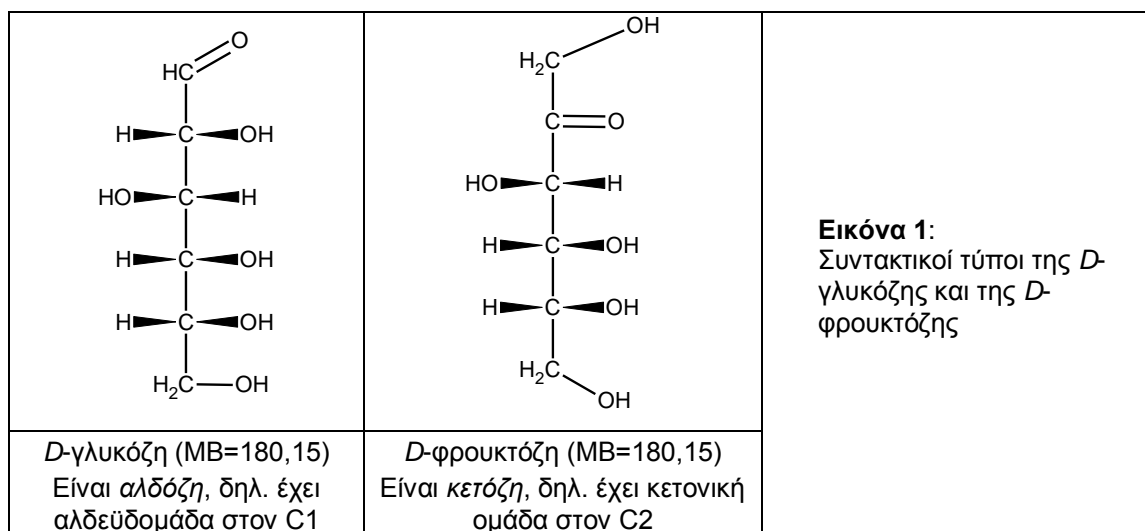


9	ΒΑΣΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΩΝ
	Στόχος της άσκησης: Κατανόηση της χημικής σύστασης των υδατανθράκων (μονοσακχαριτών και πολυσακχαριτών). Τρόποι δόμησης των πολυσακχαριτών από μονοσακχαρίτες, Η εξοικείωση με τη στερεοϊσομέρεια που παρουσιάζουν.

1. ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΤΩΝ ΣΑΚΧΑΡΩΝ (ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΩΝ)

Τα σάκχαρα ανήκουν και αυτά στις ενώσεις βιολογικού ενδιαφέροντος και, όπως και οι πρωτεΐνες, έχουν μεγάλη σημασία επειδή απαντώνται ως δομικό συστατικό πολλών οργανικών υλικών. Η δομικές μονάδες όλων των σακχάρων είναι οι μονοσακχαρίτες, δηλαδή ενώσεις που συχνά αποτελούνται από 6 άτομα άνθρακα με τον γενικό τύπο $C_6H_{12}O_6$. Οι μονοσακχαρίτες βρίσκονται είτε σε αλδεϋδική (αλδόζες) είτε σε κετονική μορφή (κετόζες).

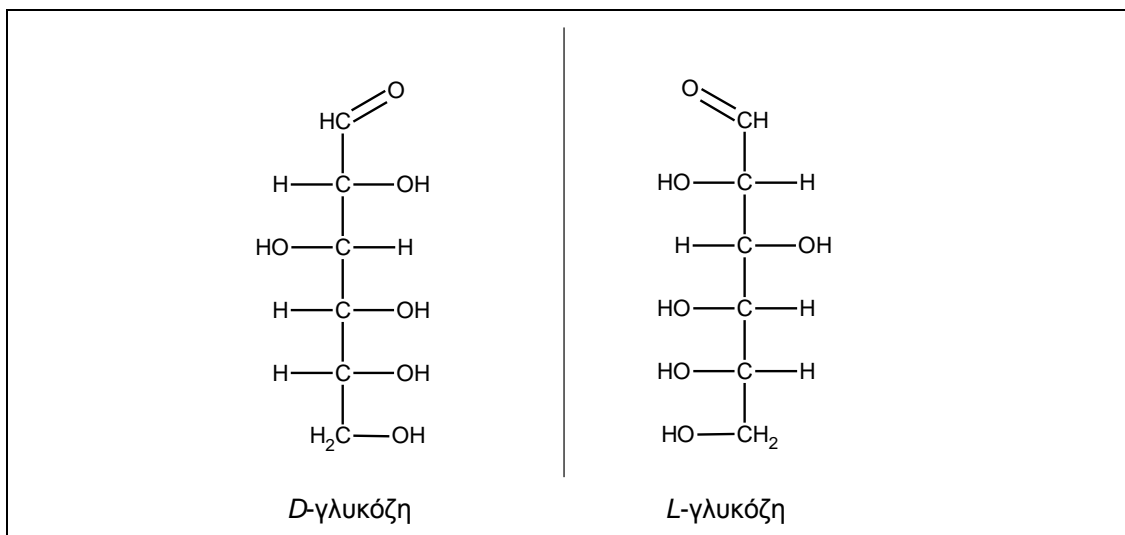


Πιο συγκεκριμένα, οι μονοσακχαρίτες που αποτελούνται από 4, 5, ή 6 άνθρακες, είναι μικρού μοριακού βάρους (<200), και ονομάζονται *τετρώζες*, *πεντόζες* και *εξόζες* αντίστοιχα. Για παράδειγμα, η γλυκόζη και η φρουκτόζη ανήκουν στις *εξόζες*, αφού έχουν έξι άνθρακες στο μόριό τους. Έχουν τον ίδιο μοριακό τύπο $C_6H_{12}O_6$, αλλά όπως βλέπουμε στην Εικόνα 1, οι συντακτικοί τους τύποι είναι διαφορετικοί. Συγκεκριμένα, η γλυκόζη έχει μια αλδεϋδική ομάδα στον πρώτο άνθρακα (λέμε ότι είναι μια αλδόζη), ενώ η φρουκτόζη έχει μια κετονική ομάδα στον δεύτερο άνθρακα (λέμε ότι είναι μια κετόζη).

Οπτική στρωφική ικανότητα και ανωμερή

Όλα τα σάκχαρα είναι ασύμμετρες ενώσεις. Για μια χημική ένωση, μπορεί αυτό να προβλεφθεί παρατηρώντας τον χημικό της τύπο: εάν διαθέτει τουλάχιστον έναν άνθρακα που περιβάλλεται

από τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες, τότε ο άνθρακας αυτός καλείται ασύμμετρος και η χημική ένωση στην οποία ανήκει έχει οπτική στροφική ικανότητα. Οι μονοσακχαρίτες με 6 C (δηλ. οι εξόζες) έχουν 4 ασύμμετρα άτομα άνθρακα με αποτέλεσμα να καλούνται *οπτικώς ενεργοί*, ή με άλλα λόγια, εμφανίζουν οπτική στροφική ικανότητα. Αυτή η ιδιότητά τους προέρχεται από την πειραματική παρατήρηση ότι ένα υδατικό διάλυμα D-γλυκόζης στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός κατά μια συγκεκριμένη γωνία, η οποία καλείται γωνία στροφής και εξαρτάται από τη φύση της ουσίας, τη συγκέντρωση του διαλύματός της σε ένα διαλύτη και τη θερμοκρασία. Το κατοπτρικό είδωλο της D-γλυκόζης αποτελεί στερεοχημικά διαφορετική ένωση ή οποία όμως θα έχει τις *ίδιες βασικές χημικές ιδιότητες*. Διαφορά υπάρχει σε συγκεκριμένες ιδιότητες όπως κάποιες βιοχημικές, καθώς και στο πρόσημο της *γωνίας στροφής του πολωμένου φωτός*. Έχει διαπιστωθεί ότι διάλυμα 1M D-γλυκόζης στους 20°C έχει γωνία στροφής $[\alpha]=+112,2^\circ$ και το μόριο λέγεται δεξιόστροφο. Αντίστοιχα, ένα όμοιο διάλυμα L-γλυκόζης θα στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός προς την αντίθετη κατεύθυνση ($[\alpha]=-112,2^\circ$) και συνεπώς η μορφή αυτή θα λέγεται αριστερόστροφη. Όταν έχουμε μια ποσότητα που αποτελείται από 100% D-γλυκόζη, τότε λέμε ότι έχουμε *οπτικώς καθαρή D-γλυκόζη*. Επί πλέον, δυο μορφές D- και L-γλυκόζης ονομάζονται *οπτικοί αντίποδες*. Μάλιστα, εάν αναμιξουμε ίσους όγκους δύο διαλυμάτων της D- και της L-γλυκόζης που έχουν την ίδια συγκέντρωση, το διάλυμα που θα προκύψει δεν θα έχει οπτική στροφική ικανότητα (δηλ. $[\alpha]=0$) και θα καλείται *ρακεμικό μίγμα*.

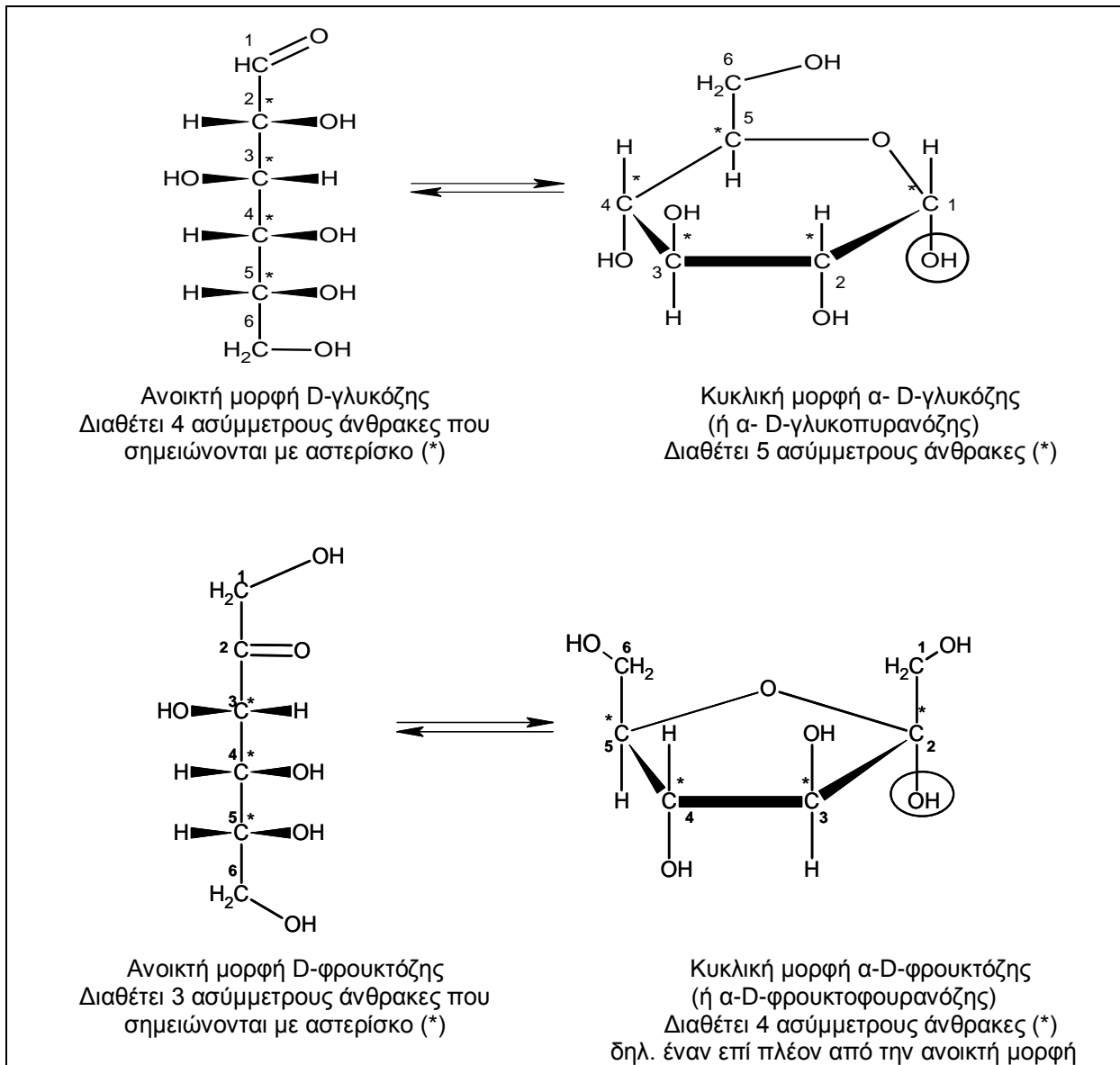


Εικόνα 2: Συντακτικοί τύποι της D- και L-γλυκόζης. Η μια αποτελεί κατοπτρικό είδωλο της άλλης. Οι δυο αυτοί τύποι αποτελούν τους οπτικούς αντίποδες της γλυκόζης. Η διαφορά τους έγκειται στη διαφορετική στερεοχημεία των ανθράκων 2, 3, 4 και 5.

Κάθε οπτικά καθαρός μονοσακχαρίτης (π.χ. η D- μορφή) απαντάται σε δυο διαμορφώσεις βάσει του συντακτικού του τύπου, μια *ανοικτής* αλυσίδας και μια *κυκλικής* αλυσίδας. Οι δυο διαμορφώσεις στα υδατικά τους διαλύματα αλληλομετατρέπονται μέσω χημικής ισορροπίας.

Δισακχαρίτες και πολυσακχαρίτες

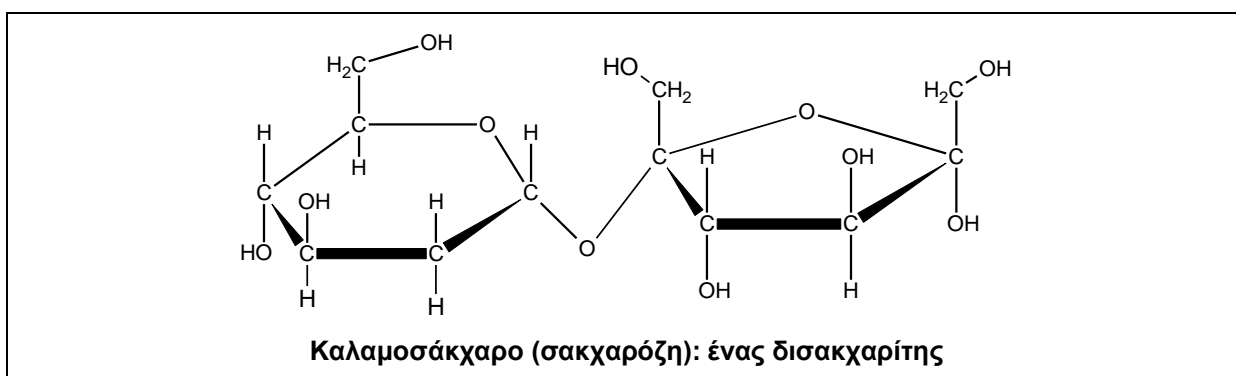
Συχνά, σε ένα μόριο σακχάρου βρίσκονται ως δομικές μονάδες ενωμένες δυο εξόζες, οπότε το νέο μόριο υδατάνθρακα καλείται *δισακχαρίτης*, με χαρακτηριστικό παράδειγμα το *καλαμοσάκχαρο*, ή *σακχαρόζη* (βλ. εικόνα 8.4). Όταν αποτελείται από τρεις ή και περισσότερες εξόζες, ονομάζεται *πολυσακχαρίτης*. Το *άμυλο* και η *κυτταρίνη*, για παράδειγμα, είναι πολυσακχαρίτες και αποτελούνται από μεγάλο αριθμό ομοιοπολικά συνδεδεμένων μορίων γλυκόζης.



Εικόνα 3: Ανοικτές και κυκλικές μορφές της της D-γλυκόζης και της D-φρουκτόζης. Στα υδατικά διαλύματα, η ανοικτή μορφή βρίσκεται σε ισορροπία με την κυκλική μορφή. Στον κύκλο βρίσκεται το υδροξύλιο που συνδέεται με τον C1, όπου λόγω της θέσης του (προς τα κάτω) δίνει την ονομασία α- στην κυκλική μορφή.

Η κυκλική διαμόρφωση της D-γλυκόζης (εικόνα 3) μπορεί να έχει *δυο ανωμερείς* μορφές: την α- (όπου το υδροξύλιο κατευθύνεται προς τα κάτω) και την β- (το υδροξύλιο προς τα πάνω). Για παράδειγμα, η κυκλική μορφή της D-γλυκόζης θα έχει δυο ανωμερή, την α-D-γλυκόζη και την β-D-

γλυκόζη οι οποίες είναι οπτικά ενεργές (και οι δυο δεξιόστροφες), αλλά θα έχουν γωνία στροφής με διαφορετική τιμή. Σε υδατικό διάλυμα οι δυο μορφές δεν διακρίνονται και συνεπώς η ύπαρξή τους δεν έχει πρακτική σημασία. Όταν όμως δυο ή περισσότερα μόρια μονοσακχαριτών συνενώνονται για να σχηματίσουν δισακχαρίτες ή πολυσακχαρίτες αντίστοιχα, η α - και β - κατεύθυνση στον C1 αποκτά μεγάλη σημασία. Το άμυλο σχηματίζεται όταν πολλά μόρια α -D-γλυκόζης συνενωθούν μεταξύ τους σε μια μεγάλη αλυσίδα, η οποία μπορεί να αντιμετωπιστεί σαν ένα φυσικό πολυμερές. Τότε λέμε ότι υπάρχει α -γλυκοζιτικός δεσμός μεταξύ των διαδοχικών μορίων γλυκόζης. Αντίθετα, η κυτταρίνη, σχηματίζεται από πολλά μόρια β -D-γλυκόζης, και άρα στην αλυσίδα του υλικού αυτού υπάρχει ο β -γλυκοζιτικός δεσμός.



Εικόνα 4: κυκλική μορφή του καλαμοσακχάρου (σακχαρόζης). Σχηματίζεται από την ένωση μιας γλυκόζης και μιας φρουκτόζης με α -γλυκοζιτικό δεσμό.

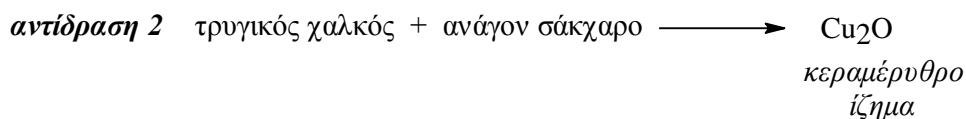
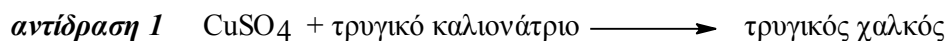
2. Χαρακτηριστικές χημικές ιδιότητες των σακχάρων

Υδρόλυση των σύνθετων σακχάρων: Τα σύνθετα σάκχαρα (ολιγοσακχαρίτες και πολυσακχαρίτες) με θέρμανση και παρουσία ισχυρού οξέος (HCl) υδρολύονται προς τους μονοσακχαρίτες από τους οποίους αποτελούνται. Για παράδειγμα, το *καλαμοσάκχαρο* υδρολύεται προς μίγμα γλυκόζης και φρουκτόζης (το μίγμα αυτό ονομάζεται και *ιμβερτοσάκχαρο*), ενώ το άμυλο και η κυτταρίνη υδρολύονται προς γλυκόζη.

Τα σάκχαρα ανιχνεύονται στα διαλύματά τους με σειρά χαρακτηριστικών αντιδράσεων. Εδώ θα αντιμετωπίσουμε δύο τέτοιες χαρακτηριστικές αντιδράσεις (τεστ).

Τεστ για τα ανάγοντα σάκχαρα. Αντίδραση Fehling. Από τις χαρακτηριστικότερες αντιδράσεις των αναγόντων σακχάρων (αλδοζών και κετοζών) είναι η αντίδρασή τους με το αντιδραστήριο Fehling (τρυγικός χαλκός). Το αντιδραστήριο σχηματίζεται λίγο πριν από την αντίδραση, με απλή ανάμιξη και θέρμανση δύο προ-αντιδραστηρίων, του Fehling A (θειικός χαλκός, υδατικό διάλυμα με μπλέ ανοιχτό χρώμα) και του Fehling B (μικτό άλας του τρυγικού οξέος με κάλιο και νάτριο, άχρωμο υδατικό διάλυμα). Το αντιδραστήριο Fehling που σχηματίζεται (τρυγικός χαλκός, διάλυμα σκούρου μπλε χρώματος) μετά από προσθήκη κάποιου ανάγοντος

σακχάρου δίνει σαν προϊόν οξειδοαναγωγής το οξειδίο του χαλκού (I) (Cu_2O), ίζημα με χαρακτηριστικό κεραμέρυθρο χρώμα



Άλλα τεστ για τα ανάγοντα σάκχαρα αποτελούν οι αντιδράσεις με άλατα αργύρου (τεστ Tollens), σιδηροκυανιούχο σίδηρο $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (τεστ Hagedorn-Jensen) και η αντίδραση με υποϊωδιώδες νάτριο (NaIO).

Αντίδραση α-ναφθόλης (τεστ Molisch). Όλα τα σάκχαρα (μονοσακχαρίτες, ολιγοσακχαρίτες και πολυσακχαρίτες) αντιδρούν με αλκοολικό διάλυμα της α-ναφθόλης παρουσία πυκνού θειικού οξέος και δίνουν ευδιάλυτο προϊόν με χαρακτηριστικό κόκκινο χρώμα, που με ανακίνηση και προσθήκη νερού μετατρέπεται σε κεραμιδί ίζημα.

Τεστ ιωδίου. Χαρακτηριστική αντίδραση πολυσακχαριτών και κυρίως του αμύλου, είναι η αντίδρασή τους με το ιώδιο, που δίνει σαν προϊόν ένα σύμπλοκο με σκούρο μπλέ χρώμα. Το τεστ είναι αρνητικό για τους μονο- και δι-σακχαρίτες.

3. Πειραματική διαδικασία

διάρκεια 2 ώρες

Η κάθε ομάδα με την αρχή του εργαστηριακού μαθήματος έχει αναμμένο μπροστά της μια θερμαντική πλάκα (ή ένα λύχνο Bunsen) και ένα ποτήρι ζέσεως (250 ml) με νερό (θα χρησιμοποιηθεί σαν υδατόλουτρο) που θα θερμανθεί λίγο πριν το σημείο βρασμού.

Θα χρησιμοποιηθούν ογκομετρικοί σωλήνες, δείγματα σακχάρων: φρουκτόζη, γλυκόζη, (σε στερεά μορφή) και άμυλο (έτοιμο, σε διάλυμα).

Ως αντιδραστήρια θα χρησιμοποιηθούν διαλύματα α-ναφθόλης (10% αλκοολικό διάλυμα), διάλυμα Fehling A (6.928 g $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ σε 100 ml νερού) και διάλυμα Fehling B (34.6 g τρυγικού καλιονατρίου και 10 g NaOH σε 100 ml νερού), πυκνό θειικό οξύ και διάλυμα ιωδίου.

Όλες οι δοκιμασίες θα γίνουν με διαλύματα τριών σακχάρων, γλυκόζης, φρουκτόζης, και αμύλου. Η παρασκευή και των τριών διαλυμάτων θα γίνει με την προσθήκη 1 g κάθε σακχάρου σε 10 ml νερού. Απαιτούνται

(α) Αντίδραση Fehling

Σε δύο ογκομετρικούς σωλήνες φέρουμε 2 ml από το διάλυμα Fehling A και 2 ml από το Fehling B και τους τοποθετούμε στο υδατόλουτρο (80° C) για περίπου 5 λεπτά. Στη συνέχεια αναμιγνύουμε τα δύο διαλύματα. Το νέο σκούρο μπλέ διάλυμα που προκύπτει (τελικό διάλυμα Fehling) χωρίζεται στα τρία. Στο κάθε μέρος από τα τρία προσθέτουμε 1 ml διαλύματος από κάθε σάκχαρο και αφήνουμε στο υδατόλουτρο. Η εμφάνιση κεραμέρυθρου ιζήματος σημαίνει θετικό τεστ.

(β) Αντίδραση α-ναφθόλης (τεστ Molisch).

Σε 3 δοκιμαστικούς σωλήνες που περιέχουν από ένα διάλυμα σακχάρου, προσθέτουμε 2 σταγόνες α-ναφθόλης. Στη συνέχεια, πλησιάζουμε τους σωλήνες στον απαγωγό υπό κλίση (περίπου 30°) και προσθέτουμε με το σταγονόμετρο 1-2 σταγόνες πυκνού θειικού οξέος. Η εμφάνιση κόκκινου δακτυλίου στην μεσεπιφάνεια των δύο υγρών σημαίνει θετικό τεστ. Αν στη συνέχεια ανακινηθεί και αναμιχθεί ελαφρά το διάλυμα, το χρώμα γίνεται βυσσινί. Τέλος, προσθήκη νερού θα δώσει κεραμέρυθρο ίζημα.

(γ) Τεστ Ιωδίου

Σε τρεις ογκομετρικούς σωλήνες που περιέχουν από ένα διάλυμα σακχάρου (1 ml), προσθέτουμε 2 σταγόνες διαλύματος αμύλου. Η εμφάνιση έντονου σκούρου μπλε χρώματος σημαίνει θετικό τεστ.

4. Πειραματική διαδικασία

McMurry John, Οργανική Χημεία, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2012 (ενιαίος τόμος)

D. L. Nelson, M. Cox, Lehninger Principles of Biochemistry, 4th Edition, W. Freeman and Company, 2004

J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, Biochemistry, 5th ed., W. Freeman and Company, 2002

4. ΦΥΛΛΟ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

δοκιμασία	συμπεράσματα			παρατηρήσεις
	Δείγμα Α	Δείγμα Β	Δείγμα Γ	
τεστ Molisch				
τεστ Fehling				
αντίδραση ιωδίου				

Ερωτήσεις

1. Από τα σάκχαρα γλυκόζη, φρουκτόζη, άμυλο και κυτταρίνη (πολυσακχαρίτες) ποια μπορούν να δώσουν την αντίδραση Fehling; Δικαιολογήστε την απάντησή σας.
2. Το καλαμοσάκχαρο (ένας δισακχαρίτης) δίνει θετικό τεστ Molisch αλλά αρνητικό τεστ Fehling. Μετά από υδρόλυση στους 80° C παρουσία HCl, και αφού εξουδετερωθεί με NaOH δίνει θετικά και τα δυο τεστ. Εξηγήστε αυτό το γεγονός.