

Chemia węglowodanów

Zagadnienia teoretyczne do opracowania:

- Budowa cukrów prostych. Wzory Fischera i Hawortha
- Rodzaje izomerów (enancjomery, diastereoizomery, anomery)
- Reakcje utleniania i redukcji charakterystyczne dla cukrów prostych
- Skracanie i wydłużanie łańcucha w cząsteczce cukru
- Budowa cukrów złożonych i ich wzory

Piśmiennictwo:

- Wrzeciono U., Zaprutko L. *Chemia związków naturalnych*, Poznań, 2001
- Kołodziejczyk A. *Naturalne związki organiczne*, PWN, Warszawa 2006

Cel:

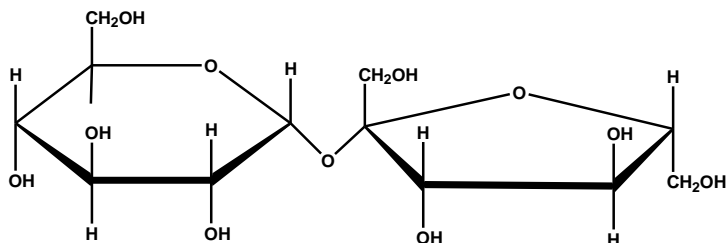
- przeprowadzenie syntezy dulcyny - substancji nie należącej do węglowodanów, ale wykazującej słodki smak i stosowanej jako sztuczny środek słodzący
- przeprowadzenie syntezy oktaacetylosacharozy, czyli gorzkiego cukru
- przeprowadzenie reakcji chemicznych, opartych na analizie jakościowej, których wyniki pozwolą scharakteryzować badane cukry

1. WSTĘP

Słodki smak wielu produktów spożywczych i farmaceutycznych warunkowany jest zawartością różnych środków słodzących, które można podzielić na dwie grupy:

- naturalne cukry – mono- i disacharydy tj. fruktoza, glukoza, sacharoza, maltoza, laktoza
- substancje słodzące – substancje dodatkowe określane symbolem E:
 - półsyntetyczne tzw. wypełniacze, mniej słodkie od sacharozy alkohole wielowodorotlenowe: sorbitol E 420, mannitol E 421, maltitol E 965, laktitol E 966, ksylitol E 967, erytrytol E 968,
 - substancje intensywnie słodzące, słodsze od sacharozy.

Sacharoza, należąca do grupy disacharydów, jest związkiem chemicznym, którego historia sięga starożytności, gdzie była stosowana jako drogi lek. Obecnie sacharoza jest jednostką słodkości, jej 10 % roztwór jest wzorcem słodkiego smaku, w odniesieniu do którego określa się słodycz substancji słodzących.



Sacharoza

Poza walorami smakowymi sacharoza pełni funkcję wypełniacza nadającego strukturę produktom spożywczym, m.in. kształtuje odpowiednią lepkość, uczestniczy w procesie żelowania, a dodatkowo może konserwować produkt.

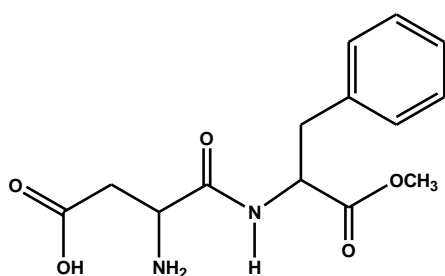
Jej powszechność w diecie wiąże się jednak z nadmiernym spożyciem cukrów, co przyczynia się do wzrostu zagrożenia chorobami układu sercowo-naczyniowego i sprzyja otyłości. Sacharoza, jako substancja pomocnicza wykorzystywana jest również w technologii postaci leku. Stosowana jest ona zarówno do produkcji tabletek prasowanych, jak i pastylek do ssania. Umożliwia nie tylko uformowanie postaci leku (funkcja wypełniająca i wiążąca), ale stanowi jednocześnie składnik maskujący niekorzystny smak substancji leczniczej (*corrigens*). W przypadku tabletek do ssania, wpływa na ich dużą twardość, a tym samym opóźnia proces rozpuszczania umożliwiając stopniowe uwalnianie substancji leczniczej w miejscu jej działania (jama ustna, gardło).

Bardzo ciekawą postacią leku są pastylki miękkie (typu „toffi”), które sporządzane są na gorąco z użyciem wody, sacharozy, glukozy, syropu skrobiowego, wosku pszczelego i tłuszczu utwardzonego. Składniki te ogrzewane są do temperatury powyżej 135°C, następnie masę się ochładza do 115°C i dodaje substancje lecznicze. Po ostudzeniu masy do 50°C formuje się kształt „batonu” i kroi się na mniejsze kostki. Pastylki twarde otrzymuje się na drodze sporządzania plastycznej masy cukrowej, po czym przenosi się ją do form i suszy.

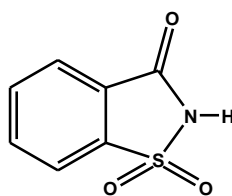
Cukier można spotkać również w innych postaciach leku. Syrop z sacharozy wykorzystuje się do drażnowania tabletek czyli powlekania ich cukrową powłoczką. Sacharoza jest też często podstawowym składnikiem syropów (*sirupus simplex* – stężony roztwór sacharozy w wodzie). Bardzo duże ilości sacharozy zawierają też preparaty stosowane w leczeniu przeziębień w formie saszetek do rozpuszczenia (około 10 gramów). Produkty lecznicze zawierające duże ilości cukru nie

są wskazane dla osób chorujących na cukrzycę lub z glukozo-galaktozowym zespołem złego wchłaniania.

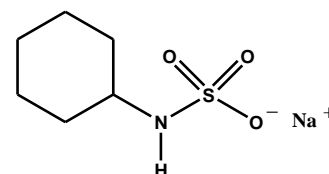
Poszukuje się więc bezpiecznych zamienników sacharozy. **Substancje intensywnie słodzące** są słodsze od sacharozy i dlatego mogą być dodawane do żywności w znacznie mniejszych ilościach niż cukier. Mogą być pochodzenia naturalnego lub syntetycznego. Naturalne substancje intensywnie słodzące otrzymuje się z roślin (np. korzeni, liści, owoców). Są to m.in. taumatyna, glicyryzyna, stewiozyd, mirakulina, monelina. Syntetyczne substancje intensywnie słodzące, takie jak **aspartam**, **sacharyna** i **cyklaminian sodu (cyklammat)**, otrzymywane są na drodze syntezy chemicznej. Żaden z tych trzech związków nie wykazuje jakiegokolwiek podobieństwa strukturalnego do węglowodanów.



Aspartam



Sacharyna



Cyklaminian sodu

W przeciwieństwie do tradycyjnych cukrów, takich jak glukoza, fruktoza czy sacharoza, należą do związków, które zasadniczo nie mają właściwości odżywczej. Słodki smak jest bez wątpienia największym walorem substancji słodzących, dlatego też pełnią funkcję dodatków do żywności. Na szeroką skalę stosowane są w przemyśle piekarniczym i cukierniczym do wyrobu pieczywa, ciast i ciastek, w przemyśle mleczarskim oraz do produkcji napojów. Stosuje się je także jako substancje słodzące w produktach specjalnego przeznaczenia, tj. w suplementach diety dla diabetyków i sportowców oraz w lekarstwach.

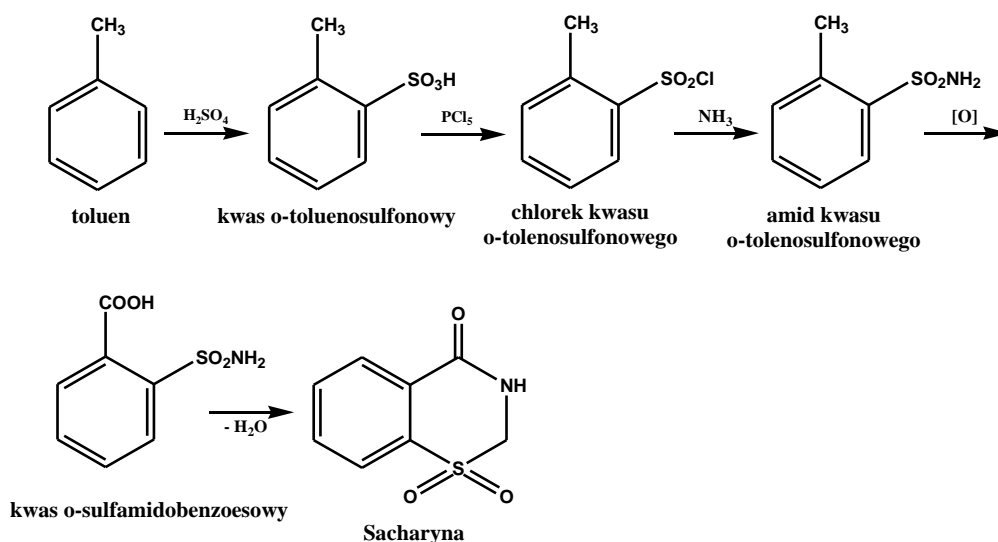
Główne kryteria wyboru konkretnego preparatu słodzącego stanowią:

- intensywność odczucia smaku słodkiego,
- brak negatywnego wpływu na zdrowie,
- rozpuszczalność w środowisku wodnym,
- dostępność,
- stabilność termiczna i chemiczna,
- koszty wytworzenia.

Istotnym czynnikiem wpływającym na wybór związków słodzących jest różnorodność ich struktury chemicznej. Obecność różnych grup funkcyjnych zawartych w cząsteczkach substancji intensywnie słodzących wpływa na możliwość syntezy związków o nowych właściwościach i zastosowaniu. Na uwagę zasługują słodkie ciecze jonowe – organiczne sole wykazujące m.in. aktywność przeciwdrobnoustrojową. Interesującym przykładem są ponadto związki będące prototypem przeciwnowotworowych leków nowej generacji, np. związki kompleksowe typu sacharynian-pallad (II) oraz liczne „słodkie” pochodne stanowiące inhibitory działania enzymów.

2. Struktura, właściwości i przykłady zastosowań syntetycznych substancji słodzących

Pierwszym związkiem stosowanym na skalę przemysłową była **sacharyna** (E954) – imid kwasu o-sulfobenzoesowego. Na skalę przemysłową otrzymywana jest z toluenu jako sól sodowa bezwodnika kwasu o-sulfobenzoesowego. Stosowana jest w formie soli sodowej, wapniowej lub potasowej. Rozpuszczalność w wodzie zależy od formy, w jakiej występuje – forma kwasowa jest słabo rozpuszczalna, sól sodowa natomiast rozpuszcza się bardzo dobrze. Jest stabilna w temperaturze do 150° C i w zakresie pH 2-7. Wykazuje synergizm smakowy z aspartamem, cyklamianem i sacharozą.



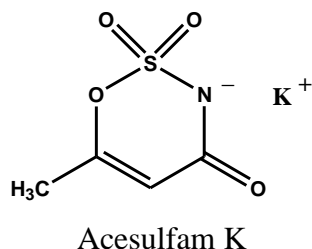
Jako jedna z lepiej przebadanych substancji intensywnie słodzących po wielu latach została uznana za nieszkodliwą dla człowieka w ponad 90 krajach świata, w tym w Unii Europejskiej i w Polsce. Sacharyna odznacza się intensywnością odczucia smaku słodkiego od 250 do nawet 500 razy większą

od sacharozy, dzięki czemu możliwe jest obniżenie dawki substancji słodzącej wymaganej do osiągnięcia efektu smakowego. Jest wydalana z moczem w niezmienionej postaci. Dobrze nadaje się więc do maskowania niepożądanych smaków w produkcie spożywczym lub leku, nie zwiększając jego wartości energetycznej (0 kcal/g). Związek ten występuje w stałej, termicznie stabilnej postaci, jest słabo rozpuszczalny w wodzie, dlatego częściej wykorzystuje się jego sole: sodu, potasu i wapnia.

Kolejną substancją intensywnie słodzącą jest **cyklaminian sodu** (E952). Wśród syntetycznych substancji słodzących charakteryzuje się on jednak najniższą intensywnością odczucia smaku słodkiego. Wykazuje tylko 30 - 50 razy intensywniejsze odczucie słodkiego smaku niż sacharoza. Warto jednak podkreślić jego wysoką termostabilność przewyższającą pozostałe substancje słodzące. Jest częściowo wchłaniany przez organizm (ok. 40 %) i przypuszcza się, że jego metabolity mogą wykazywać działanie rakotwórcze. Dlatego też w wielu krajach jego stosowanie jest zakazane.

Najpowszechniej stosowaną substancją słodzącą jest ester metylowy dipeptydu kwasu asparaginowego i fenyloalaniny – **aspartam** (E951). Wykazuje on około 200 razy intensywniejszy smak słodki niż sacharoza, a produkcja roczna wynosi około 16 tys. ton. Mimo niskiej wartości energetycznej - 4 kcal/g oraz zdolności do wzmacniania innych smaków i aromatów cytrusowych brakuje mu cech idealnej substancji intensywnie słodzącej, m.in. dobrej rozpuszczalności w wodzie, trwałości termicznej i chemicznej. Z upływem czasu traci intensywność słodzenia, stąd jego trwałość wynosi do 6 miesięcy. Nie przeszkadza to jednak w jego stosowaniu w ponad 6000 różnego rodzaju produktach. Jest często stosowany jako zamiennik cukru w lekach.

Do grupy słodkich sulfonamidów należy **acesulfam K** (E950), heterocykliczny związek chemiczny stosowany przemysłowo w postaci soli potasu. Intensywność odczucia smaku słodkiego określa się na poziomie 150 - 200 w stosunku do sacharozy. Acesulfam K jest substancją krystaliczną, stabilną termicznie i bardzo dobrze rozpuszczalną w środowisku wodnym. Wywołuje on szybkie odczucie smaku słodkiego, które utrzymuje się nawet w środowisku kwaśnym, występującym w napojach. Jego właściwości słodzące maleją ze wzrostem stężenia w produkcie, dlatego też najczęściej sprzedawany jest w postaci mieszaniny z aspartamem, solami cyklaminianowymi lub sacharynianowymi.

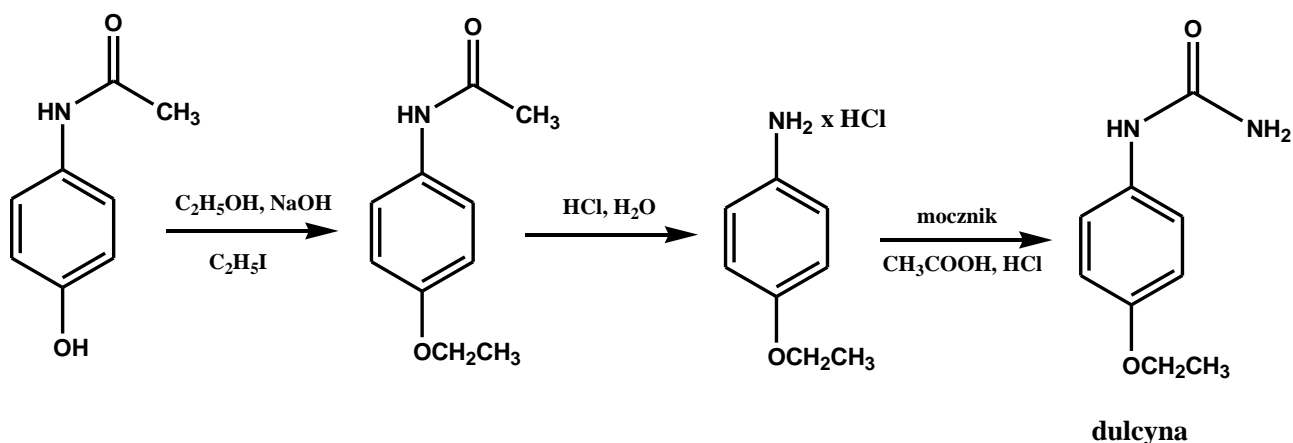


WYKONANIE ĆWICZENIA

ĆWICZENIE 1. Synteza dulcyny – substancji słodzącej

Odczynniki:

- acetaminofen (paracetamol) 0,7 g
- 1M roztwór NaOH w etanolu
- jodek etylu 0,7 ml
- HCl_{stęż.} 4,5 ml
- mocznik 1,4 g
- kwas octowy 0,5 ml



Etap I

W kolbie kulistej o pojemności 50 ml umieścić 0,70 g acetaminofenu (paracetamolu – 2 tabletki). Dodać 5,3 ml 1M etanolowego roztworu NaOH. Ogrzewać w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 15 min. Po usunięciu czaszy grzejnej, do gorącego roztworu dodać 0,7 ml jodku etylu. Ponownie ogrzewać w temperaturze wrzenia przez 15 min. Następnie przesączyć gorący roztwór przez lejek Büchnera do kolby ssawkowej zawierającej mieszaninę wody z lodem. Wytrąconą w postaci białego osadu fenacetynę odsączyć pod zmniejszonym ciśnieniem. Osad przemyć zimną wodą. Suszyć w suszarce w temperaturze 100°C przez 5-10 min.

Do kolby kulistej o pojemności 50 ml zawierającej 1,64 g (9,2 mmola) fenacetyny dodać 8 ml roztworu HCl : H₂O (1:1). Całość ogrzewać w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez

40 min. Następnie kolbę z mieszaniną reakcyjną chłodzić w łaźni lodowej i odsączyć wydzielony chlorowoderek p-fenetydyny odsączyć pod zmniejszonym ciśnieniem. Osad suszyć na powietrzu.

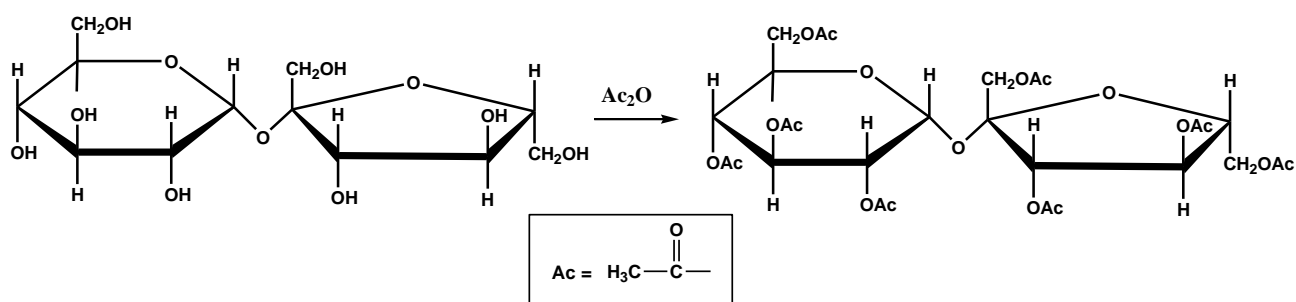
Etap II

W kolbie kulistej umieścić: 1,0 g (5,8 mmola) chlorowodoru p-fenetydyny, 1,4 g (23,3 mmola) mocznika, 2,3 ml wody oraz 1 ml roztworu HCl : CH₃COOH (1:1). Całość ogrzewać w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 30 min. Po reakcji kolbę ochłodzić w łaźni lodowej i odsączyć pod zmniejszonym ciśnieniem wytrąconą dulcynę. Osad można przemyć schłodzoną wodą a następnie wysuszyć. Obliczyć wydajność procesu syntezy.

ĆWICZENIE 2. Synteza oktaacetylosacharozy

Odczynniki:

- cukier rafinowany 2 g
- bezwodnik octowy 10 ml
- bezwodny octan sodu 1 g
- lód 100 g
- etanol i woda do krystalizacji



Wykonanie:

1. W kolbce okrągłodennej o pojemności 50 ml umieścić bezwodnik octowy i octan sodu. Następnie dodać cukier i szybko nałożyć chłodnicę zwrotną (*).
2. Po zakończeniu reakcji egzotermicznej, zawartość kolby ogrzewać na czaszy grzejnej jeszcze 15 min.

3. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzić, wylać do zlewki zawierającej 100 g potłuczonego lodu i intensywnie mieszać do momentu rozpuszczenia się lodu (**).
4. Wodę zdekantować, a surowy oleisty produkt krystalizować z etanolu z dodatkiem wody: rozpuszcza się najpierw osad w etanolu na gorąco, do gorącego roztworu dodać kroplami, mieszając, wodę, do momentu pojawienia się trwałego zmętnienia; kolbę ogrzewać do zaniku zmętnienia, potem znów dodać kilka kropelek wody i ponownie ogrzać. Po uzyskaniu trwałego zmętnienia, nie znikającego po ogrzaniu, kolbę pozostawić w temperaturze pokojowej. Związek powinien krystalizować (1).

Uwagi:

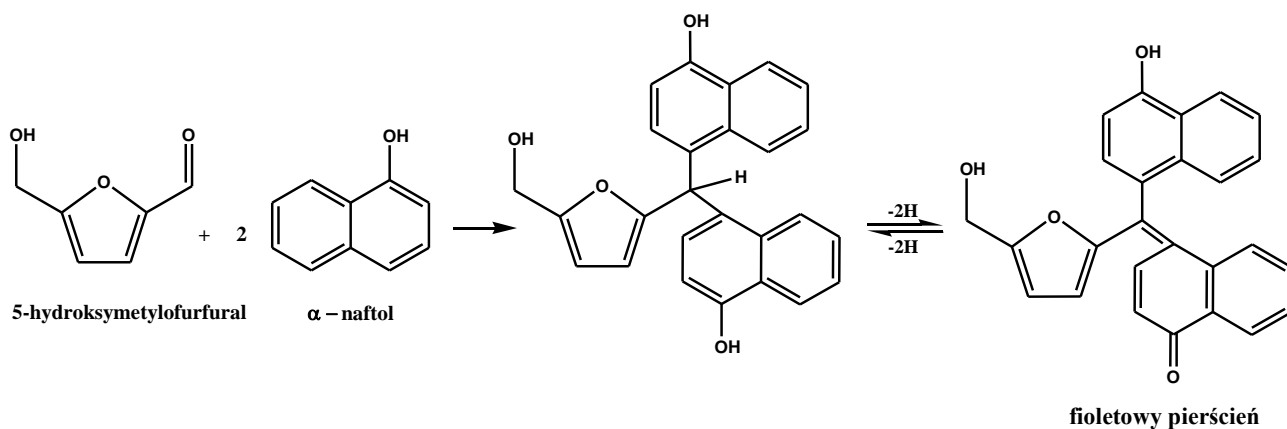
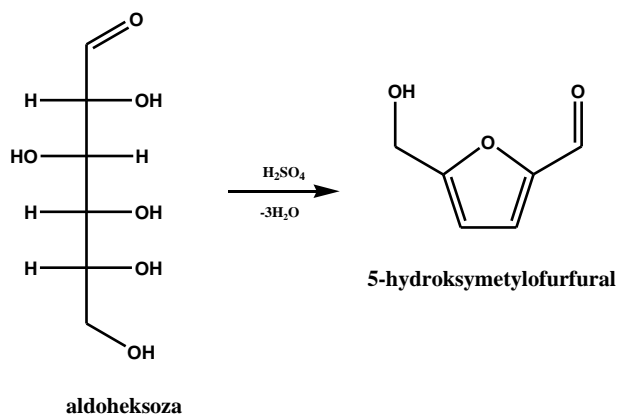
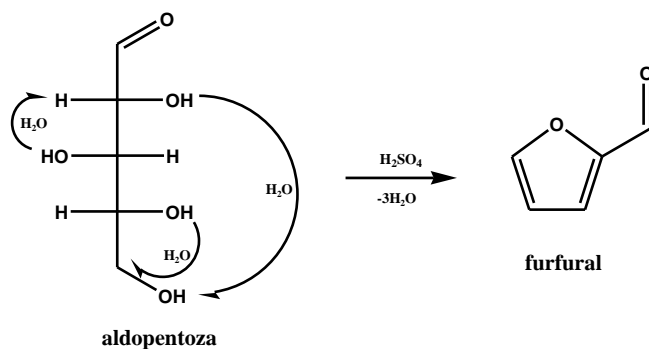
(*) tuż po dodaniu cukru może rozpocząć się egzotermiczna reakcja

(**) wydziela się oleisty produkt, niemieszający się z wodą, natomiast w wodzie rozpuszcza się, a raczej hydrolizuje, bezwodnik octowy, wydzielając przy tym ciepło, stąd potrzeba użycia tak dużej ilości lodu

(1) jeżeli zamiast kryształów uporczywie wytrąca się olej, ogrzewa się kolbkę do rozpuszczenia się oleju i wstawia ją natychmiast do lodówki. Tam trzyma się tak długo, aż powstaną kryształy.

ĆWICZENIE 3. Wykrywanie cukrów prostych i złożonych

Monosacharydy pod wpływem kwasu siarkowego ulegają procesowi dehydratacji, którego wynik jest zależny od struktury wyjściowego cukru. Produktem odwodnienia aldopentoz jest furfural (aldehyd 2-furylowy), natomiast z aldoheksoz w tych samych warunkach tworzy się 5-hydroksymetylofurfural. Obecność furfuralu i 5-hydroksymetylofurfuralu może zostać wykryta w reakcji z fenolem, ponieważ tworzą się barwne produkty kondensacji. Można użyć m.in. α -naftolu w teście Molischa, oreynolu w teście Biala i rezorcynolu w teście Seliwanowa.



Odczynniki:

- cukier prosty lub złożony (np.: ksyloza, arabinoza, galaktoza, fruktoza, laktoza, sacharoza, skrobia, glukoza) w postaci 1% roztworów wodnych
- odczynnik Barfoeda
- odczynnik Benedicta
- odczynnik Biala
- odczynnik Seliwanowa
- 5% metanolewy roztwór α -naftolu
- fenylhydrazyna (lub 2,4-dinitrofenylhydrazyna)

odczynnik Barfoeda: 13 g **octanu miedzi (II)** rozpuścić w 200 ml 1% roztworu **kwasu octowego**.

odczynnik Benedicta: 173 g krystalicznego **cytrynianu sodu** i 100 g **bezwodnego węglanu sodu** rozpuścić na gorąco w 600 ml wody; przesączyć, a do przesączu dodawać wolno, stale mieszając, 100 ml 17,3% roztworu **siarczanu (VI) miedzi (II)**; uzupełnić do 1 l wodą.

odczynnik Biala: w 100 ml **stężonego kwasu solnego** rozpuścić 0,5 g **orcyny** i dodać kilka kropel 10% roztworu **chlorku żelaza (III)**

odczynnik Seliwanowa: **stężony kwas solny** rozcieńczyć dwa razy wodą i rozpuścić w nim **rezorcynę** do uzyskania roztworu o stężeniu 0,05%

1. Test Molischa na wykrywanie cukrów prostych i złożonych:

Umieścić 1 ml każdego z wymienionych 1% roztworów cukrów w 8 osobnych probówkach: ksylozę, arabinozę, glukozę, galaktozę, fruktozę, laktozę, sacharozę, skrobię. Dodać również 1 ml wody destylowanej do dziewiątej probówki, która służyć będzie jako próbka kontrolna. Do każdej probówki dodać dwie krople 5% metanolowego roztworu α -naftolu i dobrze wymieszać. Następnie, przechylając delikatnie każdą probówkę, dodać ostrożnie 1 ml stęż. kwasu siarkowego, wlewając go po ściankach probówki. Warstwa kwasowa utworzy się w postaci pierścienia bliżej dna probówki. Należy odnotować zabarwienie pierścienia w każdej z próbek. **Kolor purpurowy** wskazuje na pozytywny rezultat testu.

2. Test Biala na wykrywanie pentoz:

Test Biala jest przeprowadzany na odróżnienie pentoz od heksoz. Pentozy dają furfural w reakcji odwodnienia w warunkach kwasowych. Furfural reaguje z orcynolem i chlorkiem żelaza dając produkt kondensacji o **zabarwieniu niebiesko-zielonym**. Natomiast heksozy w analogicznych warunkach wytwarzają 5-hydroksymetylofurfural, który z orcynolem tworzy produkty o barwie zielono-brązowej.

Umieścić 1 ml każdego z wymienionych 1% roztworów cukrów w 8 osobnych probówkach: ksylozę, arabinozę, glukozę, galaktozę, fruktozę, laktozę, sacharozę, skrobię. Dodać również 1 ml wody destylowanej do dziewiątej probówki, która służyć będzie jako próbka kontrolna. Do każdej probówki należy dodać 1 ml odczynnika Biala. Ostrożnie podgrzać każdą probówkę we wrzącej łaźni wodnej. Zaobserwować i zanotować zabarwienie każdej próbki. Jeśli kolor jest trudny do określenia, można dodać 2,5 ml wody i 0,5 ml pentanolu do próbki. Wymieszać zawartość i sprawdzić ponownie barwę roztworu. Barwny produkt kondensacji będzie znajdował się w warstwie alkoholowej.

3. Test Seliwanowa na odróżnienie ketoz od aldoz

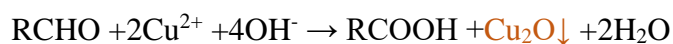
Umieścić 1 ml każdego z wymienionych 1% roztworów cukrów w 8 osobnych probówkach: ksylozę, arabinozę, glukozę, galaktozę, fruktozę, laktozę, sacharozę, skrobię. Dodać również 1 ml wody destylowanej do dziewiątej probówki, która służyć będzie jako próbka kontrolna. Dodać 2 ml odczynnika Seliwanowa do każdej z dziewięciu probówek. Wszystkie próbki umieścić we wrzącej łaźni wodnej na 1 minutę. Po tym czasie obserwować zmiany zabarwienia.

Ciemnoczerwone zabarwienie roztworu świadczy o obecności ketozy.

Testy bazujące na właściwościach redukujących cukrów

1. Test Benedicta

Metoda ta należy do najbardziej swoistych a zarazem najbardziej czułych prób redukcyjnych na obecność w cukrach grupy aldehydowej. W skład odczynnika wchodzi węglan sodu oraz cytrynian sodu. W wyniku reakcji powstaje węglan. Próba ta charakteryzuje się dość dużą czułością, ponieważ już 0,1% stężenie cukru redukującego w próbce powoduje zmianę barwy roztworu z niebieskiej na zieloną. **Zielona barwa** roztworu jest wynikiem reakcji pomiędzy **pomarańczową (ceglastą)** zawiesiną Cu_2O i niebieskim odczynnikiem Benedicta.

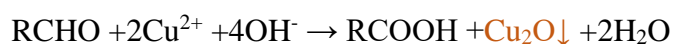


Umieścić 0,5 ml każdego z wymienionych 1% roztworów cukrów w 8 osobnych probówkach: ksylozę, arabinozę, glukozę, galaktozę, fruktozę, laktozę, sacharozę, skrobię. Dodać również 0,5 ml wody destylowanej do dziewiątej probówki, która służyć będzie jako próbka kontrolna. Do każdej

z próbek należy dodać 2 ml odczynnika Benedicta. Wstawić do wrzącej łaźni wodnej na ok. 5 minut. Uformowanie się osadu: **żółtego**, **pomarańczowego** lub **czerwonego** wskazuje na obecność cukru redukującego w badanej próbce.

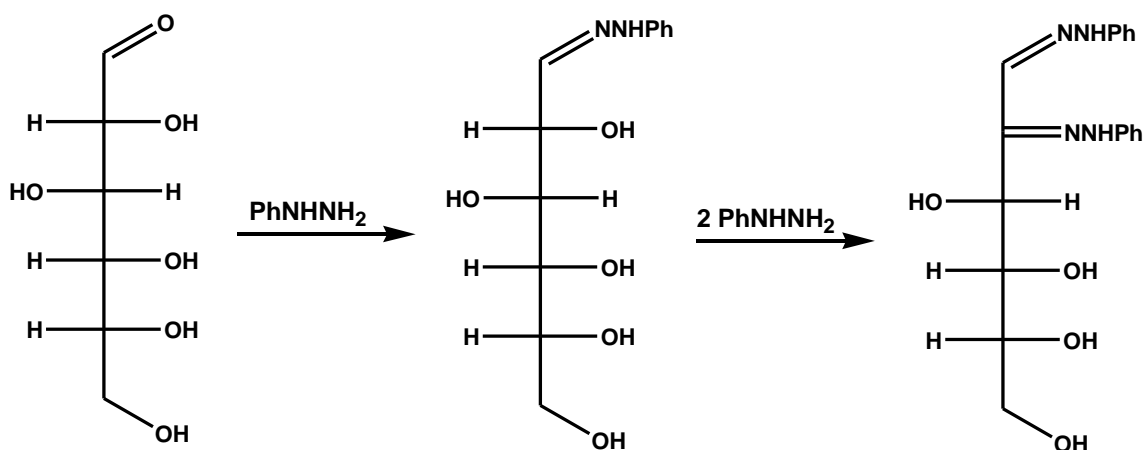
2. Test Barfoeda

Umieścić 0,5 ml każdego z wymienionych 1% roztworów cukrów w 8 osobnych probówkach: ksylozę, arabinozę, glukozę, galaktozę, fruktozę, laktozę, sacharozę, skrobię. Dodać również 0,5 ml wody destylowanej do dziewiątej probówki, która służyć będzie jako próbka kontrolna. Do każdej z próbek należy dodać 2 ml odczynnika Barfoeda. Wstawić do wrzącej łaźni wodnej na ok. 10 minut. Uformowanie się **ceglastego osadu** wskazuje na obecność cukru redukującego w badanej próbce.



3. Tworzenie osazonów

Umieścić 0,5 ml wybranego **10%** roztworu cukru w probówce i dodać 2 ml fenylhydrazyny. Umieścić probówkę we wrzącej łaźni wodnej. Pojawienie się **żółtego osadu** lub zmętnienie roztworu wskazuje na obecność cukru redukującego.



Reakcja tworzenia osazonów na przykładzie glukozy.

Sposób przedstawiania wyników (protokół)

Elementy sprawozdania (Ćwiczenie 7 i 8 – Chemia węglowodanów):

1. Data
2. Nazwa otrzymywanego preparatu
 - opis w punktach kolejnych etapów syntezy i obserwacje
 - wydajność
 - właściwości fizykochemiczne
 - wnioski
3. Wyniki testów przeprowadzonych w celu wykrycia cukrów
 - równania reakcji wraz z efektem wizualnym
 - wnioski