

Ćwiczenie nr 6

dr Magdalena Pakosińska - Parys

Węglowodany

Repetitorium

1. Wstęp.
2. Podział cukrów.
3. Konformacja (wzory liniowe, Hawortha, krzeselkowe).
4. Asymetryczny atom węgla, anomeryzacja, mutarotacja, epimery
5. Właściwości fizyczne monosacharydów.
6. Właściwości chemiczne monosacharydów.
7. O- i N- glikozydy.
8. Występowanie cukrów w przyrodzie.
9. Disacharydy redukujące i nieredukujące. Inwersja sacharozy.
10. Polisacharydy.
11. Leki pochodne cukrów – dekstran, heparyna.
12. Trawienie i wchłanianie cukrów.
13. Choroby związane z zaburzeniami przemiany węglowodanowej.
14. Sposoby określania poziomu cukrów w materiale biologicznym.

Repetitorium

1. Wstęp

Cukrami (węglowodanami, sacharydami) nazywamy wielowodorotlenowe aldehydy oraz wielowodorotlenowe ketony. Zbudowane są z trzech pierwiastków – węgla, wodoru, tlenu i są rozpowszechnione w świecie roślinnym i zwierzęcym.

2. Podział cukrów

Cukry możemy podzielić na trzy grupy ze względu na:

- wielkość cząsteczek

monosacharydy (cukry proste), są związkami nie ulegającymi hydrolizie do postaci prostszych. Ogólny wzór tej grupy to $C_nH_{2n}O_n$.

disacharydy (dwucukry), zbudowane z dwóch cząstek cukrów prostych np. sacharoza, maltoza, celobioza, laktoza i trehaloza.

oligosacharydy są cukrami, które w czasie hydrolizy uwalniają 2-10 monosacharydów. Do tej grupy można zaliczyć również disacharydy wymienione wyżej.

Przykładem trójcukru może być rafinoza, która hydrolizuje do glukozy, fruktozy i galaktozy. Do czterocukrów zalicza się stachiozę, a do pięciocukrów – werbaskozę.

polisacharydy (wielocukry), zawierają więcej niż 10 monosacharydów. Ich wzór ogólny to $(C_6H_{10}O_5)_x$, np. skrobia, celuloza, glikogen, inulina, galaktan, dekstran, pektyna i inne.

- grupy funkcyjne

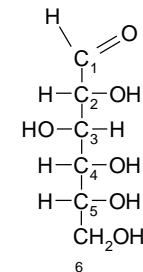
polihydroksyaldehydy (aldozy)

polihydroksyketony (ketozy)

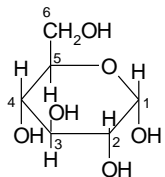
- liczbę atomów węgla (cukry proste)

triozy, tetrozy, pentozy, heksozy, heptozy

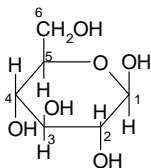
3. Konformacja (wzory liniowe, Hawortha, krzeselkowe)



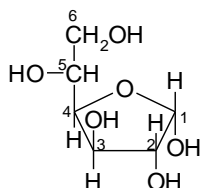
wzór liniowy glukozy



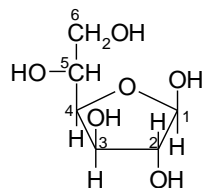
α -D-glukopiranoza



β -D-glukopiranoza

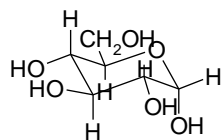


α -D-glukofuranoza

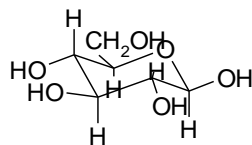


β -D-glukofuranoza

wzory Hawortha



α -D-glukopiranoza

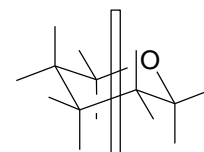


β -D-glukopiranoza

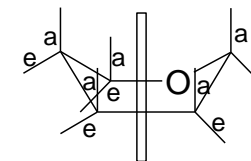
wzory krzeselkowe

Na podstawie badań rentgenograficznych stwierdzono, że wzory Hawortha nie odzwierciedlają faktycznej budowy glukozy. Okazało się, że α -D-glukopiranoza i β -D-glukopiranoza występują w konformacji krzeselkowej i łódkowej. Konformacja krzeselkowa jest trwalsza, gdyż ma mniejszą energię, aniżeli konformacja łódkowa.

Podstawnik o wiązaniu równoległym do osi nosi nazwę podstawnika aksjalnego, a podstawnik o wiązaniu prostopadłym do osi nosi nazwę podstawnika ekwatorialnego.



konformacja krzeselkowa

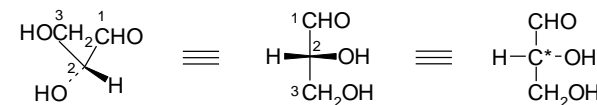


konformacja łódkowa

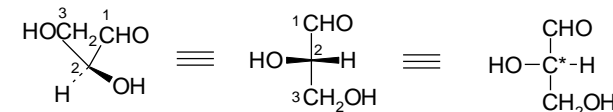
4. Asymetryczny atom węgla, anomeryzacja, mutarotacja, epimery

Asymetryczny atom węgla (centrum asymetrii), oznacza taki atom węgla, który ma cztery różne podstawniki.

Aldehyd glicerynowy, czyli aldotrioza jest wzorcem do ustalania konfiguracji cukrów. Ma jeden asymetryczny atom węgla.



aldehyd D-(+)-glicerynowy

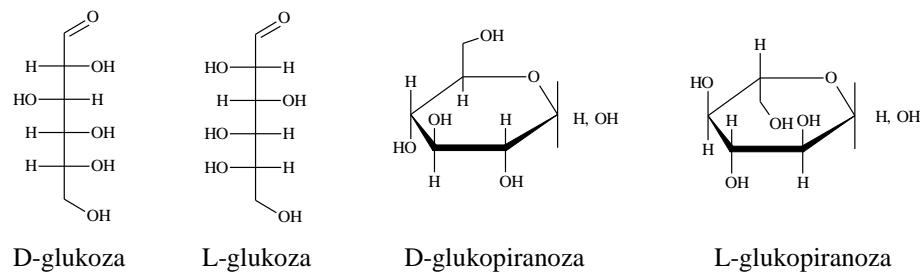


aldehyd L-(-)-glicerynowy

Jeśli grupa OH znajduje się po prawej stronie centrum asymetrii mówi się o odmianie D, a jeśli grupa OH znajduje się po lewej stronie centrum asymetrii mówi się o odmianie L. Cukry naturalne należą w większości do szeregu D. Otrzymane syntetycznie enancjomery tych cukrów, należące do szeregu L, nie są przyswajalne przez organizmy żywe.

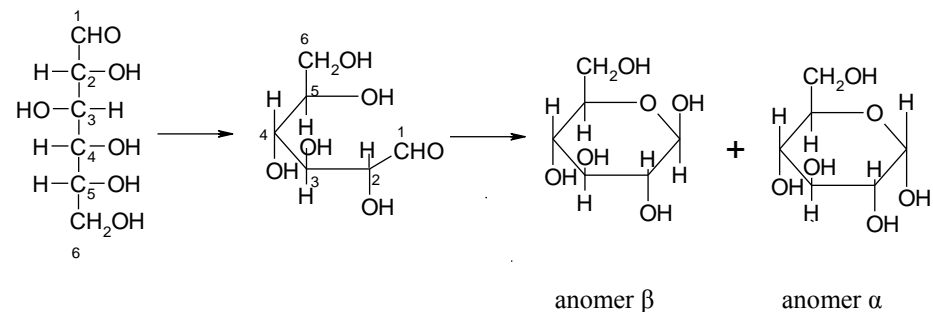
W przypadku cukrów o większej ilości atomów węgla, o przynależności do odpowiedniego szeregu decyduje położenie podstawników przy ostatnim asymetrycznym atomie węgla (wzory Fishera). We wzorach Hawortha decyduje grupa $-\text{CH}_2\text{OH}$. Jeżeli jest umieszczona ponad płaszczyzną pierścienia to cukier posiada

konfigurację „D” natomiast dla konfiguracji „L” grupa ta znajduje się poniżej płaszczyzny pierścienia.



Anomery

Na skutek utworzenia pierścienia półacetalowego pierwszy atom węgla aldozy (drugi – ketozy), staje się węglem asymetrycznym. W związku z tym powstają dwie odmiany D-glukozy: α -, β -. Gdy grupa OH przy tym atomie węgla znajduje się pod płaszczyzną pierścienia wówczas jest to anomer α , a jeśli nad płaszczyzną pierścienia, to anomer β .



Z występowaniem anomerów związane jest zjawisko mutarotacji.

Mutarotacja jest to zmiana kąta skręcalności optycznej roztworu substancji czynnej, aż do pewnej stałej wartości.

Przyczyną mutarotacji jest przejście w roztworze jednego z izomerów w drugi o innej skręcalności światła spolaryzowanego. Między izomerami ustala się równowaga dynamiczna.

α -D-glukopiranoza po krystalizacji z metanolu, rozpuszczona w wodzie posiada początkową skręcalność roztworu $[\alpha]_D = +112^\circ$ lecz w miarę upływu czasu skręcalność ta stopniowo spada i osiąga stałą wartość $[\alpha]_D = +52,5^\circ$.

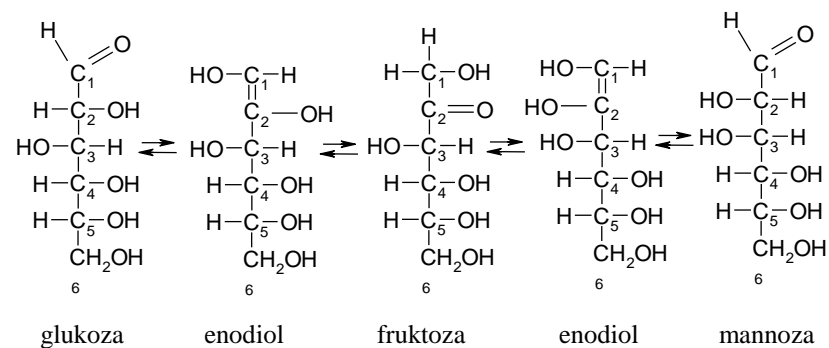
W stanie równowagi jest różna ilość odmian α i β . α -D-glukopiranozy jest 36%, formy łańcuchowej 0,02%, a β -D-glukopiranozy 64%.

Anomeryzacja jest to przejście jednej formy anomerycznej cukru w drugą poprzez postać łańcuchową.

Anomery są diastereoizomerami.

Enolizacja

W środowisku zasadowym monosacharydy ulegają **enolizacji**, która doprowadza do równowagi między aldozami i ketozami za pośrednictwem form enolowych (endiolowych) *cis* i *trans*.



Epimery to diastereoizomery, które różnią się konfiguracją przy jednym i tylko jednym z centrum chiralności.

Wg tej definicji epimerami są np. pary D-glukoza/D-galaktoza (różnią się konfiguracją tylko na atomie węgla C-4), D-glukoza/D-mannoza (C2), D-ryboza/D-

ksyloza (C3) itd. W przypadku ketoheksos epimerami są: D-fruktoza/D-psikoza (C3), D-fruktoza/D-tagatoza (C4), D-psikoza/D-sorboza (C4).

5. Właściwości fizyczne monosacharydów

Glukoza i fruktoza są białymi, krystalicznymi substancjami o słodkim smaku. Bardzo dobrze rozpuszczają się w wodzie ale nie rozpuszczają się w alkoholu i innych rozpuszczalnikach organicznych. Odczyn roztworu wodnego tych związków jest obojętny.

6. Właściwości chemiczne monosacharydów

redukcja

Redukcja (np. borowodorkiem sodu) aldoz i ketoz prowadzi do wytworzenia alkoholi wielowodorotlenowych, zwanych alditolami.

W organizmie żywym mogą zachodzić podobne przemiany. Szczególnie nasiloną redukcją glukozy następuje podczas hiperglikemii, towarzyszącej cukrzycy. Natomiast nagromadzony D-sorbitol powoduje pęcznienie i uszkodzenie komórek nerwowych.

utlenianie

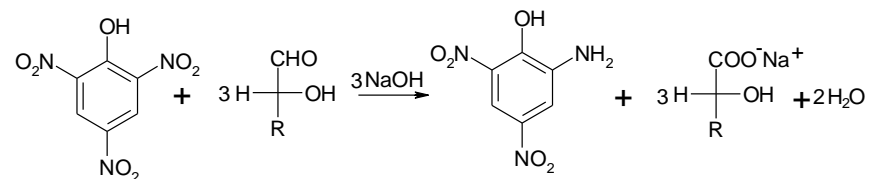
Glukoza w reakcji z wodą bromową utlenia się do kwasu glukonowego, a fruktoza reakcji nie ulega, nie posiada grupy aldehydowej. Jest to reakcja służąca do odróżniania aldoz od ketoz w wyniku której grupa aldehydowa utlenia się do grupy karboksylowej. Otrzymujemy kwasy -onowe.

Kwas azotowy(V) jest silniejszym środkiem utleniającym od wody bromowej.

W wyniku utleniania aldoz otrzymujemy kwas cukrowy (dwie grupy karboksylowe).

Dzięki biologicznemu utlenianiu aldoz otrzymujemy kwasy -uronowe.

Reakcję utleniania cukrów przeprowadza się również za pomocą kwasu pikrynowego, który sam ulega redukcji jednej grupy nitrowej do aminowej. Reakcji tej towarzyszy zmiana barwy z żółtej na czerwoną.



Rodzaj związku	Nazwa ogólna	Przykłady nazw szczegółowych	
Monosacharyd HOCH ₂ (CHOH) _n CHO	aldoza	<i>glukoza</i>	<i>mannoza</i>
Kwas monokarboksylowy HOCH ₂ (CHOH) _n COOH	kwas aldonowy	<i>kwas glukonowy</i>	<i>kwas mannonowy</i>
Kwas dikarboksylowy HOOC(CHOH) _n COOH	kwas aldarowy	<i>kwas glukarowy</i> (<i>kwas glukocukrowy</i>)	<i>kwas mannarowy</i>
Aldehydo-kwas HOOC(CHOH) _n CHO	kwas uronowy	<i>kwas glukuronowy</i>	<i>kwas mannuronowy</i>
Alkohol wielowodorotlenowy HOCH ₂ (CHOH) _n CH ₂ OH	alditol	<i>Glucitol</i> (<i>sorbit</i>)	<i>mannitol</i>

reakcja estryfikacji

Ze względu na obecność grup –OH, cukry ulegają estryfikacji.

Glukoza z bezwodnikiem kwasu octowego (silniejszy czynnik acylujący niż kwas octowy) tworzy pentaocetan glukozy.

Estry fosforanowe są ważnymi pochodnymi monosacharydów, pełniącymi różne funkcje biologiczne. (Np. aldehyd D-3-fosfoglicerynowy, 5-fosforybozyl-1-pirofosforan).

Obecność grup –OH potwierdza także reakcja, prowadzona w temperaturze pokojowej z $\text{Cu}(\text{OH})_2$, w wyniku której powstaje kompleks o barwie fioletkowiebieskiej (podobnie, jak w reakcji gliceryny z $\text{Cu}(\text{OH})_2$).

reakcja z zasadami

Cukry w stężonych roztworach zasad ulegają karmelizacji, tworzą się sole oraz produkty barwne.

W rozcieńczonych roztworach mocnych zasad cukry redukujące ulegają enolizacji, anomeryzacji i mutarotacji.

reakcja z kwasami

Cukry pod wpływem kwasów mineralnych np. H_2SO_4 , HCl , ulegają częściowej dehydratacji tworząc związki cykliczne. Heksozy dają w wyniku tej reakcji 5-hydroksymetylofurfural, a pentozy furfural.

Otrzymywane substancje wykazują zdolność do kondensacji z niektórymi fenolami.

Reakcje te wykorzystywane są do identyfikacji niektórych cukrów.

W środowisku rozcieńczonych mocnych kwasów cukry redukujące ulegają enolizacji, anomeryzacji i mutarotacji.

Poddane działaniu oleum cukry ulegają zwęgleniu

własności redukujące cukrów

Właściwości redukujące – do ich występowania konieczna jest wolna (niezablokowana) grupa aldehydowa lub ketonowa w cząsteczce cukru. Wszystkie cukry proste redukują wodorotlenki metali (próba Trommera, próba z odczynnikami Fehlinga) lub tlenki metali (próba Tollensa)

Fruktoza, mimo że nie zawiera grupy aldehydowej daje pozytywny wynik reakcji Tollensa, Trommera i Fehlinga, ponieważ w środowisku zasadowym ulega enolizacji do aldoz.

reakcja fermentacji

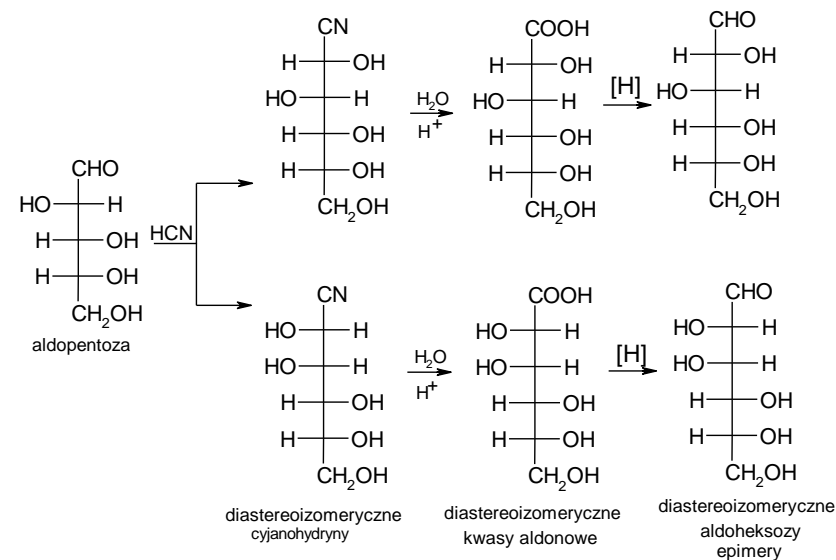
Cukry pod wpływem enzymów, wytwarzanych między innymi przez drożdże, ulegają procesowi fermentacji.

powstawanie glikozydów

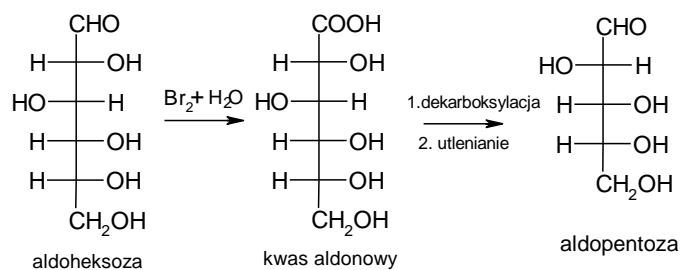
W wyniku cyklizacji grupa –OH przy węglu anomerycznym różni się reaktywnością od pozostałych grup hydroksylowych.

Działając alkoholem lub fenolem, wobec niewielkich ilości kwasu mineralnego lub chlorku wapnia, grupa ta tworzy acetal, zwany glikozydem.

wydłużanie łańcucha węglowego aldoz. Synteza Kilianiego-Fischera

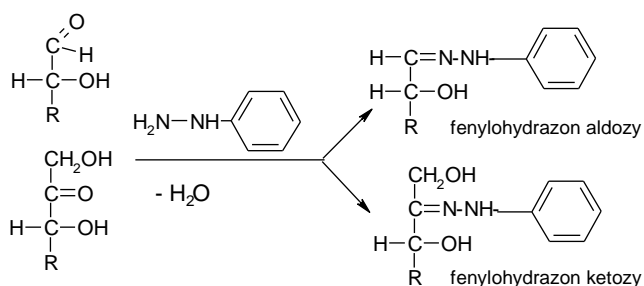


skracanie łańcucha węglowego aldoz. Degradacja Ruffa



reakcja z fenylohydrazyną

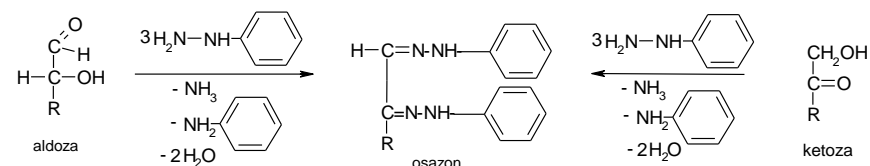
Zasady organiczne, np. fenylohydrazyna, podobnie jak zasady nieorganiczne (NaOH), powodują otwarcie pierścienia, czemu towarzyszy proces enolizacji monosacharydu



reakcja z nadmiarem fenylohydrazyny

Przy nadmiarze fenylohydrazyny i w podwyższonej temperaturze aldozy i ketozy reagują z utworzeniem związków zwanych osazonami. Np. glukoza, fruktoza i mannoza tworzą ten sam osazon.

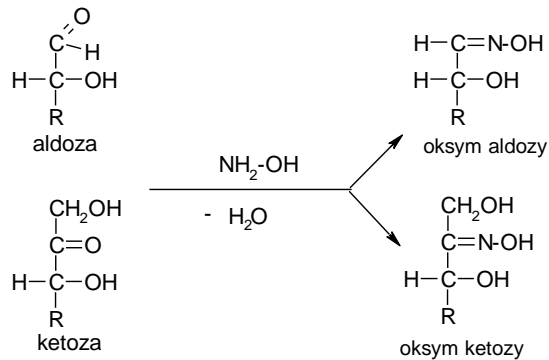
W procesie tworzenia osazonu uczestniczą trzy cząsteczki fenylohydrazyny, z czego dwie bezpośrednio reagują z grupami karbonyłowymi, natomiast jedna uczestniczy w utlenianiu węgla C-2 grupy hydroksylowej do grupy karbonylowej.



Reakcja ma taki sam przebieg dla aldozy i ketozy. Osazoni poszczególnych cukrów różnią się między sobą rozpuszczalnością, temperaturą topnienia i budową krystalograficzną. Można je odróżnić pod mikroskopem, co umożliwia identyfikację cukrów.

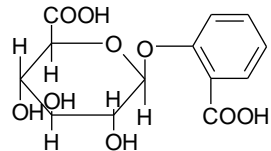
reakcja z hydroksyloaminą

Jest to reakcja chlorowodoru hydroksyloaminy lub wolnej hydroksyloaminy z cukrem, w wyniku której powstaje oksym. Postać krystalograficzna oksymów, a również temperatura topnienia jest charakterystyczna dla poszczególnych cukrów.



7. O- i N- glikozydy

Rozpowszechnienie glikozydów w świecie roślinnym jest znaczne. Glikozydy są składnikami różnych antybiotyków np. grupy streptomycyn otrzymywanych z promieniowców. Ogólnie biorąc, glikozydy stanowią połączenie składnika cukrowego, czyli glikonu, z cząsteczką niecukrową, czyli aglikonem. Prowadzi to zwykle do związania zazwyczaj trudno rozpuszczalnego w wodzie aglikonu i w ten sposób przekształcenia go w formę lepiej rozpuszczalną w wodzie. W tym procesie upatrywany jest też swoisty sposób odtruwania toksycznych substancji w organizmie rośliny przez analogię z podobnymi zjawiskami zachodzącymi u zwierząt i człowieka np. w postaci glukuronianu kwasu salicylowego usuwany jest z organizmu nadmiar kwasu salicylowego.



salicylo-β-O-glukuronopiranozyd

Glikozydy : -ulegają hydrolizie w środowisku kwaśnym na cukier i aglikon

- są niewrażliwe na działanie zasad
- nie są związkami redukującymi

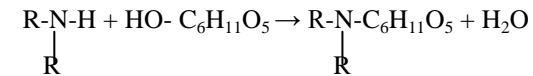
- nie wykazują zjawiska mutarotacji

Pod względem chemicznym wyróżniamy m.in. następujące typy glikozydów:

- a) **O-glikozydy** - związki, w których aglikon połączony jest przez tlen z cząsteczką cukru

Związki tego typu są najbardziej rozpowszechnione w świecie roślinnym;

- b) **N-glikozydy** - związki, w których połączenie następuje między grupą aminową aglikonu a cząsteczką cukru.



Ten typ jest reprezentowany m.in. przez nukleozydy wchodzące w skład kwasów nukleinowych.

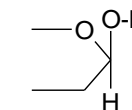
Wchodzące w skład cząsteczki glikozydu cukry zazwyczaj reprezentują formę cykliczną i tworzą wiązanie półacetalowe z aglikonem.

Aglikonami mogą być np. : alkohole, fenole, wielofenole.

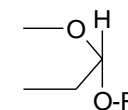
Część cukrowa może się składać z jednej do dwunastu cząsteczek cukru prostego lub odpowiedniej liczby cząstek disacharydów, tri- lub tetrasacharydów.

Forma wiązania glikozydowego jest określana jako α lub β . Najczęściej spotyka się u roślin β - glikozydy (wyłącznie, gdy w części cukrowej występuje D-cukier). Są one bardziej trwałe niż α - glikozydy.

Wiązanie glikozydowe (lub też eterowe)



typu β



typu α

8. Występowanie cukrów w przyrodzie

Z wielu cukrów naturalnych najbardziej interesujące są przede wszystkim te, które w postaci wolnej lub w połączeniach znajdują się w pokarmach oraz w tkankach zwierzęcych. Najliczniej reprezentowane są heksozy: D-glukoza, D-galaktoza, D-mannoza, i D-fruktoza. Biologicznymi pentozami są: D-ryboza, D-ksyloza, D- i L-liksoza. D-ryboza występuje w kwasie rybonukleinowym /RNA/, wchodzi w skład niektórych koenzymów oraz znajduje się w witaminie B₁₂. W cząsteczce ryboflawiny (witamina B₂) znajduje się pięciowodorotlenowy alkohol – D-rybitol powstały przez redukcję D-rybozy. D-arabinozę wykryto w prątkach grzylicy.

L-arabinoza wchodzi w skład gum, pektyn i śluzów, między innymi wykryto ją w żywicy drzew pestkowych. D-ksylozę znaleziono w postaci wielocukrów w licznych roślinach, a ponadto wyizolowano ją z trzustki. W moczu ludzi z zaburzoną przemianą cukrową wykryto m.in. L-ksylozę.

W tkankach zwierzęcych i fermentacyjnych drożdżach występują również niższe cukry w postaci estrów fosforanowych aldehydu glicerynowego oraz dihydroksyaceton, które są produktami przemiany cukrów bardziej złożonych.

Cukier odtleniony – dezoksyryboza (deoksyryboza) znajduje się w komórkach zwierzęcych, bakteriofagach i kwasach nukleinowych DNA

1. Disacharydy redukujące i nieredukujące. Inwersja sacharozy

Disacharydy powstają w wyniku polikondensacji między identycznymi monosacharydami lub różnymi cukrami prostymi.

Połączenie dwóch monoz polega na wytworzeniu mostka tlenowego powstałego z grupy hydroksylowej przy węglu anomerycznym jednej cząsteczki cukru i z grupy wodorotlenowej drugiej cząsteczki z wydzieleniem wody.

W zależności od sposobu połączenia ze sobą cząsteczek monosacharydów rozróżnia się dwucukry redukujące i dwucukry nieredukujące.

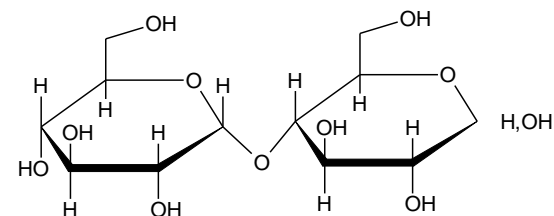
disacharydy redukujące

W cukrach redukujących wiązanie acetalowe dwóch cukrów prostych tworzy się z grupy –OH hemiacetalowej i z grupy –OH niehemiacetalowej. Najczęściej są to wiązania pomiędzy pierwszym atomem węgla jednej cząsteczki, a czwartym atomem węgla drugiej cząsteczki. Czasami tworzy się wiązanie 1,6-glikozydowe. W zależności od położenia grupy –OH hemiacetalowej wyróżnia się wiązania α -1,4; β -1,4; α -1,6; β -1,6-glikozydowe.

Przykładami cukrów redukujących są maltoza, celobioza i laktoza. Wszystkie te cukry mają ten sam wzór sumaryczny C₁₂H₂₂O₁₁, jednak zbudowane są z innych monoz.

maltoza (α -D-glukopiranozylo-1,4-D-glukopiranoza) - zbudowana jest z dwóch cząsteczek D-glukopiranozy za pomocą wiązania α -1,4-glikozydowego.

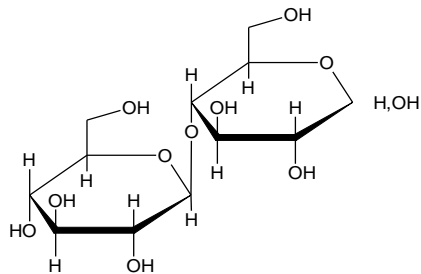
Maltozę można otrzymać jako jeden z produktów częściowej hydrolizy skrobi w wodnym roztworze kwasu. Tworzy się również w jednym z etapów procesu fermentacji skrobi do alkoholu etylowego. Hydroliza skrobi do maltozy jest katalizowana przez *diastazę* enzym znajdujący się w słodzie (kiełkującym jęczmieniu).



Ponieważ w wiązaniu glikozydowym nie bierze udziału grupa –OH hemiacetalowa drugiej cząsteczki α -D-glukopiranozy, maltoza może przejść w formę aldehydową. W związku z tym maltoza daje pozytywny wynik próby Tollensa, Trommera i Fehlinga. Ulega mutarotacji, podczas której tworzy się mieszanina anomerów α i β .

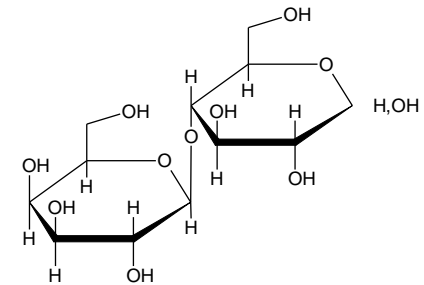
Celobioza (β -D-glukopiranozylo-1,4-D-glukopiranoza) – włókno bawełniane, zbudowana jest z dwóch cząsteczek D-glukopiranozy połączonych wiązaniem β -1,4-glikozydowym. Pod jednym względem celobioza różni się od

maltozy, a mianowicie ulega hydrolizie pod wpływem enzymu *emulsyny* (wyodrębnionego z gorzkich migdałów), natomiast jest niereaktywna względem maltazy. Wiadomo, że emulsyna hydrolizuje tylko wiązanie β -glukozydowe i na tej podstawie możemy wywnioskować, że struktura celbiozy tylko pod jednym względem różni się od struktury maltozy: jednostki D-glukozowe połączone są ze sobą wiązaniem *beta*, a nie wiązaniem *alfa*. Celbioza ulega hydrolizie pod wpływem enzymu *emulsyny*, dając glukozę. Występuje w produktach enzymatycznej hydrolizy celulozy.



laktoza (β -D-galaktopiranozylo-1,4-D-glukopiranoza) – zbudowana jest z β -D-galaktopiranozy i D-glukopiranozy połączonych wiązaniem β -1,4-glikozydowym. Laktoza stanowi około 5% mleka krowiego, a także ludzkiego. Do celów handlowych otrzymuje się laktozę jako produkt uboczny przy produkcji sera, gdyż jej obecność stwierdzono w serwatce-wodnym roztworze pozostałym po koagulacji białek zawartych w mleku. Mleko kwaśniej wówczas, gdy laktoza przekształca się w kwas mlekowy (o smaku kwaśnym, tak jak inne kwasy) pod wpływem działania bakterii (np. *Lactobacillus bulgaricus*).

Roztwory laktozy posiadają właściwości redukujące, wykazują mutarotację, ale odmiana β jest lepiej rozpuszczalna w wodzie od α -laktozy.



disacharydy nieredukujące

W przypadku połączenia się dwóch grup $-OH$ hemiacetalowych obu cukrów prostych, nie jest możliwe przejście do formy łańcuchowej.

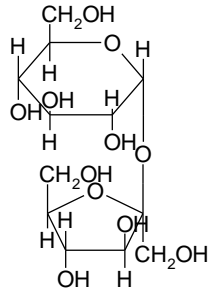
Nie wytwarza się wolna grupa aldehydowa lub ketonowa i taki dwucukier nie wykazuje właściwości redukujących.

Cukry takie posiadają wiązania acetalowe między pierwszymi węglami aldozy lub pierwszym węglem aldozy a drugim ketozy.

sacharoza (α -D-glukopiranozylo-1,2- β -D-fruktofuranaza) – zbudowana jest z α -D-glukopiranozy i β -D-fruktofuranozy połączonych wiązaniem 1,2-glikozydowym.

Sacharoza jest zwyczajnym cukrem stołowym, otrzymywanym z trzciny cukrowej lub buraków cukrowych. Ze wszystkich związków organicznych, produkowanych w stanie czystym, jest ona wytwarzana w największych ilościach.

Sacharoza nie redukuje odczynnika Tollensa, Trommera ani Fehlinga, nie jest ona cukrem redukującym i pod tym względem różni się od wyżej wymienionych disacharydów. Ponadto nie tworzy osazonu, nie istnieje w odmianach anomerycznych i nie wykazuje mutarotacji w roztworze. Ze wszystkich ustaleń wynika, że sacharoza nie zawiera „wolnej” grupy aldehydowej ani ketonowej.



trehaloza – (α -D-glukopiranozylo-1,1- α -D-glukopiranoza) zbudowana jest z dwóch cząsteczek α -D-glukopiranozy za pomocą wiązania 1,1- glikozydowego. Występuje w drożdżach i grzybach; jest podstawowym cukrem w chemolimfie owadów. Nie wykazuje własności redukujących i nie tworzy osazonów.

inwersja sacharozy

W wyniku hydrolizy sacharozy pod wpływem rozcieńczonego, wodnego roztworu kwasu lub inwertazy (z drożdży) powstają równe ilości D-glukozy i D-fruktozy. Hydrolizie towarzyszy zmiana znaku skręcalności z dodatniego na ujemny i dlatego proces ten nazywa się często **inwersją sacharozy**, a otrzymana lewoskrętna mieszanina D-glukozy i D-fruktozy nosi nazwę cukru inwertowanego, (miód zawiera głównie cukier inwertowany; inwertazy dostarczają pszczoły). Podczas gdy sacharoza wykazuje skręcalność właściwą $+66,5^\circ$, a D-glukoza $+52,7^\circ$, D-fruktoza ma dużą ujemną skręcalność właściwą $-92,4^\circ$ i dlatego średnia wartość skręcalności właściwej mieszaniny jest ujemna.

Ze względu na przeciwne znaki skręcalności D-glukozy i D-fruktozy oraz istotne znaczenie tych cukrów jako składników sacharozy, D-glukozę nazywa się powszechnie *dekstrozą*, a D-fruktozę *lewulozą*.

2. Polisacharydy

Polisacharydy (wielocukry) są związkami, których każda cząsteczka jest zbudowana z wielu setek lub nawet tysięcy jednostek monosacharydów. Jednostki te, podobnie jak w disacharydach, połączone są wiązaniami glikozydowymi, które mogą ulec rozerwaniu w wyniku hydrolizy. Nie wykazują właściwości redukujących.

Polisacharydy są występującymi w przyrodzie polimerami, które można uważać za związki pochodzące z aldoz lub ketoz w wyniku ich polimeryzacji kondensacyjnej.

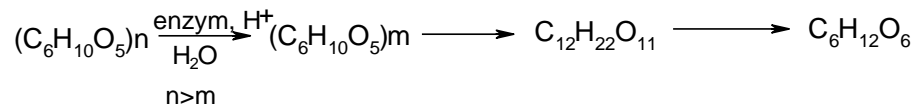
Najważniejszymi wielocukrami są bez wątpienia celuloza i skrobia. Tworzą się one w roślinach z dwutlenku węgla i wody w procesie fotosyntezy. Celuloza jest głównym składnikiem strukturalnym roślin, nadającym im sztywność i kształt. Prawdopodobnie ze wszystkich znanych substancji organicznych jest ona najbardziej rozpowszechniona w przyrodzie. Skrobia stanowi materiał zapasowy rośliny i występuje głównie w nasionach. Lepiej rozpuszcza się ona w wodzie niż celuloza, łatwiej ulega hydrolizie i dlatego jest znacznie łatwiej przyswajalna.

Oba te związki-celuloza i skrobia, mają oczywiście ogromne dla nas znaczenie. Celulozy używamy wykorzystując jej właściwości strukturalne: w postaci drewna-do budowy domów, w postaci bawełny lub sztucznego jedwabiu-do ubierania się, w postaci papieru-do komunikowania się i do pakowania. Skrobia jest zawarta w naszym pożywieniu: w ziemniakach, kukurydzy, pszenicy, ryżu itp.

skrobia - granulki skrobi w naturalnej postaci nie rozpuszczają się w zimnej wodzie, natomiast w przypadku, gdy zewnętrzna błona zostanie rozerwana w wyniku rozcierania, pęcznią w niej i tworzą żel. Gdy granulki skrobi w naturalnej postaci podda się działaniu gorącej wody, wówczas rozpuszczalna część skrobi przenika przez ściankę granulki; w gorącej wodzie pęcznią do takiej wielkości, że pękają.

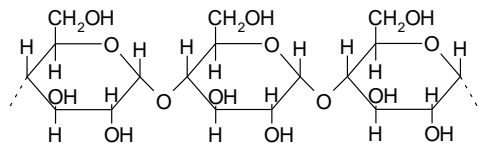
Zazwyczaj skrobia składa się w ok.20% z frakcji rozpuszczalnej w wodzie, zwanej amylozą, i w 80% z frakcji nierozpuszczalnej w wodzie, zwanej amylopektyną. Oba te związki zbudowane są z jednostek α -D-glukopiranozowych, lecz różnią się wielkością i kształtem cząsteczek.

Skrobia ulega hydrolizie (kilkusetapowo) w następujący sposób:



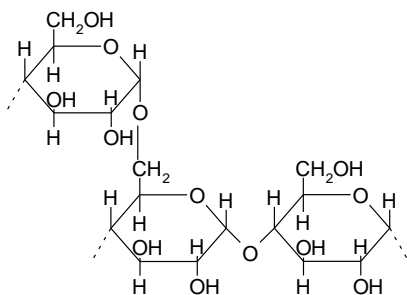
skrobia dekstryny maltoza D-glukopiranoza

amyloza - zbudowana jest z długich nierozgałęzionych łańcuchów α -D-glukopiranozy połączonych wiązaniem α -1,4-glikozydowym.



Amyloza jest tym składnikiem skrobi, dzięki któremu pod wpływem jodu przyjmuje ona zabarwienie intensywnie niebieskie. Z analizy rentgenowskiej wynika, że łańcuchy są zwinięte spiralnie, tzn. przyjmują postać heliksu, wewnątrz którego jest dostatecznie dużo miejsca do „uwięzienia” cząsteczki jodu powodującego powstawanie niebieskiego zabarwienia.

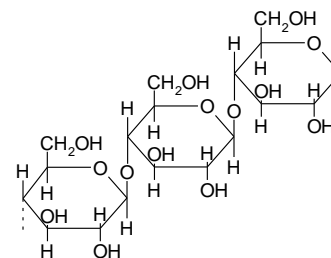
amylopektyna - ma silnie rozgałęziony łańcuch. Oprócz wiązań α -1,4-glikozydowych występują w niej wiązania α -1,6 w co 18-27 cząsteczce glukozy.



celuloza – jest głównym składnikiem drewna i włókien roślinnych: np. bawełna jest prawie czystą celulozą. Nie rozpuszcza się w wodzie i nie ma smaku; jest cukrem nieredukującym. Właściwości te przynajmniej częściowo wynikają z jej niezwykle dużej masy cząsteczkowej.

Wyniki analizy rentgenowskiej i mikroskopii elektronowej dowodzą, że te długie łańcuchy, ułożone w wiązках jeden obok drugiego, utrzymywane są razem niewątpliwie dzięki wiązaniom wodorowym pomiędzy licznymi sąsiadującymi z sobą grupami –OH. Wiązki te są splecione tworząc struktury podobne do lin, grupujące się z kolei we włókna, które można dostrzec gołym okiem. W drewnie te celulozowe „liny” są osadzone w ligninie tworząc strukturę, którą pod względem wytrzymałości porównuje się z żelazobetonem.

Celuloza zbudowana jest z jednostek β -D-glukopiranozowych połączonych wiązaniem β -1,4-glikozydowym. Ulega hydrolizie w środowisku kwaśnym lub pod wpływem enzymów i drobnoustrojów, w wyniku której otrzymuje się D-glukopiranozę. Ulega estryfikacji z kwasem azotowym(V) i bezwodnikiem kwasu octowego.



glikogen – w postaci którego węglowodany są magazynowane w organizmach zwierzęcych i uwalniane następnie w miarę zapotrzebowania metabolicznego. Strukturą przypomina amylopektynę lecz jest bardziej rozgałęziony. Wiązanie 1,6-glikozydowe występuje co 8-16 jednostka α -D-glukopiranozy. Masa cząsteczki jest kilkanaście razy większa od masy cząsteczki amylopektyny.

Glikogen nie posiada właściwości redukujących, ulega hydrolizie w środowisku kwaśnym na α -D-glukopiranozę, z jodem daje czerwonawo-brunatne zabarwienie.

3. *Leki pochodne cukrów – dekstran, heparyna*

Żadne z dotychczas opracowanych środków zastępczych krwi nie mogą w istocie podjąć funkcji jaką spełnia w organizmie krew (transportu tlenu i dwutlenku węgla, zaopatrywania tkanek w odpowiednie substancje odżywcze, odprowadzania produktów przemiany materii, obrony przed zakażeniem, roli buforowej, itp)

Rola leków krwiozastępczych ogranicza się do wypełnienia częściowo opróżnionych naczyń krwionośnych w sytuacjach gdy zapotrzebowanie na krew nie może zostać zrealizowane. Pozwala to czasowo zabezpieczyć organizm przed groźnym dla życia szokiem pourazowym.

Jako roztwory zastępcze krwi stosuje się obecnie preparaty węglowodanowe, preparaty na podstawie zmodyfikowanej żelatyny, środki uzyskane z tworzyw sztucznych, lub preparaty otrzymane z krwi ludzkiej.

dekstran jest otrzymywany z roztworów sacharozy przy udziale mikroorganizmów *Leuconostoc*. Powodują one fermentację sacharozy i następnie polimeryzację glukozy. Otrzymuje się polimer D-glukozy o wiązaniach 1-6 α -glikozydowych z nielicznymi krótkimi bocznymi łańcuchami 1-3 i 1-4. Preparat ma ustaloną masę cząsteczkową 40 tys. 70 tys. lub 100 tys. i występuje w postaci 6 % roztworu w izotonicznym chlorku sodowym. Ciśnienie koloidalno-osmotyczne i lepkość są identyczne z krwią. Dekstran pozostaje w łożysku naczyniowym około 24 godzin po czym przenika przez ściany naczyń i zostaje usunięty z organizmu w ciągu 10 – 14 dni. Jego główną zaletą jest zdolność do wiązania wody w układzie naczyniowym dzięki czemu objętość krwi jest nieco większa niż objętość wprowadzonego preparatu. Istnieje zasada, że jednorazowo można podawać dorosłym preparaty krwiozastępcze do 2,5 l.

heparyna

Łańcuch jest niejednolity pod względem sekwencji. Nieregularnie powtarzają się fragmenty bogate w GlcNAc z fragmentami zawierającymi N-siarczanowaną glukozaminę. Łańcuch jest nierozgałęziony

Heparyna powstaje w organizmie w komórkach tłuszczowych wątroby, płuc, ścianach naczyń krwionośnych i w tkance łącznej. Przemysłowo otrzymywana jest z wątroby i płuc zwierzęcych. Z 1kg tkanki otrzymuje się 200mg heparyny.

Heparyna działa silnie przeciwkrzepliwie. Hamuje przekształcenie protrombiny w trombinę, ułatwia rozkład włóknika i działa hamująco na trombokinazę tkankową i osoczową. Heparyna podana dożylnie działa natychmiast i krótkotrwanie. Sole wapniowe heparyny podane podskórnice działają wolniej, ale dłużej.

Heparynę można unieczynnić działaniem silnych zasad organicznych-ponieważ sama heparyna jest silnie kwaśna. Z siarczanem protaminy, heparyna tworzy nieczynną sól heparynowo-protaminową.

12. Trawienie i wchłanianie cukrów

Trawienie węglowodanów rozpoczyna się już w jamie ustnej, następnie trwa w żołądku, dwunastnicy i pierwszej części jelita czczego. Końcowym produktem trawienia jelitowego jest w 80% glukoza, w 15% fruktoza i 5% galaktoza. Wchłanianie tych cukrów jest szybkie i w zasadzie kończy się w obrębie 50cm jelita czczego. Cukry proste jako rozpuszczalne w wodzie drogą krążenia wrotnego transportowane są do wątroby.

13. Choroby związane z zaburzeniami przemiany węglowodanowej

Przyczyną większości tych chorób jest blok metaboliczny wywołany niedoborem odpowiednich enzymów. Najlepiej poznana jest galaktozemia, choroba wywołana zaburzeniami przemiany galaktozy.

Choroba występuje już u niemowląt. Objawia się powiększeniem wątroby, śledziony, zaćmą i opóźnieniem w rozwoju. Ponieważ w organizmie źródłem galaktozy jest laktoza leczenie polega na wyeliminowaniu laktozy z pożywienia.

Cukrzyca jest to choroba metaboliczna polegająca na niedoczynności wewnątrzwydzielniczej trzustki. Istotą choroby są zaburzenia przemiany węglowodanowej. Pod względem metabolicznym schorzenie to jest zawsze w jakiś sposób związane z insuliną. Przyczyn niedoboru lub zmniejszonej aktywności insuliny jest wiele: brak lub zmniejszone wydzielanie hormonu, nieprawidłowa cząsteczka, nieefektywny bodziec do wydzielania insuliny, inhibitory lub niewrażliwość tkanek na insulinę.

Faktycznie czynność insuliny w ustroju można sprowadzić do aktywnego transportu glukozy przez błony komórkowe. Cukry dzięki dużej zawartości grup hydroksylowych w cząsteczce mają wybitne własności hydrofilowe, które z uwagi na lipidową komponentę błony komórkowej stanowią przeszkodę w swobodnym przenikaniu cukrów do komórki. Stąd też przechodzenie cukrowców przez błony komórkowe wymaga udziału różnego rodzaju nośników, które umożliwiają sforsowanie błony komórkowej stanowiącej rodzaj bariery broniącej cukrowcom dostępu do wnętrza komórki. Te substancje transportujące cukier do wnętrza komórki mają charakter białkowych enzymów zwanych ogólnie permeazami. Glukoza jest przyswajalna przez organizm tylko jako odmiana furanozowa. Stosunek ilości odmiany furanozowej (przyswajalnej) do ilości odmiany piranozowej (nieprzyswajalnej przez komórkę) reguluje insulina. Transport glukozy do wnętrza komórki mięśniowej i tłuszczowej jest niezwykle ważny. W pierwszym przypadku glukoza służy jako materiał energetyczny do skurczy mięśni, w drugim jako źródło zapasowej substancji energetycznej ustroju jakim jest tłuszcz. (Tłuszcze powstają w organizmie np. z cukrów). W transporcie glukozy do tych komórek decydującą rolę odgrywa insulina. Na skutek niedoboru insuliny mięśnie prądkowane, tkanka tłuszczowa i łączna nie otrzymują glukozy. Dochodzi do głodu węglowodanowego

z jednoczesnym przecukrzeniem krwi. Z powodu hiperglikemii dochodzi do zwiększonego przechodzenia glukozy do innych tkanek - zwłaszcza wątroby i nerek. W nerkach z powodu hiperglikemii przechodzenie glukozy do moczu pierwotnego jest tak duże, że przekracza możliwości absorpcyjne cewek nerkowych – stąd cukromocz. Cukier przechodząc do moczu porywa za sobą sole mineralne i wodę. Mięśnie prądkowane z powodu braku glukozy swoje zapotrzebowanie kaloryczne pokrywają z rozpadu białek co prowadzi do zwiększonego uwalniania aminokwasów wchodzących w cykl przemian węglowodanowych. Powoduje to jednak uwolnienie znacznej ilości amoniaku przechodzącego w wątrobie w mocznik. Jednocześnie z powodu niskiego stężenia wewnątrzkomórkowego glukozy dochodzi do zwiększonej przemiany tłuszczowej. Powoduje to gromadzenie się kwasów β -hydroksymasłowego i acetylooctowego w komórce. Z kwasu acetylooctowego na skutek dekarboksylacji powstaje aceton. Te trzy związki z komórki przechodzą do krwi i zostają wydalone przez nerki (ketonuria). Typowym objawem cukrzycy jest zwiększony poziom cukru w osoczu krwi i pojawienie się go w moczu. Powoduje to utratę wody, głód oraz zaburzenia metaboliczne ustroju prowadzące do śpiączki. W późniejszym, okresie występują zmiany naczyniowe szczególnie drobnych naczyń siatkówki oka, nerek prowadzące do ślepoty i niewydolności nerek. Przywrócenie homeostazy organizmu polega na podaniu leków zmniejszających poziom cukru we krwi. Są to: insulina otrzymana z trzustek zwierzęcych lub syntetyczne doustne leki przeciwcukrzycowe.

14. Sposoby określania poziomu cukrów w materiale biologicznym

Testy paskowe ze względu na prostotę obsługi jak i szybkość dokonywanego pomiaru są wykorzystywane zarówno w laboratoriach, jak i przez indywidualnych pacjentów.

Paski testowe są plastikowymi paskami, na których znajduje się pole odczynnikowe zawierające swoisty system reagujący. W ten sposób można oznaczać m.in. poziom glukozy w pełnej krwi. System reagujący składa się wówczas z wysoko oczyszczonej oksydazy, D-glukozy, peroksydazy oraz chromogennego indykatora. Próba oparta jest na enzymatycznym utlenianiu glukozy w reakcji katalizowanej przez oksydazę D-glukozy. Umożliwiają one określenie w przybliżeniu poziomu glukozy we krwi. Wyniki odczytuje się przez porównanie zabarwienia paska z załączoną skalą barwną. Pasków tych należy używać wtedy, kiedy konieczne jest szybkie półilościowe oznaczenie poziomu glukozy i kiedy użycie bardziej dokładnych metod laboratoryjnych nie jest uzasadnione.

Obecnie obok pasków są produkowane przez różne firmy, specjalne aparaty zw. **glukometrami** służące już nie do półilościowego, lecz ilościowego oznaczania stężenia glukozy w krwi pełnej. Jednym z nowoczesnych, precyzyjnych i łatwych w obsłudze aparatów pozwalających na pomiar we krwi nie tylko glukozy lecz również cholesterolu i triglicerydów jest Accutrend GCT. Za pomocą odpowiednich pasków można dzięki niemu dokonać, w krótkim czasie, pomiaru stężenia glukozy już w ciągu 12 s, cholesterolu – 180 s i triglicerydów do 174 s w świeżej krwi kapilarnej metodą reflektofotometrii. Przy pomocy pasków testowych można również określić poziom różnych składników moczu. Testy paskowe do badania moczu są produkowane w dwóch wersjach: dwupolowe – do szybkiego określania poziomu glukozy i ciał ketonowych, jak i wielopolowe – do oznaczania glukozy, bilirubiny, ciał ketonowych, ciężaru właściwego, krwi, pH, białka, urobilinogenu, azotynów i leukocytów. W każdym przypadku na paskach znajdują się odpowiednie pola odczynnikowe. Przy pomocy takich testów zanurzeniowych można określać zarówno półilościowo, jak i ilościowo składniki moczu.