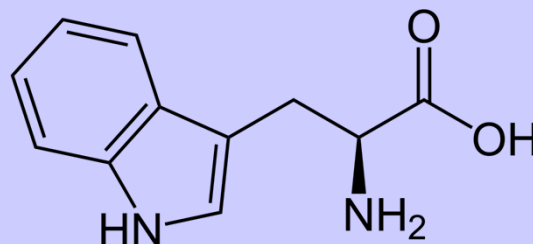
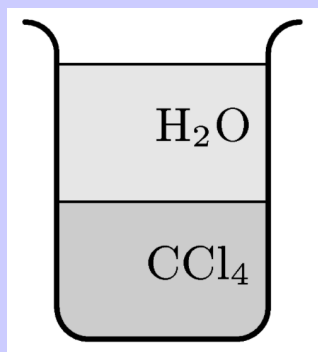
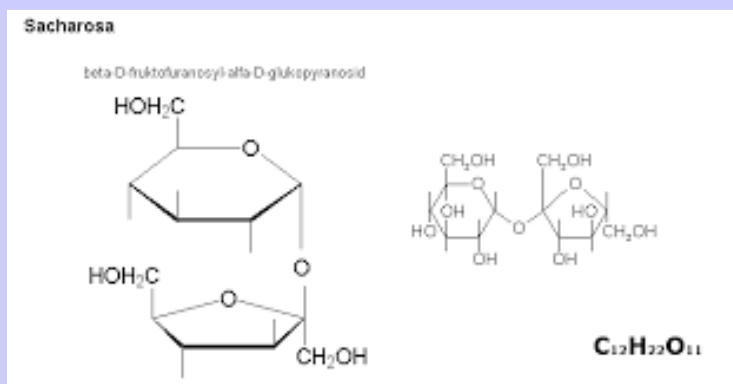


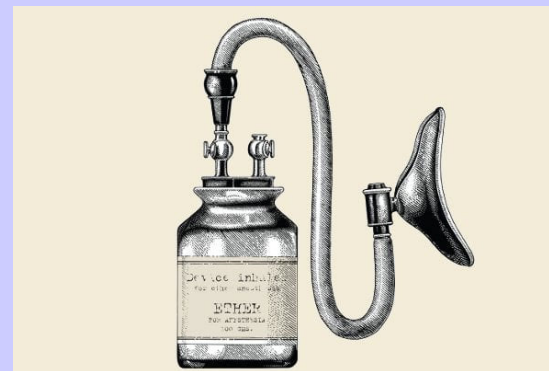
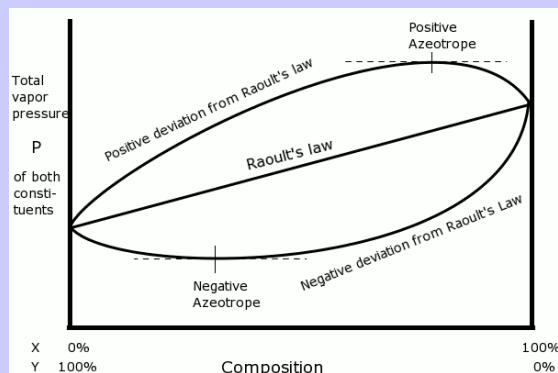
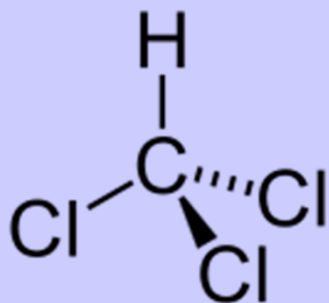
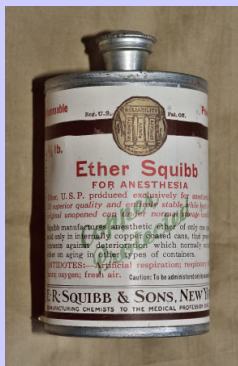
Repetitorium chemie VII.

(2023)

Doplnění popisné organiky o **cukry** a **aminokyseliny** (s ochutnávkou),
a povídání o **rozpouštědlech** s občasnou vsuvkou z fyzikální
či analytické chemie nebo toxikologie
a to všechno s koňskou odbočkou tam, kde bychom ji nečekali



A. Povídání o organických rozpouštědlech



B. Ještě popisná organika: aminokyseliny a cukry a vybrané reakce organických látek



Organická rozpouštědla

Anorganické látky se zpravidla velmi dobře rozpouštějí ve vodě (dissociace na ionty, solvatace iontů)

Organická rozpouštědla rozpouštějí velmi dobře organické látky (nedissociované či nepolární látky)

Pro praxi je důležité pravidlo: *simila similibus solventur* (podobné rozpouští podobné)

Pozor: řada anorganických sloučenin je nezanedbatelně (často velmi dobře) rozpustná i v organických rozpouštědlech! A naopak!

Organická rozpouštědla

Pro praxi je důležité pravidlo: *simila similibus solventur* (podobné rozpouští podobné)

<i>n</i> -hexan:	alifatické uhlovodíky
toluen:	aromatické sloučeniny
metanol:	hydroxylované látky

Pozor: řada anorganických sloučenin je nezanedbatelně (často velmi dobře) rozpustná i v organických rozpouštědlech! A naopak!

Důležité vlastnosti organických rozpouštědel:

Bod varu

Tenze par (= těkavost)

Bod tání

Čistota (a cena)

Absorbance v UV oblasti spektra

Mísitelnost s vodou

Polarita

Toxicita

Hořlavost či výbušnost

Bod varu (b.v., b.p.)

Bod varu je definován jako teplota, při které je v rovnováze kapalná a plynná fáze.

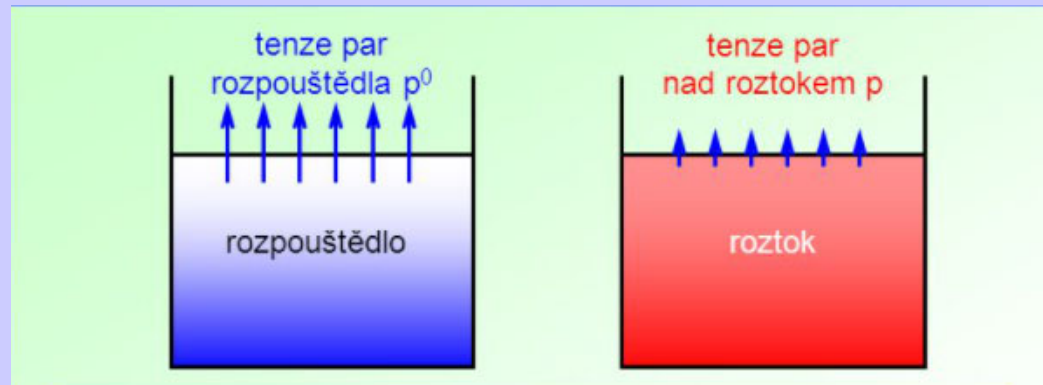
Diethylether	35 °C
Metylalkohol	64,6 °C
Etylalkohol	78,1 °C
Voda	100 °C
Kyselina octová	118 °C
Dimethylsulfoxid	189 °C
NaCl	1460 °C (tavení)

Těkavost

(1.) Raoultův zákon:

Parciální tlak složky A kapalně směsi nad touto směsí (p_A) je roven molárnímu zlomku x_A složky A v kapalině vynásobenému tlakem páry čisté látky A (p_A^0) při teplotě měření:

$$p_A = x_A \cdot p_A^0$$



Molární zlomek $x_A = n_A / \sum n$; platí, že $\sum x_x = 1$

n_A = počet molů látky A

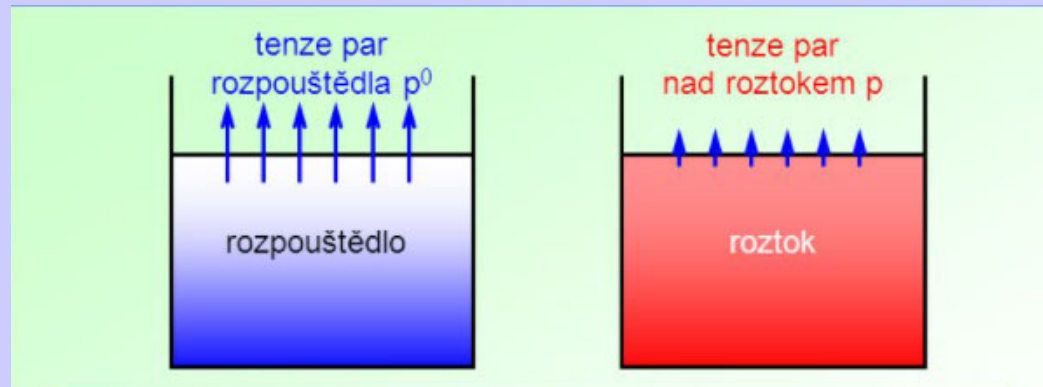
n = počet molů všech látek ve směsi

Těkavost

Henryho zákon:

Parciální tlak složky A kapalně směsi nad touto směsí (p_A) je roven molárnímu zlomku x_A složky A v kapalině vynásobenému Henryho konstantou K_A při teplotě měření:

$$p_A = x_A \cdot K_A$$



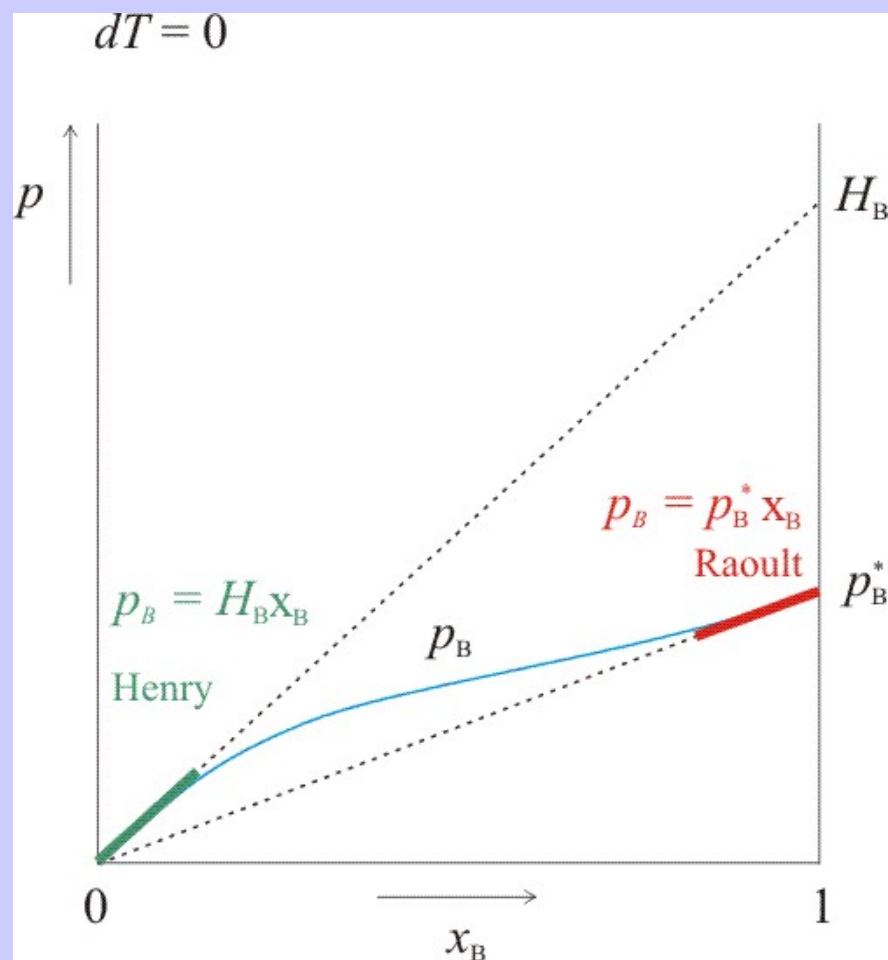
Molární zlomek $x_A = n_A / \Sigma n$; platí, že $\Sigma x_x = 1$

n_A = počet molů látky A

n = počet molů všech látek ve směsi

Jenže: roztoky ideální vs. skutečné

Ideální (kapalné) roztoky se řídí **Raoultovým zákonem**, který říká, že tenze páry složky nad roztokem je úměrná molárnímu zlomku této složky v kapalné fázi, přičemž konstantou úměrnosti je tenze páry této složky v čistém stavu (*).



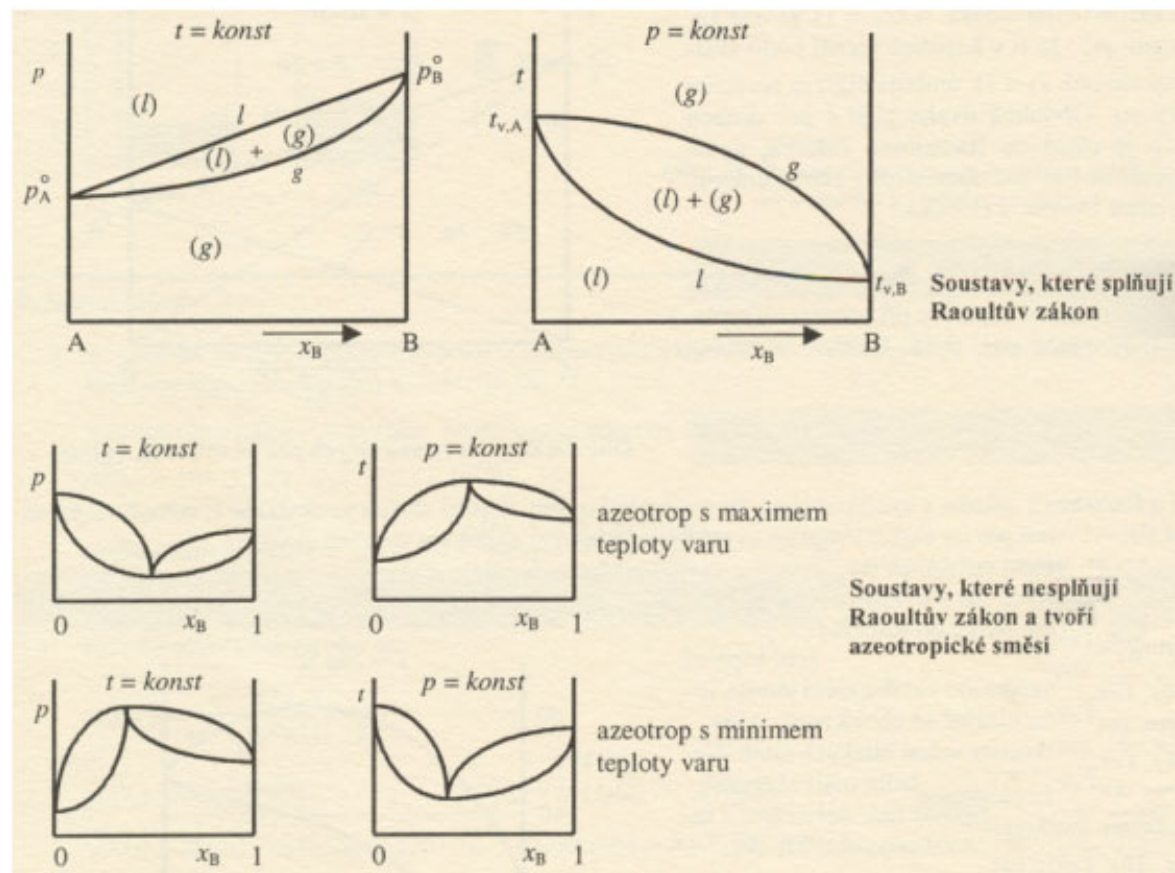
Prověrka obsáhlého experimentálního materiálu ukazuje, že všechny reálné roztoky se v limitě vysoké koncentrace rozpouštědla svým chováním přibližují k **Raoultovu** zákonu.

Při nízkých koncentracích se blíží přímkové závislosti tenze par na molárním zlomku v roztoku, avšak konstantou úměrnosti není tlak čisté složky, nýbrž empirická Henryho konstanta. Tomuto chování se říká **Henryho** zákon.

Oba typy mezního chování jsou znázorněny na obrázku vlevo.

Bod varu (b.v., b.p.) u směsí

Reálné směsi vykazují odchylky od Raoultova zákona vedoucí k ovlivnění bodu varu (tvoří **azeotropické směsi**):



Obr. 5: Fázové diagramy dvojsložkových soustav pro rovnováhu kapalina-pára. Podle P. Klouda: Fyzikální chemie. Pavel Klouda, Ostrava 2002. ISBN 80-86369-06-4.

Praktický důsledek: u azeotropů destiluje vždy směs
(neoddělíte destilací EtOH od vody – nepřipravíte 100% EtOH)

Bod varu azeotropu je buď nižší než teplota varu kterékoli z jeho složek (pozitivní azeotrop), nebo vyšší než teplota varu kterékoli z jeho složek (negativní azeotrop).

Pozitivní azeotrop: je 95,63% ethanolu a 4,37% vody (podle hmotnosti), která má teplotu varu při 78,2 ° C. Ethanol vaří při 78,4 ° C, voda vaří při 100 ° C, ale azeotrop vaří při 78,2 ° C, což je méně než u kterékoli z jeho složek. Pozitivní azeotrop obvykle vře při nižší teplotě než jsou body varu jeho složek.

Negativní azeotrop: obecně má bod varu vyšší než jakýkoli jeho složka. Příkladem negativního azeotropu je kyselina chlorovodíková v koncentraci 20,2% a 79,8% vody (hmotnostně). Chlorovodík vře při -84 ° C a voda při 100 ° C, ale azeotrop má bod varu 110 ° C, což je více než kterákoli z jeho složek.

Těkavost

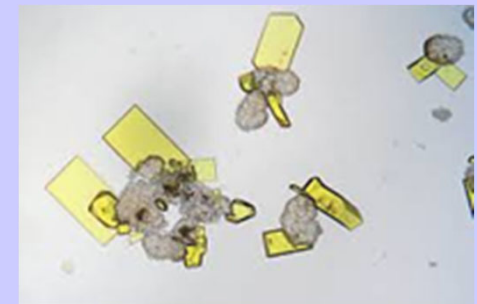
Relativní těkavost α

Poměr tlaků par dvou čistých látek (složek roztoku) při určité teplotě.

$$\alpha = p_A^0 / p_B^0 \quad \alpha > 1 \quad (\text{těkavější složka je v čitateli})$$

Z nezakryté směsi dvou rozpouštědel (např. voda-MeOH) vytěká dříve těkavější složka (MeOH).

Využití např. při krystalizaci látky ze směsných rozpouštědel; dříve se používaly tzv. **mikrokrystalické testy** při identifikaci tzv. lišejníkových kyselin (využití našlo v **taxonomii lišejníků**)



norstictic adic / vulpinic acid

Bod tání (b.t., m.p.)

Bod tání je definován jako teplota, při které je v rovnováze pevná a kapalná fáze.

Bod tání je důležitou charakteristikou každé látky.
U organických látek obvykle leží mezi 0-300°C.

Udává se obvykle jako rozmezí, např. 145 ± 0.5 °C
„Ostrost“ bodu tání je mírou čistoty látky.

Bod tání (b.t., m.p.)

Bod tání se nejčastěji zjišťuje pod mikroskopem v tzv. bodotávku (vyhříváním mikroskopu s teploměrem). Rychlost zahřívání v očekávané oblasti b.t. má být max. 1 °C / min.

Prakticky se odečítají dvě krajní teploty a počítá se průměrná hodnota z několika opakování:

(1/ všechno pevné ... „*mrví se to*“... 2/ všechno teče)

Podmínka přesného určení: dokonale vysušená látka!

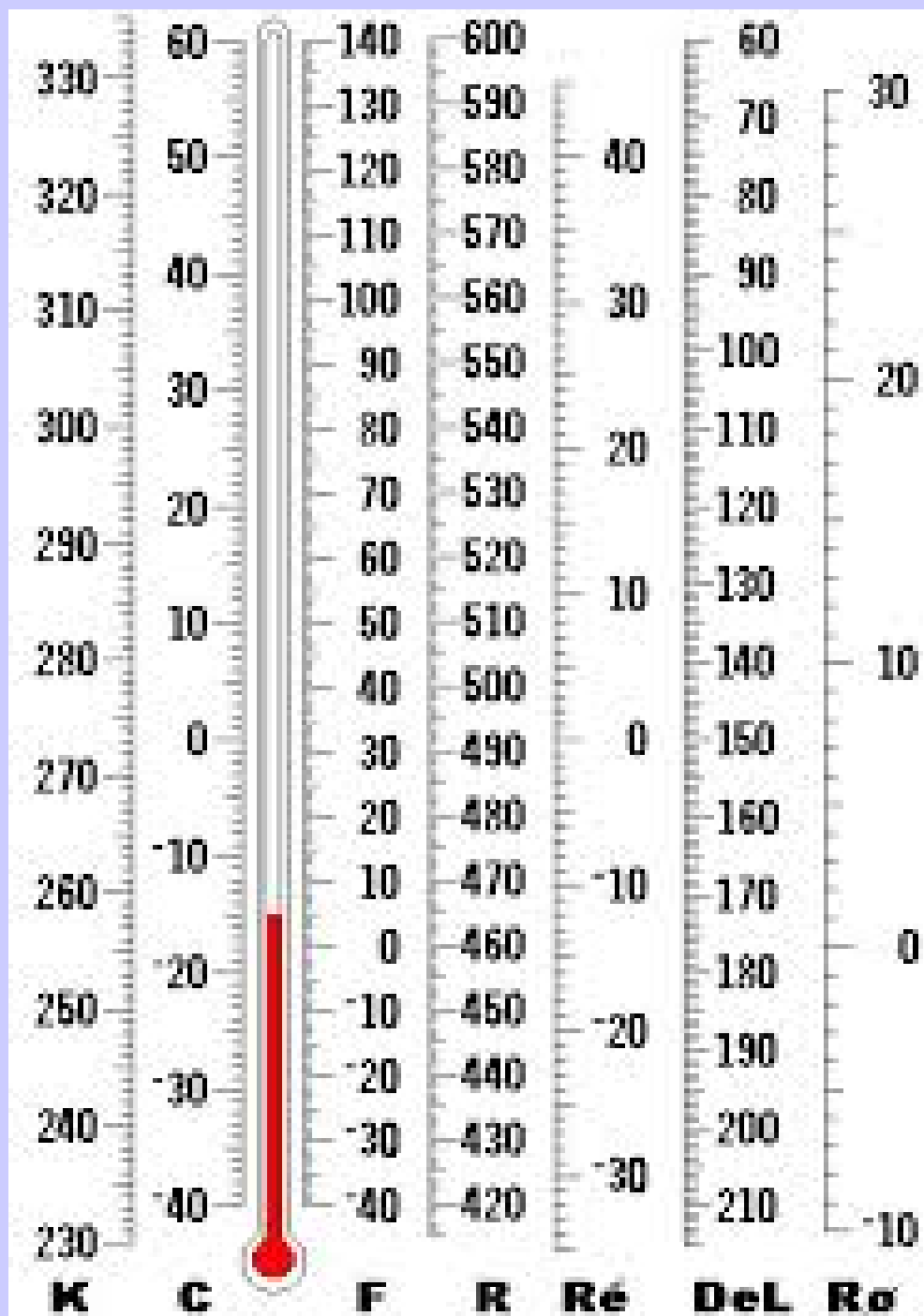
U sublimujících látek se u b.t. doplňuje „subl.“

U rozkládajících se látek se doplňuje „rozkl.“ („decompose“)

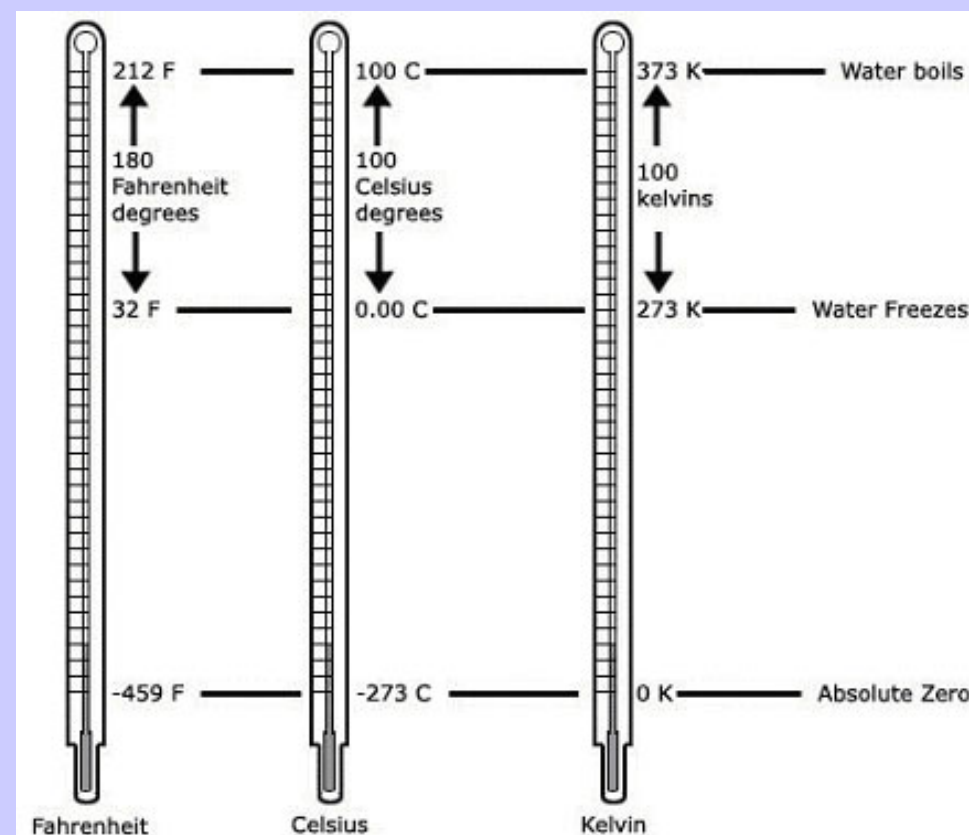
Příklady bodu tání:

Kyselina octová	16,6 °C
Naftalen	80,3 °C
Acetanilid	114,2 °C
Kyselina benzoová	122,4 °C
Kyselina jantarová	182,8 °C
Anthracen	216,2 °C
Fenolftalein	265 °C
Anthrachinon	286 °C

(teploměry u bodotávků končí obvykle na 300 – 350 °C)



	from Rankine	to Rankine
Celsius	$[^{\circ}\text{C}] = ([^{\circ}\text{R}] - 491.67) \times \frac{5}{9}$	$[^{\circ}\text{R}] = ([^{\circ}\text{C}] + 273.15) \times \frac{9}{5}$
Fahrenheit	$[^{\circ}\text{F}] = [^{\circ}\text{R}] - 459.67$	$[^{\circ}\text{R}] = [^{\circ}\text{F}] + 459.67$
Kelvin	$[\text{K}] = [^{\circ}\text{R}] \times \frac{5}{9}$	$[^{\circ}\text{R}] = [\text{K}] \times \frac{9}{5}$
Delisle	$[^{\circ}\text{De}] = (671.67 - [^{\circ}\text{R}]) \times \frac{5}{6}$	$[^{\circ}\text{R}] = 671.67 - [^{\circ}\text{De}] \times \frac{6}{5}$
Newton	$[^{\circ}\text{N}] = ([^{\circ}\text{R}] - 491.67) \times \frac{11}{60}$	$[^{\circ}\text{R}] = [^{\circ}\text{N}] \times \frac{60}{11} + 491.67$
Réaumur	$[^{\circ}\text{Ré}] = ([^{\circ}\text{R}] - 491.67) \times \frac{4}{9}$	$[^{\circ}\text{R}] = [^{\circ}\text{Ré}] \times \frac{9}{4} + 491.67$
Rømer	$[^{\circ}\text{Rø}] = ([^{\circ}\text{R}] - 491.67) \times \frac{7}{24} + 7.5$	$[^{\circ}\text{R}] = ([^{\circ}\text{Rø}] - 7.5) \times \frac{24}{7} + 491.67$



2. Raoultův zákon

Zvýšení bodu varu roztoku (ebulioskopie)

Zvýšení bodu varu roztoku ve srovnání s čistým rozpouštědlem je přímo úměrné koncentraci rozpuštěné látky.

$$\Delta T = K_e \cdot c_M$$

3. Raoultův zákon

Snížení bodu tuhnutí roztoku (kryoskopie)

Snížení bodu tuhnutí roztoku ve srovnání s čistým rozpouštědlem je přímo úměrné koncentraci rozpuštěné látky.

$$\Delta T = K_k \cdot c_M$$

Praktický návod na zjištění molekulové hmotnosti neznámé látky kryoskopií viz např http://aplchem.upol.cz/predmety/FCC/SKRIPTA/KFC_FCC_2013.pdf

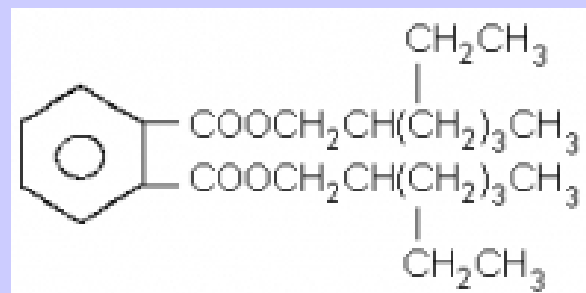
Čistota, cena

Čistota rozpouštědla je obvykle přímo úměrná jeho ceně. *Čím čistější rozpouštědlo, tím více úsilí /peněz/ bylo vynaloženo.*

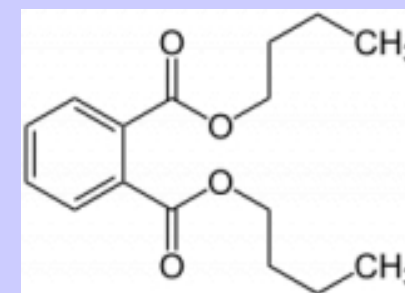
Pro hrubé práce postačují méně čistá rozpouštědla (tj. pro extrakce z hlíny, listí, vytřepávání z kultivační tekutiny...)

Pro finální purifikace izolovaných látek a přípravu vzorku pro chemickou analýzu je nutno použít nejčistějších možných rozpouštědel!

Nejběžnější znečištěniny: ftaláty
(změkčovače plastů – hadičky, lino)
alifatické uhlovodíky (Ramsay tuk,
běžná špína z prstů)



di(2-ethylhexyl) ftalát (DEHP)



dibutylftalát (DBP)

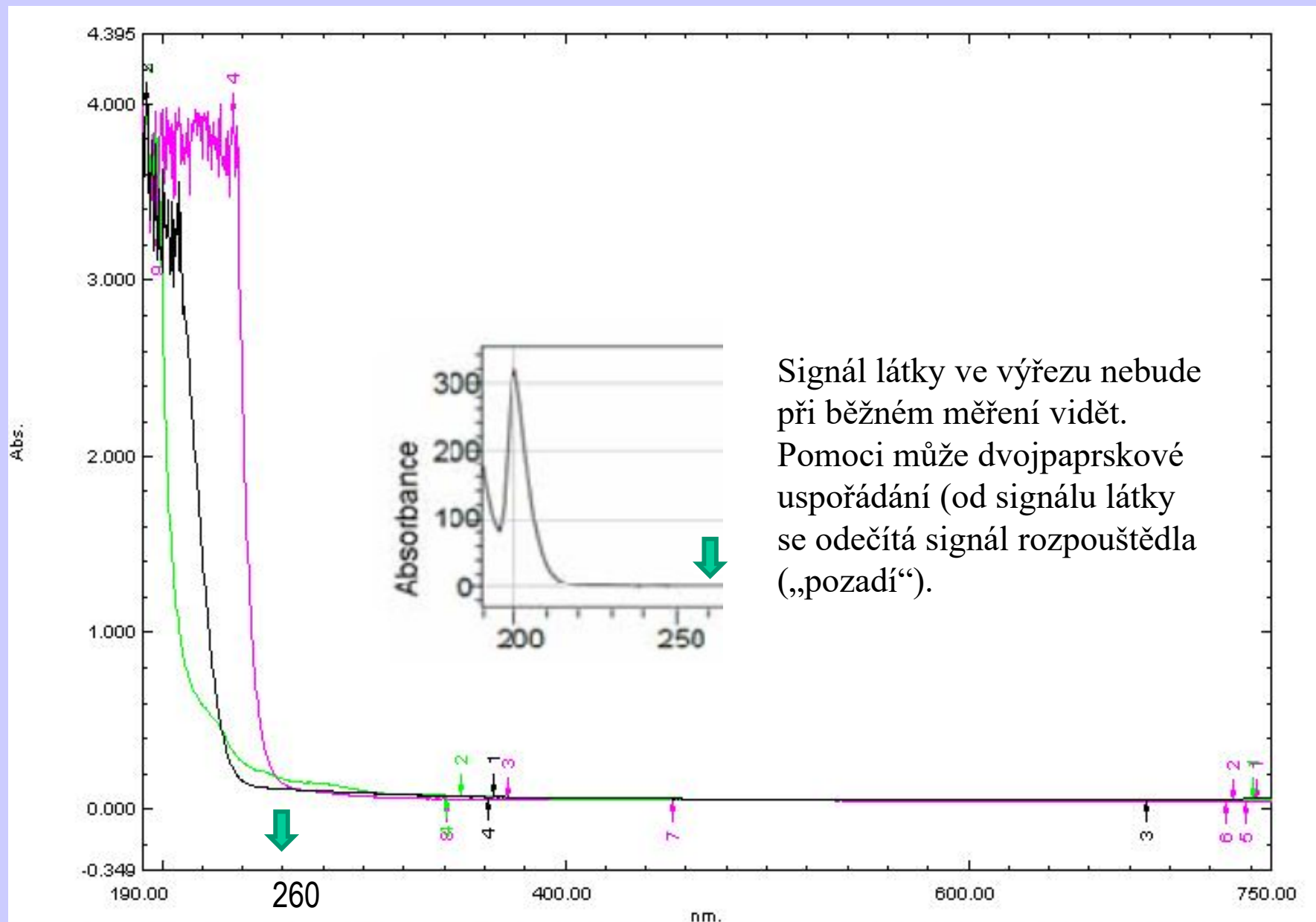
Absorbance v UV oblasti

Propustnost pro UV záření (resp. „hrana UV“) je důležitý parametr všude tam, kde budeme potřebovat měřit UV spektra nebo měřit absorbanci (A) při vlnové délce v UV oblasti.

Příklady měřitelného využití rozpouštědel v UV oblasti (200 – 400 nm)

(98% transmittance)

Diethylether	od 300 nm	Toluen	od 350 nm
Acetonitril	od 230 nm	Metanol	od 250 nm



UV/VIS spektrum vody, etylalkoholu a chloroformu

Mísitelnost a rozpustnost

Mísitelnost s vodou nebo mísitelnost rozpouštědel navzájem:

Termín mísitelnost je vázaný na počet fází, kterou směs rozpouštědel vytvoří!

Vždy je v praxi třeba mít na paměti, že rozpouštědla jsou obvykle navzájem rozpustná (i když někdy velmi omezeně).

Reálné obsahy vody v běžných komerčních rozpouštědlech:

Metanol	0,2 %	Aceton	1 %
Toluen	0,5 %	DMSO	0,5 %

Sušení rozpouštědel

Někdy je třeba připravit tzv. bezvodé rozpouštědlo.

K tomu účelu se zpravidla používá pro předsušení protřepání rozpouštědla s pevným *čerstvě vyžíhaným* chloridem vápenatým a k dosušení se použijí tzv. molekulová síta.

Vodu lze odstranit i chemickou reakcí (např. s Na, P_2O_5) nebo azeotropní destilací či frakčním vymrazením.

Jde ale vesměs o speciální postupy vhodné pro určitá rozpouštědla.



Polarita

Jsou-li kovalentní vazbou poutány dva různé atomy, není k nim elektronový pár poután stejnou silou, nýbrž se posouvá blíže k atomu, který jej více přitahuje.

Schopnost atomů **přitahovat elektrony** se nazývá **elektronegativita**.

V molekule látky dochází k distribuci náboje na „**parciální negativní**“ a „**parciální pozitivní**“. Prakticky: **jedna část molekuly nese spíš negativní náboj, druhá část spíš pozitivní.**

Polarita a relativní permitivita

Kvantitativně se polarita rozpouštědel vyjadřuje tzv. **relativní permitivitou (ϵ_r)**, neboli **dielektrickou konstantou**:

Hexan	1,9	Ethanol	24,5
Cyklohexan	2,0	Methanol	32,7
Chloroform	4,7	Acetonitril	36,0
Kyselina octová	6,1	Dimethylsulfoxid	46,7
Isopropanol	19,4	Kyselina mravenčí	57
Aceton	20,7	Voda	109,5

Význam především při volbě rozpouštědel pro izolace látek z přírodního materiálu resp. pro chromatografické separace

Hořlavost a výbušnost

Bod vzplanutí: teplota, na kterou musí být zahřátá látka na vzduchu, aby se její páry daly zapálit volným plamenem.

Bod vznícení: teplota, při níž se hořlavá směs par s vzduchem sama vznítí bez přiblížení plamene.

Interval výbušnosti: horní a dolní mez koncentrací dané látky v plynném stavu se vzduchem.

acetylen 1,5 % - 81 % propan 2,1 % - 9,1 %

Skleněné lahve s organickými rozpouštědly skladujeme zásadně v plechové skříni a *nikdy* je nenecháváme **přes noc na stole**

Toxicita rozpouštědel

Je nemilá vlastnost většiny organických rozpouštědel. Není reálně příliš významná, ale přesto dodržujeme tyto základní pravidla pro práci s rozpouštědly:

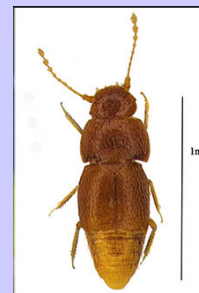
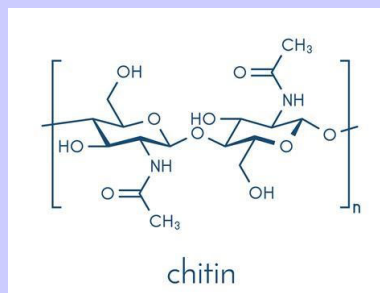
1. Pracujeme s nimi *pokud možno* v zapnuté digestoři
2. Potřísněné ruce si *ihned* umyjeme vodou (krém na ruce)
3. Při neúmyslném požití *vezmeme protijed* resp. vyvoláme dávení
4. Zbytky organických rozpouštědel sbíráme do nádob a likvidujeme podle pokynů vedoucího laboratoře, nelijeme je do kanálu (ani když to nikdo nevidí!)

Akutní expozice – nejčastější příznaky excitace, halucinace, deprese, kóma
První pomoc – na vzduch, nepodávat mléko (!!!), obsahuje tuky

Pokračování a dokončení stručného přehledu popisné organiky

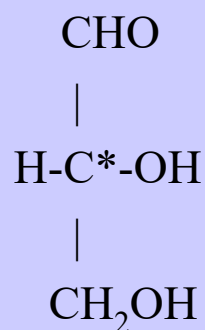
cukry, aminokyseliny a úvod do klasické organické analýzy
se slíbenou *koňskou* odbočkou

(„Nešťastník je ztracen!“)

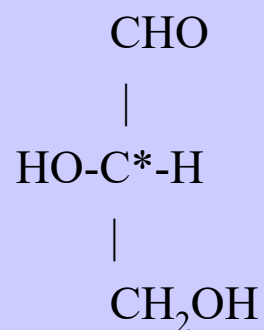


Monosacharidy

Odvozeny jsou od glyceraldehydu, který může být buď pravotočivý nebo levotočivý (obsahuje asymetrický uhlík, jde o látku opticky aktivní):



D-glyceraldehyd



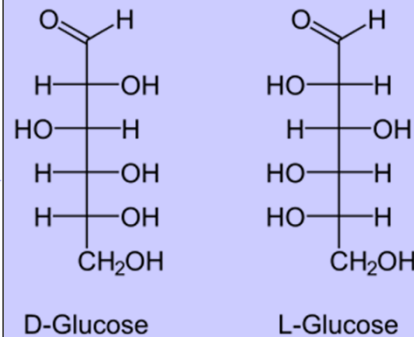
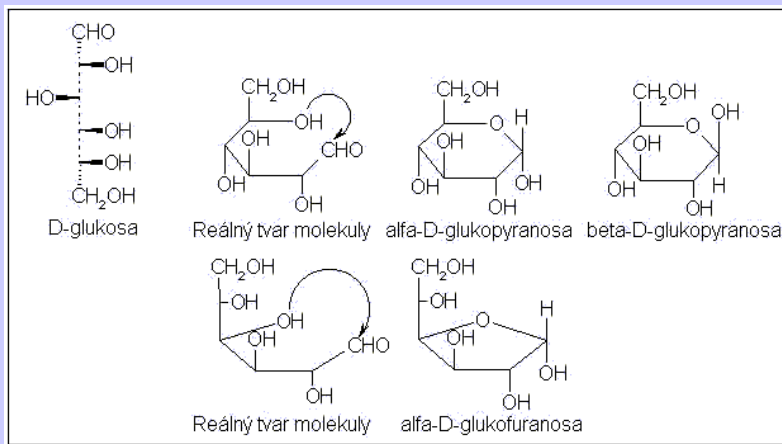
L-glyceraldehyd

Všechny monosacharidy, které mají na posledním asymetrickém uhlíku skupinu -OH otočenou doprava, se zařazují do generické řady D.

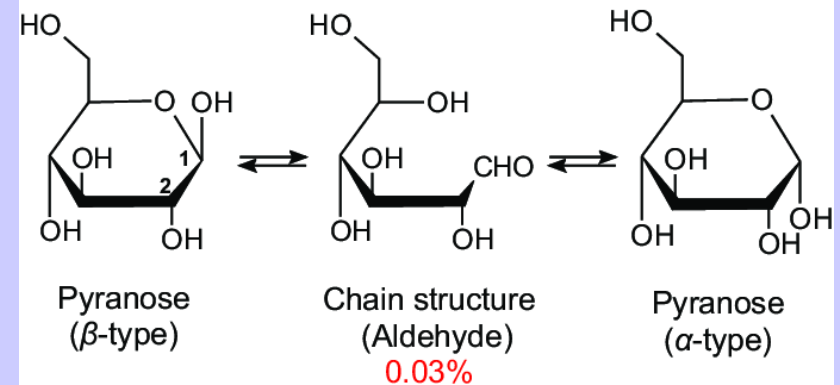
Monosacharidy

Pro sacharidy obecně se spíše než Fischerovy rovinné vzorce používají Haworthovy projekční perspektivní vzorce:
Tyto vzorce se více blíží realitě

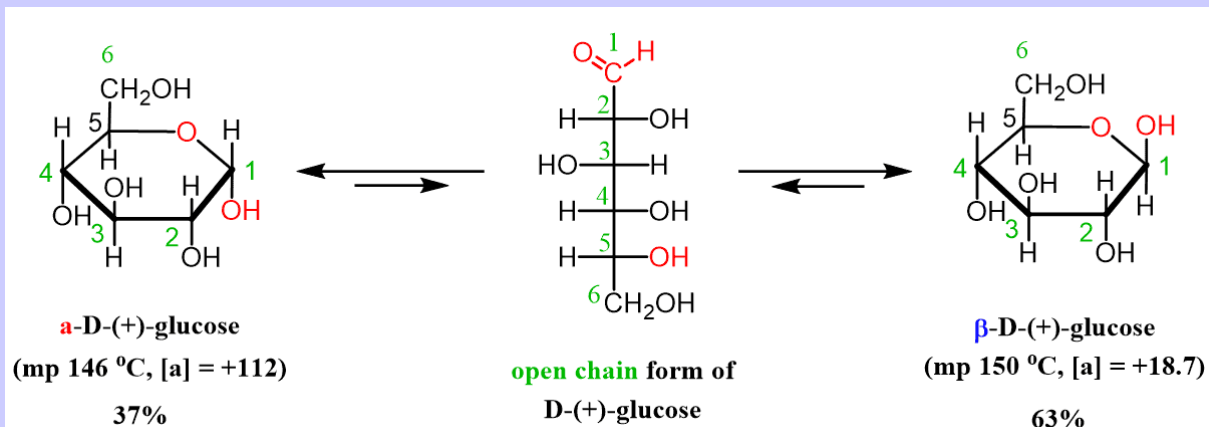
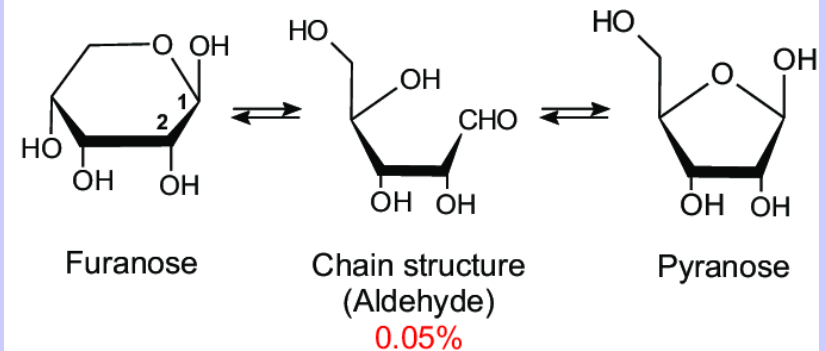
V reálných roztocích je lineární forma molekuly téměř nepřítomná



(a) D-glucose



(b) D-ribose



Příklady monosacharidů:

Triosy: D-glyceraldehyd

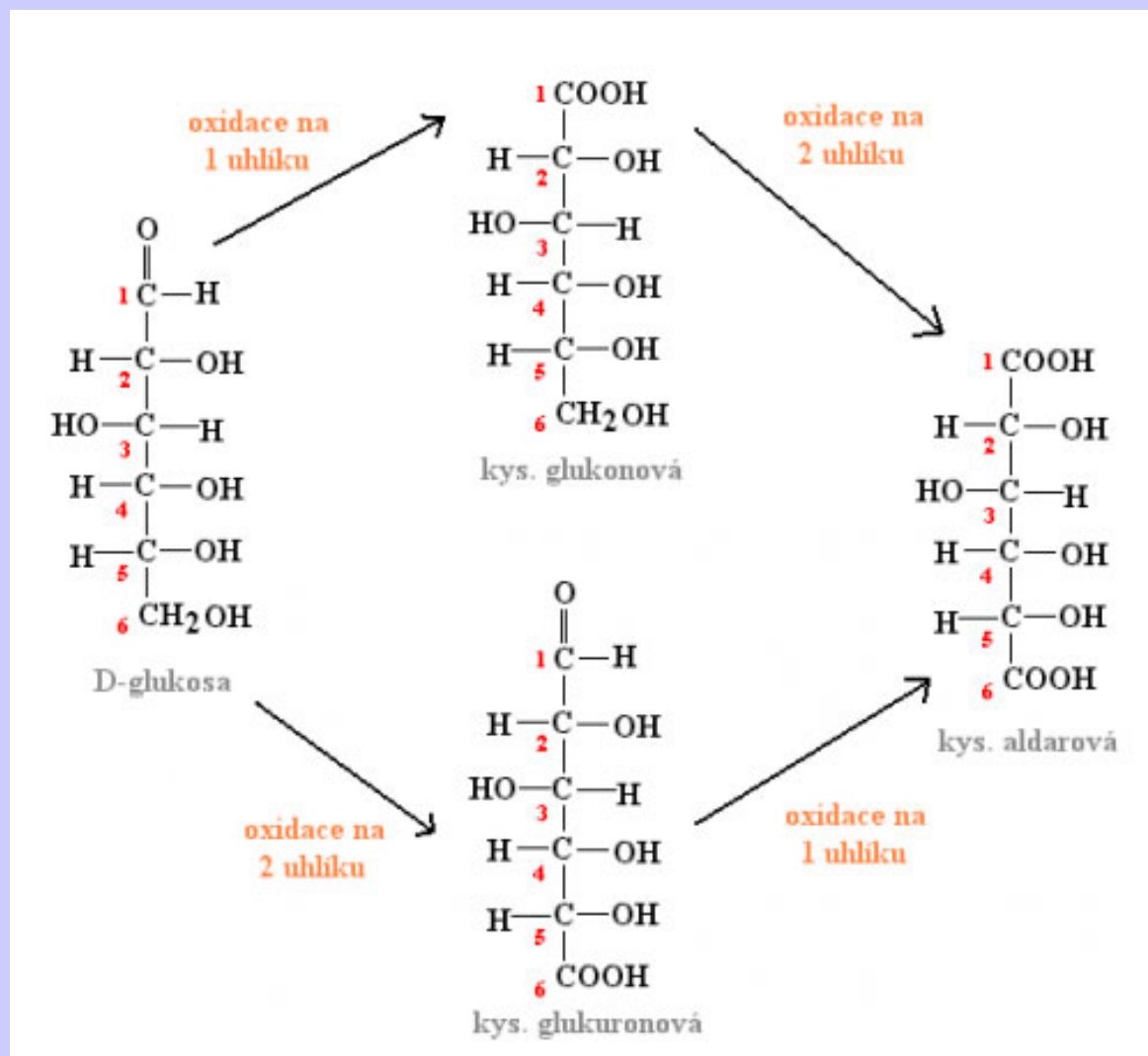
Tetrosy: erythrosa, threosa

Pentosy: L-arabinosa, obsažená např. v arabské klovatině, D-xylosa, součást houbových i rostlinných buněčných stěn

Hexosy: dělíme na aldohexosy (od aldoses) a ketohexosy (od ketoses).

Nejdůležitější aldohexosou je **D-glukosa**, nejdůležitější ketohexosou je **D-fruktosa**. Další např. galaktosa, mannososa atd.

Charakteristická reakce monosacharidů:



Jelikož obsahují karbonylovou skupinu, budou mít pravděpodobně redukční účinky, tedy budou se sami oxidovat na karboxylovou skupinu. **Důkaz redoxních dějů se provádí reakcí s Tollensovým (redukuje se Ag) a Fehlingovými činidlem (redukuje se Cu₂O).**

Vznikají tzv. cukerné kyseliny.

Disacharidy a polysacharidy:

Maltóza – sladový cukr

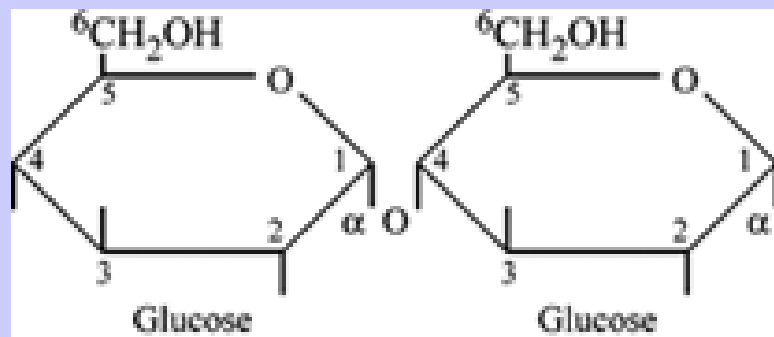
Vzniká spojením 2 **glukosových** jednotek (dehydratací), vazba $\alpha(1\rightarrow4)$, je tedy redukující. Získává se hydrolýzou škrobu (sladování ječmene, ústa + potrava - ptyalin). Slad se dává do piva; po naklíčení ječmene dochází ke štěpení škrobu na disacharidy (maltózu).

Laktóza – mléčný cukr

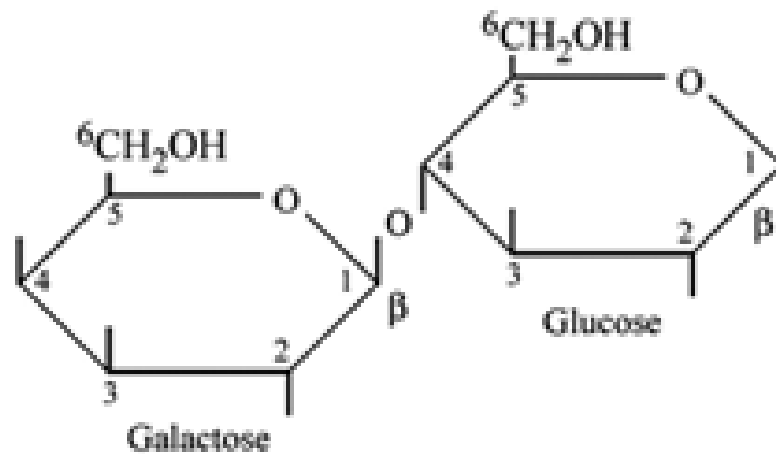
Vzniká spojením **glukosy + galaktosy** (α D glukopyranosa a β D galaktopyranosa), vazba $\beta(1\rightarrow4)$. Je obsažen v mléce savců 4 až 7 % (kravské 4,8%, lidské 6%); vzhledem k tomu je mléko vydatný zdroj energie. Je pravotočivá, redukuje Fehlingovo činidlo. Laktasa (enzym štěpící laktózu) u některých dospělých chybí a tím pádem je pro ně laktosa nestravitelná.

Sacharóza – třtinový cukr

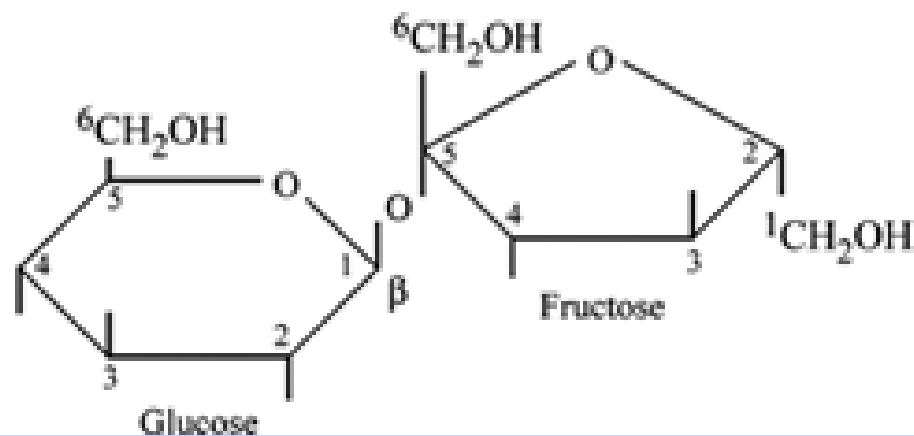
Říká se mu řepný, třtinový cukr, prostě ten „běžný“ cukr. Je to neredukující disacharid, vznikající z **glukosy a fruktosy** (α – D – glukopyranosa a β – D – fruktofuranosa), vazba $\alpha, \beta(1\rightarrow2)$. Vyskytuje se ve všech rostlinách, je to nejrozšířenější disacharid. Je to bezbarvá, krystalická, dobře rozpustná látka, jejím zahříváním vzniká karamel. Reakcí s hydroxidem vápenatým vzniká sacharát vápenatý, který je také rozpustný. Je pravotočivá. Hydrolýzou získáváme směs glukosy a fruktosy (ta je levotočivá, mění se optické vlastnosti), vzniká invertní cukr. Hydrolyzuje se tedy glykosidická vazba. Také se vyskytuje v medu, tedy jako směs glukosy a fruktosy.



- Maltose: Use in brewing
- Glucose and Glucose



- Lactose: Transport Sugar in Milk
- Glucose and Galactose



- Sucrose: Transport Sugar in Plants
- Glucose and Fructose

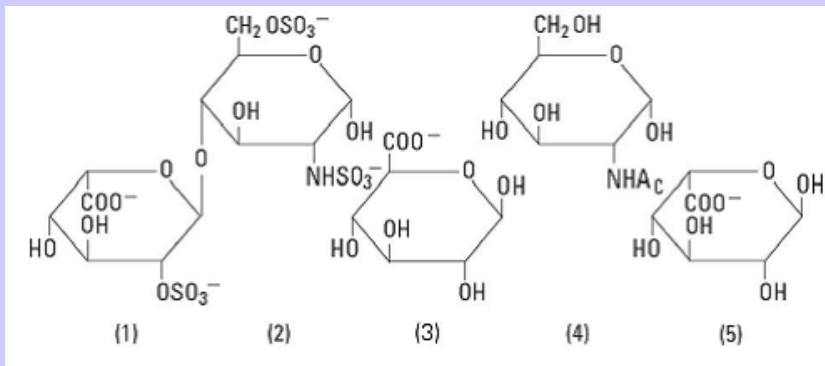
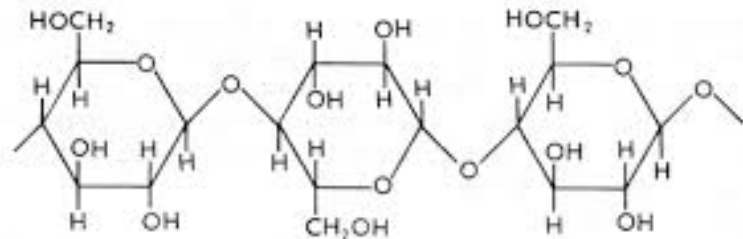
Disacharidy a polysacharidy:

Polysacharidy jsou polymerní sacharidy. Jsou tvořeny monosacharidovými jednotkami, které jsou spojeny glykosidovou vazbou. Často jsou amorfni, nerozpustné ve vodě a nemají sladkou chuť.

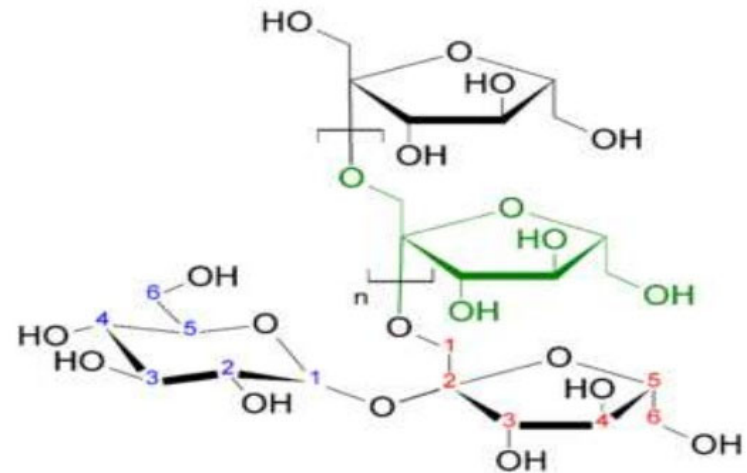
Pokud semolekula polysacharidu skládá pouze z jednoho druhu monosacharidových jednotek, jedná se o **homopolysacharid**. V opačném případě hovoříme o **heteropolysacharidech**.

Polysacharidy lze popsat obecným vzorcem $C_n(H_2O)_{n-1}$, proto se dříve nazývaly *karbohydráty*. V přírodě jsou tyto látky velmi rozšířené. Mezi nejběžnější zástupce polysacharidů patří škrob, glykogen, celulóza, inulin, heparin, chitin aj.

Celulóza (polysacharid)



heparin



Chemical structure of Inulin

Vlastnosti a význam sacharidů

1. **Okamžitý zdroj energie** (glukóza, sacharóza)
2. **Stavební funkce** (celulóza, chitin)
3. **Zásobní funkce** (glykogen, škrob)
4. **Rozlišovací funkce** (jsou součástí antigenů a protilátek)



„Sugar“ – M. Monroe
Ve filmu Někdo to rád horké

Něco málo z historie objevování sacharidů

Škrob a cukr (starch & sugar) – dva nejběžnější obecné termíny od pradávna

1838 – Jean Baptiste Dumas navrhl termín „glukóza“ (řec. gleukos – sladké víno)

1840 – Anselme Payne zavedl termín „celulóza“

1855 – Claude Bernard zavedl termín „glykogen“

1857 – William Miller zavedl termín „sacharóza“

1866 – Kekulé navrhl termín „dextróza“ pro „glukózu“

1880 – od tohoto roku bouřlivý rozvoj cukrářské chemie včetně (bio)syntéz

1940 – od tohoto roku platí závazná nomenklatura pravidla

Representative homopolysaccharides				
homopolysaccharide	sugar component	linkage	function	sources
cellulose	glucose	$\beta, 1 \rightarrow 4$	structural	throughout plant kingdom
amylose	glucose	$\alpha, 1 \rightarrow 4$	food storage	starches, especially corn, potatoes, rice
chitin	N-acetylglucosamine	$\beta, 1 \rightarrow 4$	structural	insect and crustacean skeleton
inulin	fructose	$\beta, 2 \rightarrow 1$	food storage	artichokes, chicory
xylan	xylose	$\beta, 1 \rightarrow 4$	structural	all land plants
glycogen	glucose	$\alpha, 1 \rightarrow 4, 6 \leftarrow 1, \alpha$	food storage	liver and muscle cells of all animals
amylopectin	glucose	$\alpha, 1 \rightarrow 4, 6 \leftarrow 1, \alpha$	food storage	starches, especially corn, potatoes, rice
dextran	glucose	$\alpha, 1 \rightarrow 6, 4 \leftarrow 1, \alpha$	unknown	primarily bacterial
agar*	galactose	$\alpha, 1 \rightarrow 3$	structural	seaweeds
*May contain sulfate groups.				

<https://www.britannica.com/science/carbohydrate/Homopolysaccharides>

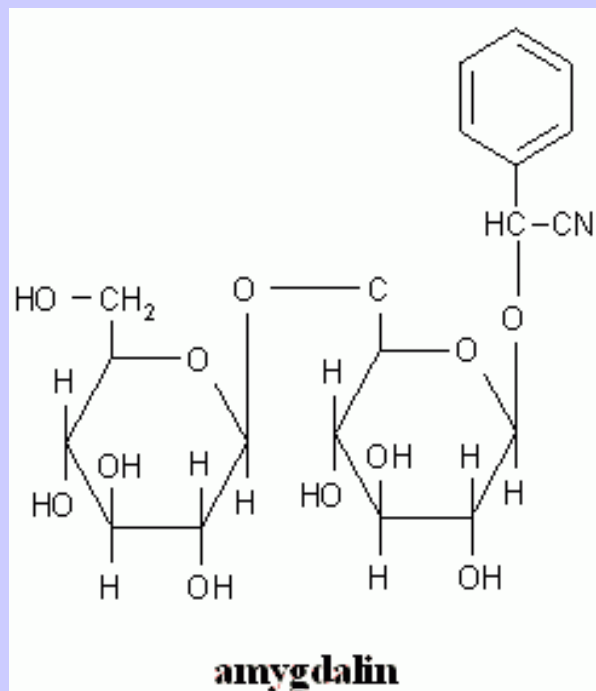
Representative heteropolysaccharides			
heteropolysaccharide	component sugars	functions	distribution
hyaluronic acid	D-glucuronic acid and <i>N</i> -acetyl-D-glucosamine	lubricant, shock absorber, water binding	connective tissue, skin
chondroitin-4-sulfate*	D-glucuronic acid and <i>N</i> -acetyl-D-galactosamine-4- <i>O</i> -sulfate	calcium accumulation, cartilage and bone formation	cartilage
heparin*	D-glucuronic acid, <i>L</i> -iduronic acid, <i>N</i> -sulfo-D-glucosamine	anticoagulant	mast cells, blood
gamma globulin*	<i>N</i> -acetyl-hexosamine, D-mannose, D-galactose	antibody	blood
blood group substance*	D-glucosamine, D-galactosamine, <i>L</i> -fucose, D-galactose	blood group specificity	cell surfaces, especially red blood cells
*Covalently linked to protein; the proportion of protein to carbohydrate in such complex molecules varies from about 10% protein in the case of chondroitin-4-sulfate to better than 95% for gamma globulin.			

<https://www.britannica.com/science/carbohydrate/Heteropolysaccharides>

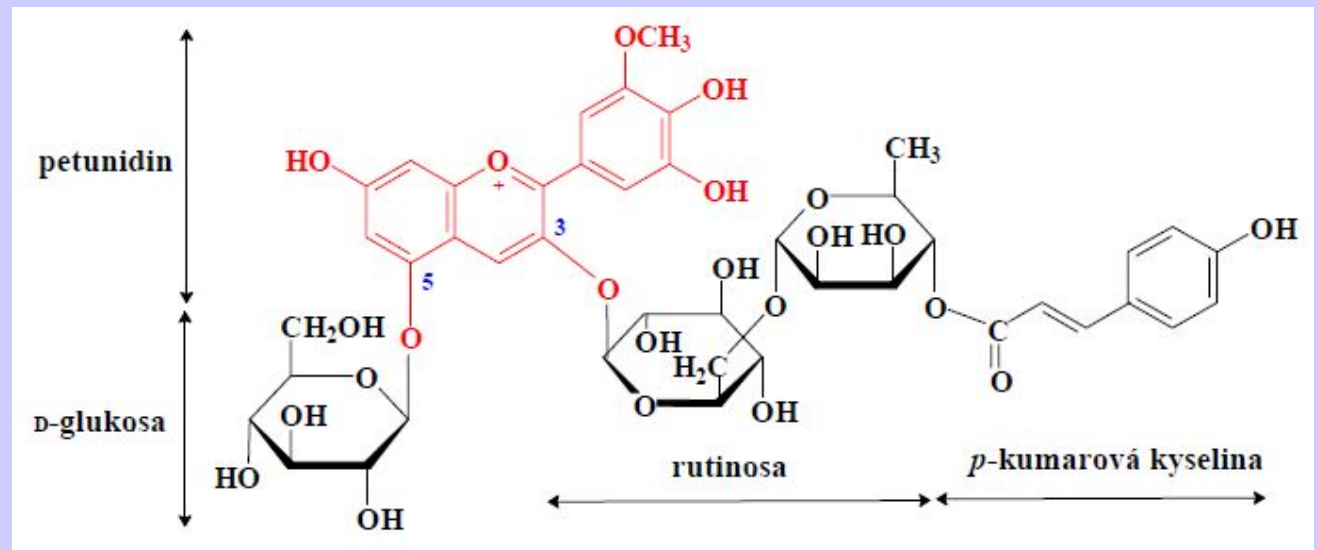
Cukerné deriváty:

Nejdůležitější jsou aminocukry, cukerné kyseliny, glykosidy, popř. dikarbonylové cukry a další.

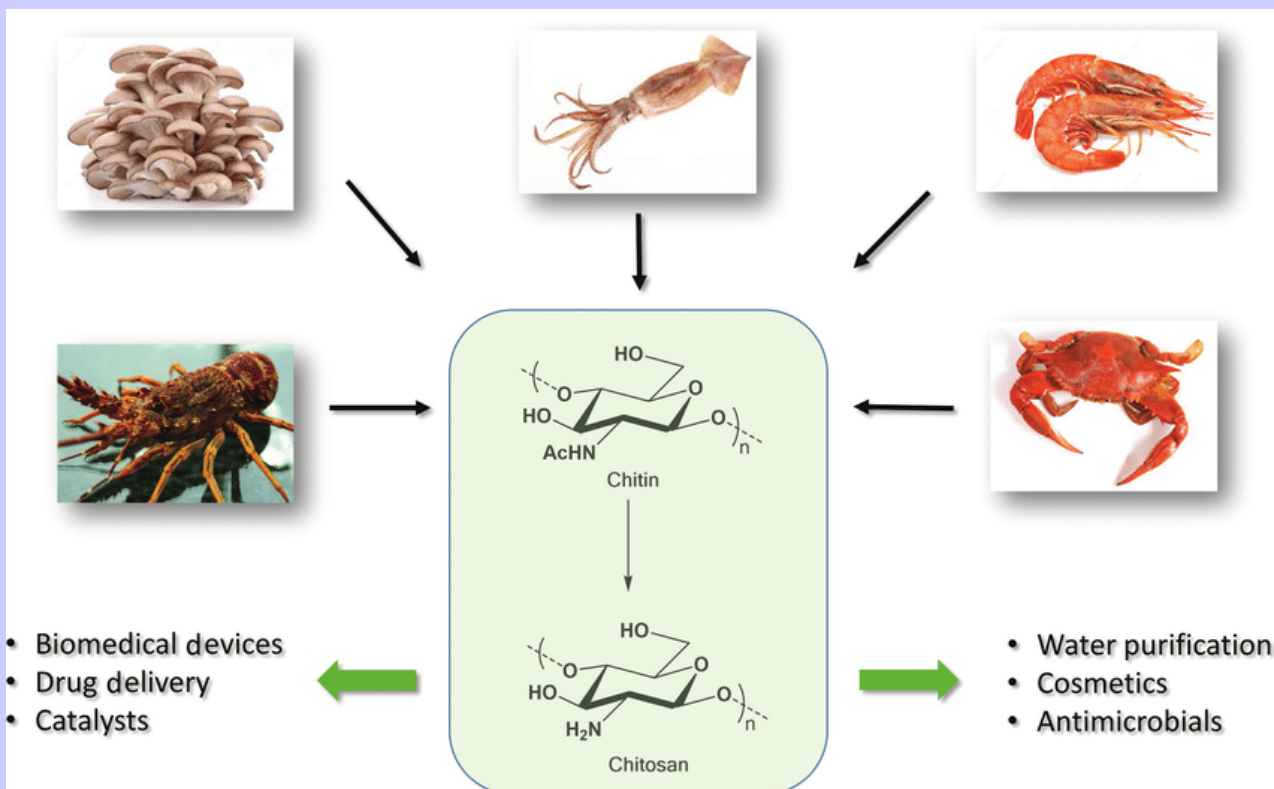
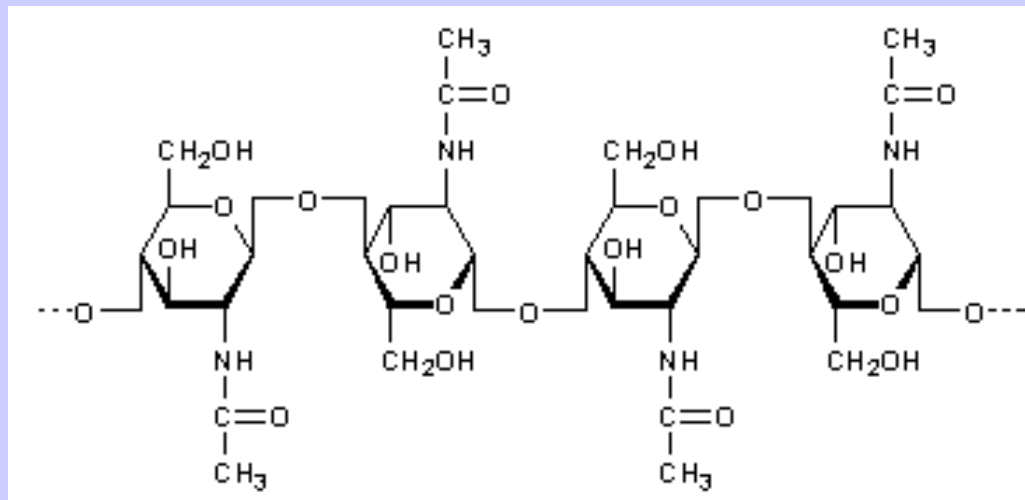
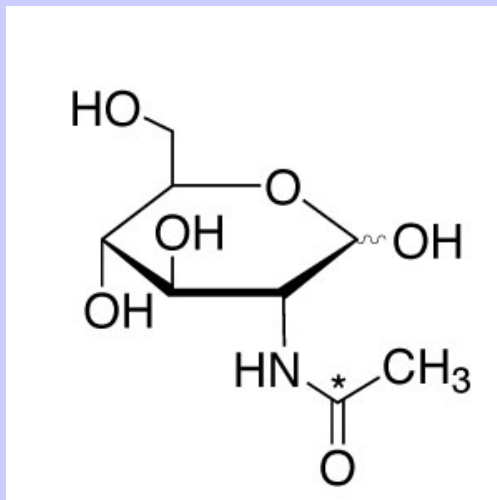
Glykosidy jsou deriváty sacharidů, vznikající náhradou hydroxylové poloacetalové (hemiacetalové) nebo poloketalové (hemiketalové) skupiny buď jiným cukerným nebo necukerným radikálem (zbytkem).



Dole **petanin** (u červených odrůd brambor):



aminocukry, např. *N*-acetyl-glukosamin

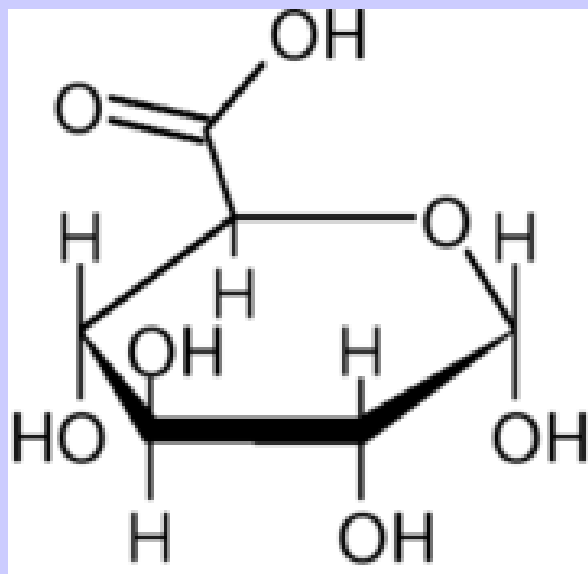


N-acetyl-glukosamin (vlevo nahoře) je základní jednotka strukturního polysacharidu **chitinu** (buněčná stěna hub, hmyzu); nahoře uprostřed.

Objevil jej v roce 1811 Henri Braconot (vlevo nahoře) při vaření žampionů (*Agaricus* sp.) v louhu a nazval „fungine“

Fungi quo tutiores fiunt, ibid. 15.
Fungi ne noceant. 22. 23. 15.
FVNGORVM VENENI REME

cukerné kyseliny, *např. glukuronová kyselina*

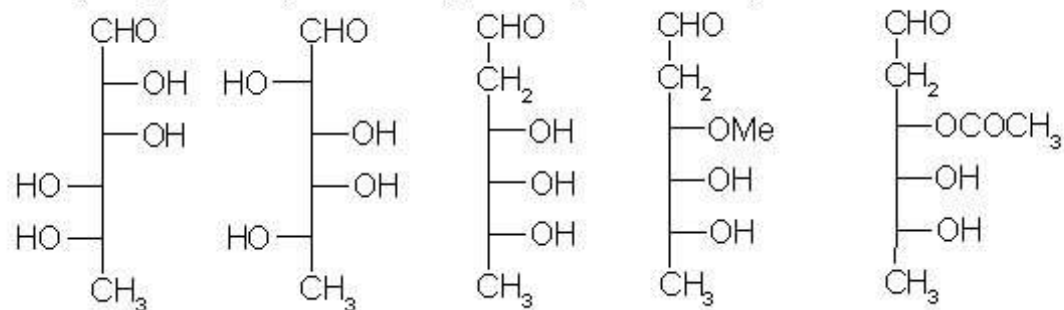


Velmi dobře rozpustná ve vodě, vstupuje do konjugačních reakcí, má význam při detoxikaci organismu (převážně v ledvinách). Kyselina glukuronová byla poprvé izolována z moči – z čehož je odvozen i její název (*urina* – latinsky moč).

Kyselina glukuronová, nejběžnější konjugační činidlo, musí být před samotnou konjugací nejdříve aktivována pomocí UTP – vzniká UDP-glukuronát. Až v této formě reaguje s molekulou xenobiotika, konjugaci katalyzuje UDP-glukuronyltransferáza. Připojení se uskutečňuje skrze atom kyslíku (O-glukuronidy) či dusíku (N-glukuronidy). Jako konjugáty s kyselinou glukuronovou se vylučují i endogenní látky, např. bilirubin či steroidy.

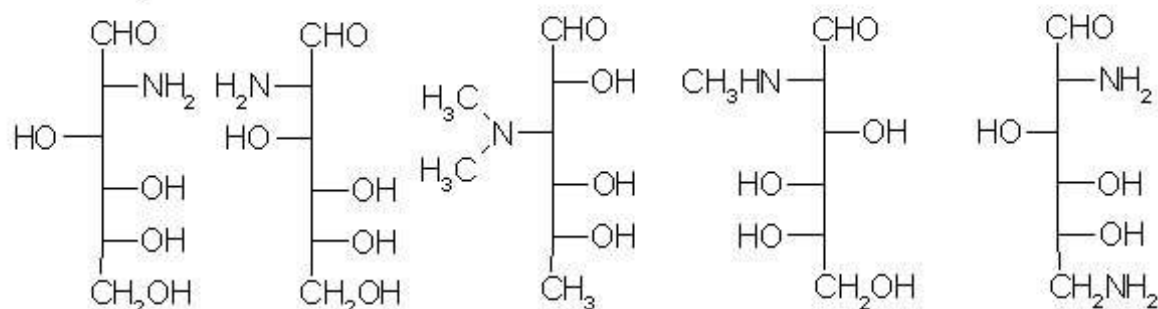
Další cukerné deriváty:

Deoxycukry, O-methylované cukry, O-acetylované cukry



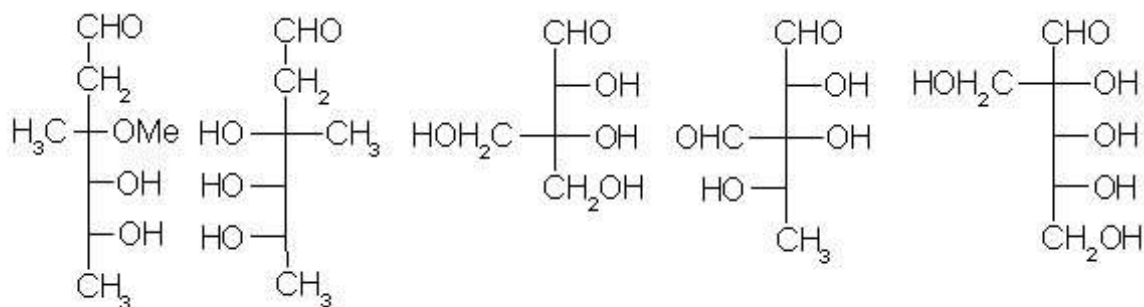
L-rhamnosa L-fukosa D-digitoxosa D-cymarosa D-3-acetyldigitoxosa

Aminocukry



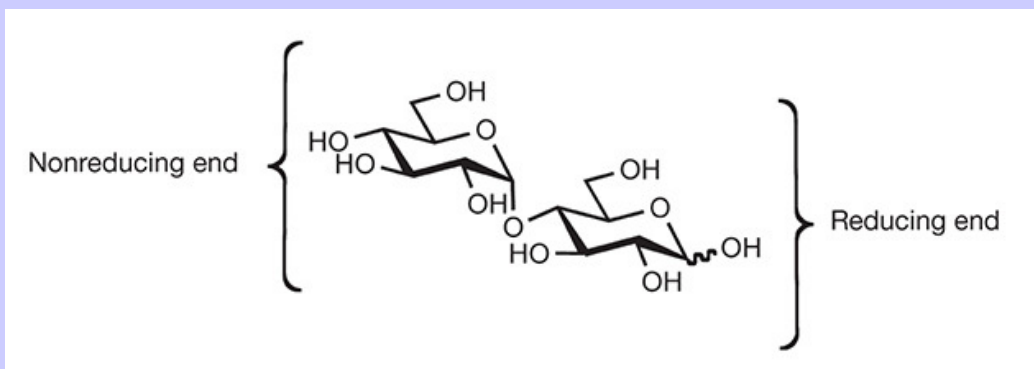
D-glukosamin D-mannosamin D-mykaminosa 2-methylamino-L-glukosa 2,6-diamino-D-glukosa

Cukry s rozvětveným retezcem



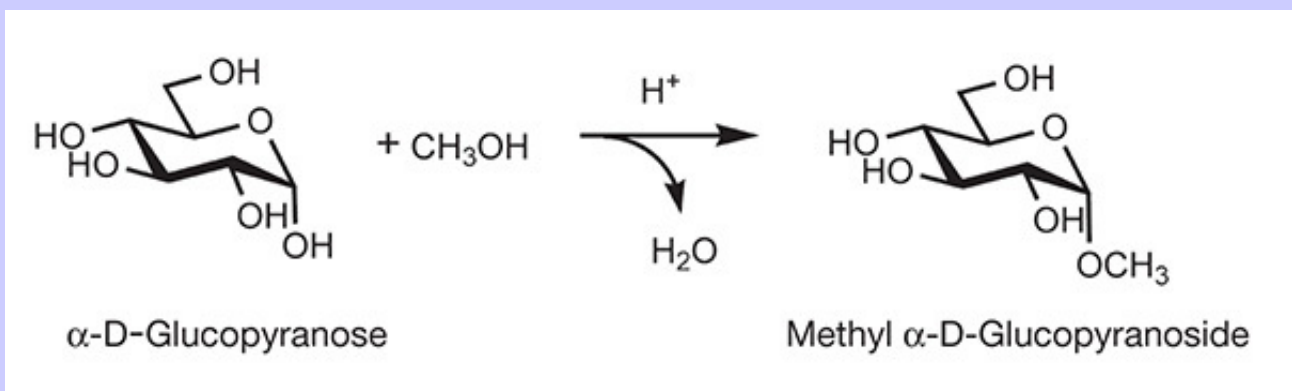
D-kladinosa L-mykarosa D-apiosa L-streptosa D-Hamamelosa

Shrnutí: tři významné reakce sacharidů



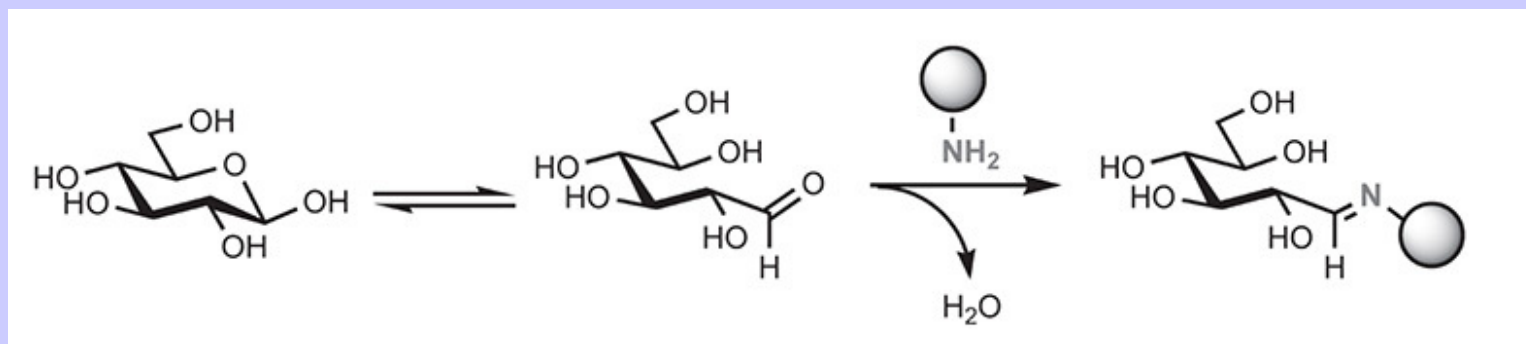
Redukční vlastnosti sacharidů

Redukci umožňuje aldehydická skupina na C1
Využívá se v syntézách či důkazech sacharidů



Tvorba glykosidů

Náhrada H v hydroxyskupině na C1 je východiskem pro tvorbu řady fyziologicky aktivních látek. Vazba C-O-C zůstává zachována.



Reakce monosacharidů s aminy: **tvorba iminů** (Schiffových basí)

Tj. vznik vazby -C(OH)-CH=N-R

Význam má např. při stárnutí či tepelné úpravě potravin – viz **Maillardova reakce**

Poznámka: první objevenou aminokyselinou byl cystin

TABLE 1

Amino acids that have been demonstrated to be products of the hydrolysis of proteins

	AMINO ACID	EARLIEST OBSERVATION OF THE AMINO ACID		AMINO ACID	EARLIEST OBSERVATION OF THE AMINO ACID AS A PRODUCT OF HYDROLYSIS OF PROTEINS	
1	Cystine	Wollaston	1810	Glycine	Braconnot	1820
2	Leucine	Proust	1819	Leucine	Braconnot	1820
3	Glycine	Braconnot	1820	Tyrosine	Bopp	1849
4	Aspartic acid	Plisson	1827	Serine	Cramer	1865
5	Tyrosine	Liebig	1846	Glutamic acid	Ritthausen	1866
6	Alanine	Strecker (synthesis)	1850	Aspartic acid	Ritthausen	1868
7	Valine	von Gorup-Besanez	1856	Phenylalanine	Schulze and Barbieri	1881
8	Serine	Cramer	1865	Alanine	Weyl	1888
					(Schützenberger	1879?)
9	Glutamic acid	Ritthausen	1866	Lysine	Drechsel	1889
10	Phenylalanine	Schulze	1879	Arginine	Hedin	1895
11	Arginine	Schulze	1886	Iodogorgoic acid	Drechsel	1896
12	Lysine	Drechsel	1889	Histidine	Kossel	1896
					Hedin	
13	Iodogorgoic acid	Drechsel	1896	Cystine	Mörner	1899
14	Histidine	Kossel	1896	Valine	Fischer	1901
		Hedin				
15	Proline	Willstätter (synthesis)	1900	Proline	Fischer	1901
16	Tryptophane	Hopkins and Cole	1901	Tryptophane	Hopkins and Cole	1901
17	Oxyproline	Fischer	1902	Oxyproline	Fischer	1902
18	Isoleucine	Ehrlich	1903	Isoleucine	Ehrlich	1903
19	Thyroxine	Kendall	1915	Thyroxine	Kendall	1915
20	Oxyglutamic acid	Dakin	1918	Oxyglutamic acid	Dakin	1918
21	Methionine	Mueller	1922	Methionine	Mueller	1922

Přehled základních aminokyselin

neutrální s nepolárním postranním řetězcem

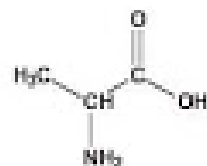
neutrální s polárním postranním řetězcem

kyselé

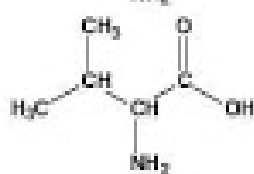
zásadité

esenciální

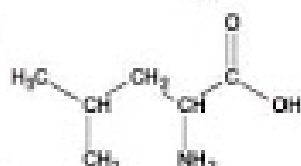
alanin (Ala)



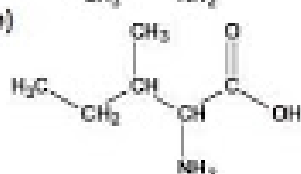
valin (Val)



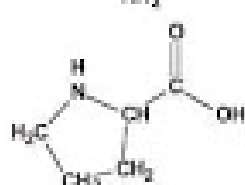
leucin (Leu)



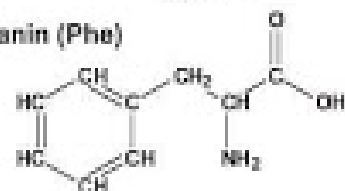
isoleucin (Ile)



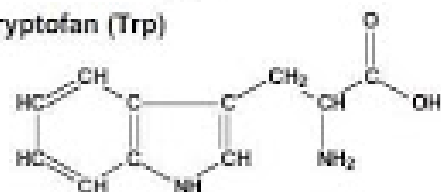
prolin (Pro)



phenylalanin (Phe)



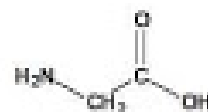
tryptofan (Trp)



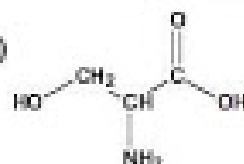
methionin (Met)



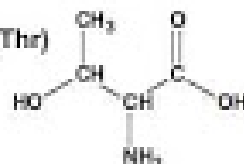
glycin (Gly)



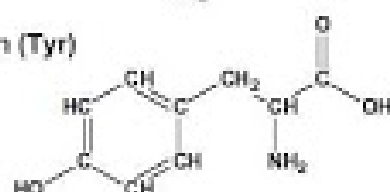
serin (Ser)



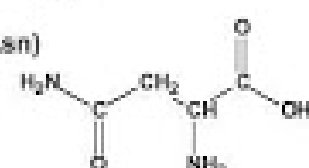
threonin (Thr)



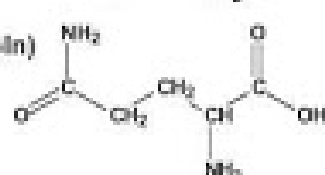
tyrosin (Tyr)



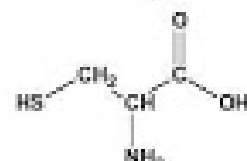
asparagin (Asn)



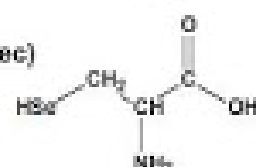
glutamin (Gln)



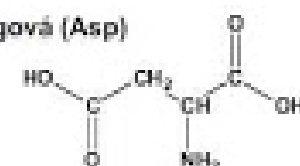
cystein (Cys)



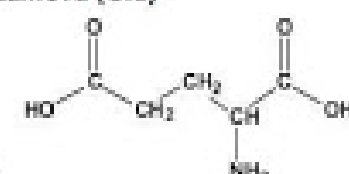
selenocystein (Sec)



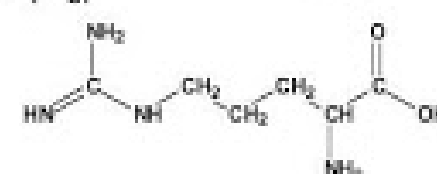
kyselina asparagová (Asp)



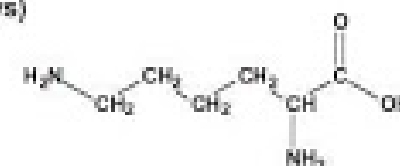
kyselina glutamová (Glu)



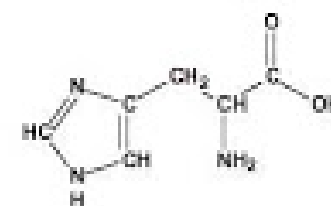
arginin (Arg)



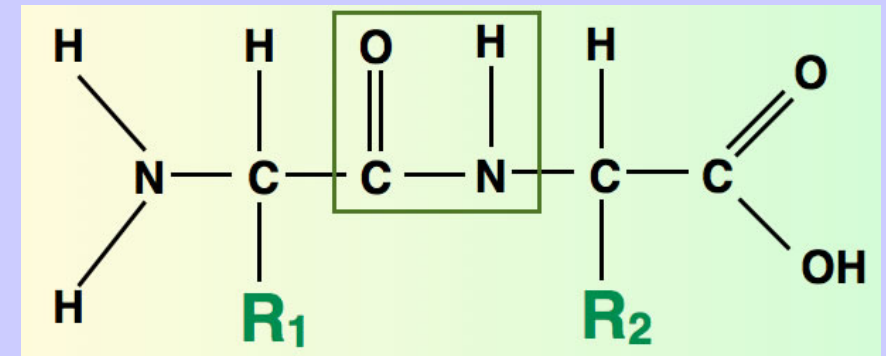
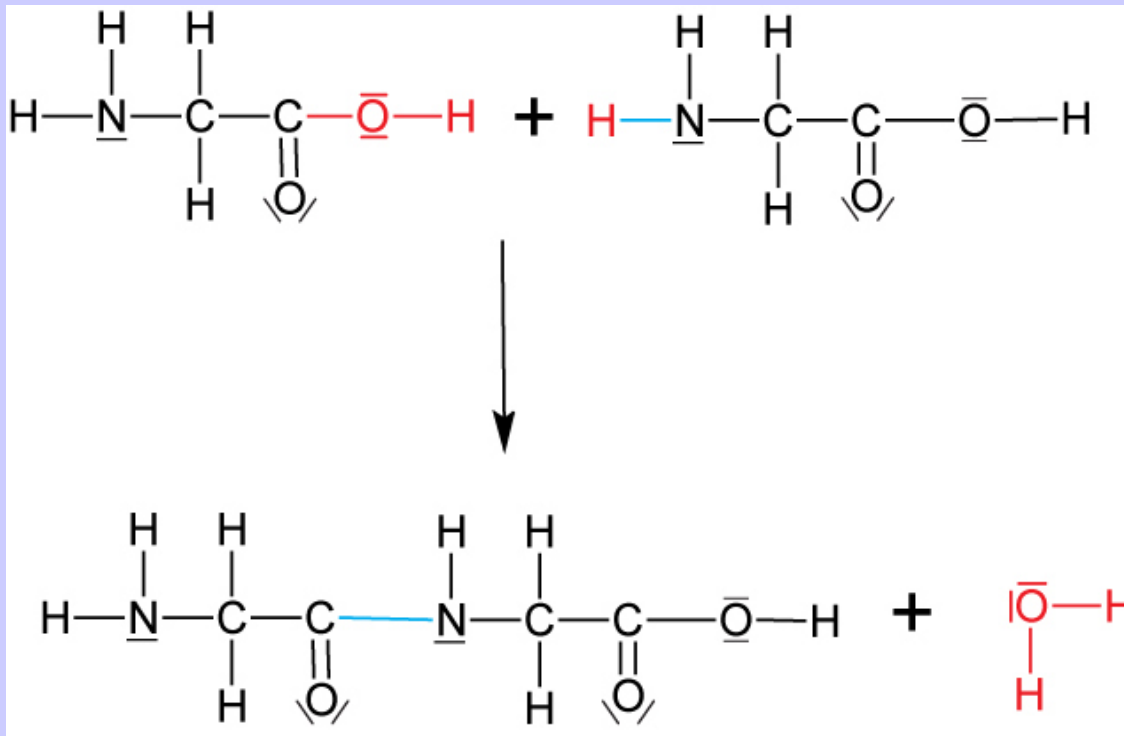
lysin (Lys)



histidin (His)



Aminokyseliny, peptidy a bílkoviny



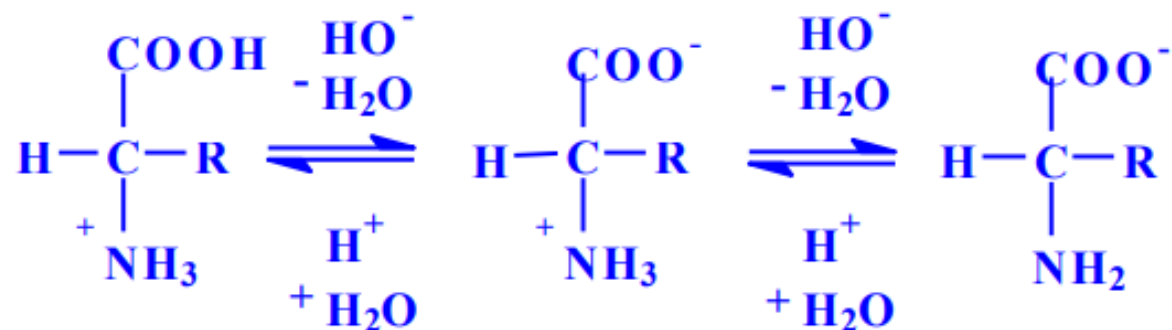
Peptidy mohou být také mj. součástí hormonů, toxinů či antibiotik:
insulin, oxytocin, glukagon (H)
penicilin, bacitracin (AB)
falloidin, amanitin (toxiny muchomůrek)
kardiotoxin (kobří jed)

V proteinech jsou aminokyseliny vzájemně vázány aminoskupinami $-\text{NH}_2$ a karboxylovými skupinami $-\text{COOH}$ amidovou vazbou $-\text{NH}-\text{CO}-$ (amidy), která se v případě proteinů nazývá peptidová vazba.

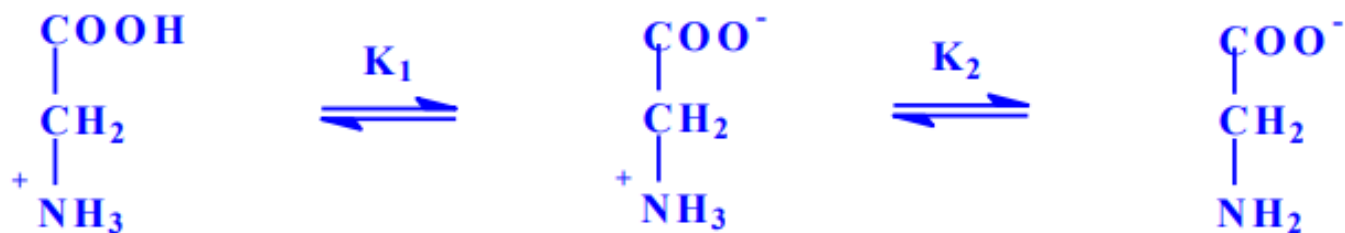
Podle počtu aminokyselin, které jsou v molekule takto navázány, rozlišujeme

- * oligopeptidy (obsahují 2–10 aminokyselin)
- * polypeptidy (obsahují 11–100 aminokyselin, podle některých zdrojů 11–50 aminokyselin)
- vlastní bílkoviny – proteiny (více než 100 aminokyselin, podle některých více než 50 aminokyselin).

disociace aminokyselin v závislosti na pH prostředí



disociace glycinu v závislosti na pH prostředí:



ion I₁ (kation)

volný náboj +1

pH < 2

ion I₂ (amfion)

volný náboj 0

pH ≈ 6

ion I₃ (anion)

volný náboj -1

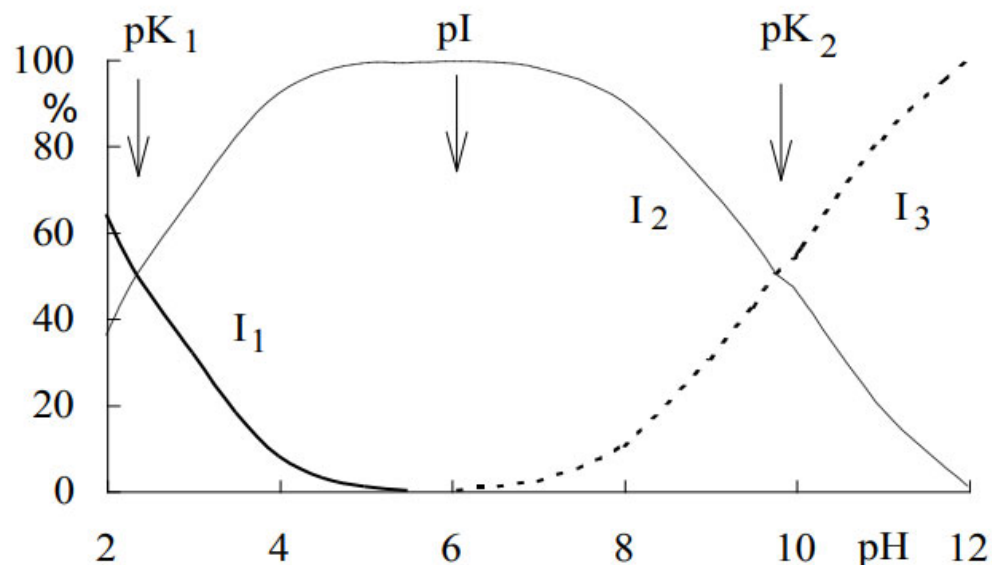
pH > 10

„Isoelektrický bod“ – $pI = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2)$

Izoelektrický bod je taková hodnota pH roztoku, v němž se amfion nepohybuje v elektrickém poli; to znamená, že jeho volný náboj je zde nulový. Izoelektrický bod lze určit pro každý amfion, tedy zejména pro aminokyseliny, peptidy a bílkoviny.

- maximální koncentrace amfionu v $\text{pH} = \text{pI}$ (isoelektrický bod):

$$\text{pI} = \frac{\text{pK}_1 + \text{pK}_2}{2} = 6,1$$



závislost iontových forem glycinu na pH

———— = kation (I₁) — — — = amfion (I₂) = anion (I₃)

Krátce klasická analýza organických látek

Cílem je určení chemické struktury neznámé organické látky.

Základní podmínkou je čistota získaného produktu.

Metodami klasické „organické analýzy“ zjišťujeme přítomnost atomů (C, H, N, S, O, X...), jejich stechiometrický poměr a zastoupení funkčních skupin. Určuje se strukturní vzorec.

Klasická analýza vyžaduje poměrně značné množství látky (cca 0,5 až 2 g), je destruktivní a relativně náročná.

Moderní metody instrumentální analýzy se spokojí s cca 0,1 mg látky.

Důkaz C, N, S, X

Lassaigneova zkouška (tavení se sodíkem):

Klasická a spolehlivá zkouška: špetka organické látky se taví v plameni s kouskem sodíku. Celá zkumavka (kapilára) se posléze uvrhne do kádinky s vodou, kde dojde k tvorbě anorganických látek, po kterých se pátrá:

Ve vodném roztoku se dokazuje:

Uhlík:	dusičnanem barnatým (uhličitan)
Síra:	červenofialové zabarvení nitroprussidem sodným (sulfid)
Dusík:	po povaření s FeCl_2 , okyselení a přidání FeCl_3 vzniká Berlínská modř (kyanid)
Halogen:	jako (halogenid) běžnými reakcemi



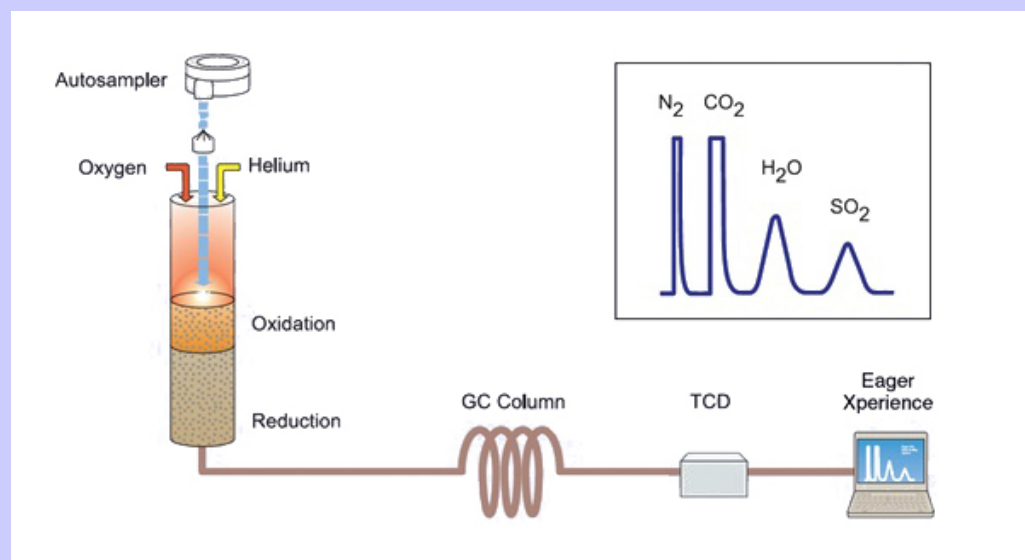
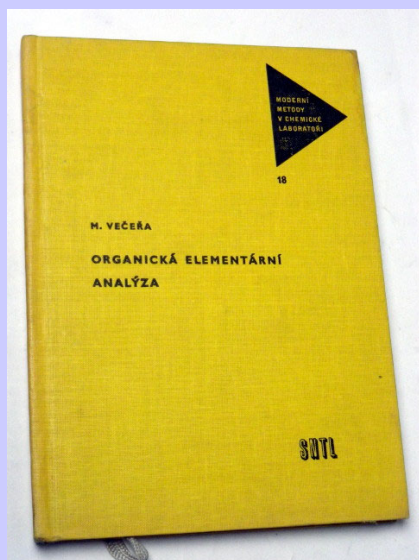
Jean Louis Lassaigne (1800-1859) narozen v Natural History Museum, talentovaný chemik, od r. 1828 profesor fyziky a chemie na *École Royale Vétérinaire d'Alfort* v Maisons-alfort. První práce publikoval ve svých 17 letech. Stál mj. u zrodu chemie organofosfátů. *Pěstoval patrně také létání na koňovi vyzdviženém balonem do výšky.*

Důkaz C, N, S, X

Automatické analyzátory CNSX

Vyžadují cca mg látky, výsledkem měření je stechiometrický poměr CNSX (O se dopočítává do 100%)

výsledkem měření je vzorec: $C_xN_yS_wX_zO_o$



Důkaz funkčních skupin

Příklady reakcí hydroxylové skupiny (-OH)

Reakce xanthogenová:



ROCSSK + CuSO_4 = hnědožlutá sraženina
alkylxanthogenanů měďných

Negativní reakce = modrý Cu(OH)_2

Reagují primární, sekundární a některé terciární alkoholy.

Důkaz funkčních skupin

Příklady reakcí hydroxylové skupiny (-OH)

Reakce s hexanitritoceričitanem amonným



**Červeně zbarvené komplexy tvoří všechny alkoholy s počtem uhlíků pod 10.
Fenoly tvoří ve vodě zelenohnědou sraženinu.**

Důkaz funkčních skupin

Příklady reakcí fenolické skupiny (-OH)

Reakce s chloridem železitým

Alkoholy nahrazují vodu v hexaaquakomplexu Fe^{3+} iontů

Reakce se provádí v MeOH. Zbarvení je červené, fialové, modré.

Příklad:

Tanin: modročerné

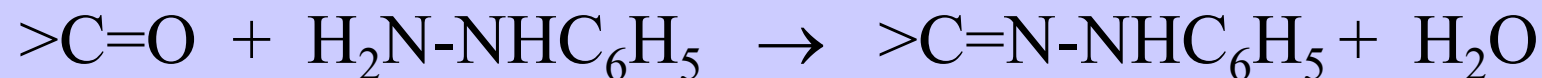
Katechiny: tmavozelené

Použití: Inkoust z vařené dubové kůry (duběnek)

Důkaz funkčních skupin

Příklady reakcí karbonylu ($>\text{C}=\text{O}$)

Tvorba hydrazonů



Vznikají žluté, oranžové nebo červené sraženiny, velmi vhodné k další charakterizaci látky.

Důkaz funkčních skupin

Rozlišení aldehydu a ketonu

Reakce s Tollensovým činidlem

Aldehydy reagují s amoniakálním roztokem Ag soli za vzniku lesklého zrcátka nebo sraženiny kovového stříbra.

Ketony nereagují. Reakce je vhodná i na rozlišení aldohexos a ketohexos.

Důkaz funkčních skupin

Reakce karboxylové skupiny (-COOH)

Tvorba solí

Ag, Ba popř. Pb soli reagují s vodným nebo alkoholickým roztokem za vyloučení příslušných nerozpustných solí.

Tvorba hydrazonů

Karboxylové kyseliny reagují i s hydraziny za vzniku hydrazonů.

Důkaz funkčních skupin

Reakce aminoskupiny ($-\text{NH}_2$)

Reakce s ninhydrinem

Primární alifatické aminy poskytují (podobně jako aminokyseliny) barevnou reakci s ninhydrinem.

Použití: varianta zjišťování otisků prstů na papíře

Důkaz funkčních skupin

Důkaz přítomnosti dvojné a trojné vazby

Adice bromu

Ke zkoumanému roztoku ve vodě nebo CHCl_3 se přidá několik kapek bromové vody. Odbarvení je důkazem nenasycenosti látky.

Tento materiál je určen pouze pro výuku studentů.

This presentation has been scheduled for educational purposes only.

Pokud má někdo dojem, že použité obrázky (jiné než moje vlastní) jsou kryty copyrightem, necht' mi dá vědět.

If somebody believes, that pictures or figures in this presentation are covered by copyright, please let me know.

Jiří Gabriel (gabriel@biomed.cas.cz)