



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Vzdělávací materiál vytvořený v projektu OP VK

Název školy:	Gymnázium, Zábřeh, náměstí Osvobození 20
Číslo projektu:	CZ.1.07/1.5.00/34.0211
Název projektu:	Zlepšení podmínek pro výuku na gymnáziu
Číslo a název klíčové aktivity:	III/2 - Inovace a zkvalitnění výuky prostřednictvím ICT

Anotace

Název tematické oblasti:	Biochemie
Název učebního materiálu:	Monosacharidy – fyzikální a chemické vlastnosti
Číslo učebního materiálu:	VY_32_INOVACE_Ch0207
Vyučovací předmět:	Seminář z chemie
Ročník:	4. ročník čtyřletého studia, 8. ročník osmiletého studia
Autor:	Jana Drlíková
Datum vytvoření:	2. 3. 2013
Datum ověření ve výuce:	7. 3. 2013
Druh učebního materiálu:	pracovní list
Očekávaný výstup:	Uplatnění dosud získaných znalostí z oblasti obecné, organické chemie, biochemie a biologie na vyvozování nového učiva v probíraném tématu.
Metodické poznámky:	Pracovní list studenta je doplněn vypracovanou verzí pro učitele. Ve výuce je pracovní list používán jako text, na jehož základě je procvičováno již probrané učivo, jsou vyvozovány nové poznatky a řešeny drobné problémové úlohy ze zadaného tématu.

Monosacharidy – fyzikální a chemické vlastnosti

Fyzikální vlastnosti monosacharidů

Monosacharidy jsou většinou za běžné teploty
 Některé mají chuť. Jsou vždy
 kromě

Po rozpuštění aldosa nebo ketosa se v roztoku nějakou dobu ustavuje chemická rovnováha mezi jejími cyklickými a necyklickými formami a jejich anomery, přičemž složení rovnovážné směsi závisí hlavně na vlastnostech rozpouštědla. Tento děj je spojen se změnou optické otáčivosti a označuje se jako **mutarotace**. Např.: při rozpouštění α -D-glukopyranosa ve vodě klesá velikost úhlu stočení roviny polarizovaného světla z hodnoty $+112,2^\circ$ na hodnotu $+52^\circ$.

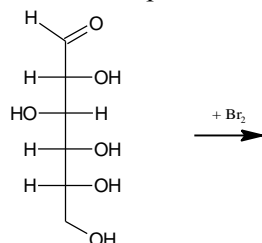
Chemické vlastnosti

A) Oxidace

Monosacharidy mohou podléhat oxidacím, snadněji oxidují U nich nejcitlivější vůči oxidačním činidlům je

a) Vznik aldonových kyselin

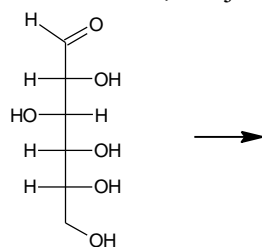
Oxidace se provádí slabšími oxidačními činidly: např.: Br_2 , Cl_2 . Ketosa tyto reakce neposkytují.



..... L-ribosa

Sodná sůl kyseliny D-glukonové se používá jako chelatační činidlo, kalcium-glukonát je ve farmacii zdrojem Ca^{2+} .

Přítomnost karboxylu a hydroxylu v poměrně dlouhém uhlovodíkovém řetězci umožňuje vznik
, což jsou Obvykle vznikají stáječší pětičlenné kruhy.

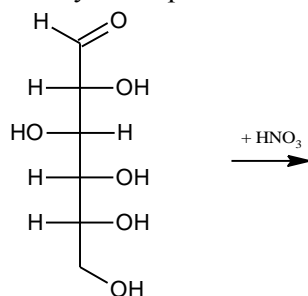


D-glukosa

D-glukono-1,4-lakton D-glukono-1,5-lakton

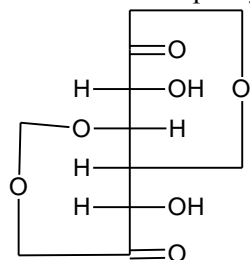
b) vznik aldarových kyselin

Oxidace se provádí působením silnějšího oxidačního činidla: např.: Oxidují se aldehydová i primární alkoholová funkční skupina a vznikají tak..... aldarové kyseliny.



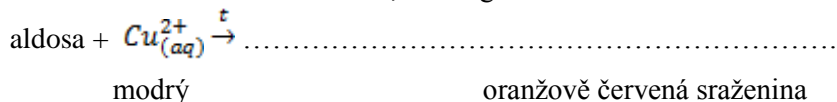
D-glukosa D-galaktosa

Kromě laktonů poskytují aldarové kyseliny i dilaktony.



c) Fehlingova reakce

Aldosy mohou reagovat podobně jako s Fehlingovým činidlem (Fehlingův roztok I: roztok, Fehlingův roztok II:



d) Tollensova reakce

Aldosy mohou reagovat rovněž s Tollensovým činidlem: amoniakální roztok $AgNO_3$.

Nesmí se připravovat do zásoby! Hrozí nebezpečí vzniku třaskavého stříbra.



Sacharidy, které poskytují pozitivní Fehlingovu a Tollensovu reakci, nazýváme **redukující sacharidy**.

e) alduronové kyseliny

Oxidována je primárně alkoholová skupina, zatímco aldehydová skupina je zachována. Při jejich přípravě je nutné chránit před oxidací poloacetálový hydroxyl.. Některé jsou součástí přírodních polysacharidů. Kyselina glukuronová je součástí kyseliny hyaluronové, chondroitinu, heparinu atd.

B) redukce

Redukcí aldosa nebo ketosa vznikají alditoly (cukerné alkoholy).

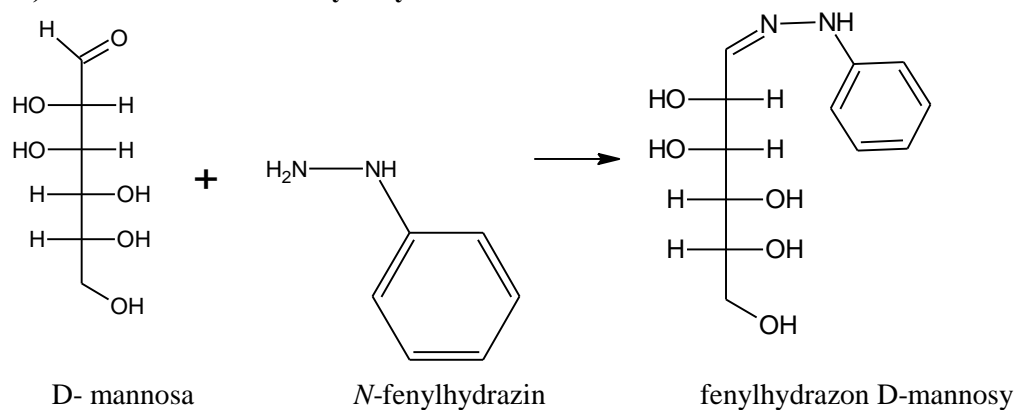
Redukční činidla:

D-glukosa
vznik galaktitolu:

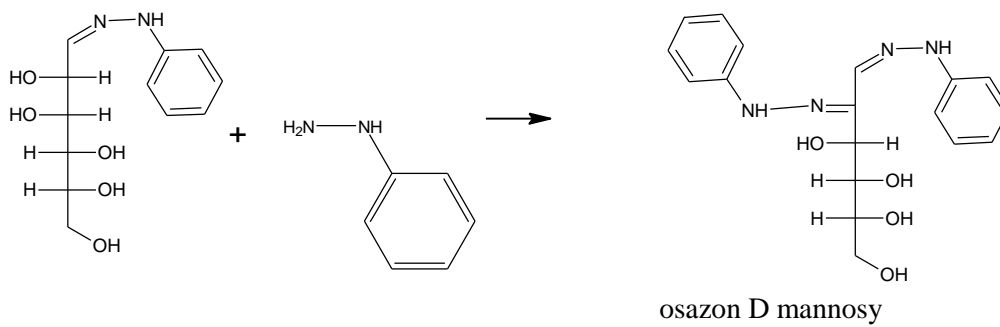
D-glucitol (sorbit) – meziprodukt při výrobě vitamínu C, sladidlo

Řada alditolů se vyskytuje jako součást rostlin.

D) reakce se substituovaným hydrazinem

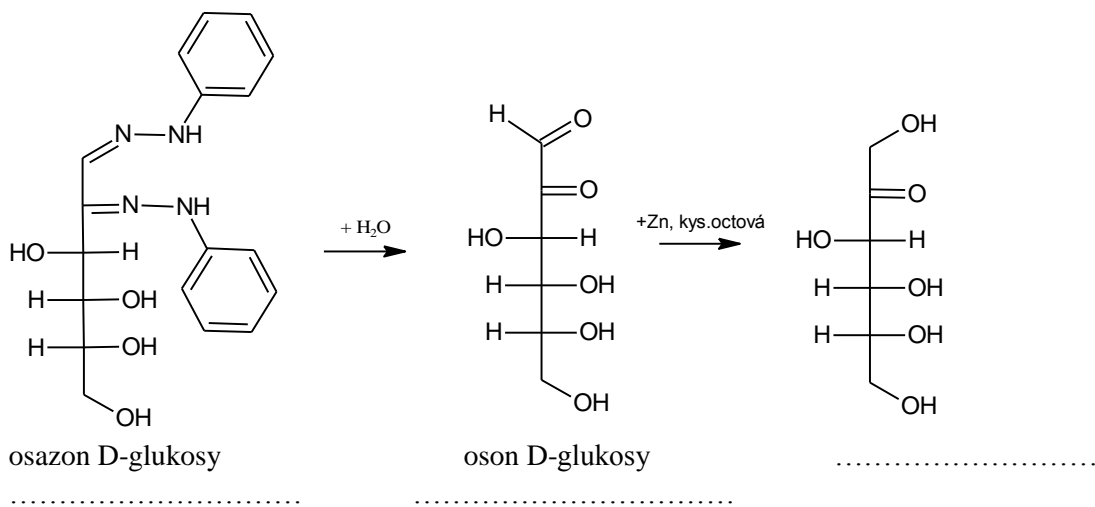


Hydrazony se liší některými vlastnostmi, např.: rozpustností, což je vlastnost využitelná k separaci monosacharidu. Z hydrazonu lze monosacharid regenerovat působením některého aldehydu nebo kyselou hydrolyzou.



Osazony dobře krystalují, liší se např.: teplotami tání a mohou se užívat k identifikaci monosacharidů. **Epimery monosacharidů** (E.Votoček tak označuje izomery lišící se konfigurací na C₂) dávají stejné osazony.

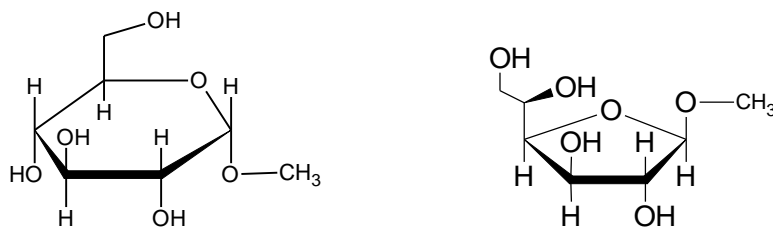
Z osazonů nelze regenerovat původní cukr, hydrolýzou vznikají osony a z nich redukcí ketosy:



E) glykosidy

Glykosidy jsou sloučeniny odvozené od pyranosové nebo furanosové formy monosacharidu tak, že atom H poloacetálového hydroxyly je nahrazen uhlovodíkovým zbytkem nebo zbytkem molekuly sacharidu. Alkohol odpovídající necukerné části glykosidu označujeme jako aglykon. (Např.: U methylglykosidů je aglykonem).

Jde vlastně o acetály cyklické formy aldosy a aglykonu nebo další molekuly monosacharidu.



methyl- α -D-glukopyranosid

.....

Glykosidy jsou obvykle za běžné teploty krystalické látky, hořké, většinou rozpustné ve vodě. Nemají redukční účinky jako monosacharidy, od nichž jsou odvozeny, protože

.....

Glykosidy syntetizují hlavně rostliny, i když některé jsou syntetizovány i mikroorganismy a živočichy. Význam mají hlavně detoxikační, kdy převádějí hydrofobní, lipidické látky na ve vodě rozpustné formy, případně odrazují predátory.

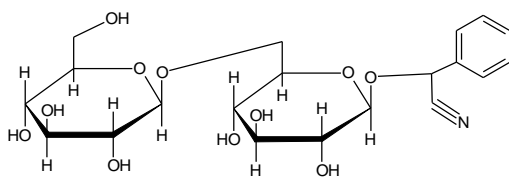
Příklady přírodních glykosidů

název,
složení

vzorec

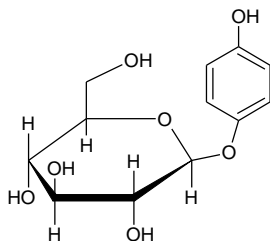
zdroje
hydrolyzní produkty
účinky

amygdalin



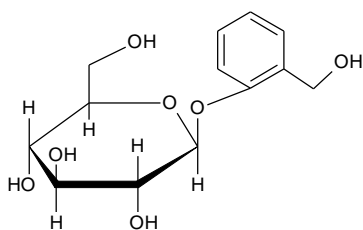
.....
.....
.....

arbutin



.....
.....
.....

salicin



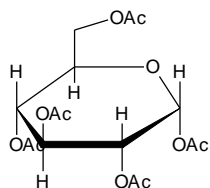
.....
.....
.....

F) estery

monosacharid + anhydrid nebo chlorid KK → ester monosacharidu

α -D-galaktopyranosa + acetanhydrid

Při vhodné volbě reakčních podmínek lze esterifikovat všechny volné hydroxylové skupiny v molekule.

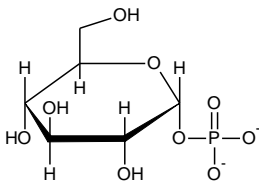


.....

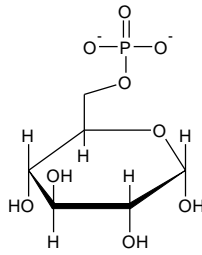
monosacharid + ATP nebo chlorid kyseliny fosforečné →

.....
.....
.....
.....

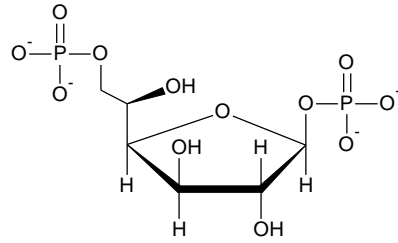
Př.:



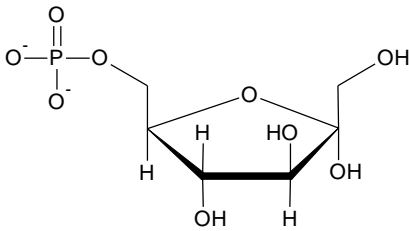
Coriho ester



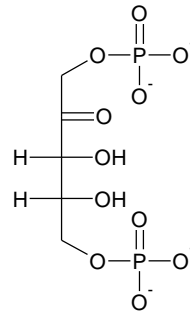
Robisonův ester



Hardenův-Youngův ester



D-fruktosa-6-P
Neubergův ester



D-ribulosa-1,5-bis(fosfát)
váže v temnotní fázi fotosyntézy CO₂

Některé přírodní monosacharidy

a) L-arabinosa

Zdroje: rostliny, bakteriální polysacharidy, pektiny

b) D-ribose

Výskyt:

c) D-glukosa, hroznový cukr, dextrosa

Výskyt:, vázaná v sacharose, med, v množství okolo 0,1%

Využití: umělé výživy, organická syntéza, výroba ethanolu kvašením.

d) D-galaktosa

Zdroje: rostlinné gummy, slizy, součást laktosy.

Existuje dědičná porucha metabolismu, při níž se nemůže metabolicky přeměňovat galaktosa – **galaktosemie** (zvracení, průjem, již v kojeneckém věku apatie, jaterní cirrhosa, hemolýza, zákaly očních čoček, psychická retardace, slabomyslnost)

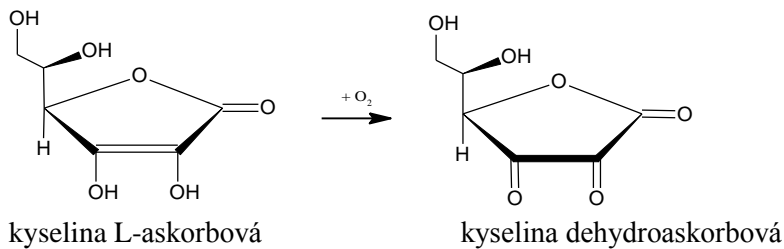
e) D-fruktosa, ovocný cukr, levulosa

Zdroje:, vázaná v sacharose, v polysacharidech některých kulturních rostlin, med.

Využití: Je sladší než glukosa a nespodně krystalizuje, proto se používá ke slazení ovocných nápojů a sirupů, lze ji zkvašovat na ethanol.

Metabolizuje se rychleji a poněkud jinak než glukosa.

Kyselina L-askorbová, vitamín C



Látka podobná sacharidům, která je u organismů, které mají zachovány schopnost její syntézy, produkována v metabolismu sacharidů. (Vitamínem je pro: primáty, morčata, pstruhy, lososa.)

Zdroje:.....
.....

Vlastnosti: na vzduchu
.....

Co vše ovlivňuje obsah vitamínu C v potravě:
.....

Biochemický význam: jeden z redoxních systémů v organismu, neenzymový přenašeč H, zúčastňuje se hydroxylací, vzniku hydroxylysinu a hydroxyprolinu (nekódované AMK) a tím i syntézy kolagenu. Podílí se na antioxidační ochraně buňky.

Jeho denní potřeba je poměrně vysoká, bývá spíše označován za deficitní metabolit. Doporučená denní dávka: 60-75mg.

Hypovitaminosa: Patrně jde o jeden z faktorů způsobujících

Avitaminosa C: Označujeme ji jako..... Příznaky: poruchy růstu kostí a zubů, viklání a vypadávání zubů, zvýšená fragilita cév, jejímž důsledkem vysychání kůže,

Hypervitaminósa: Nadbytek se vyloučí ledvinami. Po vysazení déle trvajících vysokých dávek vitamínu C může nastat paradoxní hypovitaminosa.

Monosacharidy – fyzikální a chemické vlastnosti

pracovní list – vyplněná verze

Fyzikální vlastnosti monosacharidů

Monosacharidy jsou většinou za běžné teploty **krystalické, bezbarvé, dobře rozpustné ve vodě a jiných polárních rozpouštědlech a prakticky nerozpustné v nepolárních rozpouštědlech**. Některé mají **sladkou chuť**. Jsou vždy **chirální, kromě dihydroxyacetonu**.

Po rozpuštění aldosy nebo ketosy se v roztoku nějakou dobu ustavuje chemická rovnováha mezi jejími cyklickými a necyklickými formami a jejich anomery, přičemž složení rovnovážné směsi závisí hlavně na vlastnostech rozpouštědla. Tento děj je spojen se změnou optické otáčivosti a označuje se jako **mutarotace**. Např.: při rozpouštění α -D-glukopyranosy ve vodě klesá velikost úhlu stočení roviny polarizovaného světla z hodnoty $+112,2^\circ$ na hodnotu $+52^\circ$.

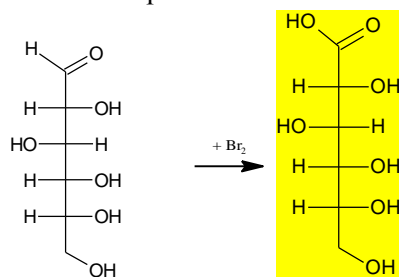
Chemické vlastnosti

A) Oxidace

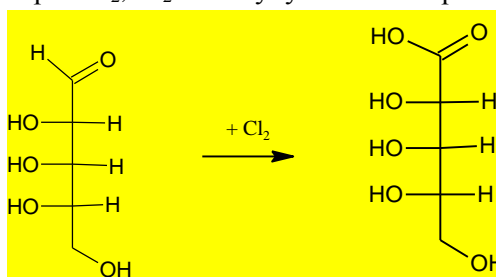
Monosacharidy mohou podléhat oxidacím, snadněji oxidují **aldosy**. U nich nejcitlivější vůči oxidačním činidlům je **aldehydová skupina u necyklických forem molekul, poloacetálová skupina u cyklických forem a primární alkoholová skupina**.

a) Vznik aldonových kyselin

Oxidace se provádí slabšími oxidačními činidly: např.: Br_2 , Cl_2 . Ketosy tyto reakce neposkytují.



D-glukosakyselina D-glukonová

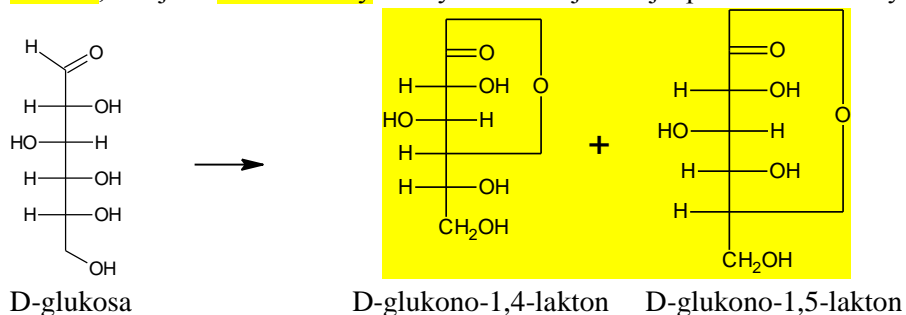


L-ribosa

kyselina L-ribonová

Sodná sůl kyseliny D-glukonové se používá jako chelatační činidlo, kalcium-glukonát je ve farmacii zdrojem Ca^{2+} .

Přítomnost karboxylu a hydroxyly v poměrně dlouhém uhlovodíkovém řetězci umožňuje vznik **laktonů**, což jsou **vnitřní estery**. Obvykle vznikají stálejší pětičlenné laktony.



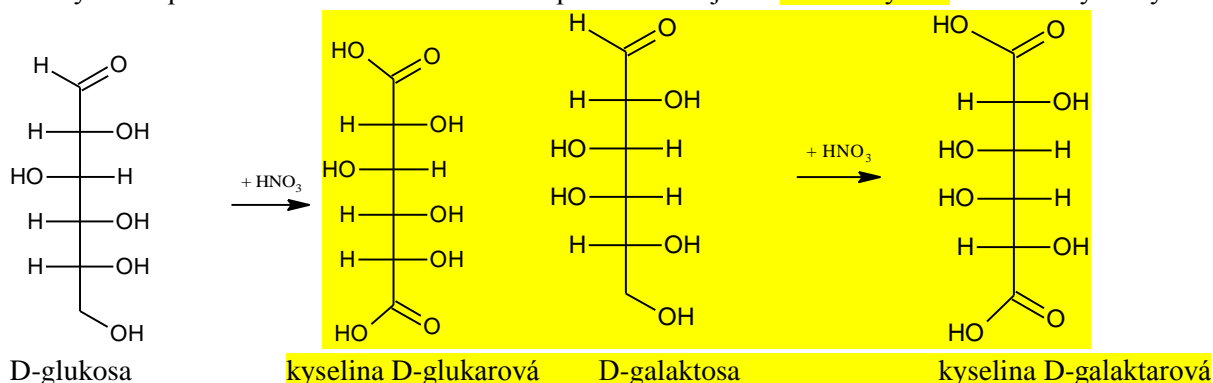
D-glukosa

D-glukono-1,4-lakton

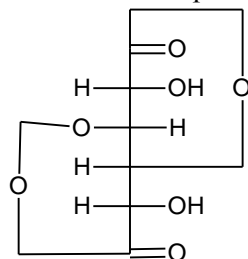
D-glukono-1,5-lakton

b) vznik aldarových kyselin

Oxidace se provádí působením silnějšího oxidačního činidla: např.: **koncentrované HNO₃**. Oxidují se aldehydová i primární alkoholová funkční skupina a vznikají tak **dikarboxylové** aldarové kyseliny.

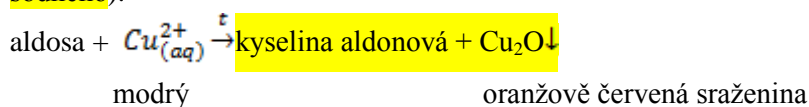


Kromě laktonů poskytují aldarové kyseliny i dilaktony.



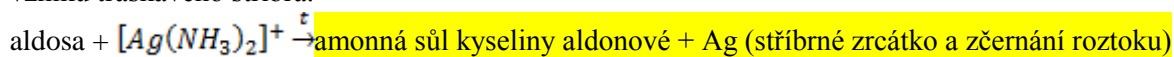
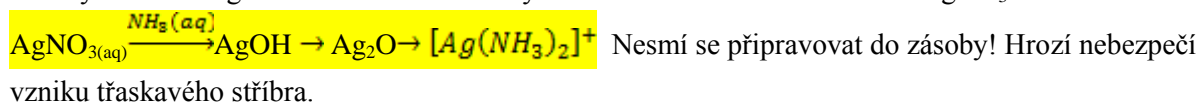
c) Fehlingova reakce

Aldosy mohou reagovat podobně jako **aldehydy, ale poněkud méně ochotně** s Fehlingovým činidlem (Fehlingův roztok I: roztok **modré skalice**, Fehlingův roztok II: **alkalický roztok vianu draselno-sodného**).



d) Tollensova reakce

Aldosy mohou reagovat rovněž s Tollensovým činidlem: amoniakální roztok AgNO₃.



Sacharidy, které poskytují pozitivní Fehlingovu a Tollensovou reakci, nazýváme **redukující sacharidy**.

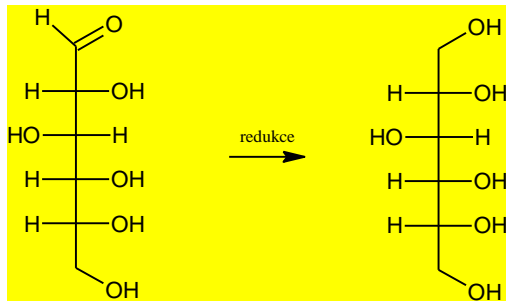
e) alduronové kyseliny

Oxidována je primárně alkoholová skupina, zatímco aldehydová skupina je zachována. Při jejich přípravě je nutné chránit před oxidací poloacetálový hydroxyl. Některé jsou součástí přírodních polysacharidů. Kyselina glukuronová je součástí kyseliny hyaluronové, chondroitinu, heparinu atd.

B) redukce

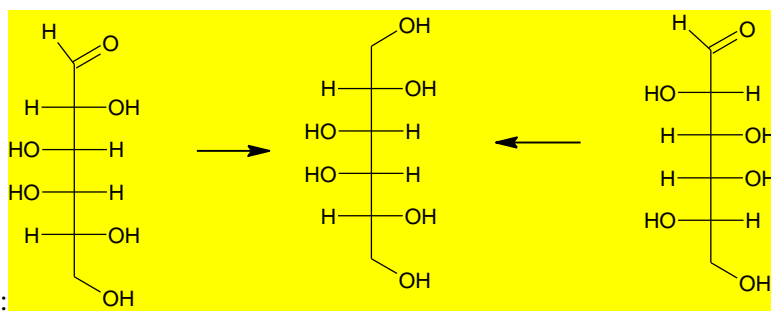
Redukcí **karbonylové skupiny** aldosa nebo ketosa vznikají alditoly (cukerné alkoholy).

Redukční činidla: **H₂ + katalyzátor, Li[AlH₄], elektrolyticky.**



D-glukosa

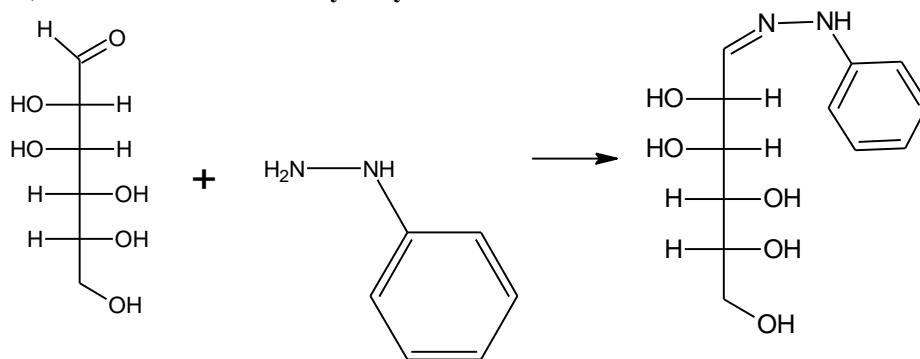
D-glucitol (sorbit) – meziprodukt při výrobě vitamínu C, sladidlo



vznik galaktitolu:

Řada alditolů se vyskytuje jako součást rostlin.

D) reakce se substituovaným hydrazinem

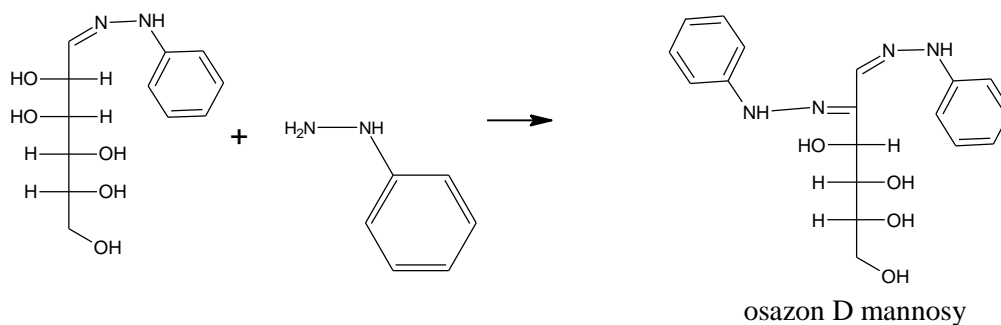


D- mannososa

N-fenylhydrazin

fenylhydrazon D-mannosy

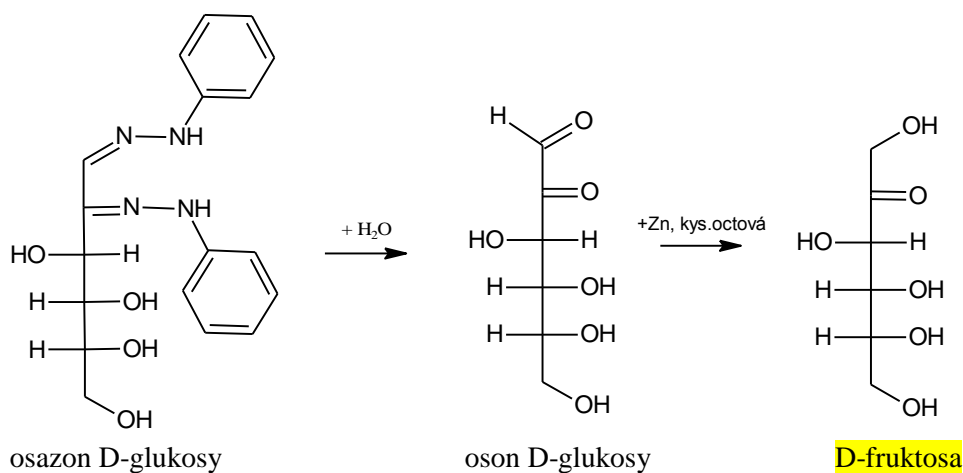
Hydrazony se liší některými vlastnostmi, např.: rozpustností, což je vlastnost využitelná k separaci monosacharidu. Z hydrazonu lze monosacharid regenerovat působením některého aldehydu nebo kyselou hydrolyzou.



Osazony dobře krystalují, liší se např.: teplotami tání mohou se užívat k identifikaci monosacharidů.

Epimery monosacharidů (E.Votoček tak označuje izomery lišící se konfigurací na C₂) dávají stejné osazony.

Z osazonů nelze regenerovat původní cukr, hydrolýzou vznikají osony a z nich redukcí ketosy:



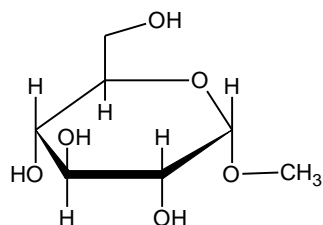
Pozn.: Míra kyselosti hydroxylů, tedy míra ochoty podléhat některým typům reakcí:
poloacetálový hydroxyl > 2 -OH >> 6 -OH > 3 -OH > 4 -OH

E) glykosidy

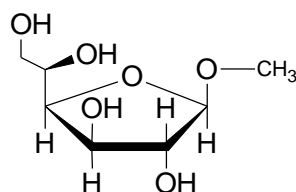
Glykosidy jsou sloučeniny odvozené od pyranosové nebo furanosové formy monosacharidu tak, že atom H poloacetálového hydroxylu je nahrazen uhlovodíkovým zbytkem nebo zbytkem molekuly sacharidu. Alkohol odpovídající necukerné části glykosidu označujeme jako aglykon.

(Např.: U methylglykosidů je aglykonem **methanol**).

Jde vlastně o acetály cyklické formy aldosy a aglykonu nebo další molekuly monosacharidu.



methyl- α -D-glukopyranosid

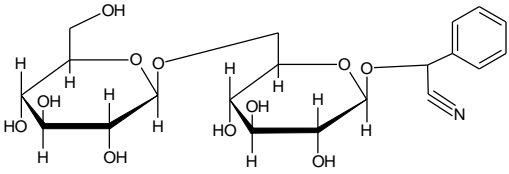
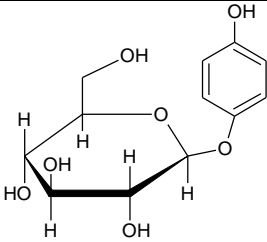
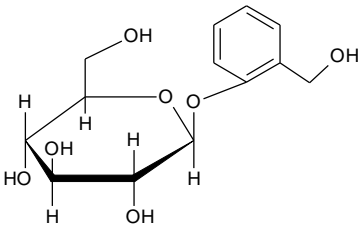


methyl- β -D-glukofuranosid

Glykosidy jsou obvykle za běžné teploty krystalické látky, hořké, většinou rozpustné ve vodě. Nemají redukční účinky jako monosacharidy, od nichž jsou odvozeny, protože **mají blokován vůči oxidaci nejcitlivější poloacetálový hydroxyl.**

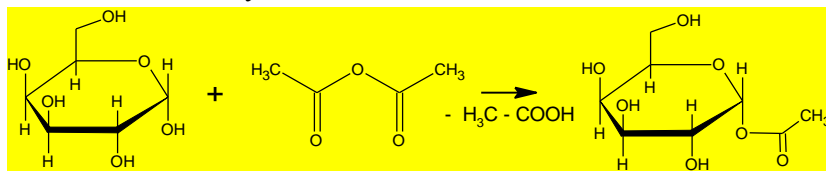
Glykosidy syntetizují hlavně rostliny, i když některé jsou syntetizovány i mikroorganismy a živočichy. Význam mají hlavně detoxikační, kdy převádějí hydrofobní, lipidické látky na ve vodě rozpustné formy, případně odrazují predátory.

Příklady přírodních glykosidů

název, složení	vzorec	zdroje hydrolyzní produkty účinky
amygdalin		hořké mandle , semena peckovitých 2 D-Glu + benzaldehyd + HCN
arbutin		Medvědice lékařská, brusinka Glu + hydrochinon antibakteriální, protizánětlivé účinky
salicin		Vrba bílá Glu + kyselina salicylová antipyretický, protizánětlivý účinek

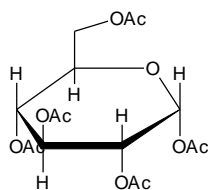
F) estery

monosacharid + anhydrid nebo chlorid KK → ester monosacharidu



α -D-galaktopyranosa + acetanhydrid

Při vhodné volbě reakčních podmínek lze esterifikovat všechny volné hydroxylové skupiny v molekule.

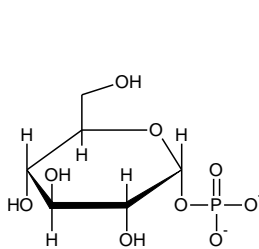


plně acetylovaná α -D-glukopyranosa

monosacharid + ATP nebo chlorid kyseliny fosforečné → fosfatované monosacharidy

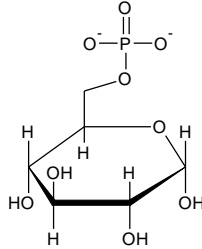
Jde o způsob aktivace monosacharidů, metoda, jak uvést molekuly monosacharidů na vyšší energetickou hladinu a umožnit jim vstoupit do reakcí i za mírných podmínek panujících v buňkách. V metabolismu je děj spřažen a energeticky dotován hydrolyzou ATP a katalyzován enzymy, které jsou označovány jako kinázy.

Př.:



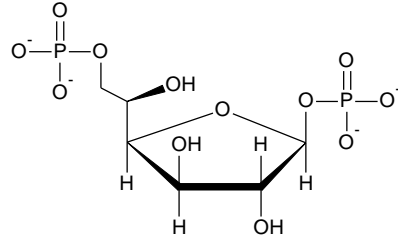
D-glukosa-1-fosfát

Coriho ester



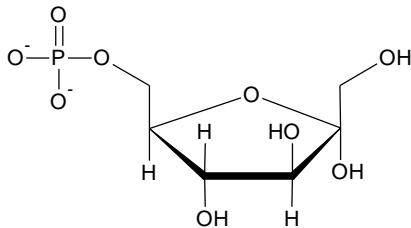
D-glukosa-6-fosfát

Robisonův ester



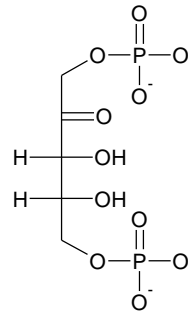
D-fruktosa-1,6-bis(fosfát)

Hardenův-Youngův ester



D-fruktosa-6-P

Neubergův ester



D-ribulosa-1,5-bis(fosfát)

váže v temnotní fázi fotosyntézy CO₂

Některé přírodní monosacharidy

a) L-arabinosa

Zdroje: rostliny, bakteriální polysacharidy, pektiny

b) D-ribosa

Výskyt: RNA, ATP

c) D-glukosa, hroznový cukr, dextrosa

Výskyt: Ovoce, vázaná v sacharose, med, v množství okolo 0,1% v krvi.

Využití: umělé výživy, organická syntéza, výroba ethanolu kvašením.

d) D-galaktosa

Zdroje: rostlinné gummy, slizy, součást laktosy.

Existuje dědičná porucha metabolismu, při níž se nemůže metabolicky přeměňovat galaktosa – galaktosemie (zvracení, průjem, již v kojeneckém věku apatie, jaterní cirrhosa, hemolýza, zákalý očních čoček, psychická retardace, slabomyslnost)

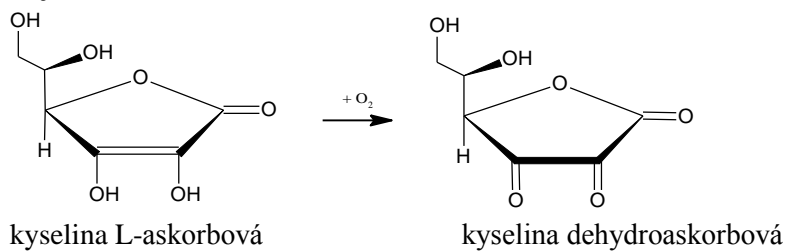
e) D-fruktosa, ovocný cukr, levulosa

Zdroje: Ovoce, vázaná v sacharose, v polysacharidech některých kulturních rostlin, med.

Využití: Je sladší než glukosa a nesnadno krystalizuje, proto se používá ke slazení ovocných nápojů a sirupů, lze ji zkvašovat na ethanol.

Metabolizuje se rychleji a poněkud jinak než glukosa.

Kyselina L-askorbová, vitamín C



Látka podobná sacharidům, která je u organismů, které mají zachovány schopnosti její syntézy, produkována v metabolismu sacharidů. (Vitamínem je pro: primáty, morčata, pstruhy, lososa.)

Zdroje: ovoce, zelenina, čerstvé maso, brambory, kysané zelí, šípky, černý rybíz, papriky, kiwi.
Vlastnosti: na vzduchu nestálý, oxiduje se vzdušným kyslíkem za katalytického působení kovů, zvláště Cu^{2+} , Fe^{3+} .

Co vše ovlivňuje obsah vitamínu C v potravě: délka skladování, tepelná úprava, styk s kovy a vzdušným O_2 .

Biochemický význam: jeden z redoxních systémů v organismu, neenzymový přenašeč H, zúčastňuje se hydroxylací, vzniku hydroxylysinu a hydroxyprolinu (nekódované AMK) a tím i syntézy kolagenu. Podílí se na antioxidační ochraně buňky.

Jeho denní potřeba je poměrně vysoká, bývá spíše označován za deficitní metabolit. Doporučená denní dávka: 60-75mg.

Hypovitaminosa: Patrně jde o jeden z faktorů způsobujících jarní únavu.

Avitaminosa C: Označujeme ji jako skorbut (kurděje). Příznaky: poruchy růstu kostí a zubů, viklání a vypadávání zubů, zvýšená fragilita cév, jejímž důsledkem je krvácení v kůži, z dásní, vysychání kůže, vyšší náchylnost k infekcím, malátnost, smrt.

Hypervitaminosa: Nadbytek se vyloučí ledvinami. Po vysazení déle trvajících vysokých dávek vitamínu C může nastat paradoxní hypovitaminosa.

Zdroje: archiv autorky