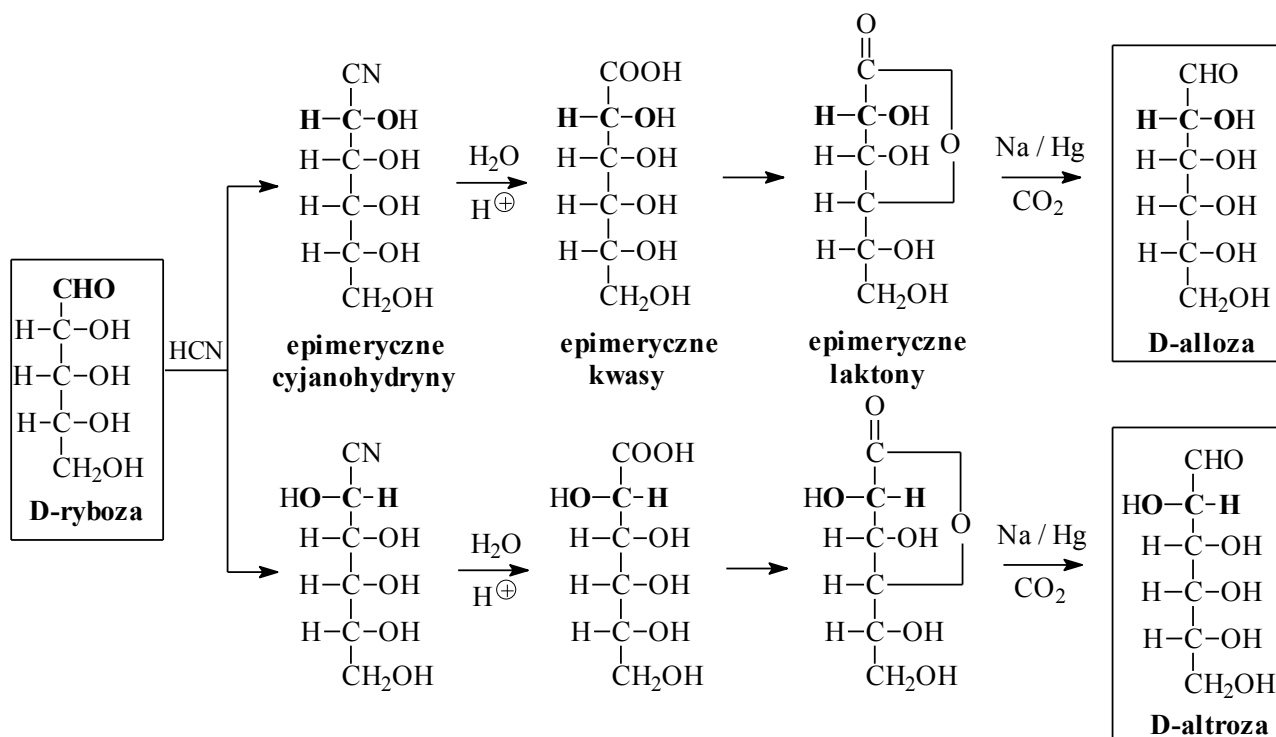
8. Acetylowanie monosacharydów

Monosacharydy można wyczerpująco acetylować za pomocą bezwodnika octowego.



9. Przedłużanie łańcucha w ALDOZACH

W trakcie badań nad monosacharydami opracowano szereg metod, w wyniku których z wyjściowej aldozy otrzymuje się aldozę zawierającą o jeden atom węgla więcej (PRZEDŁUŻANIE ŁAŃCUCHA ALDOZY) lub o jeden atom węgla mniej (SKRACANIE ŁAŃCUCHA ALDOZY). Z licznych reakcji przedłużania łańcucha najbardziej znana **metoda Kilianiego**:



10. Skracanie łańcucha w ALDOZACH

Z licznych reakcji skracania łańcucha najbardziej znana **metoda Ruffa**

