

Makrocząsteczki

Przykłady makrocząsteczek naturalnych:

- Polisacharydy – skrobia, celuloza
- Białka
- Kwasy nukleinowe

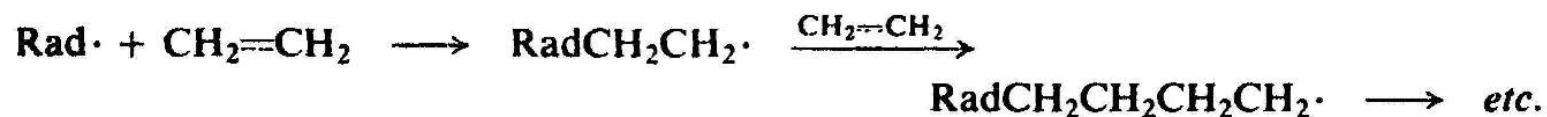
Syntetyczne:

- Elastomery – bardzo duża elastyczność charakterystyczna dla gumy
- Włókna – długie, cienkie, niewielka wytrzymałość na zerwanie
- Tworzywa sztuczne – można je wytłaczać w postaci arkuszy lub rur, używać do malowania lub formować z nich ogromną liczbę różnych przedmiotów

Polimery i polimeryzacja

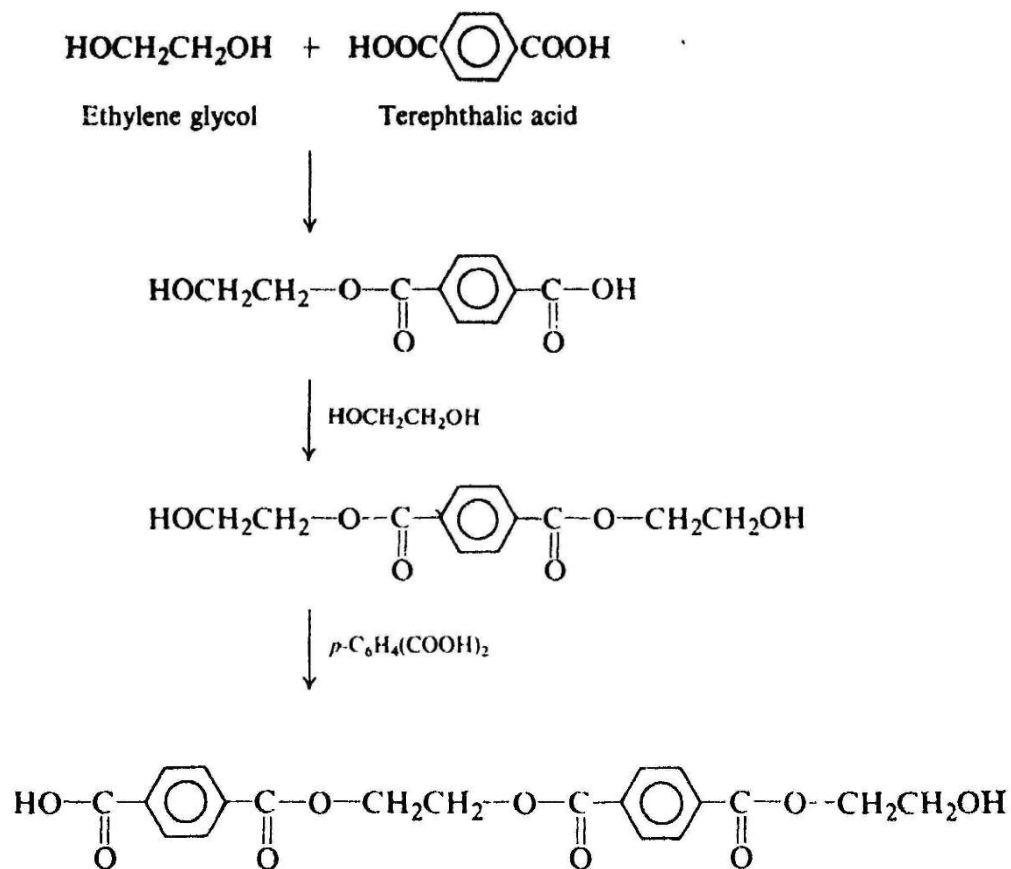
Proste związki z których powstają polimery nazywamy monomerami

Polimeryzacja łańcuchowa, np. polimeryzacja etylenu

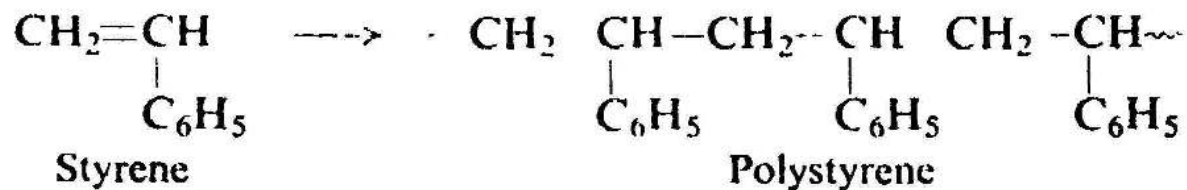
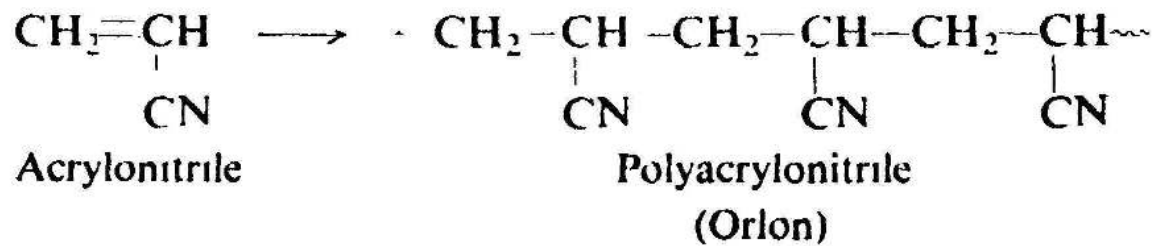
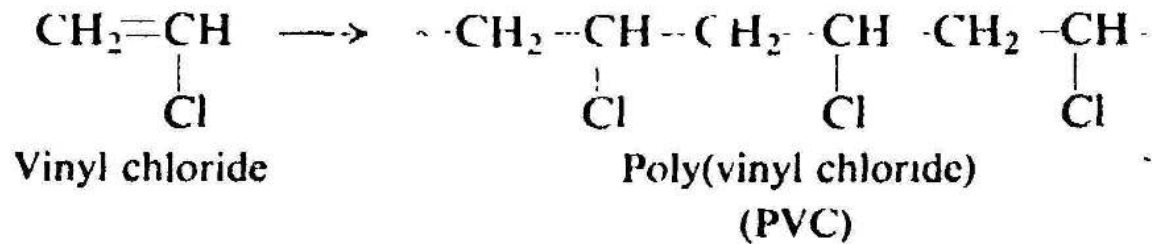


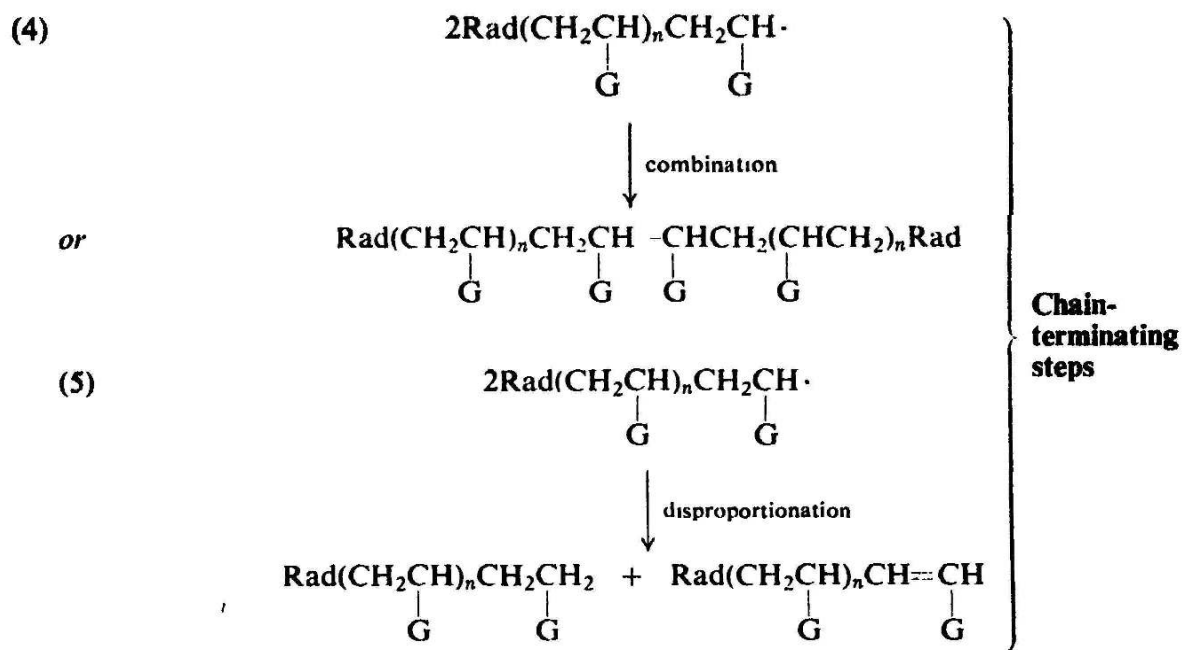
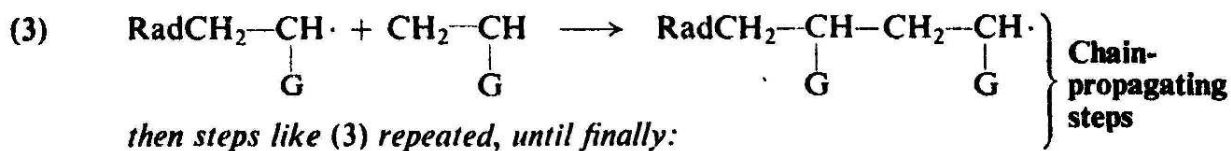
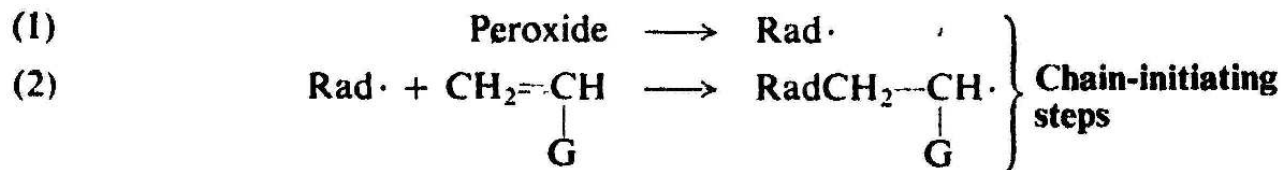
Polimeryzacja etapowa

Seria reakcji niezależnych od siebie, ze względu na budowę monomerów, najczęściej zawierają one kilka grup funkcyjnych zdolnych do kilku niezależnych reakcji

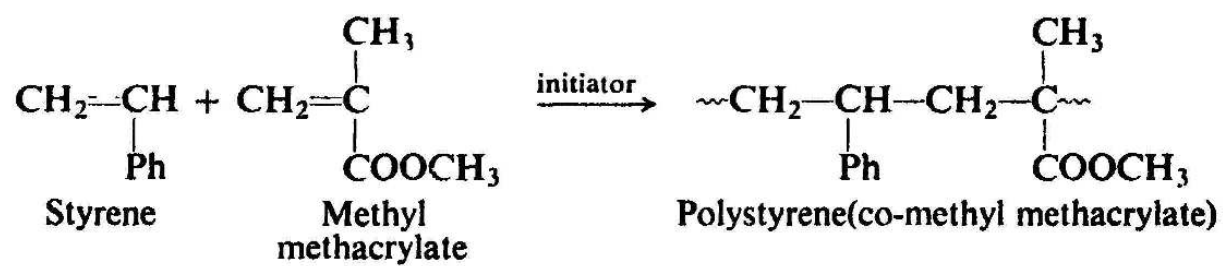


Wolnorodnikowa polimeryzacja winylowa



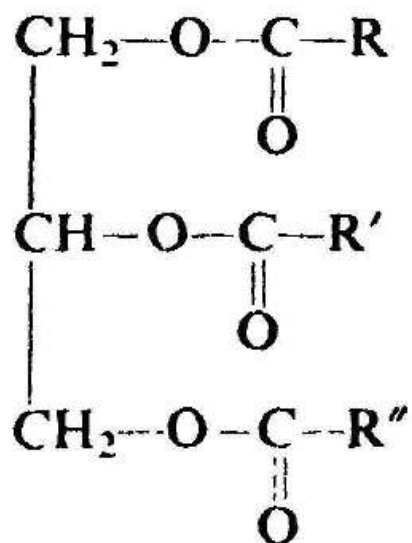


Kopolimeryzacja



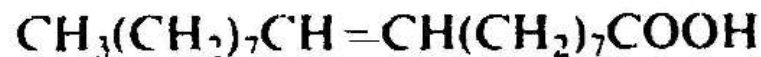
Biocząsteczki

Tłuszcze - glicerydy



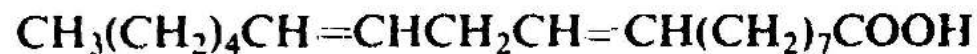
A triacylglycerol
(A glyceride)

Kwasy nienasycone w tłuszczach



Oleic acid

(*cis*-isomer)



Linoleic acid

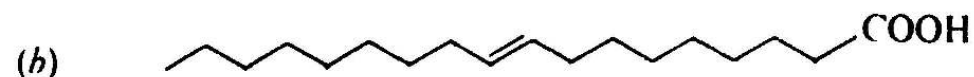
(*cis,cis*-isomer)



Linolenic acid

(*cis,cis,cis*-isomer)

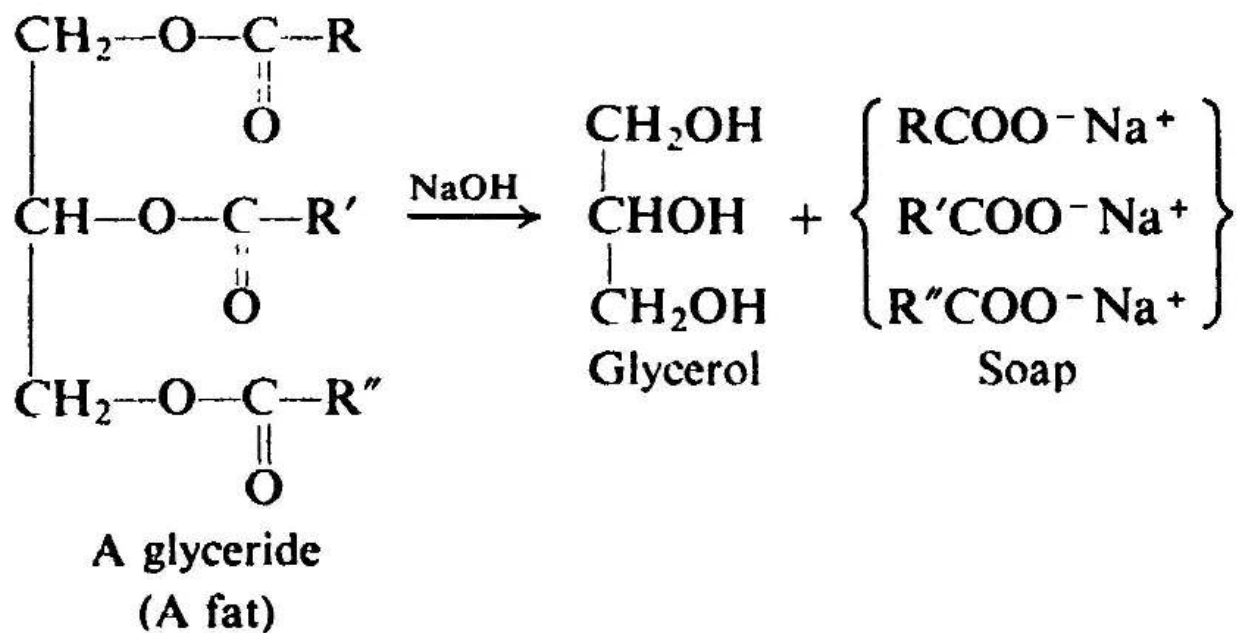
Właściwości fizyczne a stereochemia



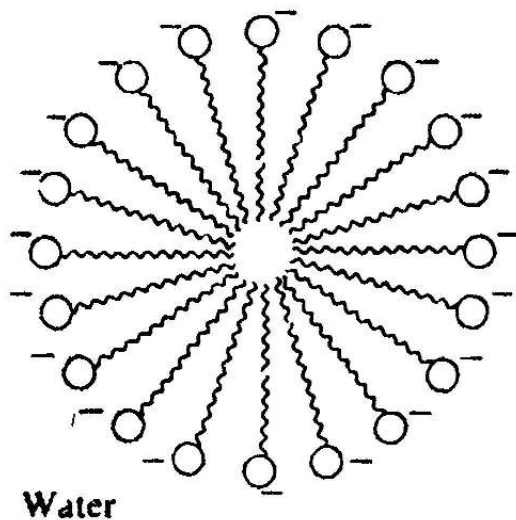
Kwasy o łańcuchach cis
mają niższe temperatury
topnienia

Figure 33.1. Extended chains of fatty acids: (a) saturated, (b) *trans*-unsaturated, (c) *cis*-unsaturated. Note bend in (c).

Hydroliza tłuszczów, mydła , micle

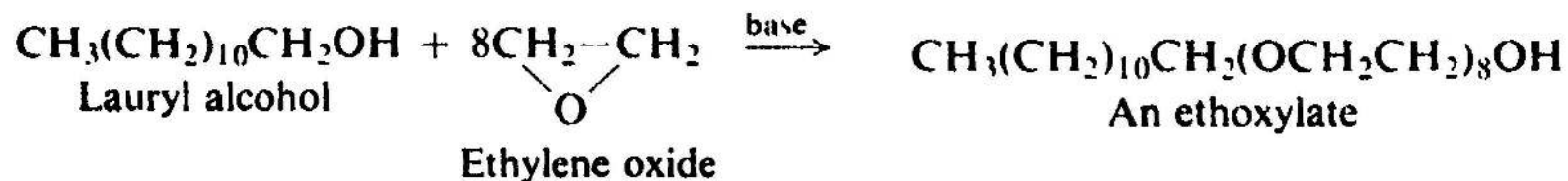
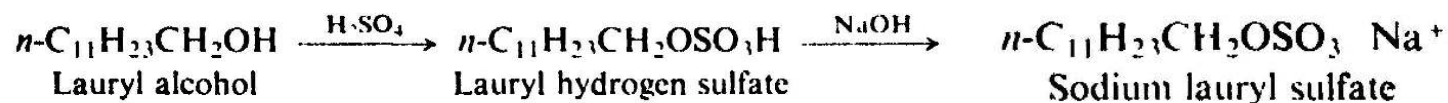


Mechanizm działania mydła. Micele



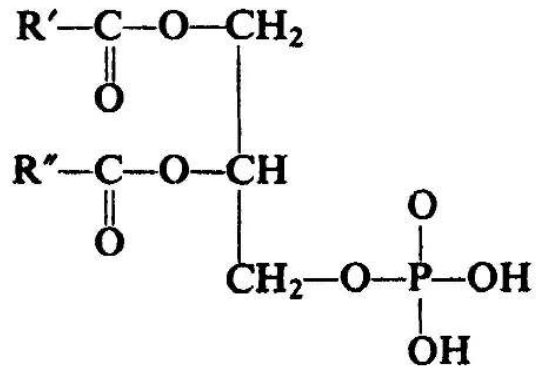
Micela mydła. Niepolarne łańcuchy węglowodorowe rozpuszczają się w sobie. Polarne grupy karboksylowe rozpuszczają się w wodzie. Podobnie naładowane miclele odpychają się od siebie.

Detergency

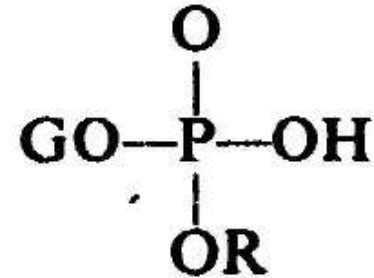


Detergent niejonowy

Fosfoglicerydy



Phosphatidic acid
(A phosphoglyceride)



Wzór ogólny
fosfolipidów

Kwas fosfatydowy

Fosfoglicerydy są estrami kwasów karboksylowych a jednocześnie estrami kwasu fosforowego . Zbudowane są z nich błony komórkowe, kwasy nukleinowe, warunkujące dziedziczność są poliestrami kwasu fosforowego.

Węglowodany

Węglowodany są to wielowodorotlenowe aldehydy oraz wielowodorotlenowe ketony, a także związki z których takie hydroksyaldehydy lub ketony można otrzymać w wyniku hydrolizy.

Monosacharydy(cukry proste) – nie ulegają hydrolizie do prostszych związków

Disacharydy – ulegają hydrolizie tworząc dwie cząsteczki monosacharydu

Polisacharydy (wielocukry, cukry złożone) – hydrolizują do wielu cząsteczek monosacharydów

Podział monosacharydów ze względu na strukturę

Aldozy – cukier który zawiera w cząsteczce grupę aldehydową.

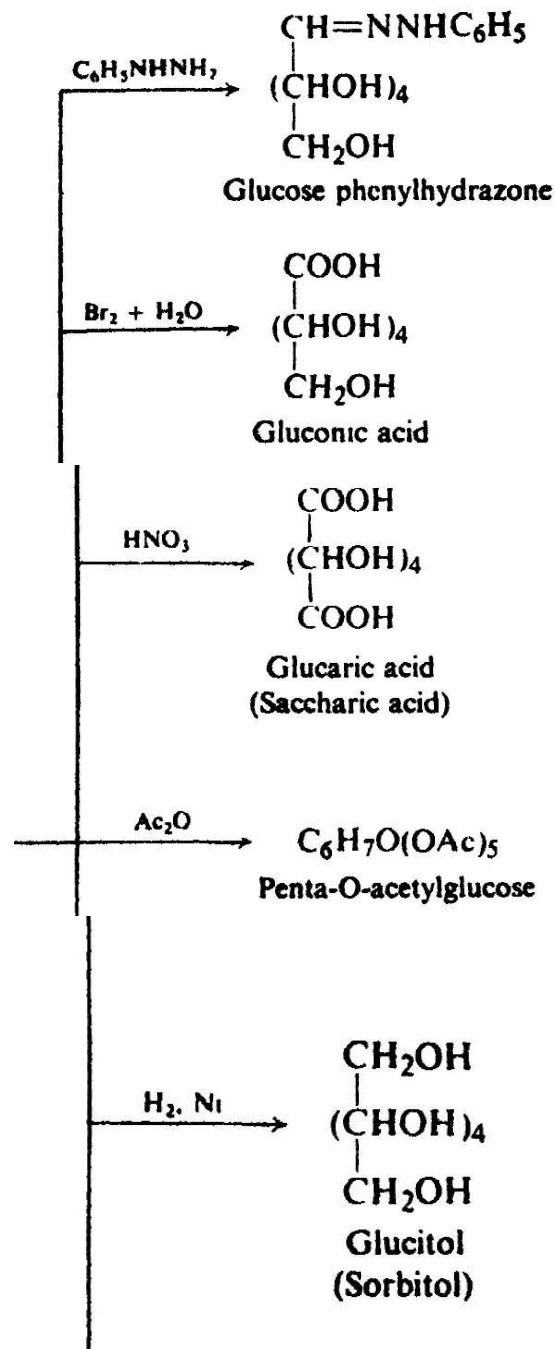
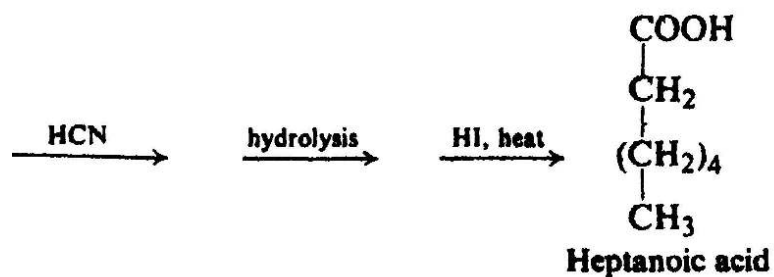
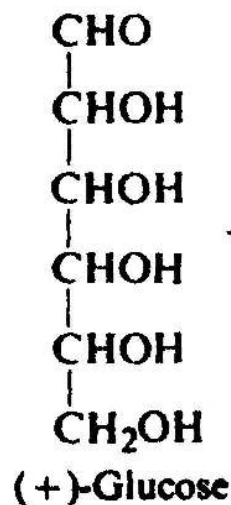
Ketoza – cukier zawierający grupę ketonową

W zależności od liczby atomów węgla w cząsteczce określamy je jako *trioza, tetroza, pentoza, heksoza itd..*

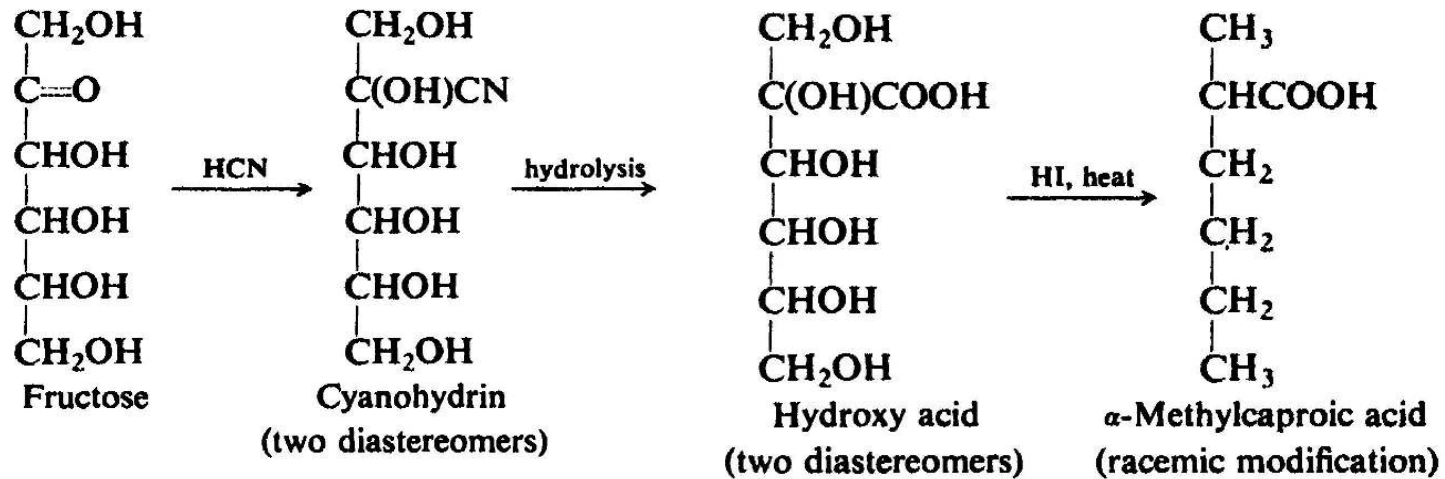
Przykłady: *aldoheksoza* – cukier zawierający grupę aldehydową i 6 at. C w cząsteczce, *oksopentoza* – monosacharyd zawierający grupę ketonową oraz 5 at. C

Cukry redukujące – redukują odczynnik Fehlinga, Benedicta albo Tollensa, wszystkie monosacharydy to **cukry redukujące**

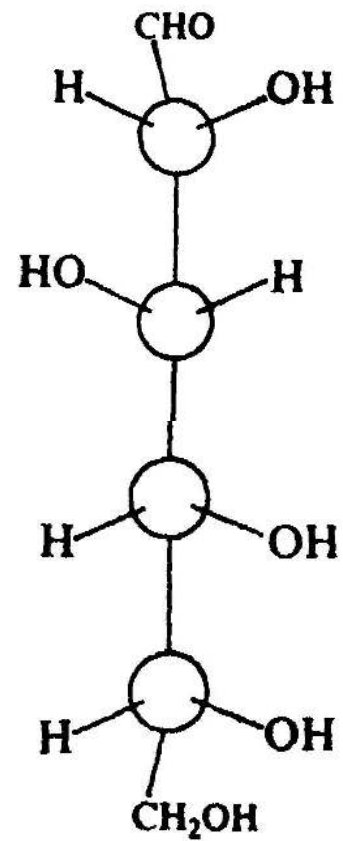
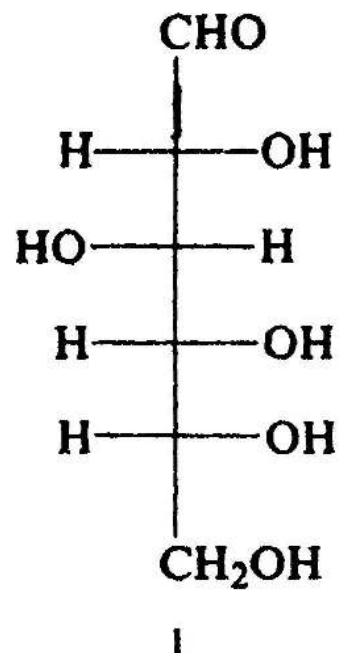
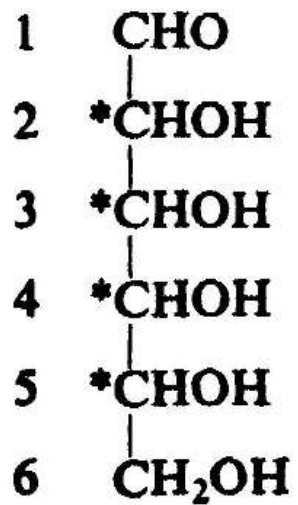
(+) – Glukoza (aldoheksoza)



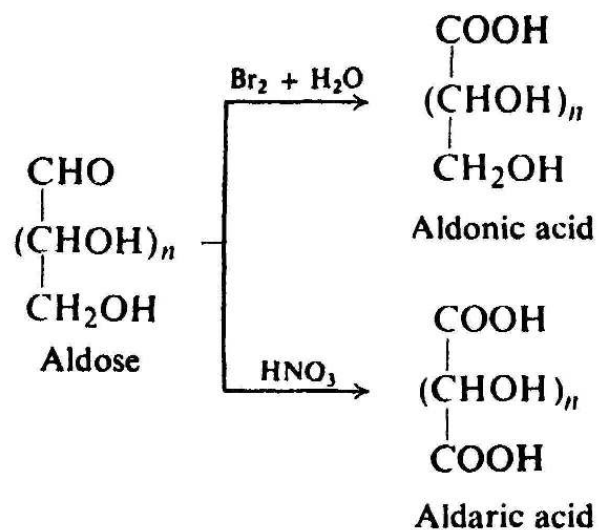
(-) – Fruktoza (2-oksoheksoza)



Stereoizomery glukozy.

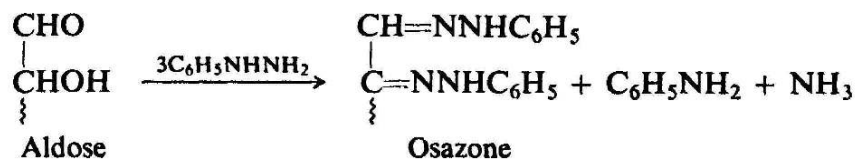


Utlenianie węglowodanów

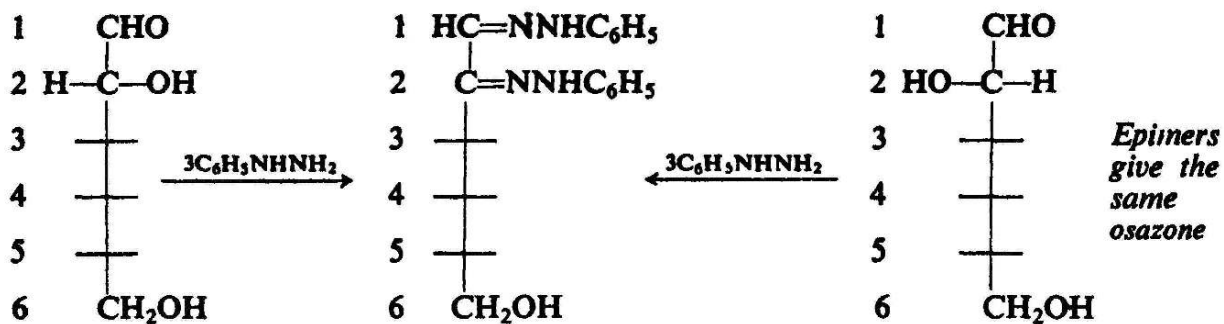


Woda utleniona utlenia aldozy,
nie utlenia ketoz

Tworzenie osazonów. Epimery

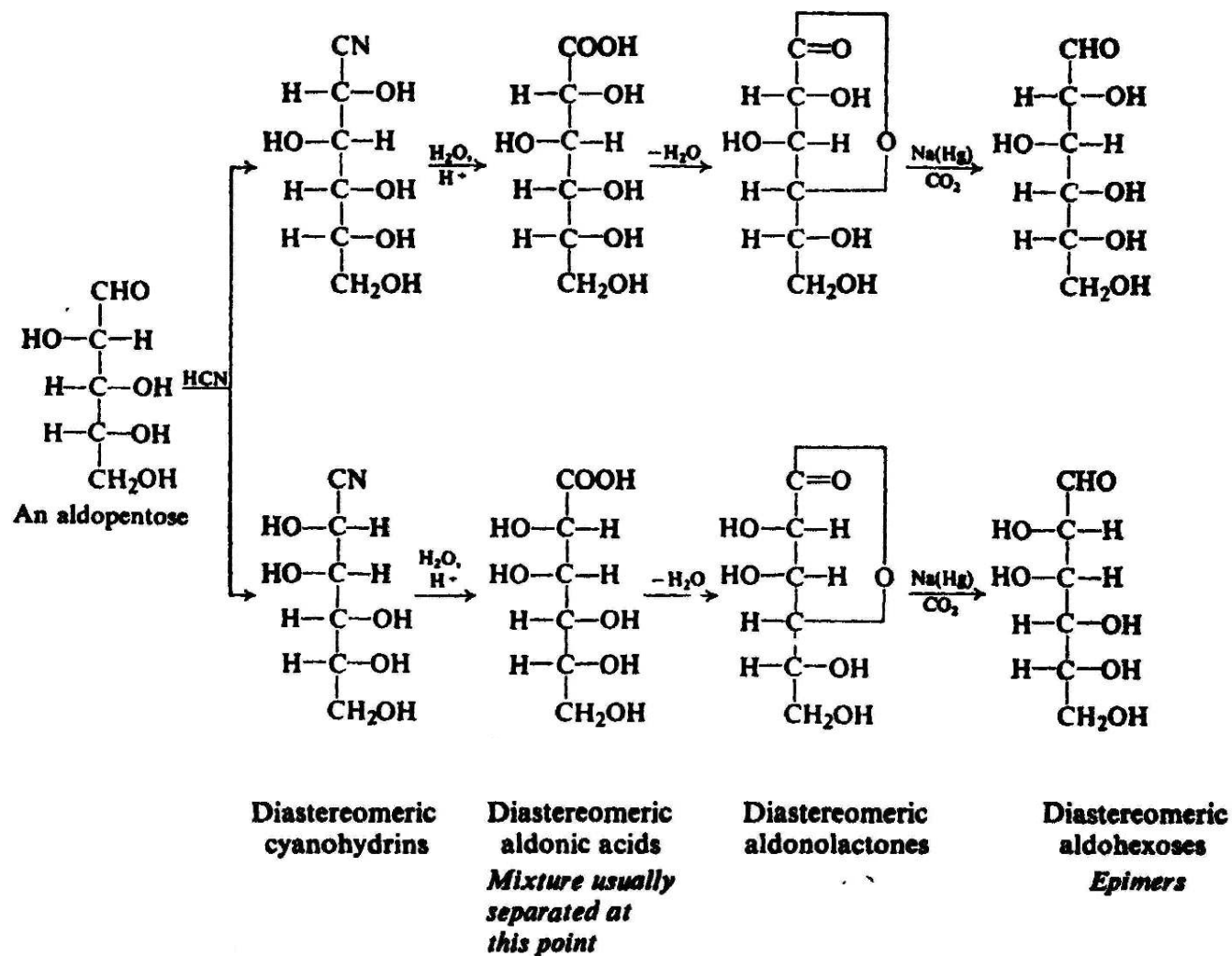


Reakcja z fenylohydrazyną

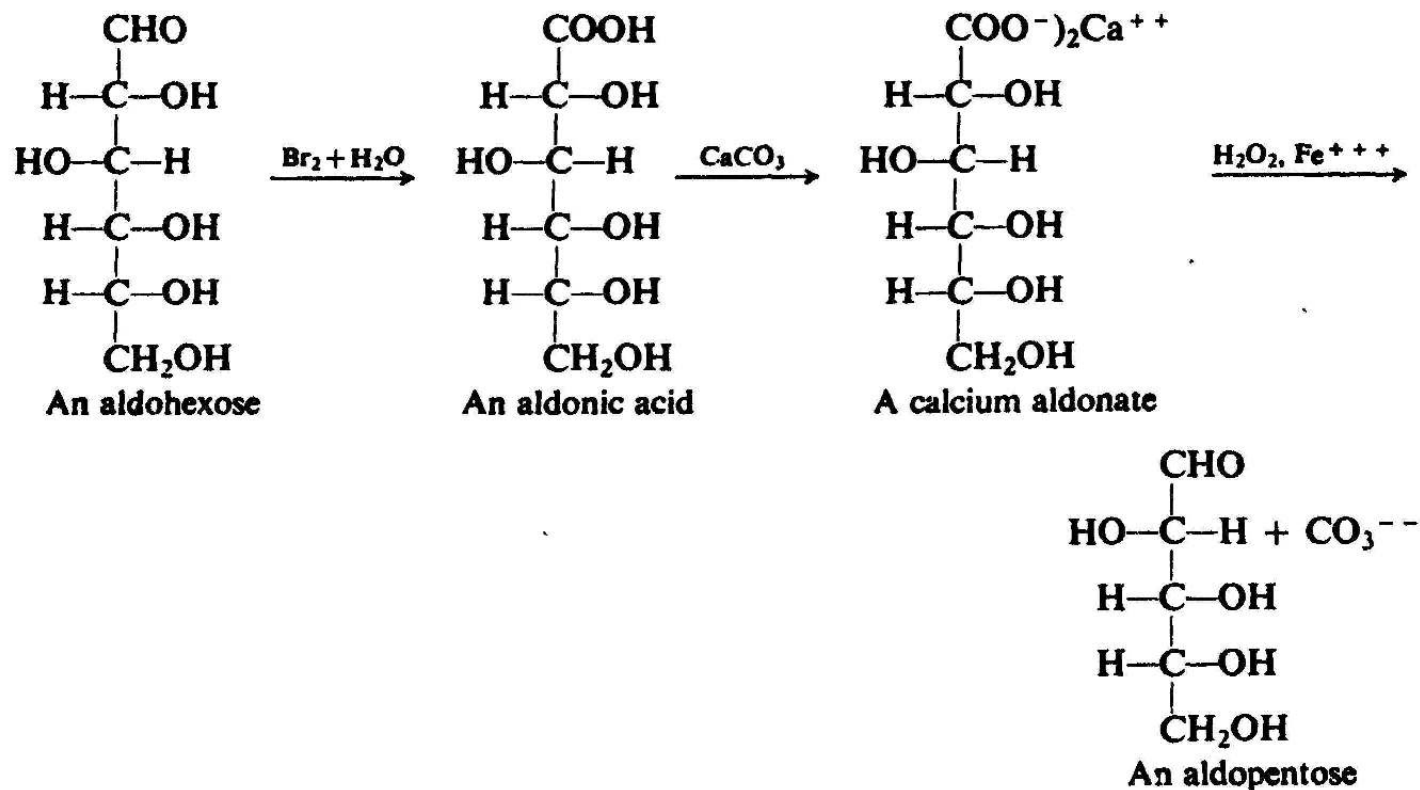


Epimery – para diastereoizomerycznych aldoz różniących się tylko konfiguracją wokół atomu C-2

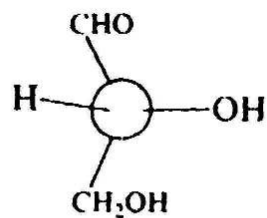
Wydłużanie łańcucha węglowego aldoz. Synteza Kilianiego-Fischera.



Skracanie łańcucha węglowego aldoz. Degradacja Ruffa.

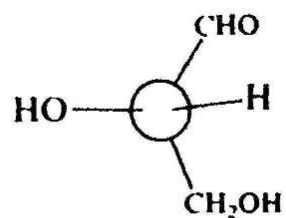


Szereg konfiguracyjny. Konfiguracja D i L.



I
D-Glyceraldehyde

aldehyd D-(+)
glicerynowy



II
L-Glyceraldehyde

aldehyd L-(-)
glicerynowy

Konfiguracja kwasu mlekowego a konfiguracja aldehydu glicerynowego

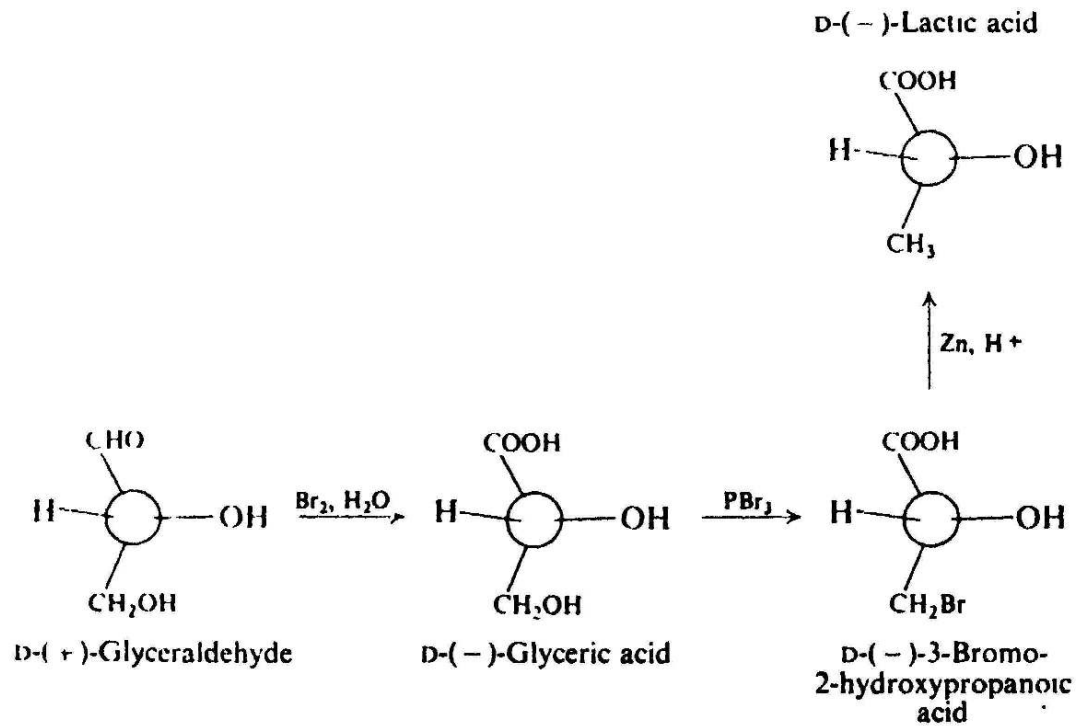
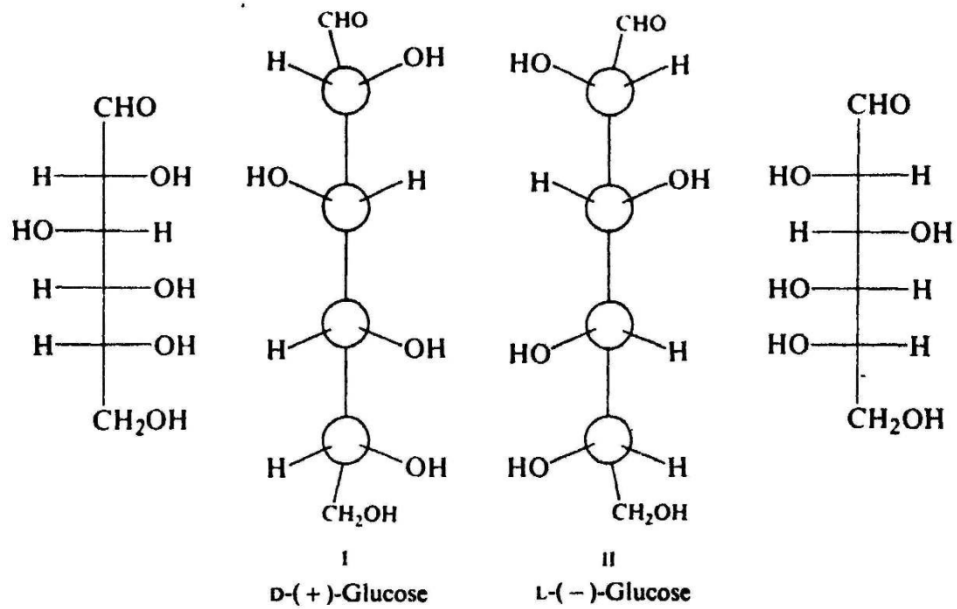


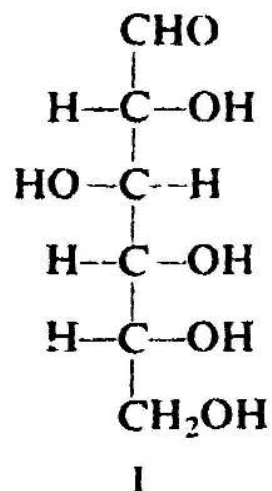
Figure 34.5. Relating configurations to glyceraldehyde.

Szeregi konfiguracyjne aldoz. Konfiguracja absolutna.



Konfiguracja glukozy

Cykliczna struktura D(+)-glukozy. Tworzenie glukozydów.



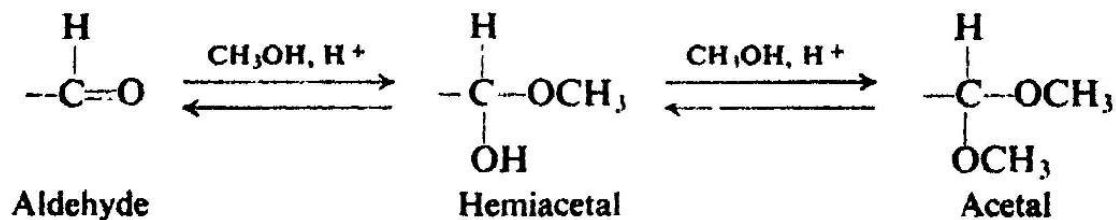
D-(+)-Glucose

- a) glukoza nie ulega niektórym typowym reakcjom dla aldehydów
- b) D-(+) glukoza istnieje w dwóch formach izomerycznych, które ulegają mutarotacji.

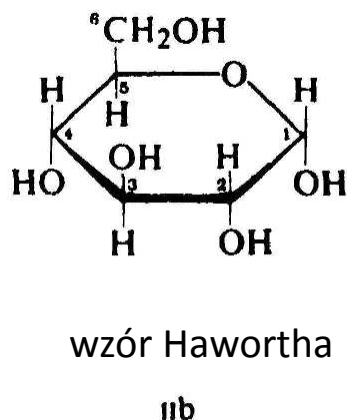
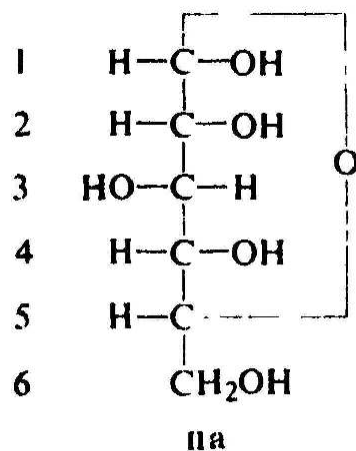
Forma glukozy o większej skręcalności dodatniej nazywa się α -D-(+)glukozą, o mniejszej β -D-(+)-glukozą

Mutarotacja – zmiana skręcalności właściwej każdej z tych form do wartości odpowiadającej stanowi równowagi

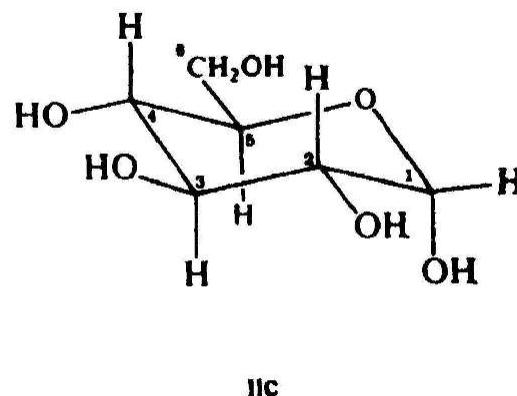
- c) D-(+)- glukoza tworzy dwa izomeryczne D-glukozydy metylowe



Cykliczne struktury D-(+)- glukozy

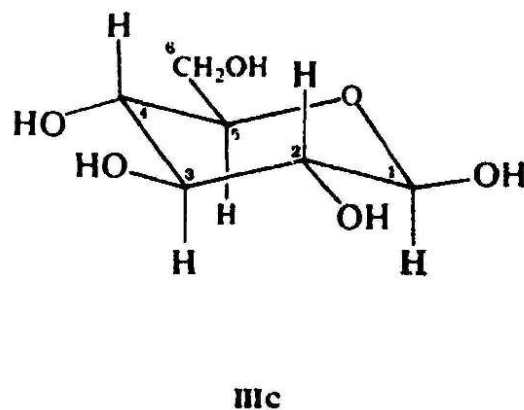
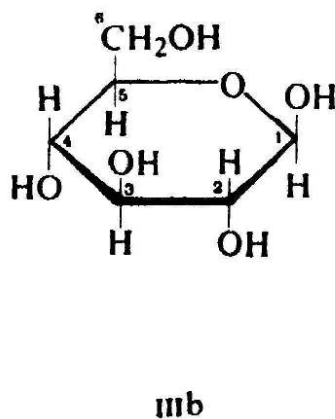
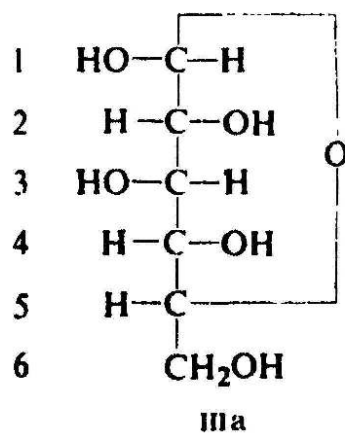


konformacja krzesłowa



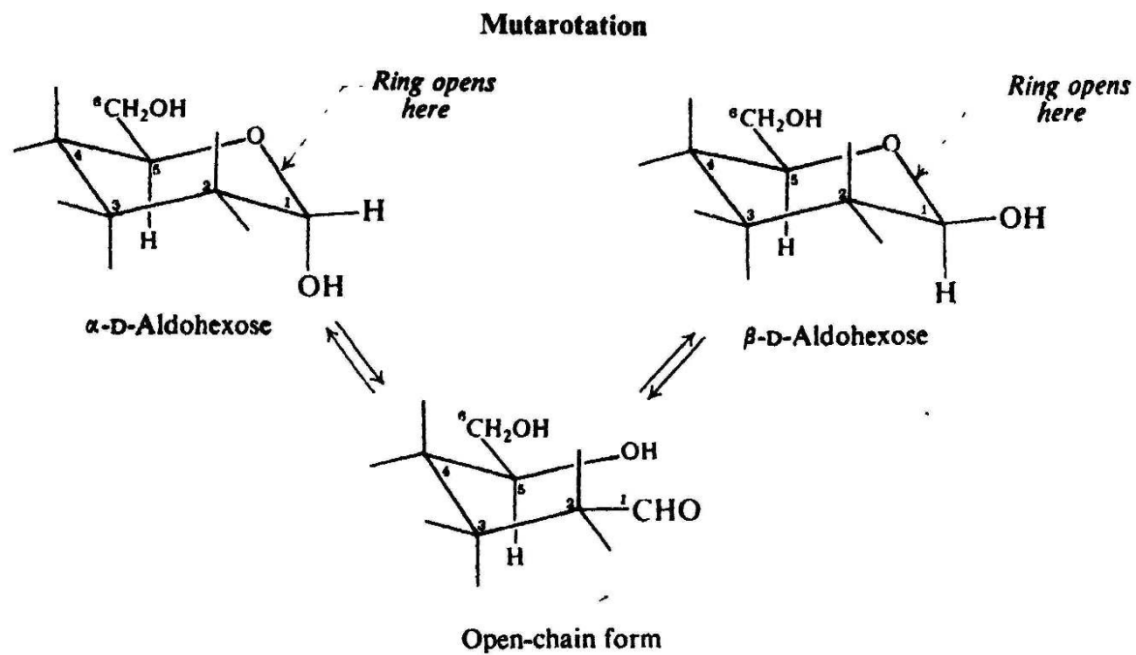
Anomery glukozy (hemiacetale) – różnią się konfiguracją przy węglu C-1

α -D-(+)-Glucose (m.p. 146°, $[\alpha] = +112^\circ$)

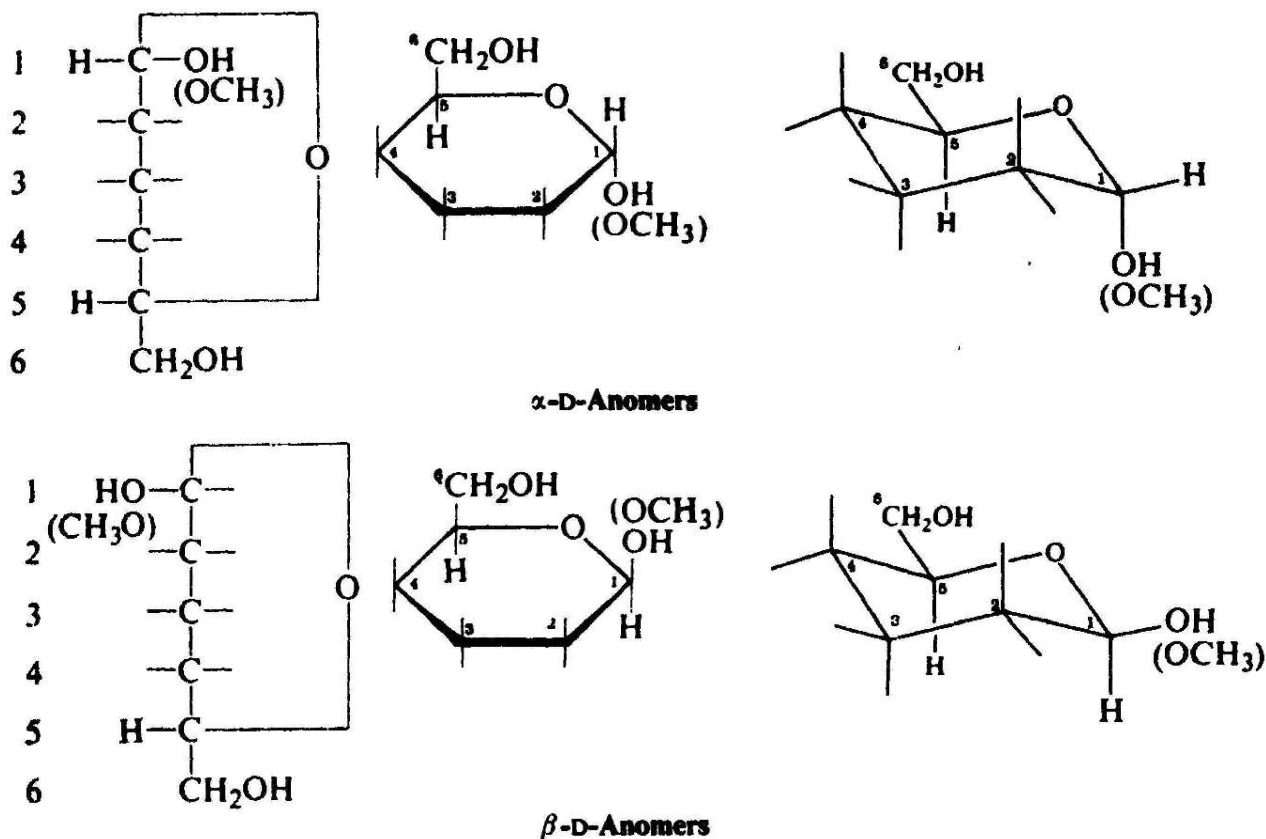


β -D-(+)-Glucose (m.p. 150°, $[\alpha] = +19^\circ$)

Mutarotacja

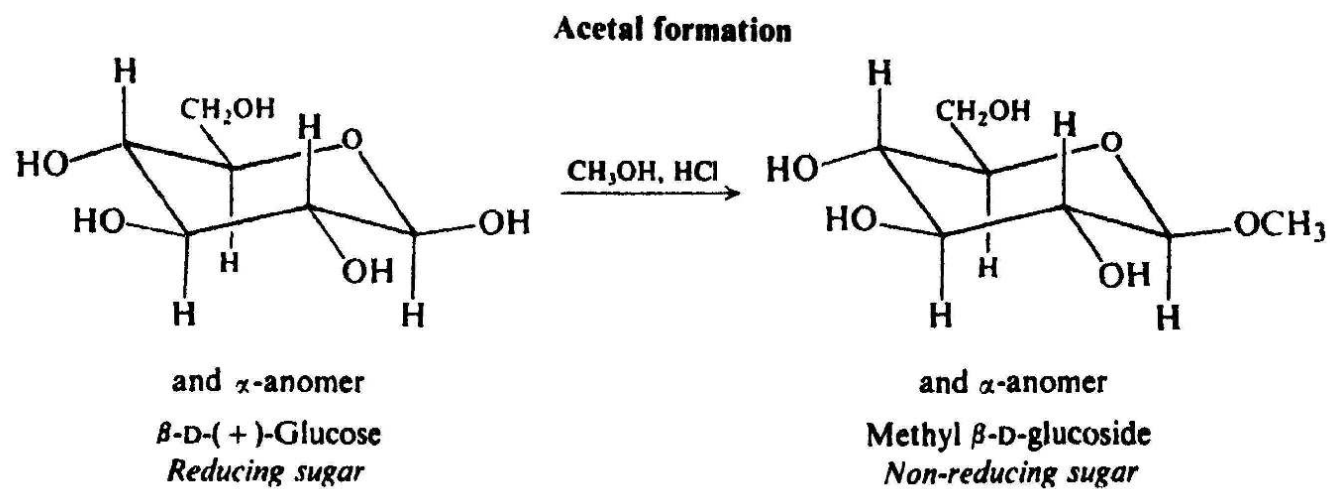


Konfiguracja anomerów aldoheksoz



W serii D bardziej prawoskrętny z dwóch anomerów α i β określa się jako anomer α-D, a drugi jako β-D. W serii L, bardziej lewoskrętny α-L, mniej lewoskrętny β-L.

Metylowanie glukozy



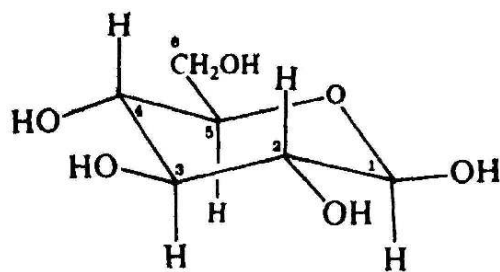
Struktura pierścienia glukozy



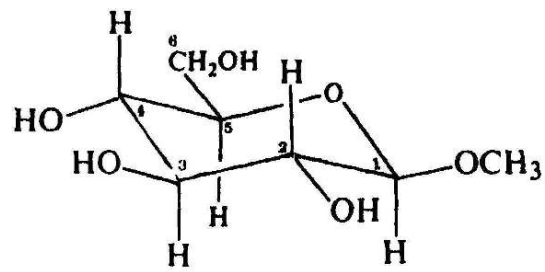
Pyran



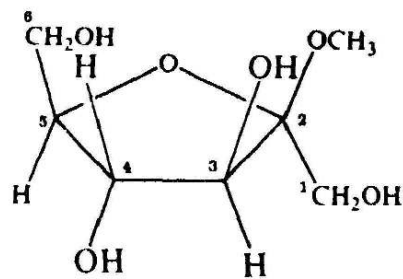
Furan



β -D-Glucopyranose

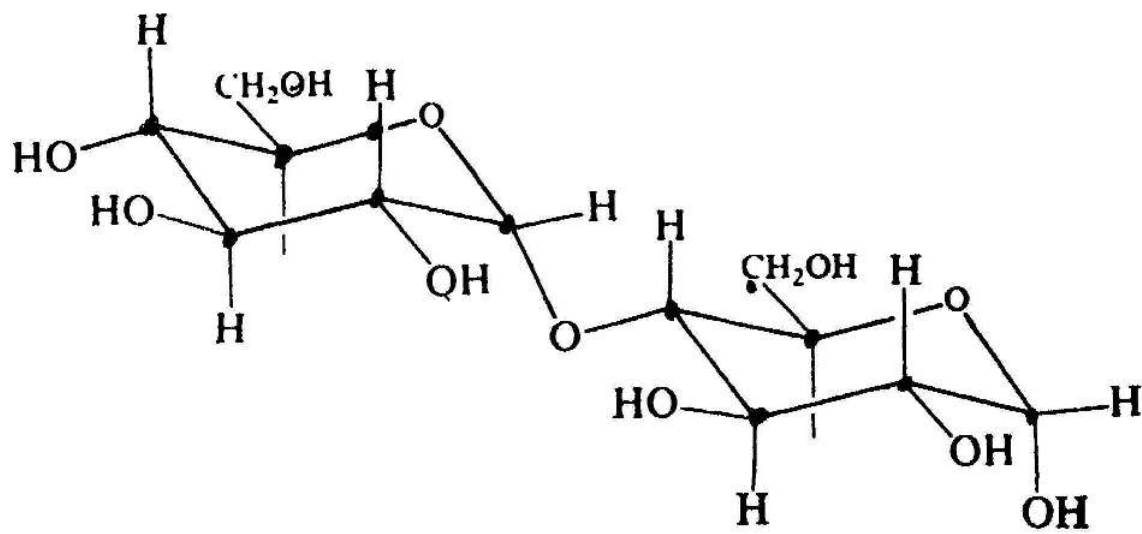


Methyl β -D-glucopyranoside



Methyl β -D-fructofuranoside

Disacharydy



I

(+)-Maltose (γ -anomer)
4-O-(α -D-Glucopyranosyl)-D-glucopyranose

Maltoza jest jednym z produktów częściowej hydrolizy skrobi.

Reakcje maltozy

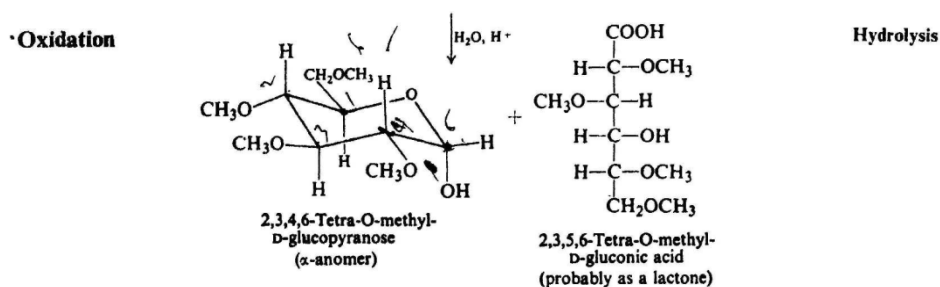
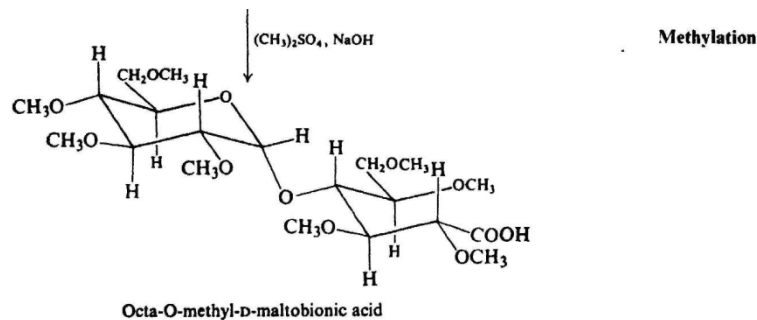
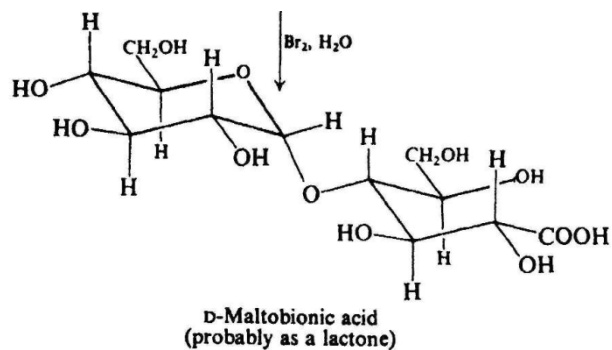
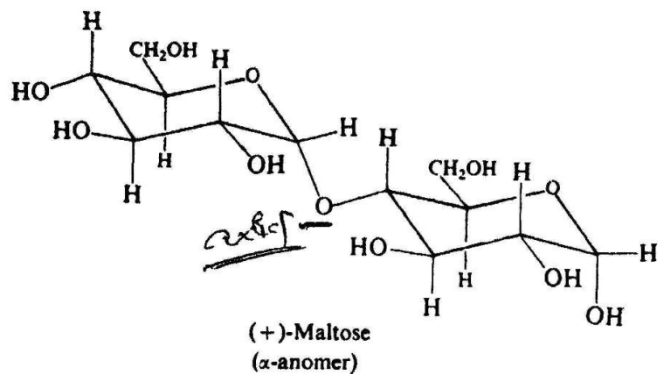
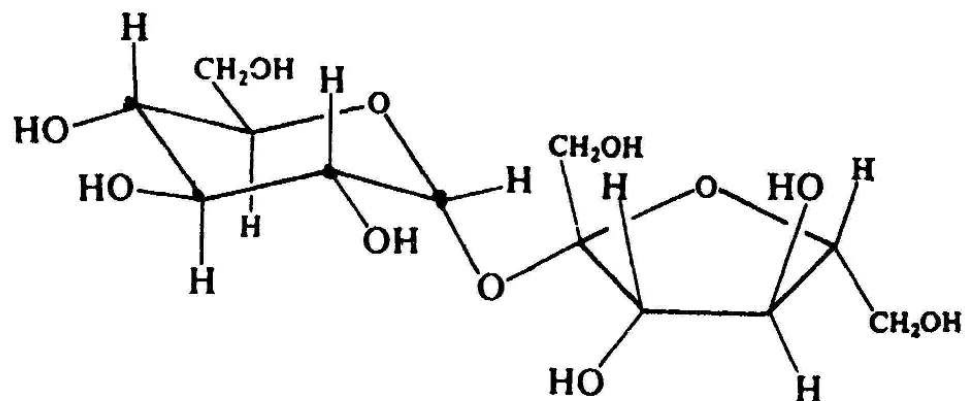


Figure 35.1. Sequence of oxidation, methylation, and hydrolysis shows that (+)-maltose is 4-O-(α -D-glucopyranosyl)-D-glucopyranose.

(+) Maltoza w wyniku hydrolizy w wodzie pod wpływem kwasu lub enzymu maltazy przekształca się w glukozę.

Sacharoza (cukier stołowy)



(+)-Sucrose

α -D-Glucopyranosyl β -D-fructofuranoside

β -D-Fructofuranosyl α -D-glucopyranoside

(no anomers; *non-mutarotating*)

Sacharozę otrzymuje się z trzciny cukrowej i buraków cukrowych.

Nie jest cukrem redukującym, gdyż nie ma wolnej grupy aldehydowej lub ketonowej.