

Dr. Palkó Márta

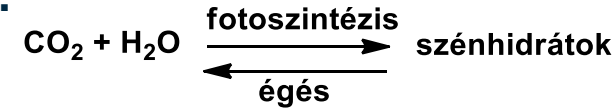
egyetemi docens

SZTE Gyógyszerésztudományi Kar

Szénhidrátok kémiája

Bevezetés, csoportosítás

A **szénhidrátok** vagy tudományos néven **szacharidok** a növények által fotoszintézis során termelt, szén-, oxigén- és hidrogéntartalmú szerves vegyületek, melyekben a H:O arány legtöbbször 2:1, ezért régen a szén hidrátjainak gondolták őket.



A molekulaszervezet összetettsége alapján az alábbi nagy csoportra oszthatjuk őket:

Egyszerű szénhidrátok:

Monoszacharidok: a legegyszerűbb szénhidrátok, savas hidrolízissel nem bonthatók egyszerűbb cukrokká. Vízen jól oldódnak és édes ízűek.

Általános összegképletük $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$ ($3 \leq n \leq 7$).

Kémiai szerkezet szerint: **polihidroxi aldehidek (aldózok)**, vagy **polihidroxi ketonok (ketózok)**.

Szénatomszám alapján: **triózok** (C_3), **tetrózok** (C_4), **pentózok** (C_5 , pl ribóz, dezoxiribóz) és **hexózok** (C_6 , pl glükóz, fruktóz).

Összetett szénhidrátok:

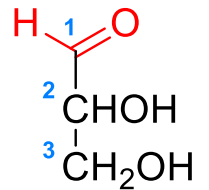
A **diszacharidok** és **oligoszacharidok:** két vagy néhány (3, 4, 5...) monoszacharid molekulából kondenzációval felépülő vegyületek.

Többszörre vízoldékonyak és édes ízűek (pl szacharóz, maltóz, cellobióz).

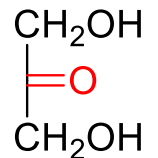
A **poliszacharidok** bonyolult szerkezetű óriásmolekulák, melyek nagyon nagy számú monoszacharid molekulából állnak, vízben nem oldódnak, és nem édes ízűek (pl. cellulóz, keményítő).

Legegyszerűbb cukrok:

triózok



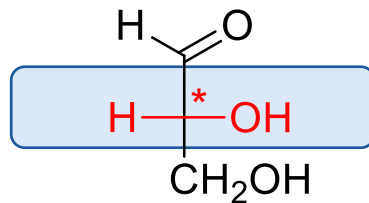
glicerin aldehid
2,3-dihidroxiopropanal



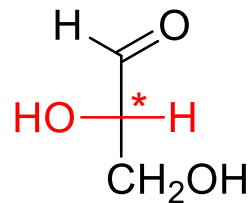
dihidroxiaceton
1,3-dihidroxiopropanon

Egyszerű szénhidrátok, D-, L-konfiguráció

A relatív konfiguráció fogalma Emil Fischertől származik (1891), aki a szénhidrátok szerkezetét vizsgálta. A (+)-glicerinaldehid (jobbra forgató glicerinaldehid) aszimmetrikus szénatomjának (*) konfigurációját E. Fischer önkényesen rajzolta meg. A balra forgató glicerinaldehidével azonos konfigurációjú vegyületek a D-, a jobbra forgatóéval azonos konfigurációjú vegyületek az L- betűjelet kapták.



D-(+)-glicerinaldehid



L-(-)-glicerinaldehid

(enantiomerek= tükörképi párok)

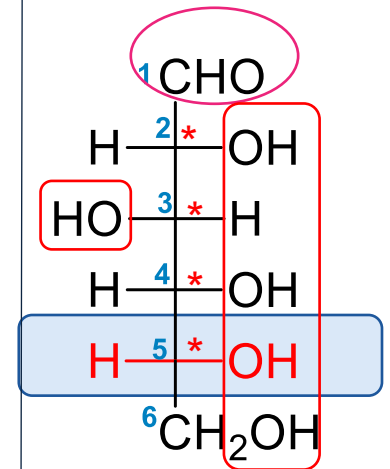
Általában:

D- vagy L- jelölés: az oxocsoporttól *legtávolabb levő* királis C-atom relatív konfigurációja a D-(+)-glicerinaldehidre vonatkoztatva.

Ha a királis szénatomok száma n, a lehetséges izomerek száma 2^n

Egy hat szénatomos, elágazás nélküli lánc, melynek 1-es szénatomjához egy formilcsoport, a többi öt szénatomhoz egy-egy hidroxilcsoport kapcsolódik, összesen 4 aszimmetrikus szénatomot (*) tartalmaz, így összesen $2^4 = 16$ lehetséges izomere fordul elő. Ezek közül 8 D és 8 L izomer lehetséges.

Ezen lehetséges izomerek közül az egyik természetben előforduló izomer a **D-glükóz**, köznapin néven szőlőcukor.



D-glükóz

Glükóz

Szó eredete:

A görög glykysz (γλυκύς = édes) szóból származik

Előfordulás:

- Élő szervezetben, a természetben a glükóznak csak a D- enantiomerje fordul elő, melyet dextróznak is neveznek.
- Szabad állapotban a gyümölcsökben található (pl. szőlőben, innen ered a köznapi szőlőcukor név.)
- Diszacharidok (szacharóz, maltóz, cellobióz, laktóz) és poliszacharidok (keményítő, glikogén, cellulóz) alkotórésze.

Fizikai tulajdonságok:

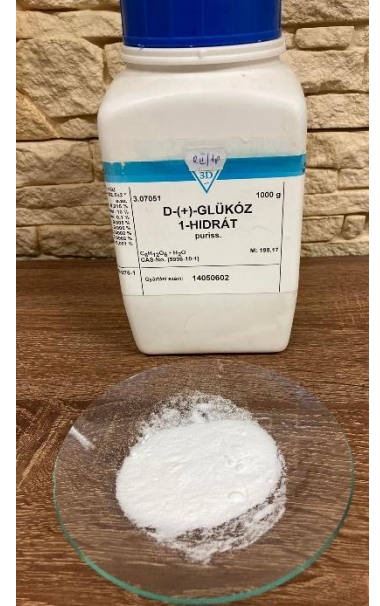
- Fehér kristályos, jó vízdoldékonyságú, melegítve könnyen bomlik.

Előállítás:

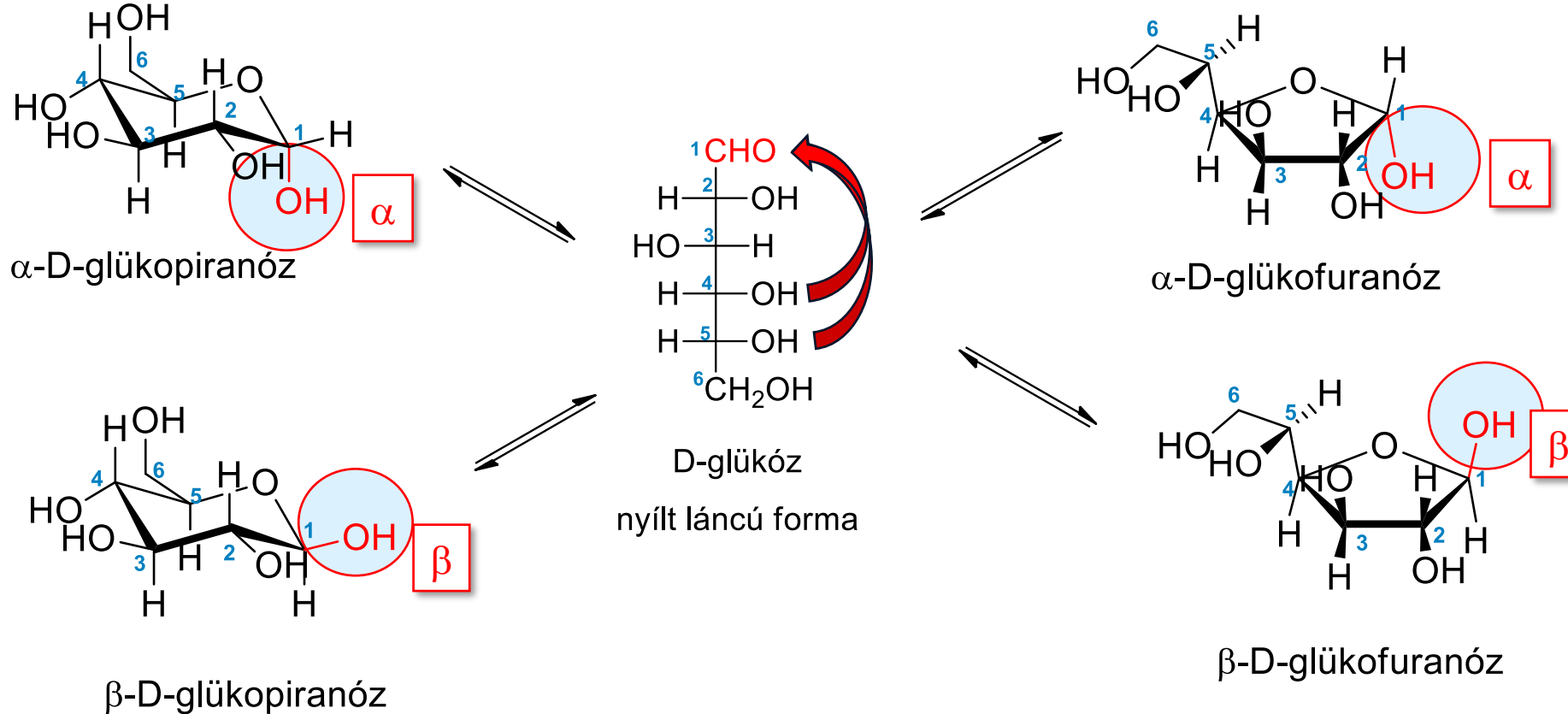
- Iparban a keményítő savas hidrolízisével (pl. burgonyakeményítóből „krumplicukor”)

Biológiai jelentősége

- Bioszintézise szén-dioxidból és vízből kiindulva fotonenergia felhasználásával történik a zöld növényekben a fotoszintézis során.
- Az emberi szervezetben a vér magas glükózszintje cukorbetegsége utalhat.
(A normálérték: 64 - 110 mg/dl vagy 3,3 - 6,1 mmol/l)



D-glükóz gyűrű-lánc tautomériája



- A glükóznak nyílt láncú és gyűrűs formája is létezik.
- Gyűrűvé záródáskor a 4. vagy az 5. szénatomon lévő hidroxilcsoport és a formilcsoport között intramolekuláris félacetál kötés jön létre, így alakulhat ki hattagú **piránóz** vagy öttagú **furanóz** gyűrűs alak, melyek neve a megfelelő gyűrűtagszámú heterociklusra utal.
- A gyűrűvé záródáskor a formilcsoportból ún. **glikozidos hidroxilcsoport** alakul ki, melynek kétféle térállása lehetséges, **alfa (α)** vagy **béta (β)**.

Fruktóz

Szó eredete:

A latin eredetű fructus (gyümölcs) szóból származik

Előfordulás:

- A természetben előforduló **D-fruktóz** vagy gyümölcscukor a legédesebb cukor, a gyümölcsökben és a mézben található meg szabad formájában.
- A szacharóz (nádcukor, répacukor) nevű diszacharid egyik építőköve.

Fizikai tulajdonság

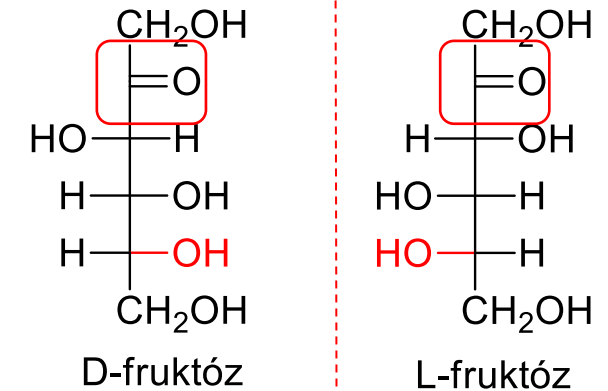
Fehér kristályos, jó vízoldékonyságú, melegítve már olvadás előtt bomlik.

Előállítása:

A cukorrépából, illetve cukornádból nyerhető szacharóz kémiai bontásával állítják elő.

Biológiai jelentősége:

A szervezetben enzimes reakció hatására alakul glükózzá, de lassabban emeli meg a vércukorszintet, mint a glükóz.

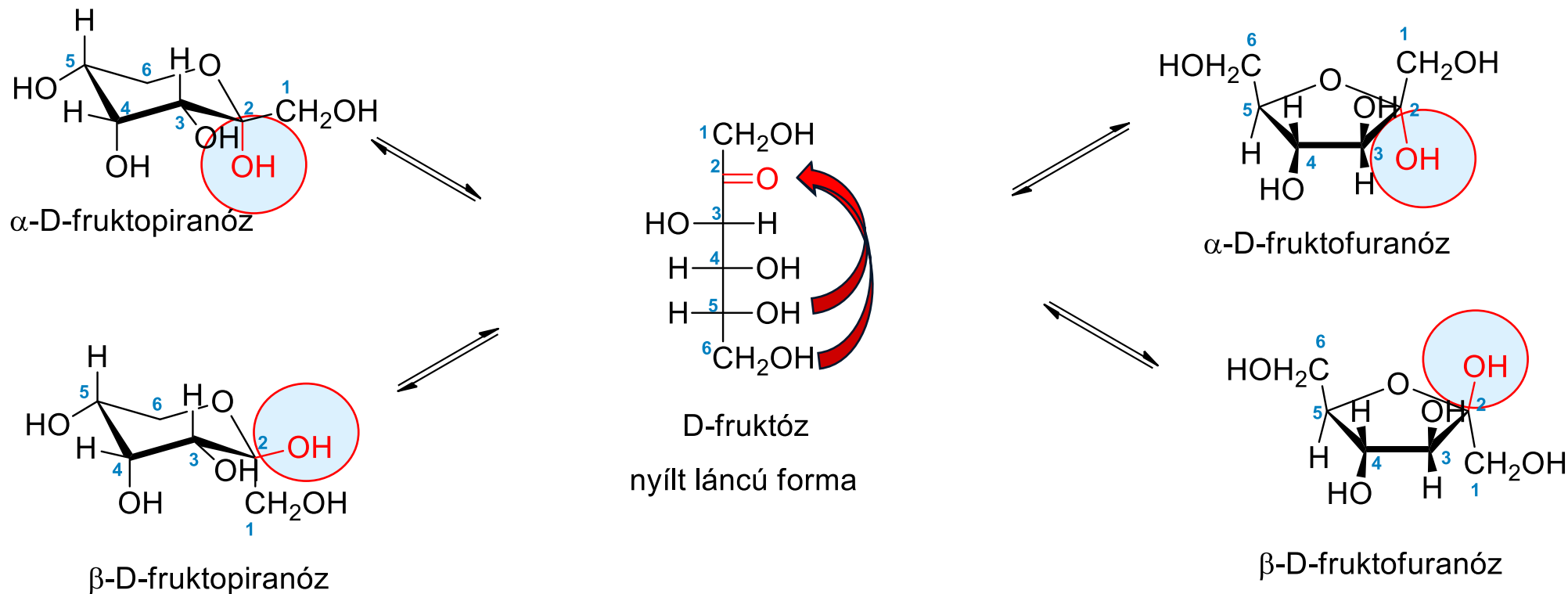


fruktóz : „**keto**hexóz”:

1,3,4,5,6-pentahidroxihexán-2-on



D-fruktóz gyűrű-lánc tautomeriája



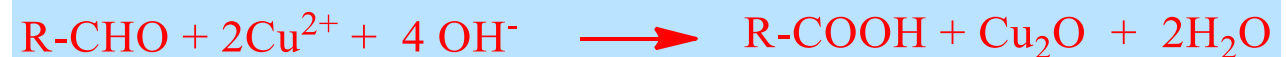
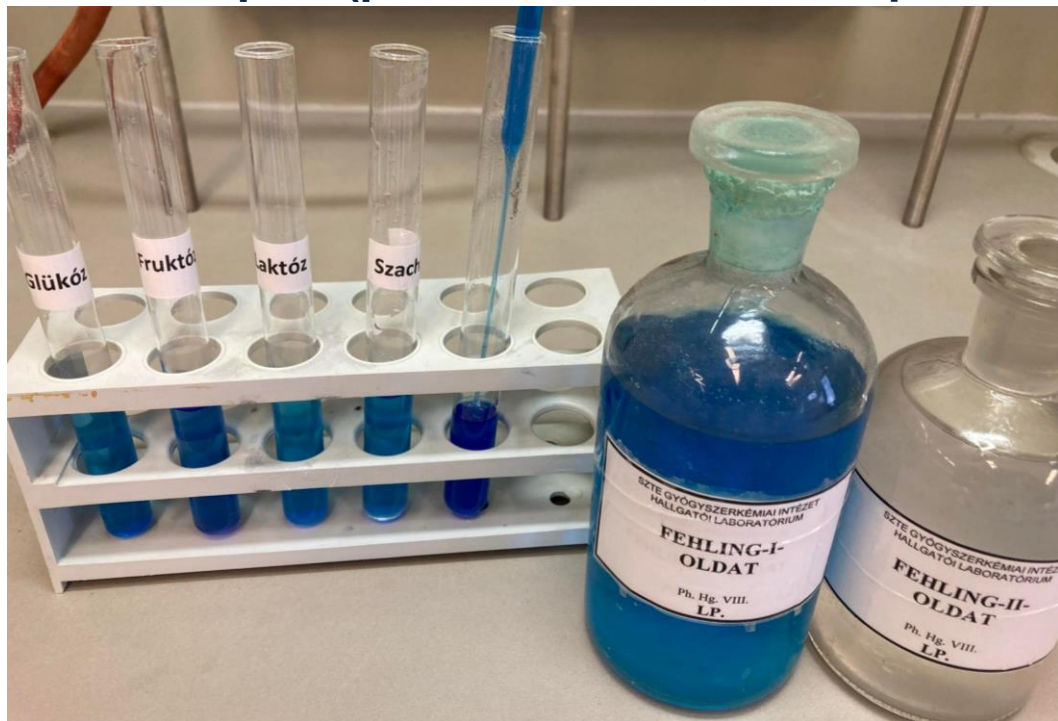
- A D-fruktóznak is létezik nyílt láncú és gyűrűs formája.
- Gyűrűvé záródáskor az 5. vagy a 6. szénatomon lévő hidroxilcsoport és a 2. szénatomon lévő oxocsoport között intramolekuláris félacetal kötés jön létre, így alakulhat ki hattagú **piranoz** vagy öttagú **furanóz** gyűrűs alak.
- A gyűrűvé záródáskor az oxocsoportból ún. **glikozidos hidroxilcsoport** alakul ki, melynek itt is kétféle térállása lehetséges.

Redukáló cukrok

Azokat a szénhidrátokat, melyekben szabad glikozidos hidroxilcsoport található (pl. glükóz, fruktóz, laktóz) **redukáló cukroknak** nevezzük.

Kimutatási reakcióik: **Fehling-reakció.**

A Fehling-reakciót azok a diszacharidok nem adják, melyekben nincsen szabadon glikozidos hidroxilcsoport (pl. a szacharóz, azaz répacukor).



Redukáló és nem redukáló cukrok megkülönböztetése Fehling próbával

Kivitelezés:

Réz(II)-szulfát oldatához (Fehling-I.-oldat) kevés kálium-nátrium-tartarátot tartalmazó nátrium-hidroxid-oldatot (Fehling-II.-oldat) öntünk, míg a kezdetben leváló kék színű réz(II)-hidroxid csapadék fel nem oldódik, és eközben komplexion képződik.

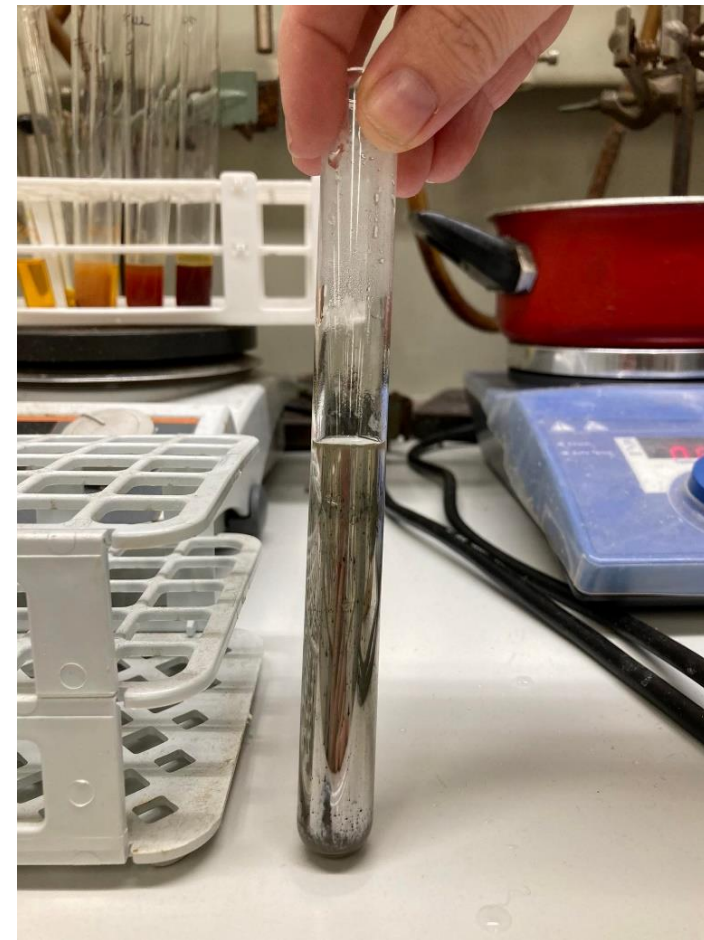
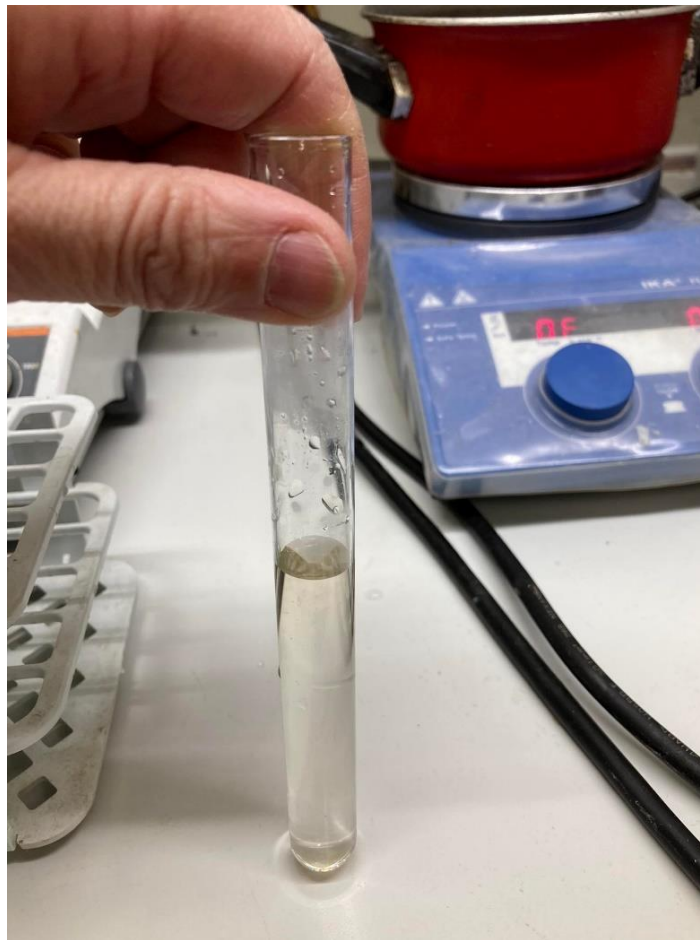
Ezután ezt az oldatot a formilcsoportot tartalmazó vegyület oldatával melegítjük.

A komplexből kilépő réz(II)-ionok réz(I)-ionokká redukálódnak, ami vörös színű réz(I)-oxid csapadék formájában válik ki, miközben az aldehid karbonsavvá oxidálódik.



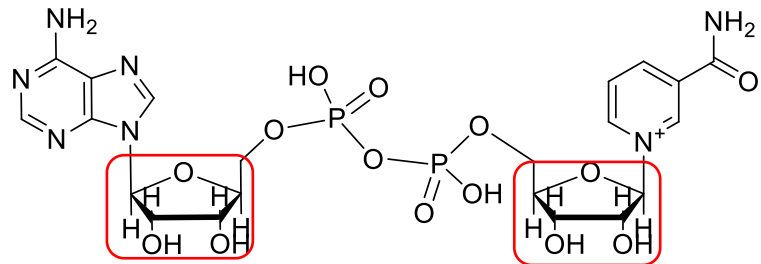
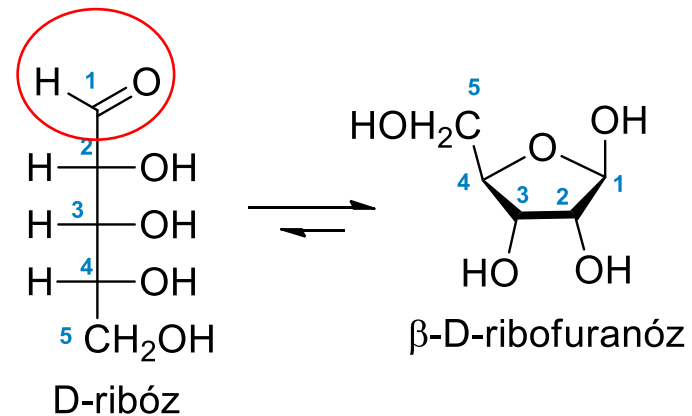
Ezüsttükör-próba

- Ha egy kémcsőben ammóniás ezüstnitrát-oldathoz spatulahegynyi szőlőcukrot adunk, és enyhén melegítjük, pár perc múlva a melegítés hatására elemi ezüst válik ki a kémcső falán.
- A formilcsoportot tartalmazó vegyületek hatására a redukció során képződő elemi ezüst a kémcső tiszta falára rakódva vékony, tükörszerű réteget képez, ezért a kimutatási reakciót **ezüsttükör-próbának** is nevezik. A reakció során a formilcsoportból karboxilcsoport képződik.
- A reakciót Tollens-próbának is nevezik kidolgozója, Bernhard Tollens német vegyész tiszteletére.



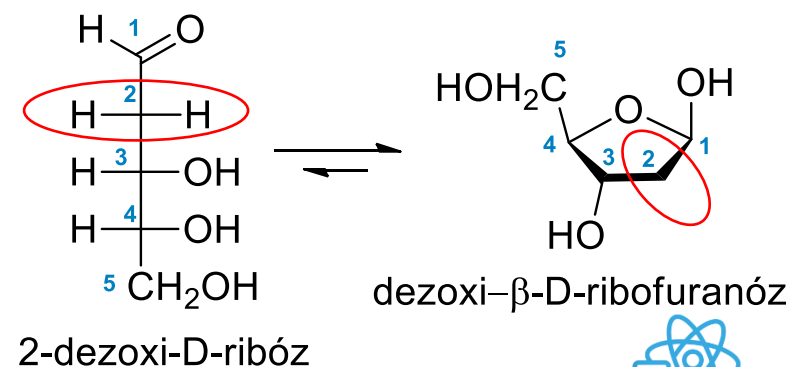
További jelentős monoszacharidok: D-ribóz, dezoxi-D-ribóz

- A ribóz fehér színű, édes ízű kristályos vegyület, édesítőereje 33%-a a közös édes cukorénak.
- Öt szénatomos, aldehydcsoportot tartalmazó monoszacharid (aldopentóz).
- Az élő szervezetekben **D-ribóz** formájában található meg.
- A D-ribóz a ribonukleinsav (**RNS**) cukorkomponense.
- A D-ribóz ezen kívül foszforsav-diészter kötések is kialakít, koenzimekben (például **NAD⁺**) és vitaminokban (például B₂ vitamin: **riboflavin**) is megtalálható.



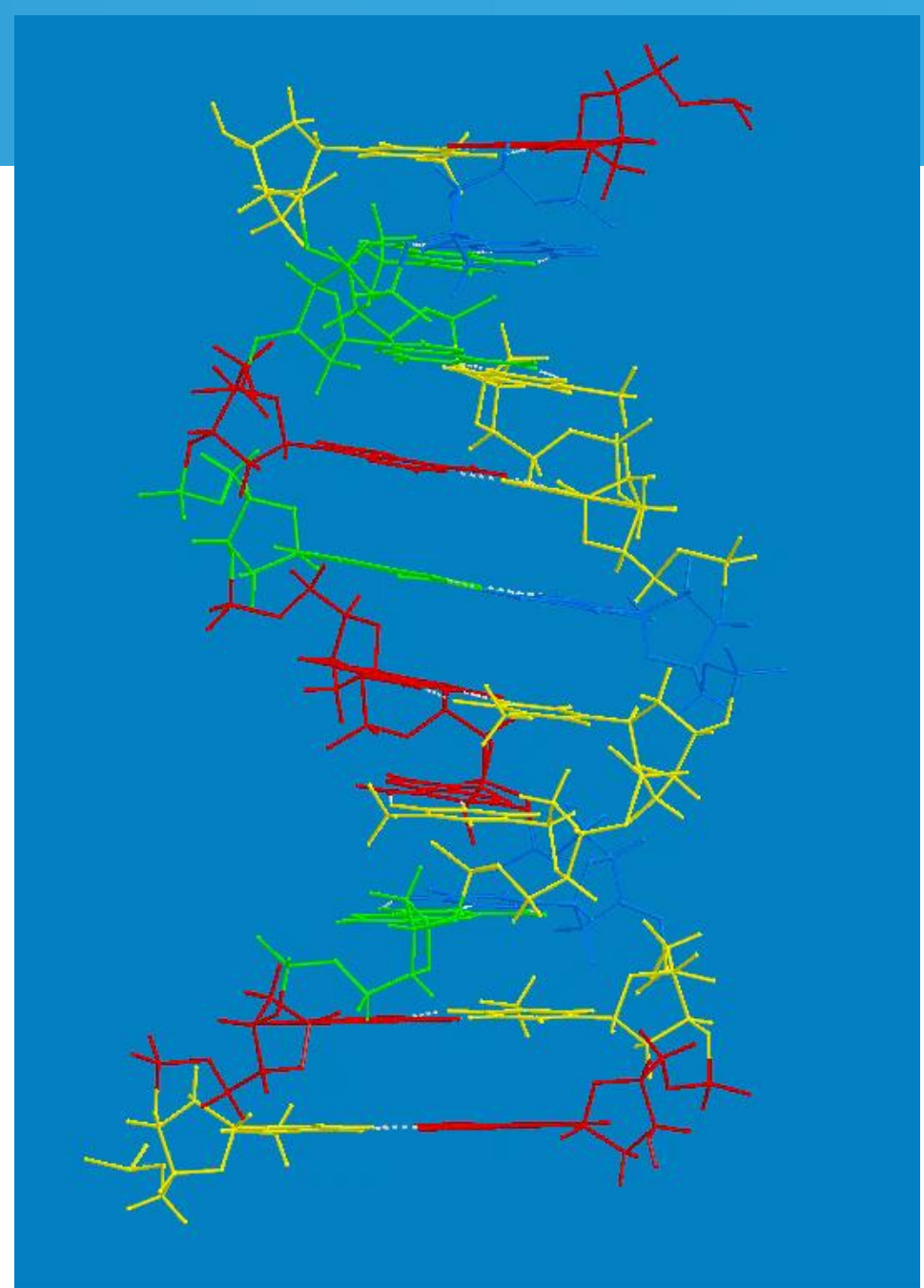
Nikotinamid-adenin-dinukleotid (NAD⁺)

- Az olyan cukrokat, amelyekben valamely hidroxilcsoportot hidrogénatom helyettesít, **dezoxicukroknak** nevezzük.
- Ezekben a H:O arány már nem 2:1, mint a vízben.
- A dezoxicukrok közül biológiai jelentősége a **2-dezoxi-D-ribóznak** van, melynek a C-2 atomjáról hiányzik a hidroxilcsoport.



DNS

- A **2-dezoxi-D-ribóz** a dexoxiribonukleinsav (**DNS**) felépítésében játszik szerepet.
- A **DNS** két ellentétes irányultságú polinukleotid láncból felépülő kettős hélix.
- A molekula gerincét foszfodiészter kötéssel összekapcsolt cukor-foszfát lánc alkotja, melyben a cukor **2-dezoxi-D-ribóz**.
- A molekula közepén lépcsőfokszerűen az egymással párokat alkotó bázisok (adenin-guanin, citozin-timin) helyezkednek el.



Diszacharidok

- A **diszacharidok** a legegyszerűbb összetett szénhidrátok, **két monoszacharid egységből épülnek fel.**
- Fehér, édes ízű, kristályos anyagok.
- A molekulákban lévő hidroxilcsoportok révén jól beilleszkednek a víz hidrogénkötés-rendszerébe, ezért a diszacharidok kitűnően oldódnak vízben.
- Oxidálószerekkel szemben tanúsított viselkedésük alapján két csoportra oszthatók: redukáló és nem redukáló diszacharidok.
- A redukáló diszacharidok adják a Fehling-próbát és az ezüstitükör-próbát, mert bennük az egyik monoszacharid-egység glikozidos hidroxilcsoportja szabad, innen ered a redukáló képességük.
- A nem redukáló diszacharidok nem tartalmaznak szabad glikozidos hidroxilcsoportot, ezért nem adják a Fehling-próbát és az ezüstitükör-próbát.

Redukáló diszacharidok:

laktóz (tejcukor)

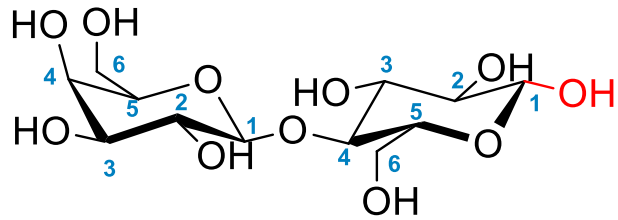
cellobióz

maltóz

Nem redukáló diszacharidok:

szacharóz (répacukor)

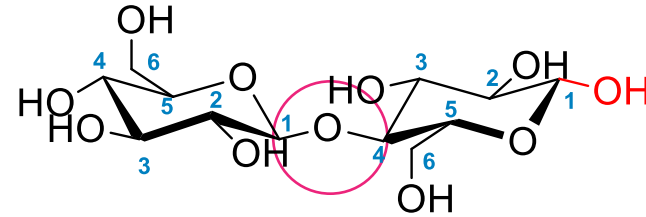
Redukáló diszacharidok: laktóz, cellobióz, maltóz



laktóz

β -D-galaktopiranozil- β -D-glükóz

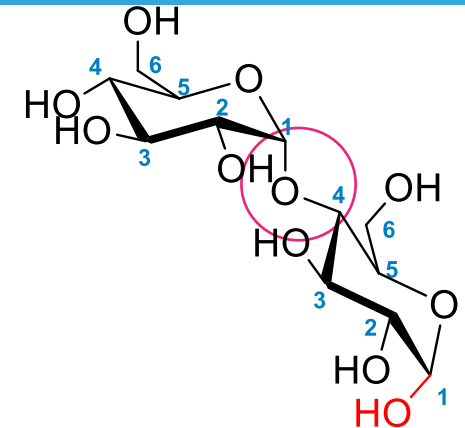
A **laktóz** vagy más néven tejcukor neve a tej latin nevéből (lactis) ered. Az emlősök tejének cukor komponense, tejsavóból vonható ki. Íze édes, édesítőereje 68%-a a közönséges cukorénak. Molekuláját egy D-galaktóz és egy D-glükóz építi fel.



cellobióz

β -D-glükopiranozil- β -D-glükóz

A **cellobióz** a cellulóz részleges lebontási terméke.



maltóz

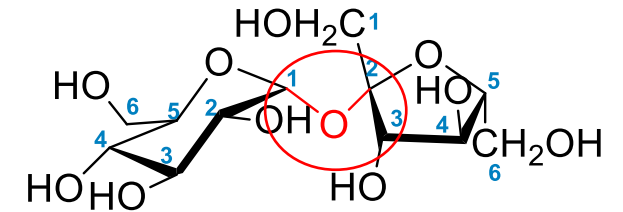
α -D-glükopiranozil- α -D-glükóz

A **maltóz** a keményítő részleges lebontásának terméke, azonban szabad állapotban is előfordul.

A **maltóz** és a **cellobióz** molekulája egyaránt két D-glükóz-egységből áll. Mindkét esetben az egyik szőlőcukor 1. szénatomján lévő hidroxilcsoport és a másik molekula 4. szénatomjához kapcsolódó glikozidos hidroxilcsoport vesz részt a kötés kialakításában. A különbség annyi, hogy a glikozidos hidroxilcsoport **cellobióz** esetében **β -helyzetű**, a **maltóz** esetében pedig **α -helyzetű**.

Nem redukáló diszacharidok: szacharóz

- A **szacharóz** vagy étkezési cukor (**nádcukor**, **répacukor**, juharcukor) fehér színű, kristályos, édes ízű anyag, amely vízben jól oldódik.
- A szacharózban α -D-glükopiranoz és β -D-fruktofuranóz kapcsolódik egymáshoz a glikozidos hidroxilcsoportokon keresztül.
- Emiatt sem a glükóz, sem a fruktóz gyűrűje nem képes felnyílni, ezért a szacharóz **nem redukáló diszacharid**.
- Ezen tulajdonsága miatt az ezüstitükör-próba és a Fehling-reakció sem játszódik le.
- Savval főzve hidrolizál, alkotórészeire esik szét, az így keletkező glükóz redukáló hatása ekkor már kimutatható.
- Előállítása cukornádból vagy cukorrépából történik, így nyerhető a fehér cukor, más néven **kristálycukor**.
- **Barna cukor**: A barna cukor csak abban különbözik a fehér cukortól, hogy a barna szín elérése érdekében gyártás során melasz szirupot kevernek a termékhez, majd újból kiszárítják, így a közhiedelemmel ellentétben semmivel sem egészségesebb, mint a finomított fehér cukor. A barna cukor megjelenését a hozzáadott melasz mennyisége befolyásolja.



szacharóz

α -D-glükopiranozil- β -D-fruktofuranóz



Poliszacharidok

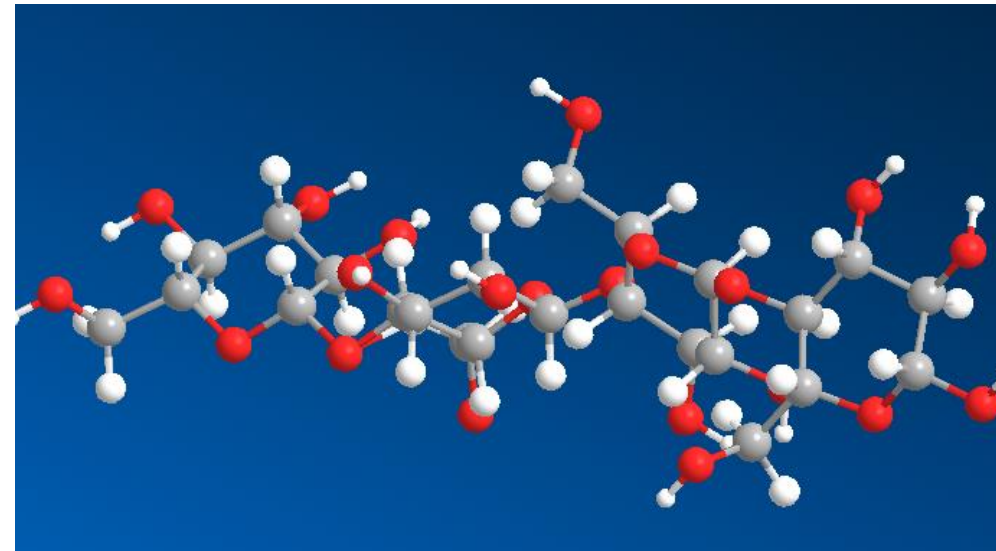
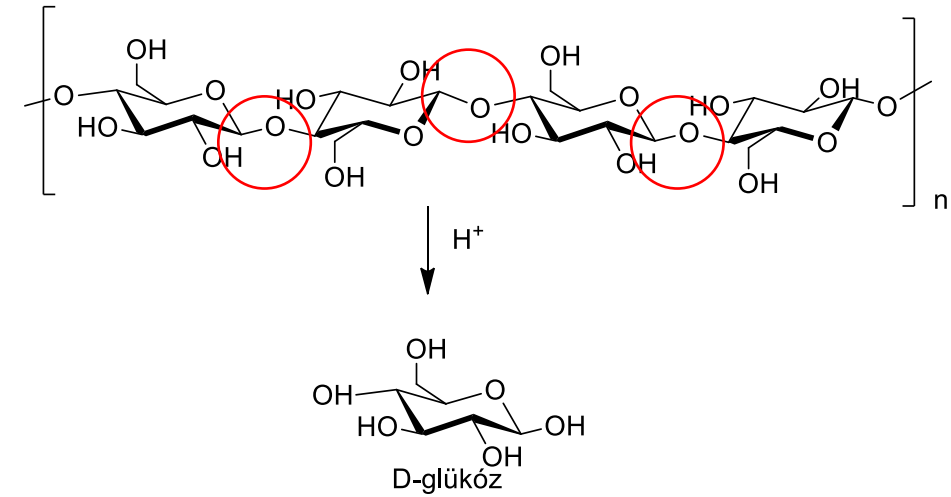
- A **poliszacharidok** olyan természetes polimerek, amelyekben nagyszámú monoszacharid egység kapcsolódik egymáshoz glikozidos kötéssel.
- Általában több száz, vagy több ezer monoszacharid molekulából épülnek fel.

Összegképlet: $(C_6H_{12}O_6)_n$ $n >$ általában több ezer

- A molekulák vízkilépéssel (kondenzáció) kapcsolódnak össze, hidrolízissel pedig monoszacharidokra bonthatók.
- A két legfontosabb poliszacharid a **keményítő** és a **cellulóz**, melyek szőlőcukor-molekulák sokaságából épülnek fel.
- Az egyes poliszacharidok közötti különbséget a monomerek száma, típusa, összekapcsolódási módja, valamint a molekula elágazásainak jellemzői adják.
- A poliszacharidok általában nem oldódnak vízben, nem redukáló hatásúak, nem édes ízűek, és sok tulajdonságuk nem cukorszerű.
- Növények, állatok és baktériumok sejtjeiben található meg.
- Az élő szervezetben betöltött funkciójuk szerint csoportosítják:
 - **Vázanyagok** (pl cellulóz, pektin, kitin)
 - **Tartalék tápanyagok** (keményítő, glikogén)

Poliszacharidok: cellulóz

- A **cellulóz** egy összetett szénhidrát, β -D-glükózegységekből származtatott poliszacharid.
- A cellulóz molekulájában **β -D-glükóz egységek** váltakozó térállásban (alsó és felső) kapcsolódnak össze, és így lánc alakúvá formálódnak.
- Tömény savval főzve először cellobiózzá, majd szőlőcukorra hidrolizál.
- A cellulóz a Földön előforduló leggyakoribb szerves anyag, mivel a növények vázanyagának nagy része cellulóz.
- A fa 40%-a, a gyapot 50%-a, a len és a kender 80%-a.
- A vatta és a papír szinte 100%-ban cellulózmolekulákból áll.
- A tiszta cellulóz fehér színű, szobahőmérsékleten szilárd anyag. Vízen, híg savban, híg lúgban és szerves oldószerekben nem oldódik, ezért kiváló vázépítő.
- **Ipari felhasználás:**
- papírgyártás, textilipar (pl. viszkóz, selyem), robbanóanyagok (lőgyapot), és celofán gyártása.

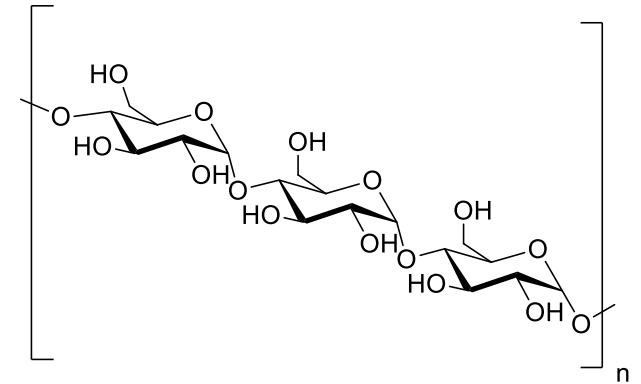


Poliszacharidok: keményítő

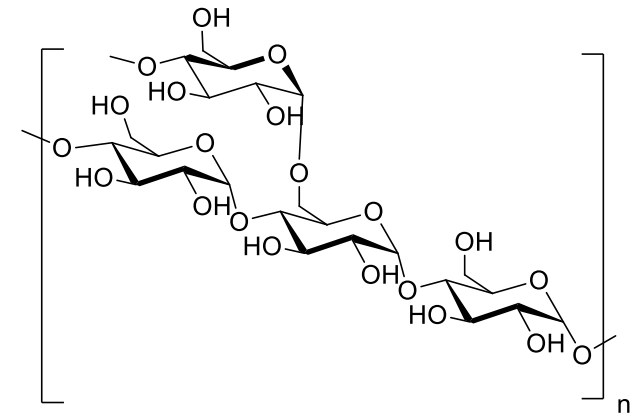
- A **keményítő** tartalék tápanyag, **α -D-glükózegységekből** épül fel.
- Nem egységes:
az α -hélix szerkezetű, el nem ágazó **amilóz**ból,
és az elágazó láncú **amilopektin**ből áll.
- A növények raktározott tápanyaga, főként magokban, gumókban, hüvelyesekben található.
- Fehér színű, íztelen és szagtalan szilárd anyag, finom tapintású por.
- Hideg vízben és alkoholban nem oldódik, forró vízben viszont kolloid rendszert képez.
- Nincs szabad glikozidos hidroxilja, nem redukáló.

Ipari felhasználás:

- Ételek sűrítésére, tészták készítésére, ipari szőlőcukor előállítása során használják.
- A keményítőtartalmú anyagokból nyert szőlőcukorból alkoholt gyártanak.
- A meleg vízben pépessé duzzasztott keményítőszemcsékből csiriz készül, melyet ragasztásra használhatunk.



amilóz:



amilopektin

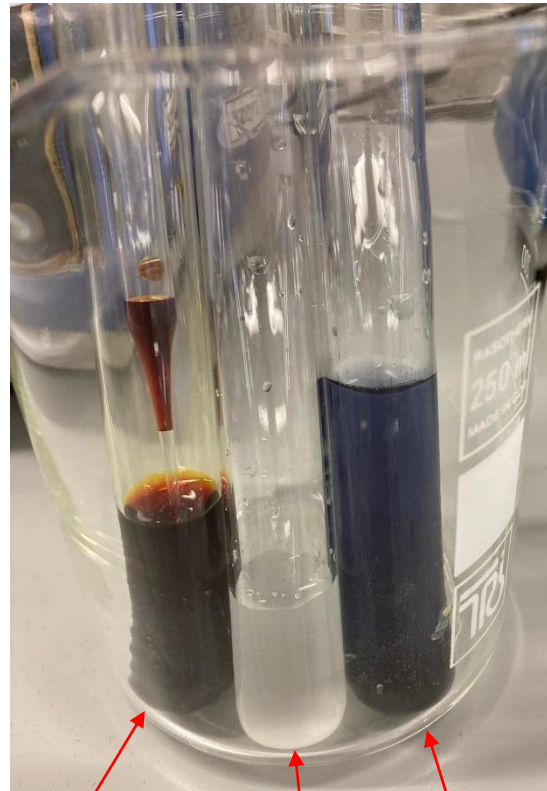
Keményítő kimutatás jódoldattal

Kimutatás:

- Keményítőtartalmú anyagra a barna színű **jódoldatot** csepegtetve **liláskék** szín jelenik meg. Melegítés hatására az oldat színe eltűnik, de lehűlés hatására újra megjelenik. Ez a reakció kis mennyiségű keményítő (vagy jód) kimutatására is alkalmas.

Magyarázat:

- A jód oxigéntartalmú oldószerekben barna színnel oldódik.
- A keményítő amilóz hélixének belsejébe pontosan befér a jód molekula.
- Ebben a környezetben gyenge van der Waals-vonzás rögzíti őket, ez hatással van az elektron-szerkezetre és az elnyelt fény hullámhosszára, tehát arra a színre, amit mi látunk.
- Melegítés hatására a jód molekulák kidiffundálnak a hőmozgás miatt szétzilálódott hélixből, a kék szín eltűnik.
- Hűtés hatására visszaáll a hélix és benne a jód molekulák, a kék szín újra megjelenik.



Jódoldat

Keményítő-oldat

Szobahőmérsékletű jód-keményítő oldat



Köszönöm a figyelmet!