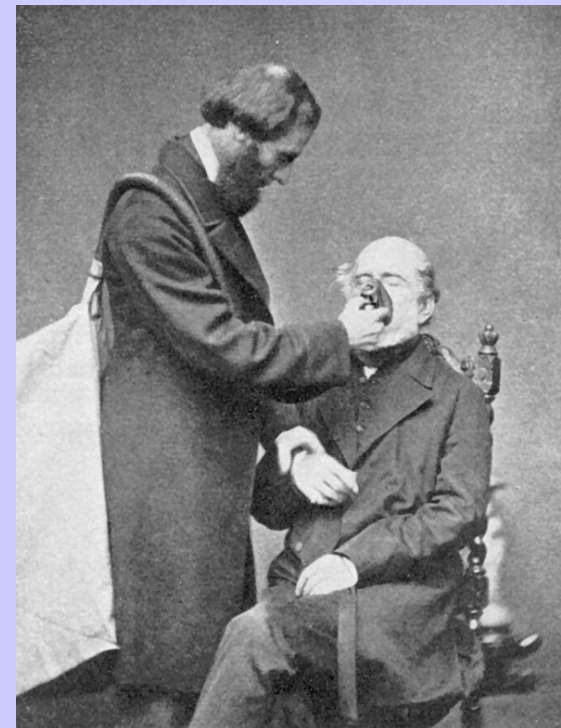
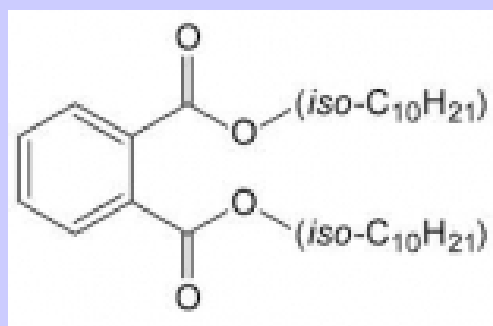
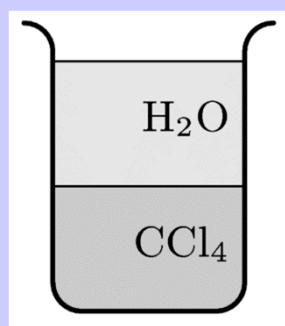
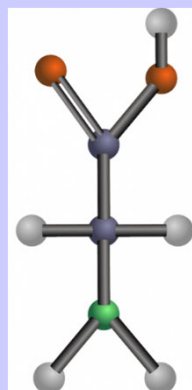
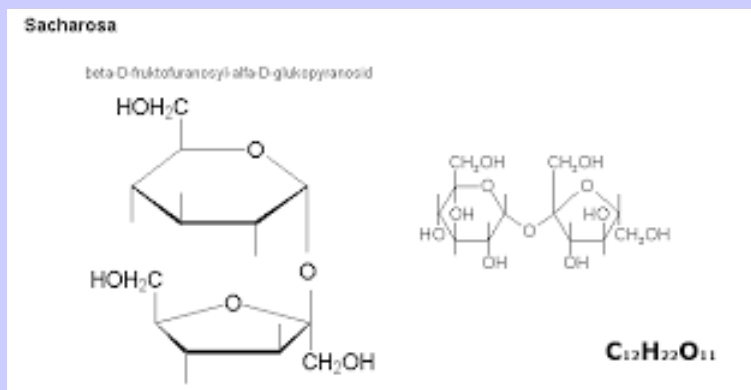


Repetitorium chemie IX.

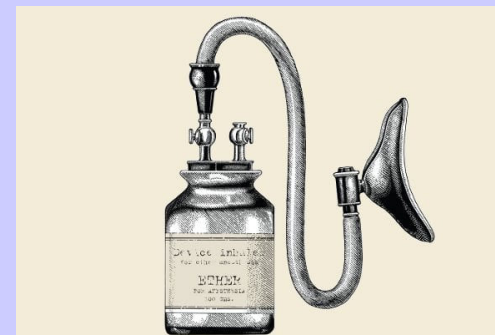
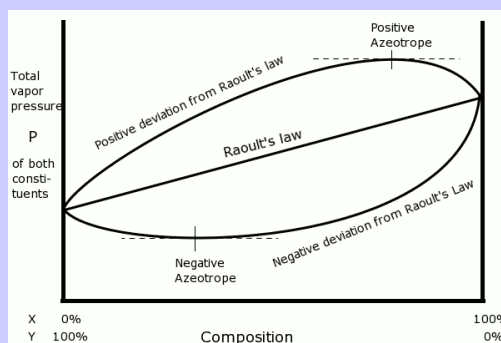
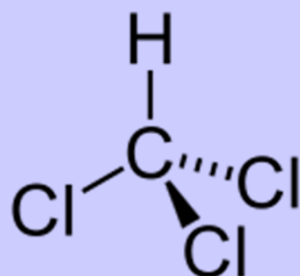
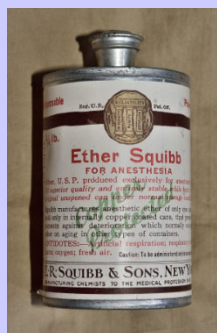
(2022)

Doplnění popisné organiky o cukry a aminokyseliny,
a povídání o rozpouštědlech s občasnou vsuvkou z fyzikální či analytické
chemie nebo toxikologie

(přesněji řečeno, bude to spíš naopak, ale zato s koňskou
odbočkou)



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.

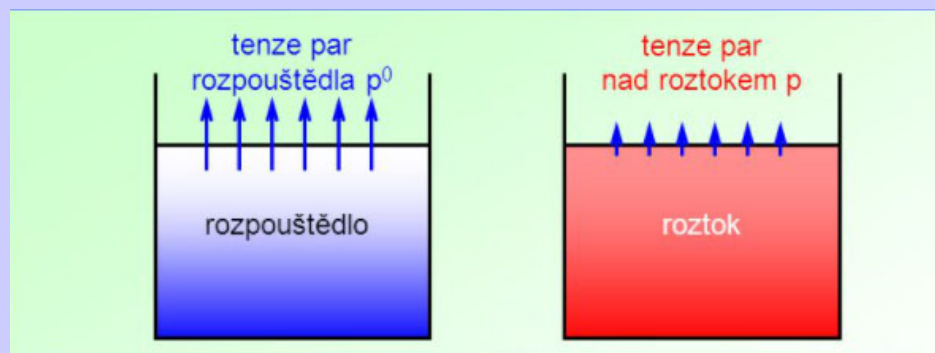
Diethylether	35 °C
Metylalkohol	64,6 °C
Etylalkohol	78,1 °C
Voda	100 °C
Kyselina octová	118 °C
Dimethylsulfoxid	189 °C
NaCl	1460 °C (tavení)

Těkavost

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

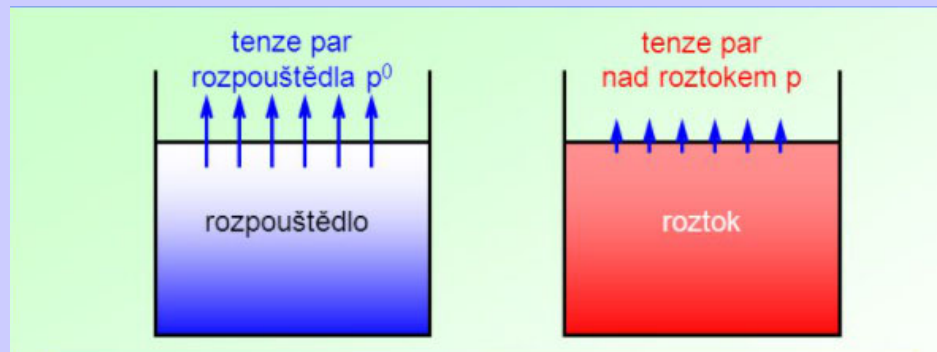
n = počet molů všech látek ve směsi

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:

$$p_A = x_A \cdot K_A$$

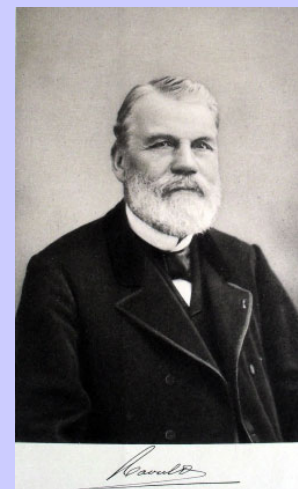


Molární zlomek $x_A = n_A / \sum n$; platí, že $\sum x_x = 1$

n_A = počet molů látky A

n = počet molů všech látek ve směsi

François-Marie Raoult (10. 5. 1830 – 1. 4. 1901), francouzský chemik. Zabýval se především fyzikální chemií, konkrétně teorií roztoků. Promoval na universitě v Paříži; vyučoval na lyceu v Remeši a později v Saint Dié („Régent de physique“). Odvodil zákon, který popisuje tlakové poměry ve vícesložkových soustavách. Stál u zrodu ebulioskopie a kryoskopie, metod, umožňujících **stanovení molekulové hmotnosti** rozpuštěných **látek**. Byl profesorem chemie na universitě v Grenoblu (vyučoval zde od roku 1867) a nositelem Řádu čestné legie. Jeho otec byl celníkem.



Zákon (1882) říká:

„Pokud má rozpuštěná látka měřitelný tlak par, je tlak par jejího roztoku vždy nižší než tlak čistého rozpouštědla.“

La loi (1882) dit:

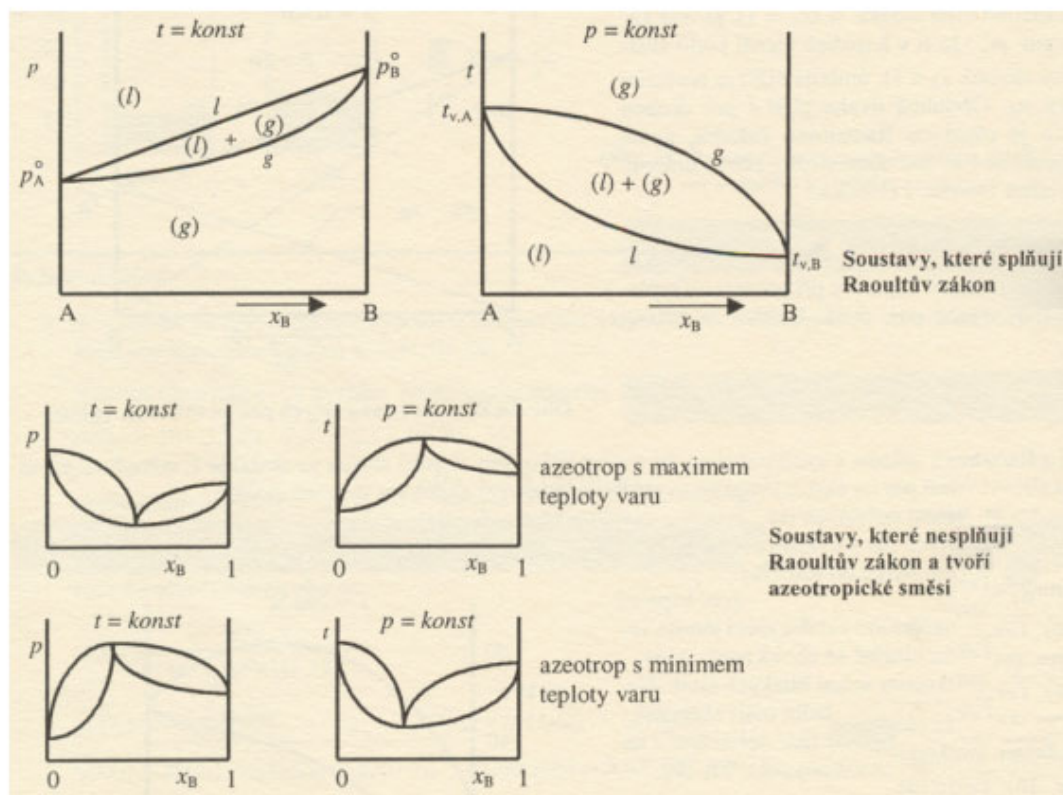
"Si le soluté a une pression de vapeur mesurable, la pression de vapeur de sa solution est toujours inférieure à la pression du solvant pur."



William Henry (12. 12. 1775 – 2. 9. 1836), anglický chemik, syn lékárníka. Věnoval se studiu plynů, včetně důlních a svítiplynu. V článku z roku 1803 psal o množství plynu rozpuštěném ve vodě při různých teplotách a tlacích. Jeho závěry jsou dnes známy jako Henryho zákon. Při epidemii cholery (1831) propagoval **desinfekci plamenem - sterilizoval oblečení (?)** tímto způsobem. Jeho dílo z roku 1799 *Základy experimentální chemie* bylo ve své době tak populární, že se dočkalo 11 vydání během 30 let.

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

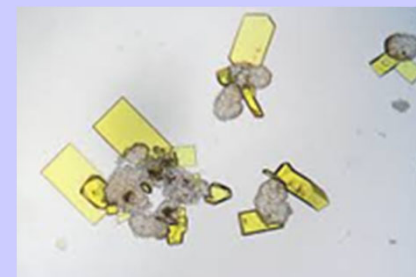
Relativní těkavost α

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 acid / vulpinic acid

Podle: J. Malíček, *Sekundární metabolity lišejníků a jejich význam pro taxonomii*. Živa 6/2021, str. 276-278.

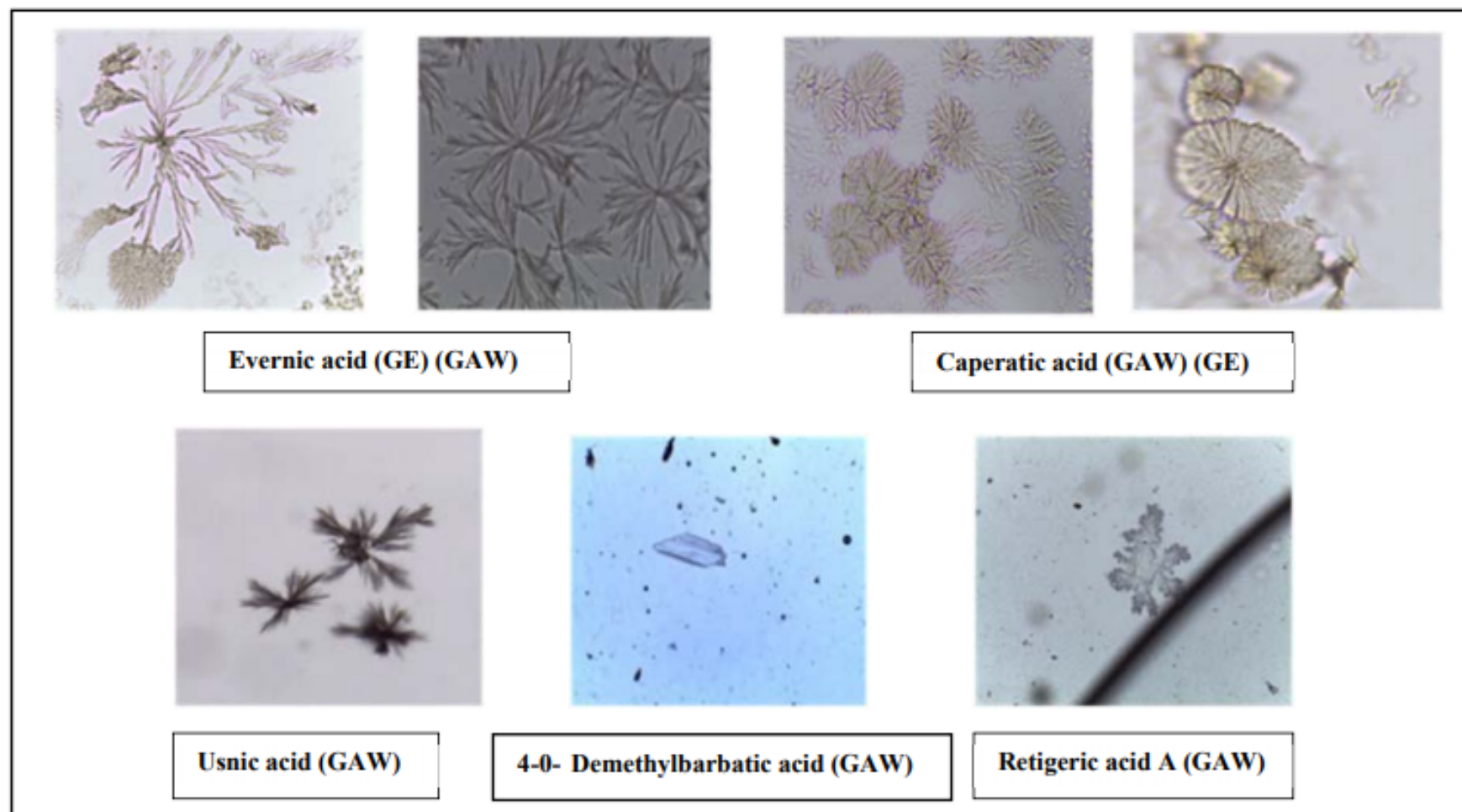


Figure 2: Major chemical compounds from *Evernia prunastri* identified through microcrystallization.
GAW: H₂O: glycerol: ethanol = 1: 1: 1 (v/v/v) / GE: acetic acid: glycerol = 1: 3

Antibacterial Activity of the Chloroform, Acetone, Methanol and Aqueous Extracts of Algerian Lichens Brakni Rafika and Ali Ahmed Monia; in: Jordan Journal of Pharmaceutical Sciences, Volume 11, No. 2, 2018

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. $145 \pm 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$
„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.

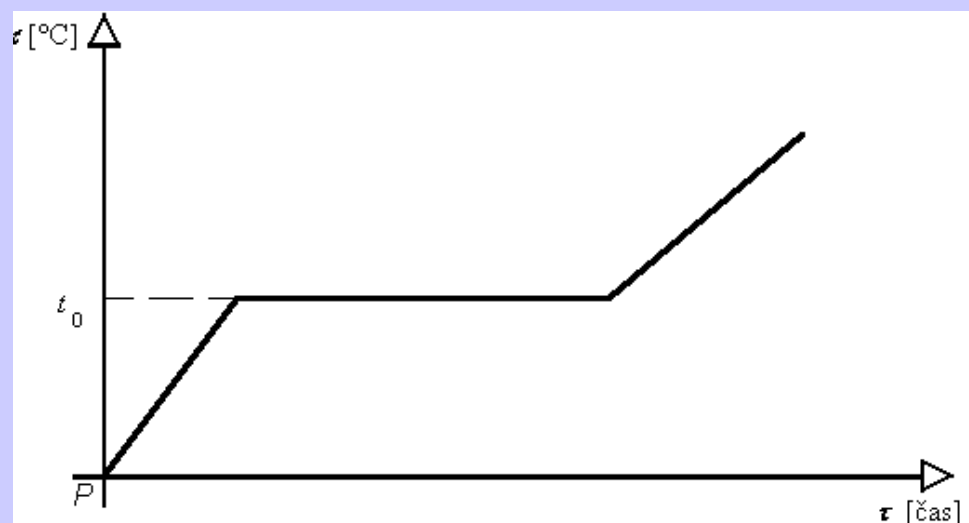
Prakticky se odečítají dvě krajní teploty a počítá se průměrná hodnota z několika opakování:

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

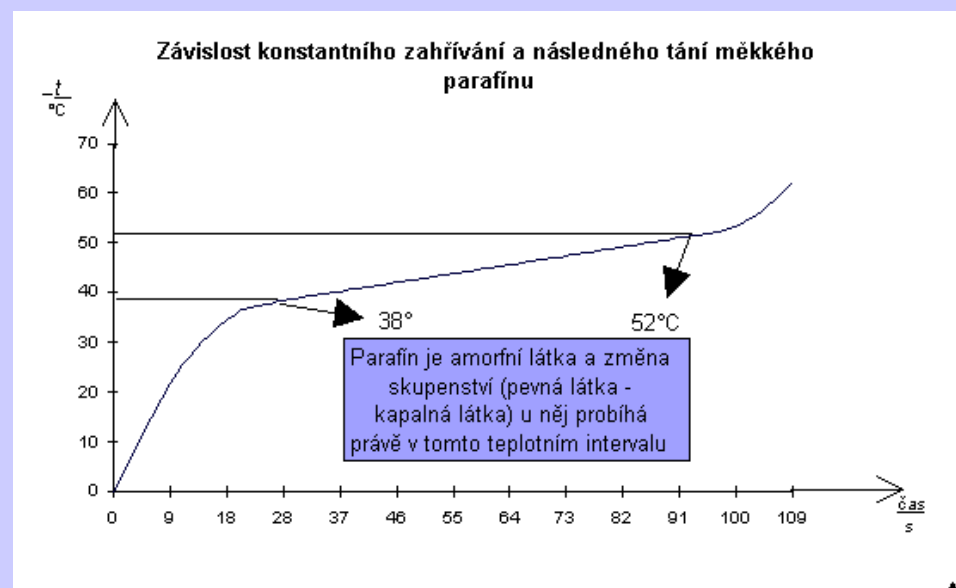
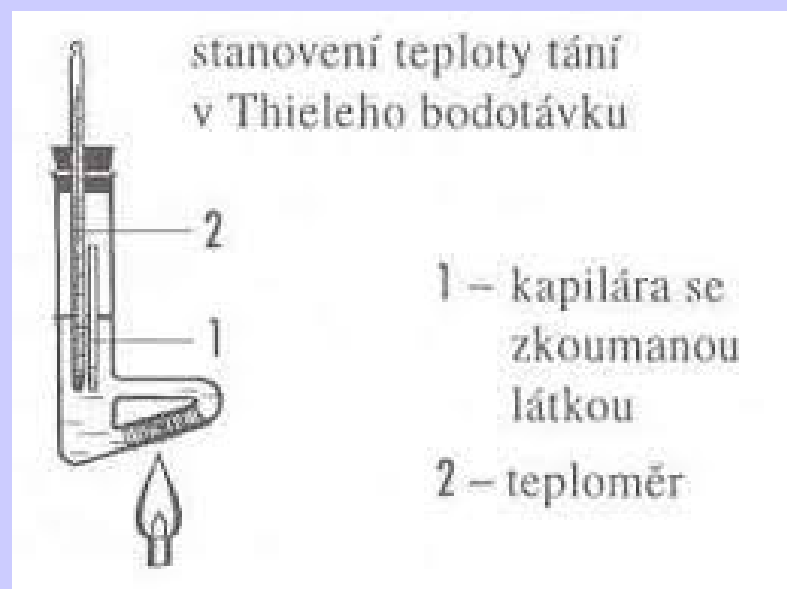
Podmínka přesného určení: dokonale vysušená látka!

U sublimující látky se u b.t. doplňuje „subl.“

U rozkládající se látky se doplňuje „rozkl.“ („decompose“)



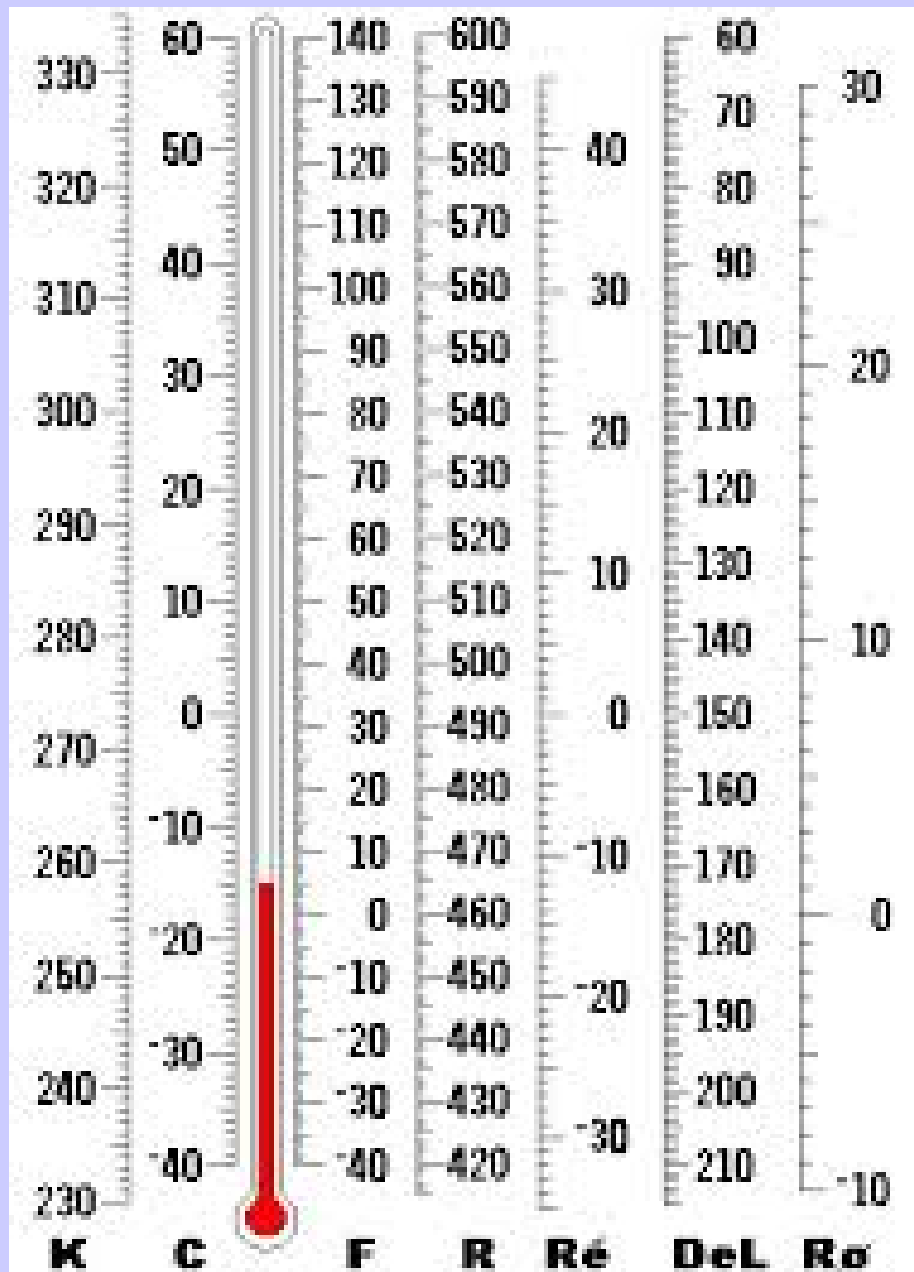
Časový průběh tání krystalické látky (nahore) a amorfní (dole) při jejím konstantním zahřívání:
 t_0 = bod tání



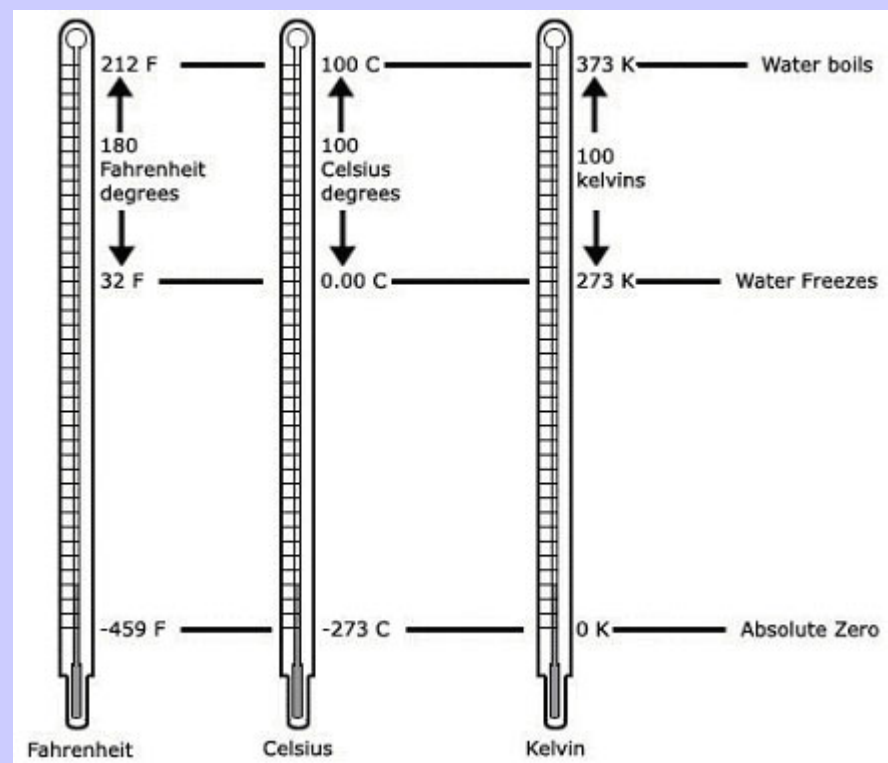
Příklady bodu tání:

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	$[^{\circ}\text{Rø}] = ([^{\circ}\text{R}] - 491.67) \times \frac{7}{24} + 7.5$	$[^{\circ}\text{R}] = ([^{\circ}\text{Rø}] - 7.5) \times \frac{24}{7} + 491.67$



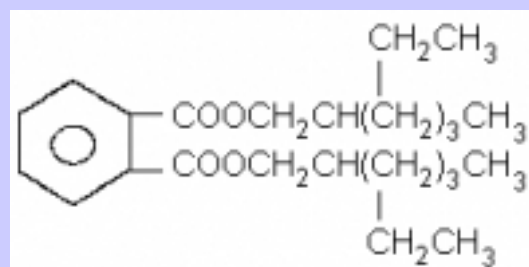
Čistota, cena

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

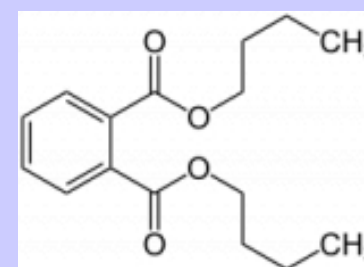
Pro hrubé práce postačují méně čistá rozpouštědla (tj. pro extrakce z hlíny, listí, vytřepávání z kultivační tekutiny...)

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)

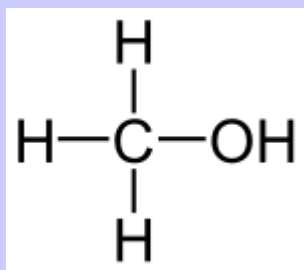


dibutylftalát (DBP)

Čistota, cena

Příklady cen rozpouštědel (v Kč bez DPH za 1 litr/2020)

Metanol



čistý

75,00*

p.a.

100,00*

pro UV

225,00*

pro sekvenování

495,00 (indický)

blotting grade

644,00*

pro LC-MS

839,00*

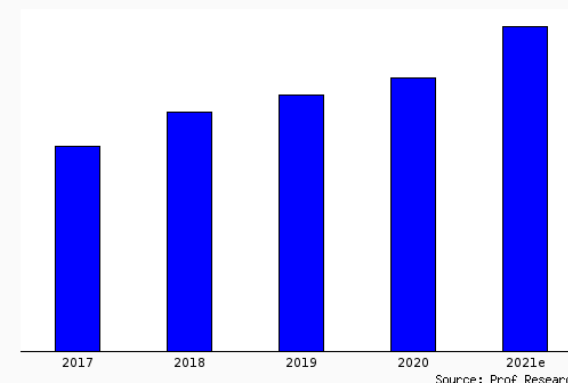
pro ULTRA LC-MS

968,80*

GLOBAL METHANOL SPOT PRICES UNDER PRESSURE ON SUPPLY AVAILABILITY



Global Acetonitrile Market (Million USD)



Dodavatelské ceny bývají zpravidla stabilní a nereflktují na výkyvy cen na komoditním trhu

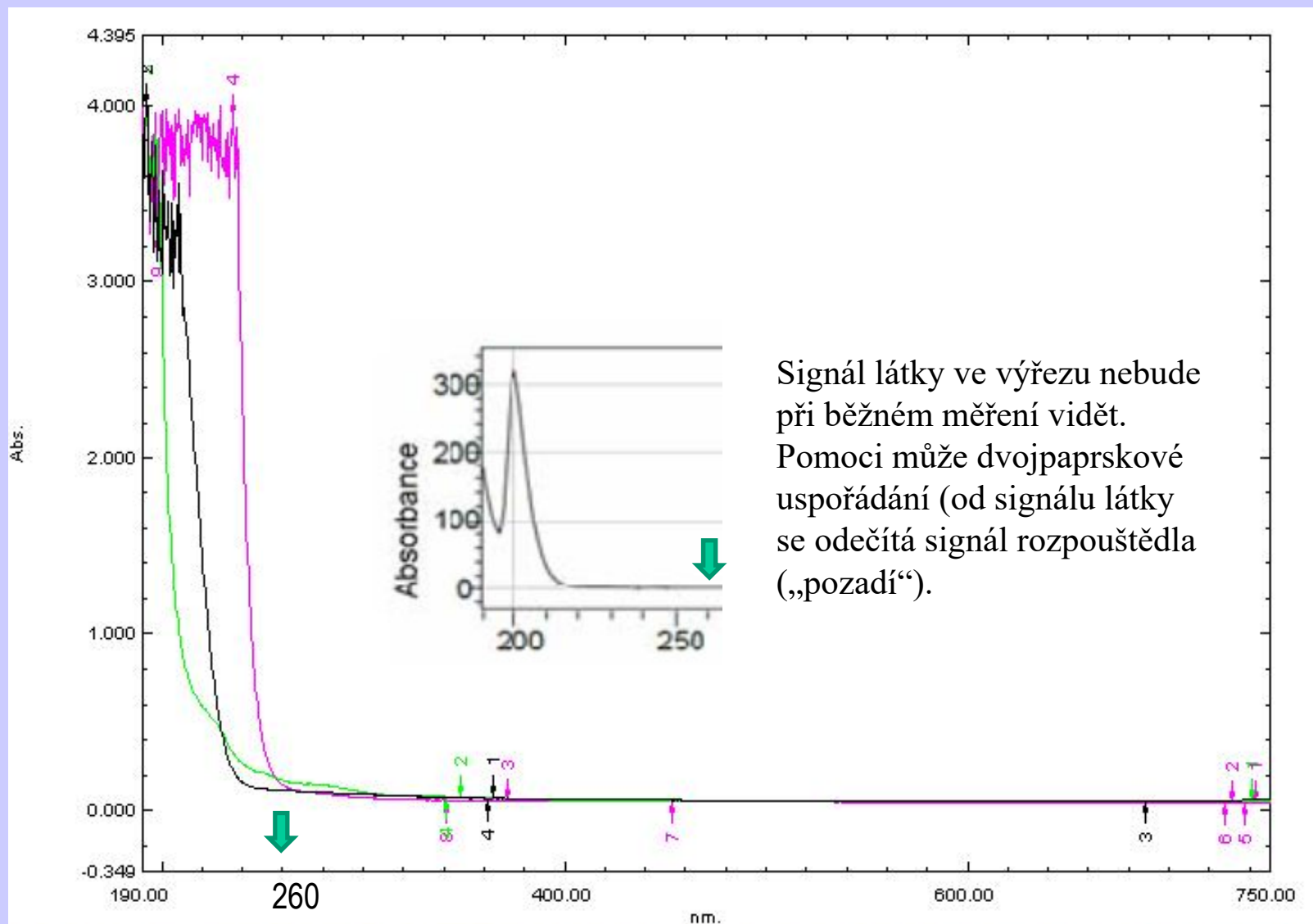
Absorbance v UV oblasti

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 %

Teplota vzplanutí je nejnižší teplota, při které se za přesně definovaných podmínek vytvoří nad hladinou hořlavé kapaliny takové množství par, že jejich směs se vzduchem **přiblížením plamene** vzplane a ihned uhasne.

Teplota vznícení je nejnižší teplota, při které se optimální směs par nebo plynů dané látky se vzduchem za předepsaných podmínek vznítí. Za vznícení se považuje začátek chemické reakce směsi plynu nebo páry se vzduchem za objevení otevřeného plamene.

Přehled některých hořlavých organických rozpouštědel



Látka	Teplota vzplanutí, °C	Teplota vznícení, °C	Mísitelnost s vodou
Aceton	< -20	465 – 540	neomezená
Acetonitril	5,5	525	neomezená
Butacol (směs butanol / butylacetát)	20 – 35 / 22	340 – 360 / 360 – 425	částečná (15 %)
n-Butanol	20 – 35	340 – 360	částečná (10 %)
n-Butylacetát	22	360 – 425	částečná (20 %)
Cyklohexanol	61	440	částečná (4 %)
Diethylether	-40	164 – 180	částečná (7 %)
Diisopropylether	-16	154 – 200	částečná (1 %)
Ethanol	13 – 21	365 – 404	neomezená
Ethylacetát	2	400	částečná (9 %)
Isobutanol	28	364 – 390	částečná (10 %)
Isopropanol	14 – 21	400	neomezená
Methanol	11 – 12	455 – 470	neomezená
Methylacetát	-15	470	částečná (33 %)
Methylethylketon	-6 – 2	514	částečná (23 %)

Mísitelnost rozpouštědel navzájem
(včetně vody)

[illegible]

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.

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

Toxicita rozpouštědel



a) chemici -- b) filosofové -- c) pijáci absintu

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

Toxicita rozpouštědel

Letální dávka při požití:

5 – 20 ml (1 doušek) – benzen, tetrachlormetan, chloroform, sirouhlík

100 ml – metanol

150 ml – etylenglykol

200-300 ml – toluen, trichloretylen, benzín

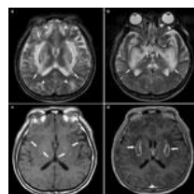
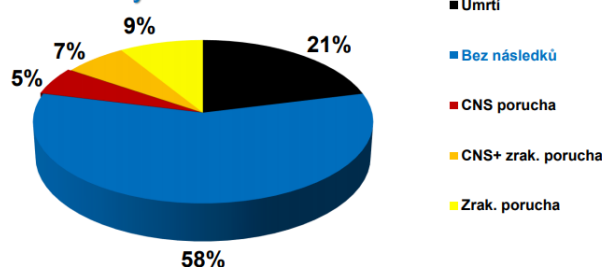
0,5 – 1 litr – etanol

Bilance české „epidemie“ 2012-2013 přibližně 130 intoxikovaných

Celkem dokumentováno kolem 50 mrtvých
polovina zemřela mimo nemocnice
80 hospitalizovaných přežilo

Z analýzy propouštěcích zpráv:

Následky u hospitalizovaných



Co bylo důležité pro přežití:

1. Míra **metabolické acidózy**
2. **Nepřítomnost kómatu při příjmu**
3. Pozitivita **etanolu v séru** při příjmu
4. Přednemocniční podání **etanolu**



Co nebylo podstatné:

1. Hladina methanolu při přijetí
2. Typ antidota (etanol/fomepizol)
3. Typ hemodialýzy (intermitentní vs. kontinuální s hemodiafiltrací)
4. Podání folátů

<https://www.ipvz.cz/vzdelavaci-akce/dokumenty/14569-5-organ-rozpoustedla.pdf>
(autorka prof. D. Pelclová, Toxikologie / Organická rozpouštědla)

...rozloučení s rozpouštědly a jejich vlastnostmi (nejen toxicitou)

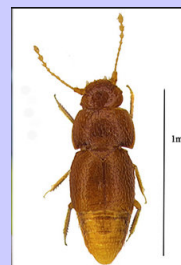
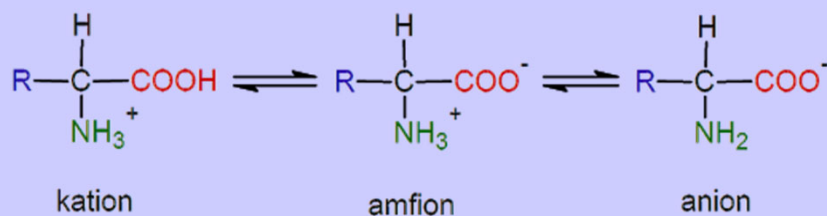


Šiesty statočný Aurel Klimt / O kouzelném zvonu. Režie Aurel Klimt © 1998
still z veřejně přístupné verze (<https://www.youtube.com/watch?v=xCOZumo07Dc>) – 19.4.2021

Pokračování a dokončení stručného přehledu popisné organiky

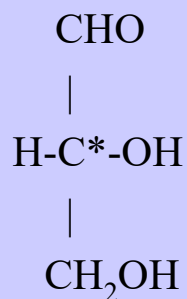
cukry, aminokyseliny a úvod do klasické organické analýzy
se slíbenou *koňskou* odbočkou

(„Nešťastník je ztracen!“)

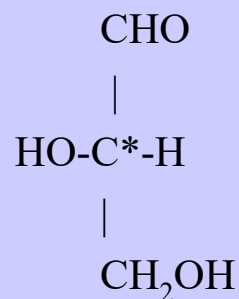


Monosacharidy

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



D-glyceraldehyd



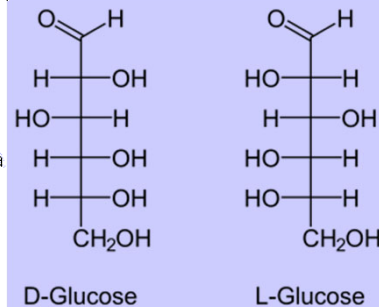
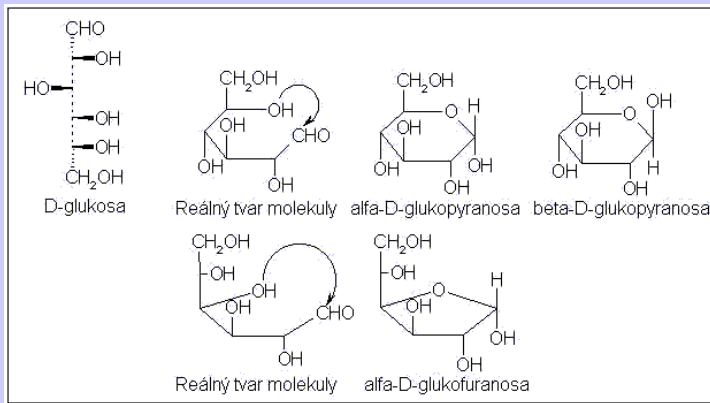
L-glyceraldehyd

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

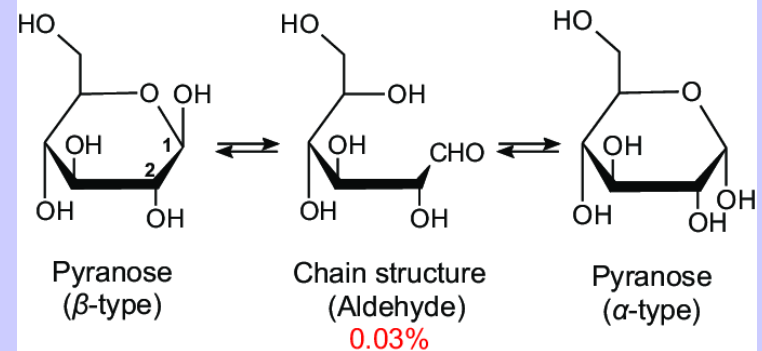
Monosacharidy

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

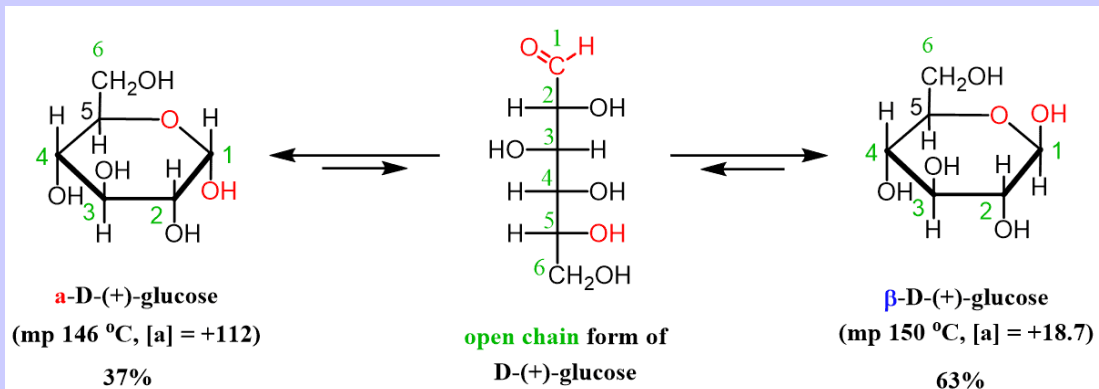
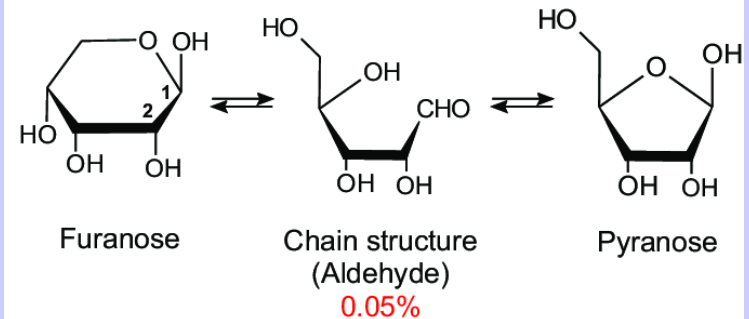
V reálných roztocích je lineární forma molekuly téměř nepřítomná



(a) D-glucose



(b) D-ribose



Příklady monosacharidů:

Triosy: D-glyceraldehyd

Tetrosy: erythrosa, threosa

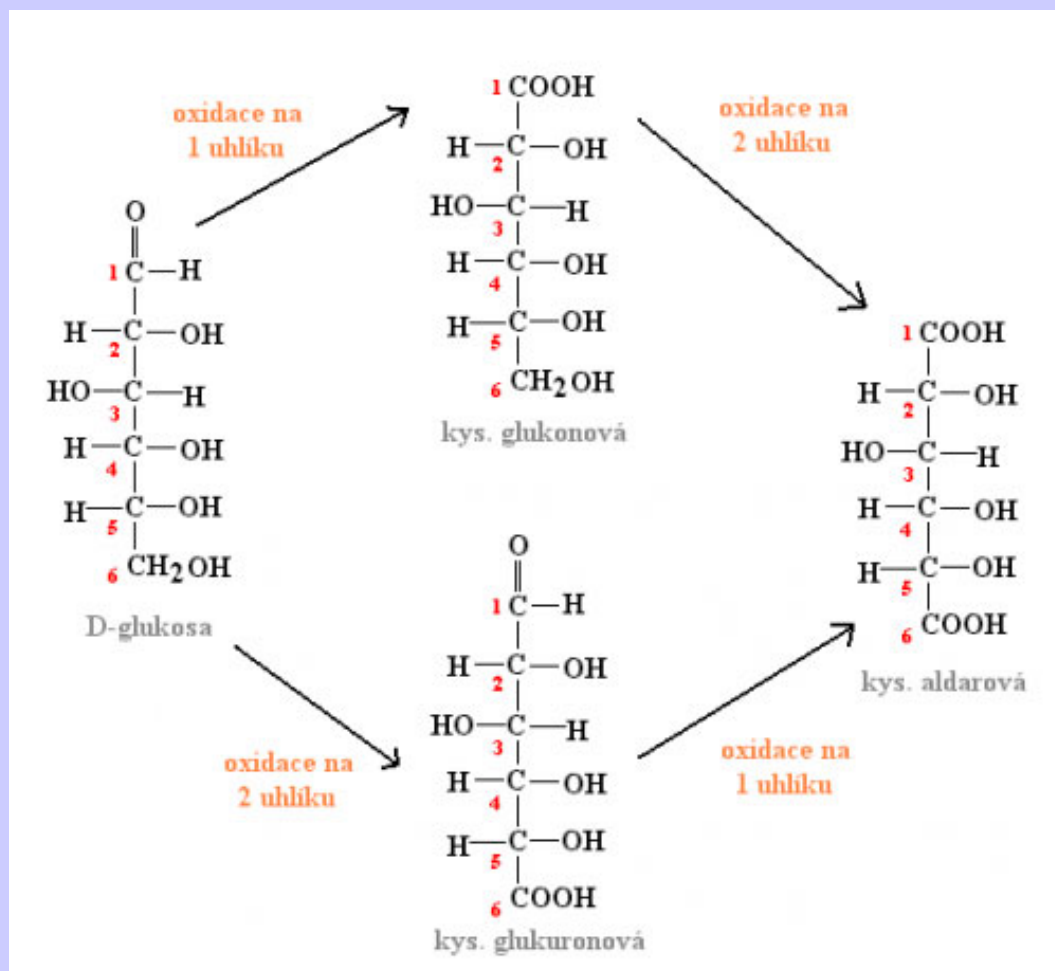
Pentosy: L-arabinosa, obsažená např. v arabské klovatině, D-xylosa, součást houbových i rostlinných buněčných stěn

Hexosy: dělíme na aldohexosy (od aldos) a ketohexosy (od ketos).

Nejdůležitější aldohexosou je **D-glukosa**, nejdůležitější ketohexosou je **D-fruktosa**.

Další např. galaktosa, mannosu 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

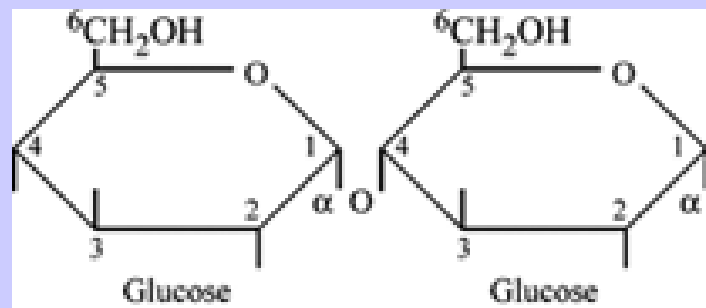
Vzniká spojením 2 **glukosových** jednotek (dehydratací), vazba $\alpha(1\rightarrow4)$, je tedy redukující. Získává se hydrolýzou škrobu (sladování ječmene, ústa + potrava - ptyalin). Slad se dává do piva; po naklíčení ječmene dochází ke štěpení škrobu na disacharidy (maltózu).

Laktóza – mléčný cukr

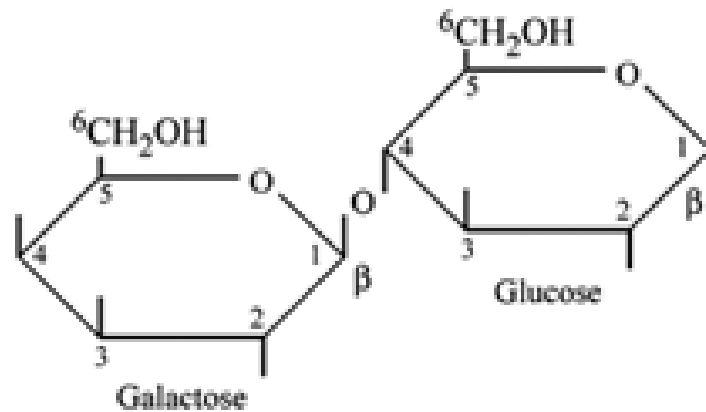
Vzniká spojením **glukosy + galaktosy** (α D glukopyranosa a β D galaktopyranosa), vazba $\beta(1\rightarrow4)$. Je obsažen v mléce savců 4 až 7 % (kravské 4,8%, lidské 6%); vzhledem k tomu je mléko vydatný zdroj energie. Je pravotočivá, redukuje Fehlingovo činidlo. Laktasa (enzym štěpící laktózu) u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

Sacharóza – třtinový cukr

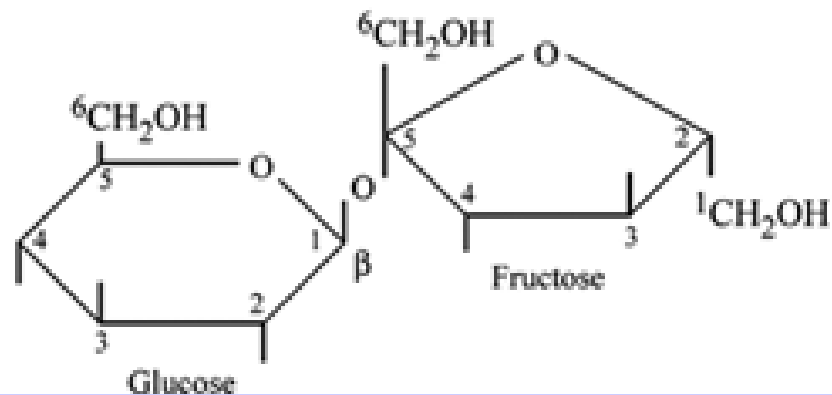
Říká se mu řepný, třtinový cukr, prostě ten „běžný“ cukr. Je to neredukující disacharid, vznikající z **glukosy a fruktosy** (α – D – glukopyranosa a β – D – fruktofuranosa), vazba $\alpha, \beta(1\rightarrow2)$. Vyskytuje se ve všech rostlinách, je to nejrozšířenější disacharid. Je to bezbarvá, krystalická, 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

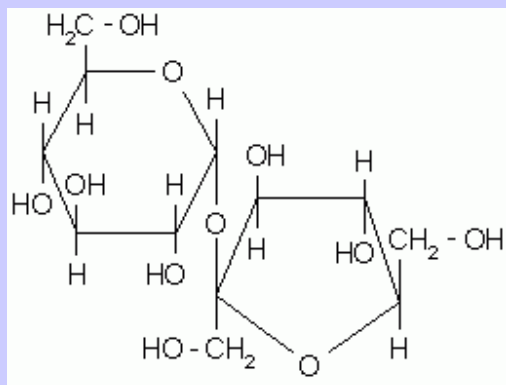
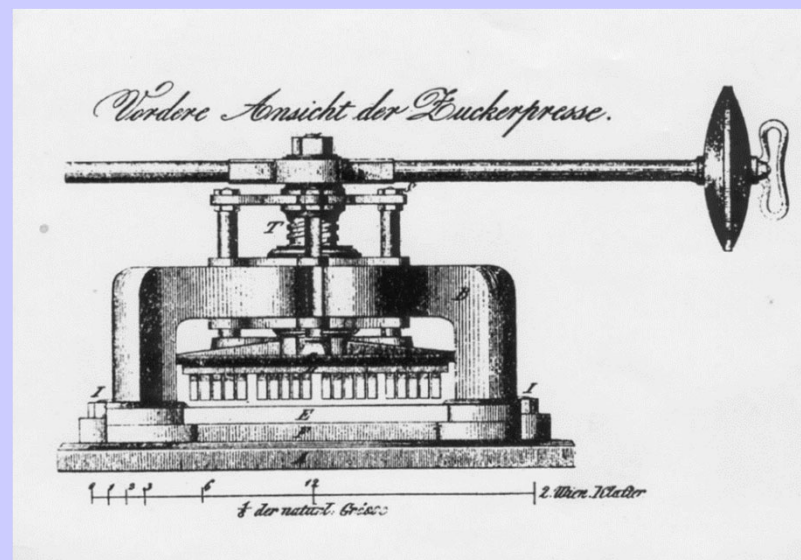


- Lactose: Transport Sugar in Milk
- Glucose and Galactose



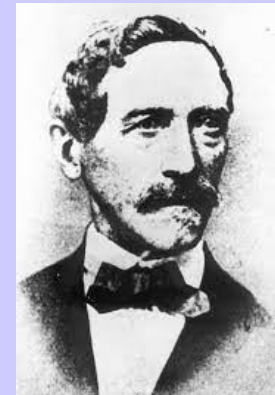
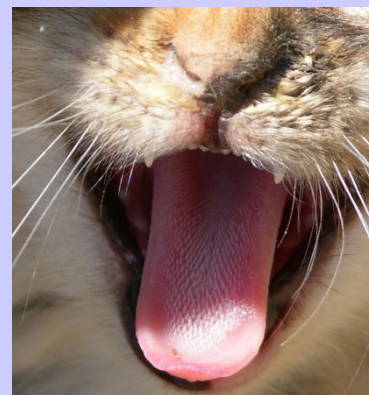
- Sucrose: Transport Sugar in Plants
- Glucose and Fructose

Disacharidy – sacharóza



Sladivost cukrů (sacharidů):

Sacharóza	1
Fruktóza	1,7
Glukóza	0,8
Sorbitol	0,5
Glycerol	0,5
Aspartam, uměl. sl.	200



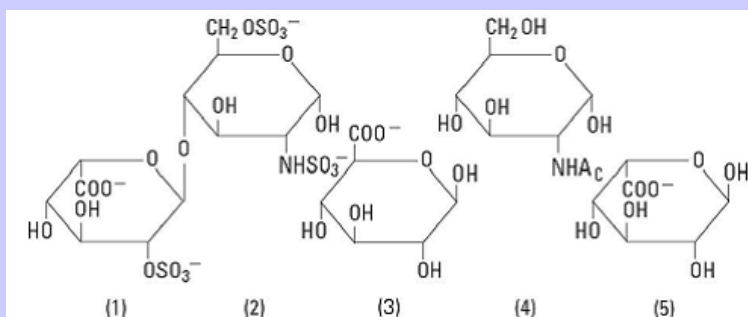
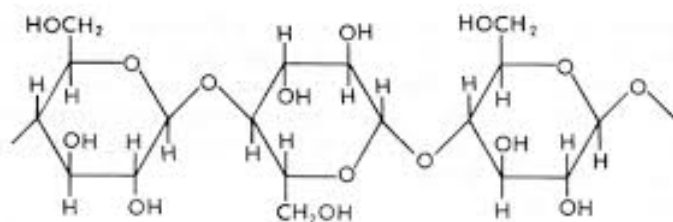
Disacharidy a polysacharidy:

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

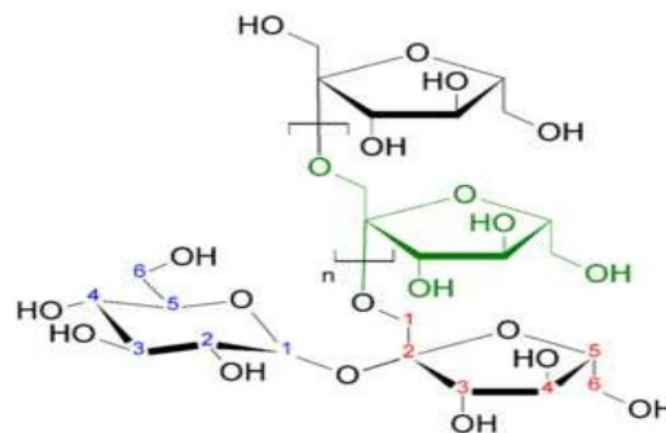
Pokud semolekula polysacharidu skládá pouze z jednoho druhu monosacharidových jednotek, jedná se o *homopolysacharid*. V opačném případě hovoříme o *heteropolysacharidech*.

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 Paye 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

A history of evolution of the terms of carbohydrates coining the term 'glucogenic carbohydrates' and prescribing in grams per day for better nutrition communication (Bhattacharya M.), J Public Health Nutr (2018) Volume 1, Issue 4

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

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

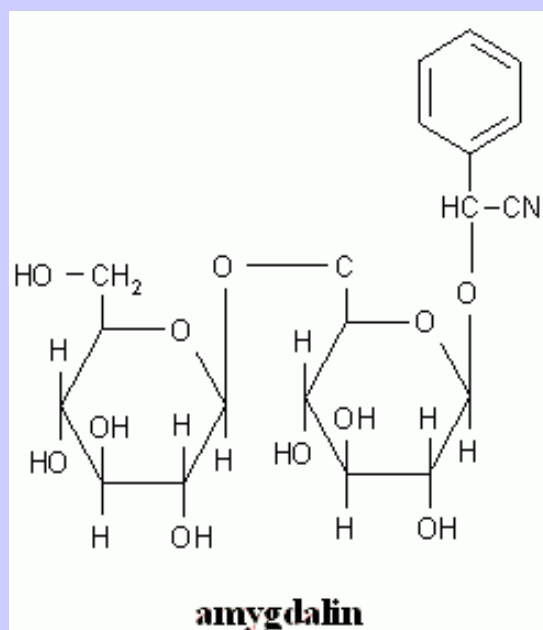
Representative heteropolysaccharides			
heteropolysaccharide	component sugars	functions	distribution
hyaluronic acid	D-glucuronic acid and <i>N</i> -acetyl-D-glucosamine	lubricant, shock absorber, water binding	connective tissue, skin
chondroitin-4-sulfate*	D-glucuronic acid and <i>N</i> -acetyl-D-galactosamine-4- <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>

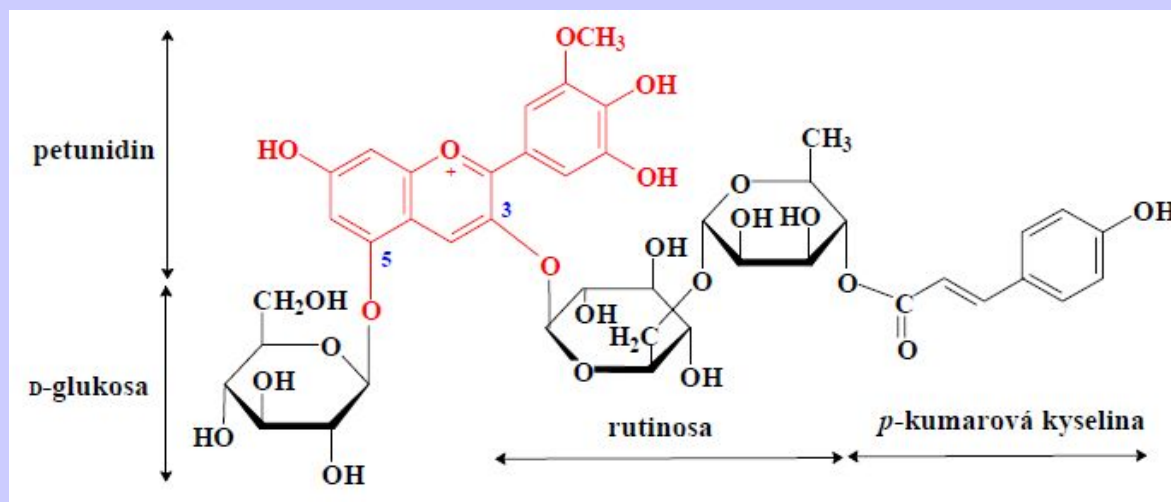
Cukerné deriváty:

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

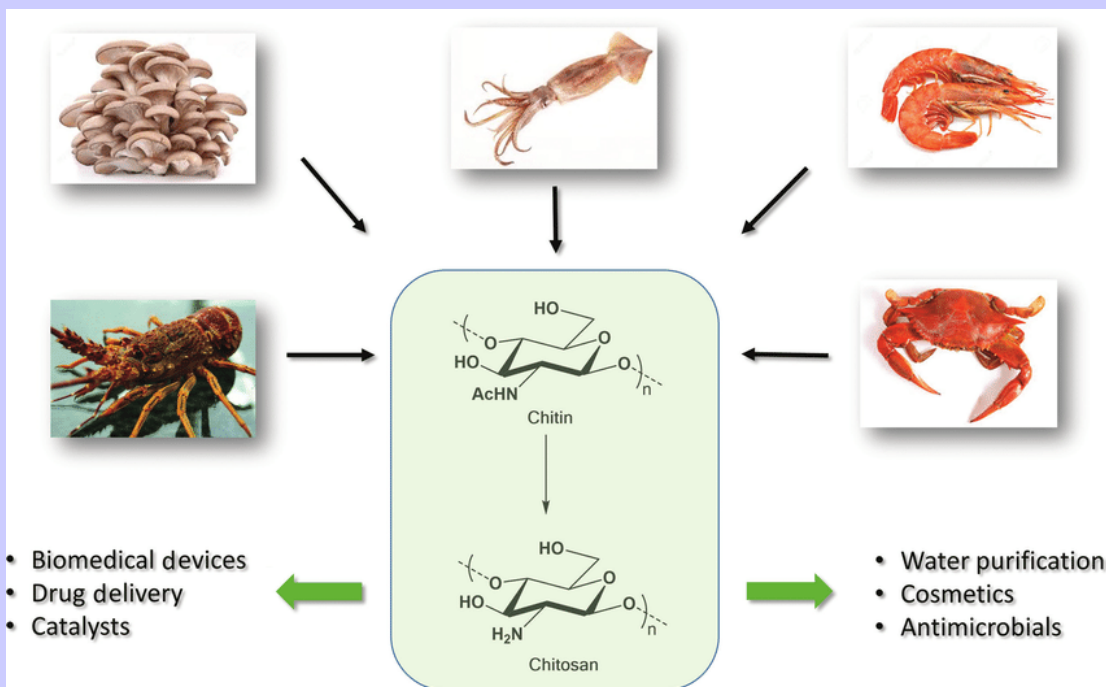
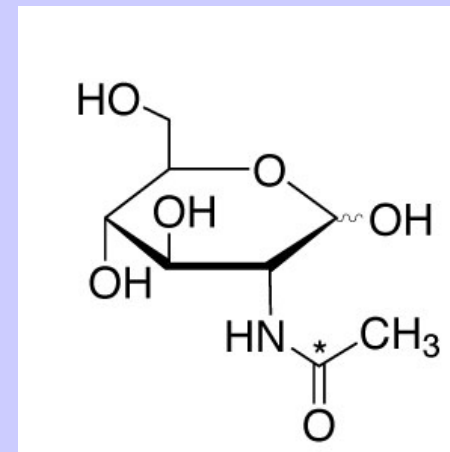
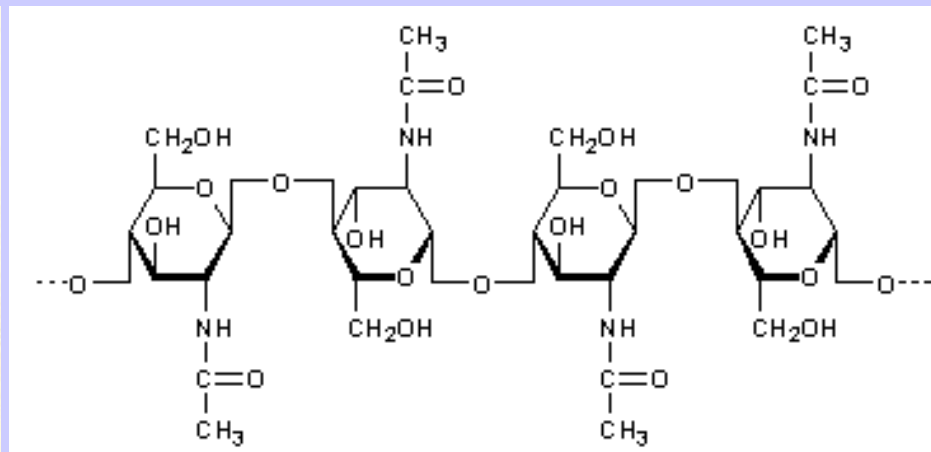
Glykosidy jsou deriváty sacharidů, vznikající náhradou hydroxylové poloacetalové (hemiacetalové) nebo poloketalové (hemiketalové) skupiny buď jiným cukerným nebo necukerným radikálem (zbytkem).



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



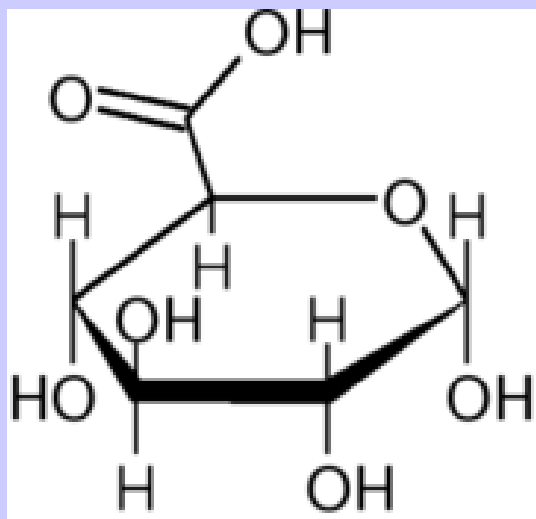
aminocukry, např. *N*-acetyl-glukosamin



N-acetyl-glukosamin (vpravo 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“

cukerné kyseliny, *např. glukuronová kyselina*

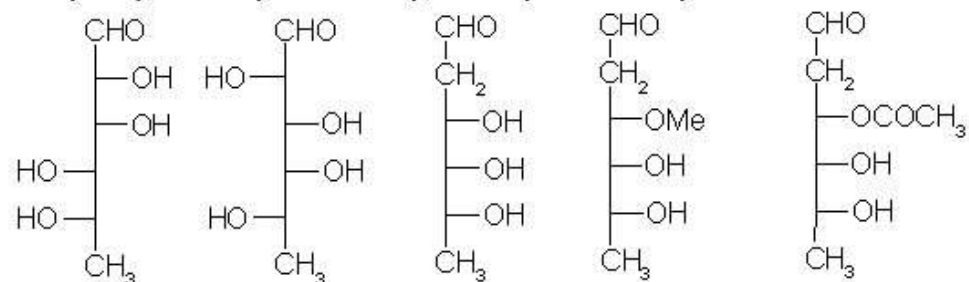


Velmi dobře rozpustná ve vodě, vstupuje do konjugačních reakcí, má význam při detoxikaci organismu (převážně v ledvinách). Kyselina glukuronová byla poprvé izolována z moči – z čehož je odvozen i její název (*urina* – latinsky moč).

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.

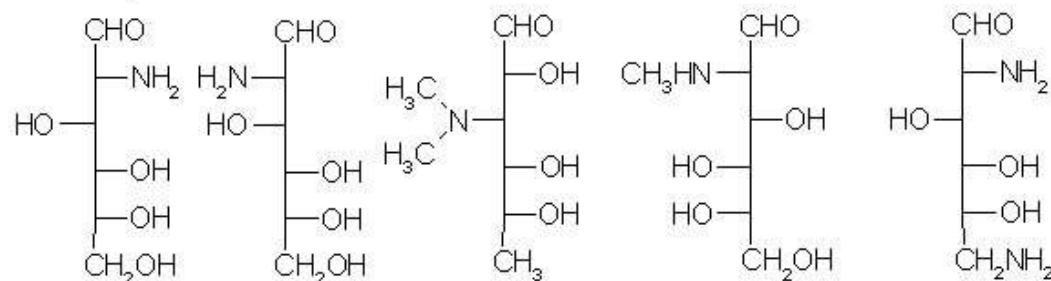
Další cukerné deriváty:

Deoxycukry, O-methylované cukry, O-acetylované cukry



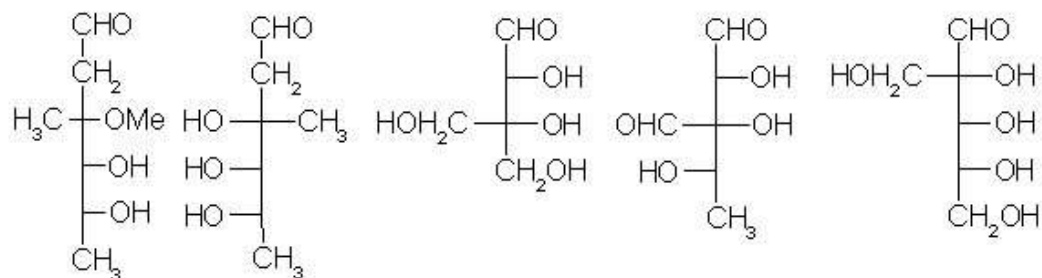
L-rhamnosa L-fukosa D-digitoxosa D-cymarosa D-3-acetyldigitoxosa

Aminocukry



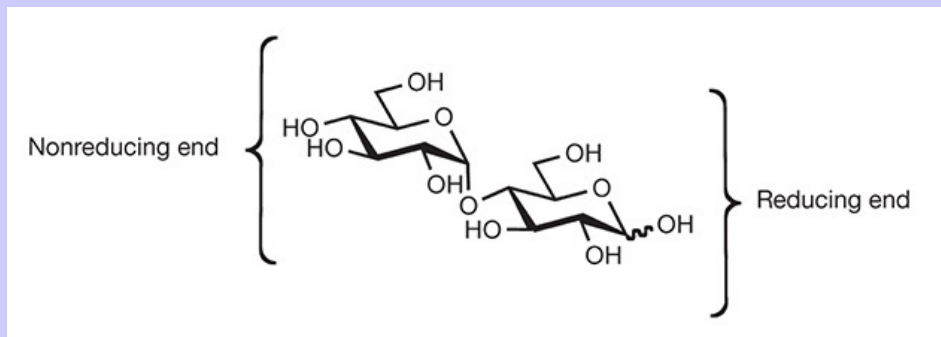
D-glukosamin D-mannosamin D-mykaminosa 2-methylamino-L-glukosa 2,6-diamino-D-glukosa

Cukry s rozvětveným retezcem



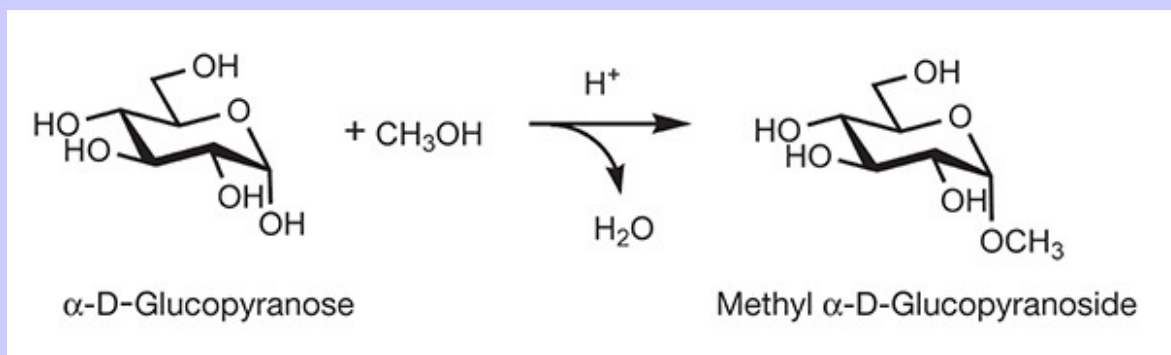
D-kladinosa L-mykarosa D-apiosa L-streptosa D-Hamamelosa

Shrnutí: tři významné reakce sacharidů



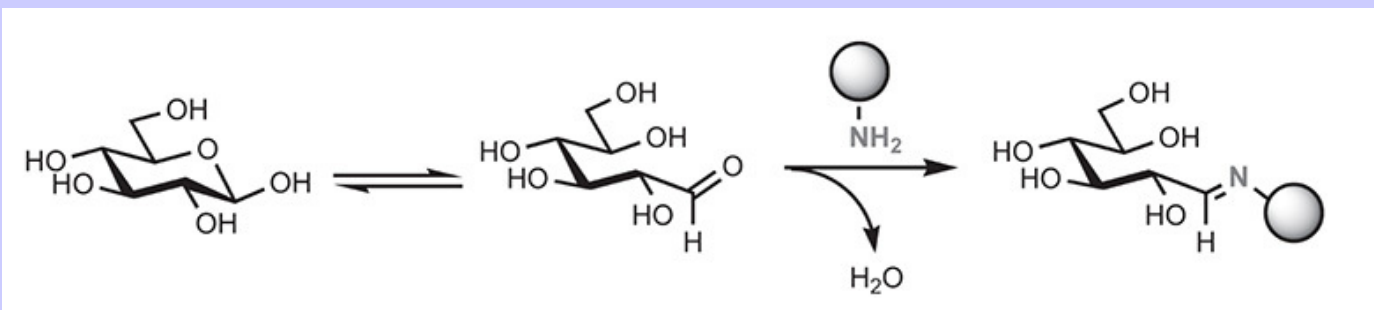
Redukční vlastnosti sacharidů

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.

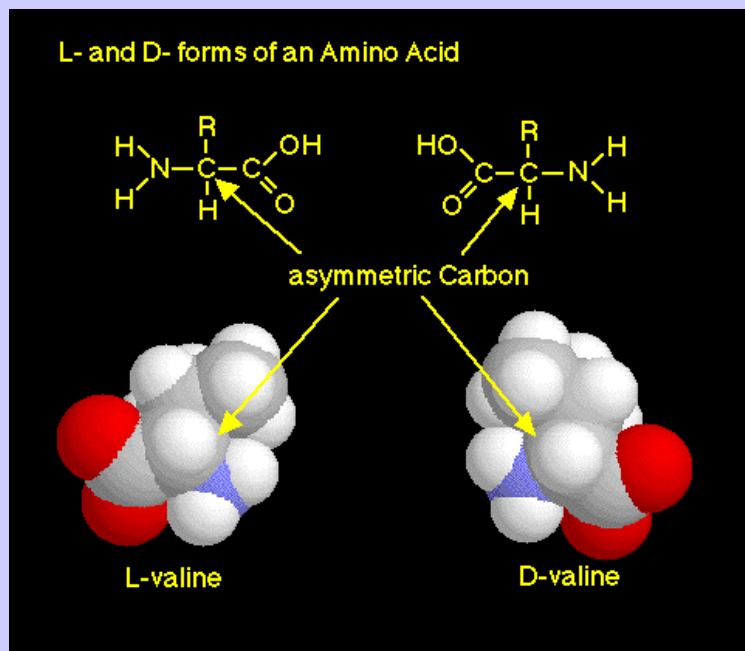


Reakce monosacharidů s aminy: tvorba iminů (Schiffových basí)

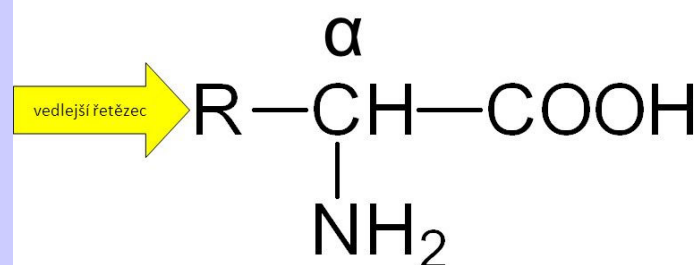
Tj. vznik vazby -C(OH)-CH=N-R

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

Aminokyseliny:



Obecný vzorec α -aminokyseliny



POZOR! α -uhlík je C2

7

Ačkoliv existuje mnoho aminokyselin, v biochemii figurují pouze **α -L-aminokyseliny** (α -D-AMK se v přírodě prakticky nevyskytují s výjimkou buněčných stěn bakterií a některých antibiotik). Písmeno α zde značí, že hlavní funkční skupiny jsou vázané na α -uhlík, na kterém je dále navázán jeden atom vodíku a postranní řetězec aminokyseliny (na obrázku označen písmenem R). α -uhlík je tím pádem také chirální uhlík. Neobvyklou strukturu má aminokyselina prolin, jehož $-\text{NH}_2$ skupina je na α -uhlíku zacyklená s postranním řetězcem a obsahuje tedy sekundární amin. Glycin jako jediná biogenní aminokyselina není opticky aktivní, neboť kvůli přítomnosti dvou vodíků na α uhlíku má rovinu symetrie (nemůže se tedy rozlišit D- a L-glycin).

Poznámka: první objevenou aminokyselinou byl cystin

TABLE 1

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

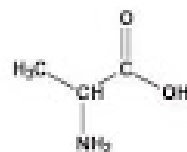
	AMINO ACID	EARLIEST OBSERVATION OF THE AMINO ACID		AMINO ACID	EARLIEST OBSERVATION OF THE AMINO ACID AS A PRODUCT OF HYDROLYSIS OF PROTEINS	
1	Cystine	Wollaston	1810	Glycine	Braconnot	1820
2	Leucine	Proust	1819	Leucine	Braconnot	1820
3	Glycine	Braconnot	1820	Tyrosine	Bopp	1849
4	Aspartic acid	Plisson	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

HISTORY OF DISCOVERY OF AMINO ACIDS

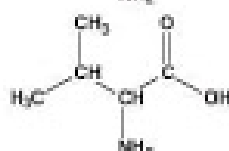
173

Přehled základních aminokyselin

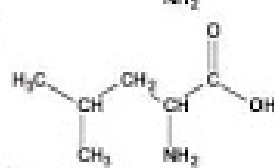
alanin (Ala)



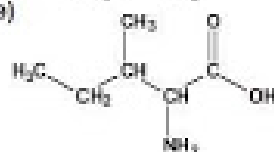
valin (Val)



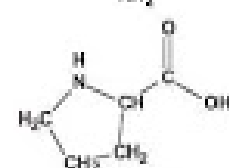
leucin (Leu)



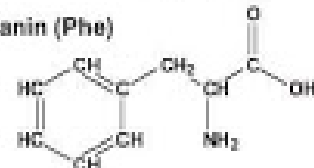
isoleucin (Ile)



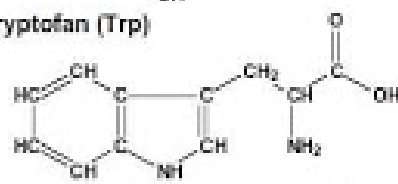
prolin (Pro)



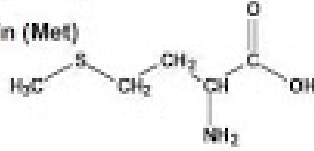
phenylalanin (Phe)



tryptofan (Trp)



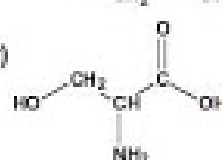
methionin (Met)



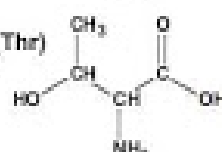
glycin (Gly)



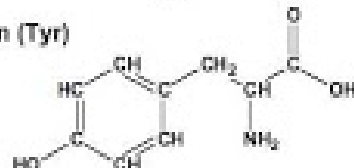
serin (Ser)



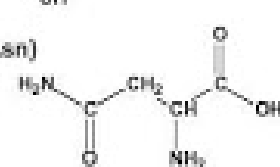
threonin (Thr)



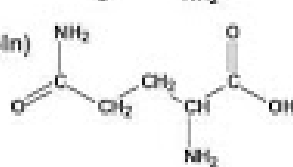
tyrosin (Tyr)



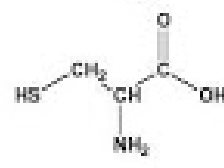
asparagin (Asn)



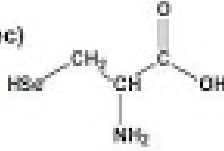
glutamin (Gln)



cystein (Cys)



selenocystein (Sec)



neutrální s nepolárním postranním řetězcem

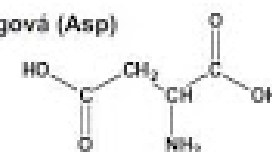
neutrální s polárním postranním řetězcem

kyselé

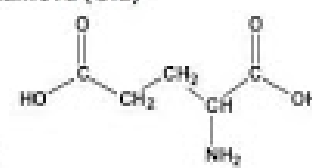
zásadité

esenciální

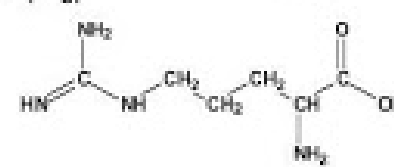
kyselina asparagová (Asp)



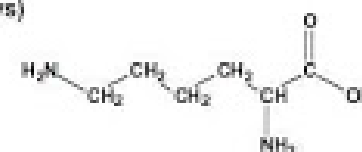
kyselina glutamová (Glu)



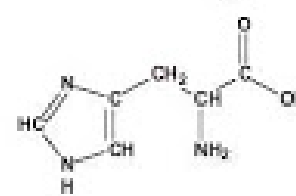
arginin (Arg)



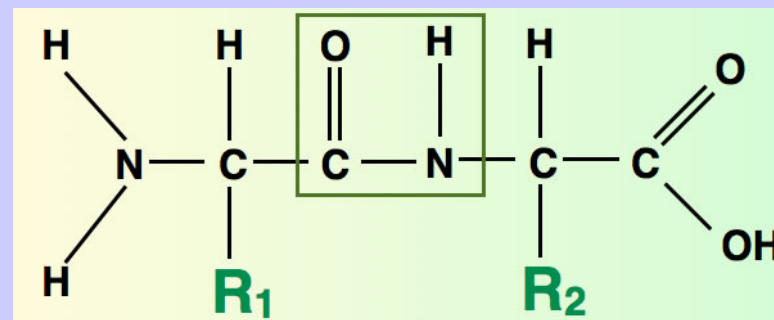
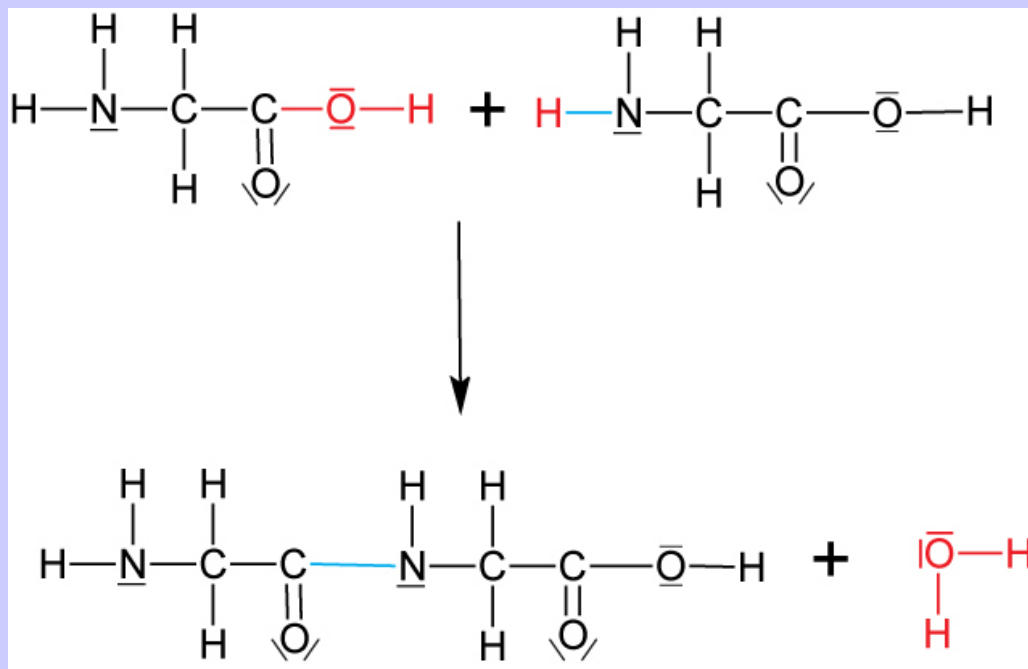
lysin (Lys)



histidin (His)



Aminokyseliny, peptidy a bílkoviny



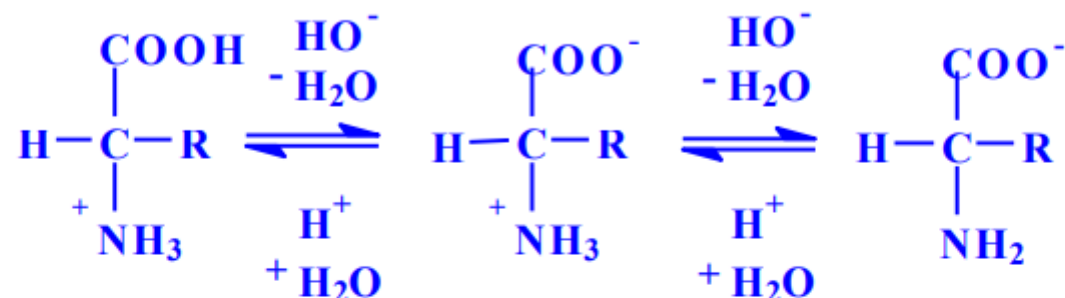
Peptidy mohou být také mj. součástí hormonů, toxinů či antibiotik:
insulin, oxytocin, glukagon (H)
penicilin, bacitracin (AB)
falloidin, amanitin (toxiny muchomůrek)
kardiotoxin (kobří jed)

V proteinech jsou aminokyseliny vzájemně vázány aminoskupinami -NH_2 a karboxylovými skupinami -COOH amidovou vazbou -NH-CO- (amidy), která se v případě proteinů nazývá peptidová vazba.

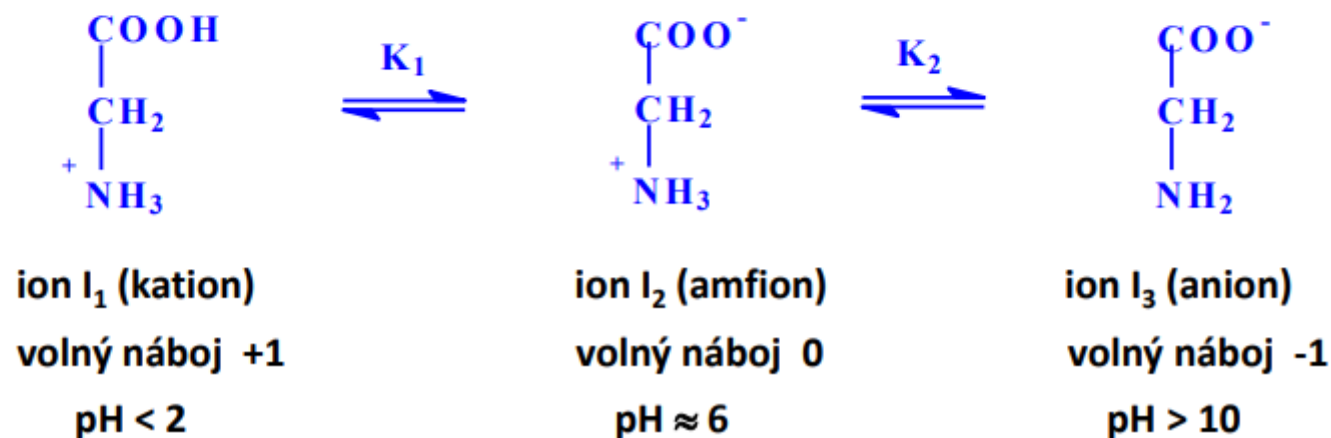
Podle počtu aminokyselin, které jsou v molekule takto navázány, rozlišujeme

- * 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:

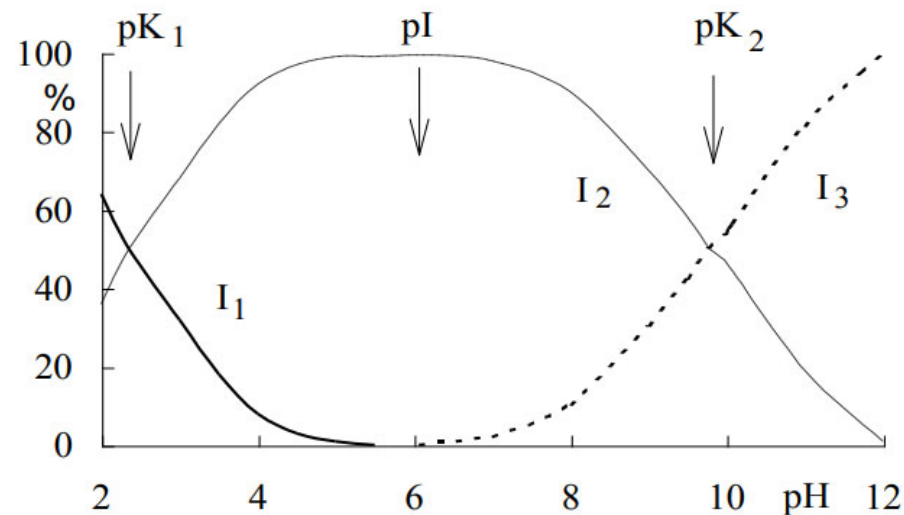


„Isoelektrický bod“ – $\text{pI} = \frac{1}{2} (\text{pK}_1 + \text{pK}_2)$

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.



ZATURDAG 17 SEPTEMBER 1853,
des Namiddags ten 1½ Ure zeer precies:
LAATSTE EN 37^{STE} LUCHTREIS
TE AMSTERDAM.
OP HET DRILVELD.
ASCENTION EQUESTRE,
de Heer **JULIO** als Kunstrijder op een Levend Paard,
hiertoe gewillig afgestaan door den Heer **BANIS**,
Directeur der *Tweelingszusters Albinos*.
Het Bureau zal reeds ten 12 ure geopend zijn, ten
einde het Publiek in de gelegenheid te stellen, de bij-
zondere Toestellen te zien, welke benoodigd zijn, om
het Paard onder den Ballon te bevestigen.
De Ballon zal worden bestuurd door Professor
LASSAIGNE.
Prijzen der Plaatsen: 1e. Rang 99 Cts., 2e. Rang 50 Cts., Equipages
(ingang Ossenmarkt) met Personen f 10. De 3e. Rang is opgeheven.
Na de terugkomst op denzelfden dag zal de Heer **LASSAIGNE**, even
als alle avonden in zijn Théâtre op het Amstelveld geven groote **NIEUWE**
SOIRÉES, alwaar alsdan het Paard, hetwelk de Reis heeft mede gemaakt,
zal worden geëscamoteerd.

Fig. 7: Professor Lassaigue from Paris and his *collaborateur* Julio were entertaining the crowds of Europe with a balloon; the most audacious performance was delivered in Amsterdam on Saturday September 17th, 1853 when the balloon lifted a horse into the air. The tickets were extremely expensive, a seat in the first row costing 99 cents. It is however highly unlikely that the balloon Professor was our distinguished Jean Louis Lassaigue



AU CHAMP DE MARS
Dimanche 7 Juillet
COURSE AERONAUTIQUE
SUR UN CHEVAL VIVANT
PAR M. POITEVIN.
Mr Poitevin "sur un cheval vivant".
Affiche parisienne d'avant 1859.



HIPPODROME SOULLIER A LYON.
CETTE FÊTE commencera par de nouvelles grandes courses à cheval.
Le dimanche 7 Juillet.
Belle nuit de la Philadelphie.
GRANDE FÊTE EQUESTRE

<http://www.pionnair-ge.com/spip1/spip.php?article376>



Paris, le 14 juillet 1850, 1ère ascension équestre de Poitevin.

„Najednou tento muž, na kterém spočívá veškerá odpovědnost, ožívá, na tváři a v jeho očích je namalována energie a odvaha, jeho řeč je krátká a trhaná... Nechali jsme uklouznout kotvu a brzy se dostala na pole, které orala. Mladý muž ve věku 15-16 let popadl lano. Kotva za ním by mu zlomila záda, kdyby se balon zvedl. Nešťastník je ztracen! Na hlas Poitevinu se muži vrhli na toto lano a obklíčili strom. Někteří další popadnou lana z balónu a zatáhnou ho do vojtěškového pole, které si vybral Poitevin, které nadále nechává unikat plyn ventilem, aby nás jemně dopadl na zem. “

„Je to kůň, který dopadne na zem jako první; je stejně klidný jako ve vzduchu, kde stačilo pár slov od madame Poitevinové, aby zůstal zticha.“ Nechte své dýmky, sundejte si doutníky, “křičí Poitevin abychom zabránili tomu, aby oheň zachytil plyn a zapálil balón, který stál 20 000 franků. Brzy se dotkneme země, aniž bychom se třásli, a balón tiše lehne a nechá uniknout tento plyn, který infikuje vzduch [obsahuje XXX]; musíme křičet a sledujte dav, který nás obklopuje a chce se dotknout míče. Nakonec je po hodině práce prázdný, složený a naložený na vozíku. Vydáme se po silnici do Ženevy auty, která nám laskavě nabízejí lidé, náš sestup. “

google translator

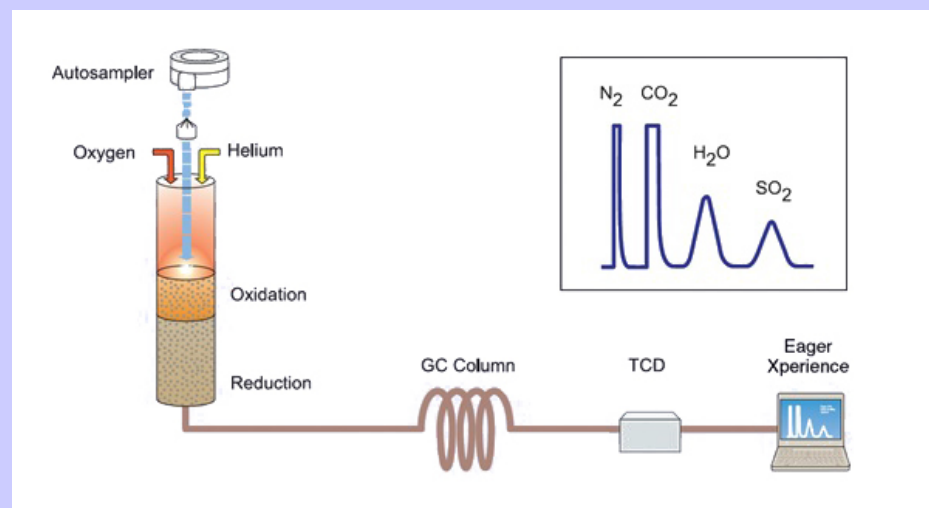
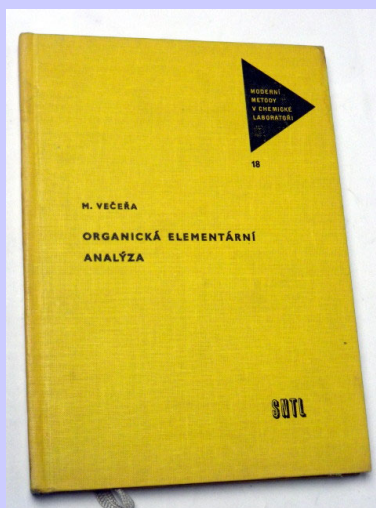
Jakým plynem byl naplněn balon Poitevinův? Co byla látka XXX?

Důkaz C, N, S, X

Automatické analyzátoři CNSX

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

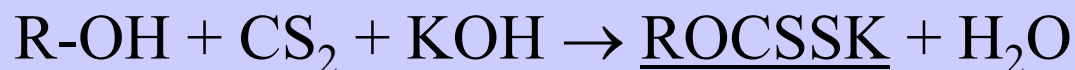
výsledkem měření je vzorec: $C_xN_yS_wX_zO_o$



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 hexanitroceryčitanem 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

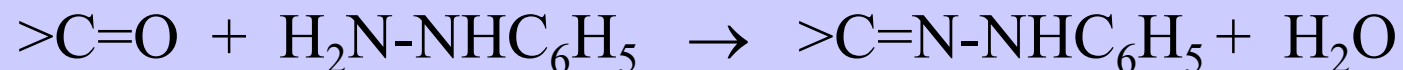
Katechiny: tmavozelené

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

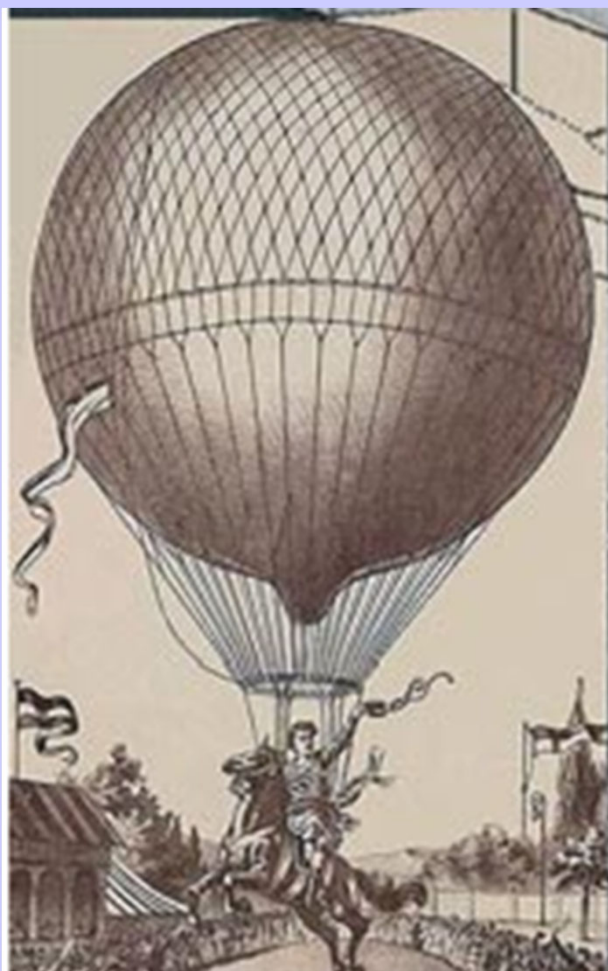
Důkaz funkčních skupin

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.

Avšak důkaz funkčních skupin



a určení chemické struktury se dnes děje
téměř výhradně pomocí instrumentálních metod:

Určení struktury nové látky:

- UV/VIS spektrofotometrie
- IR spektrofotometrie (infračervená spektrofotometrie)
- NMR spektrometrie (nukleární magnetická rezonance)
- MS (hmotnostní) spektrometrie

Porovnání se standardem (známá látka):

- Bod tání, varu, popř. optická otáčivost
- Chromatografické či spektrální vlastnosti

Pro dnešek všechno. Ihahá!

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)