

DUM č. 4 v sadě

22. Ch-1 Biochemie

Autor: Martin Krejčí

Datum: 31.01.2014

Ročník: 6AF, 6BF

Anotace DUMu: Chemické reakce monosacharidů

Materiály jsou určeny pro bezplatné používání pro potřeby výuky a vzdělávání na všech typech škol a školských zařízení. Jakékoliv další využití podléhá autorskému zákonu.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

SACHARIDY

IV.

Chemické reakce monosacharidů

Mgr. Martin Krejčí

Rozdělení chemických reakcí

monosacharidů

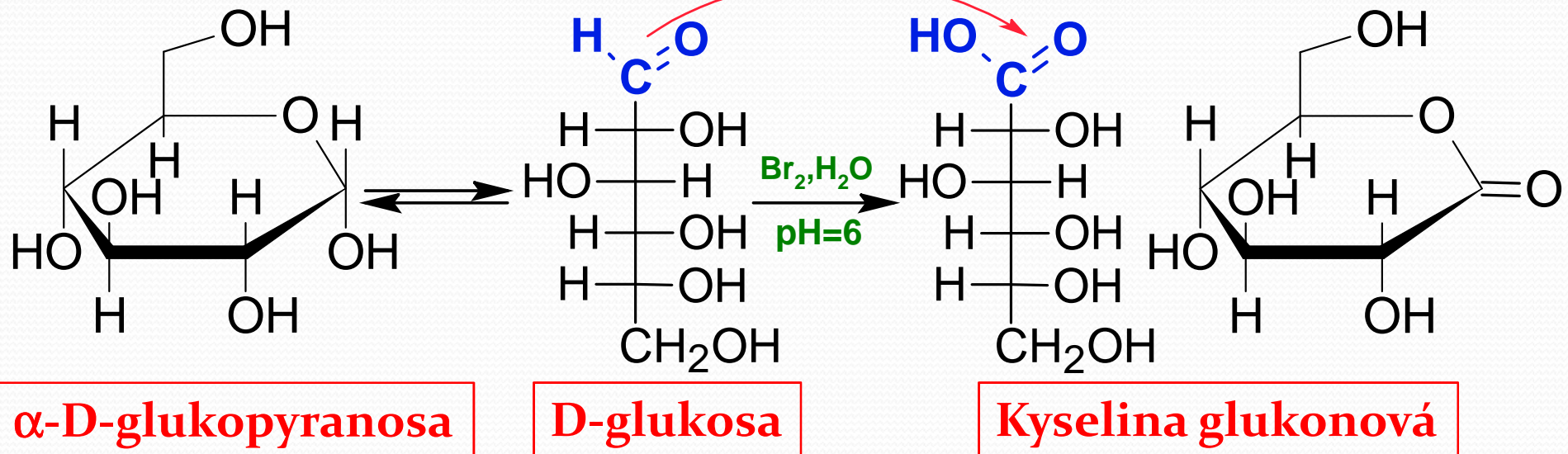
- Probíhající chemické reakce plynou z přítomnosti charakteristických funkčních skupin – **karbonylová** ch. f. sk. a **hydroxylová** ch.f.sk.
- Hydroxylová skupina umožňuje S_N reakce (substituci nukleofilní) – vznik esterů apod. Jedná se o **acidobazicky** aktivní funkční skupinu – **amfoter**. Jak primární tak i sekundární hydroxylová skupina jsou **oxidovatelné i redukovatelné**.
- Karbonylová skupina může být atakována nukleofily reakcí A_N (adice nukleofilní), podléhá dále **oxidačně-redukčním reakcím**.

Chemické reakce monosacharidů

OXIDACE

ALDONOVÉ KYSELINY

oxidace



Účinkem slabších ox. činidel je oxidována aldehydická skupina za vzniku **ALDONOVÝCHKYSELIN**.

Název iontu odvozen od názvu původní aldosity + koncovka **-onát** (např. k. glukonová – glukonát).

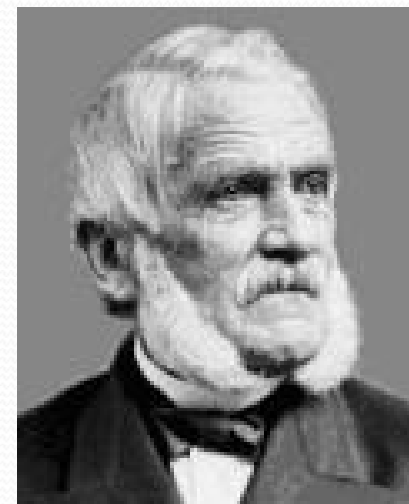
Chemické reakce monosacharidů

OXIDACE

- Na snadné oxidovatelnosti aldehydické fční. sk. jsou založeny jednoduché chemické testy na přítomnost redukujícího sacharidu.
- Činidla pro tyto testy:
FEHLINGOVO činidlo
TOLLENSOVO činidlo
BENEDIKTOVO činidlo
- Jednotný princip \Rightarrow redukce kovového ionu ($\text{Me}^{\text{x}+}$), který je součástí všech tří a dalších existujících činidel do nižšího oxidačního stupně a současná oxidace aldehydické skupiny na karboxylovou skupinu.

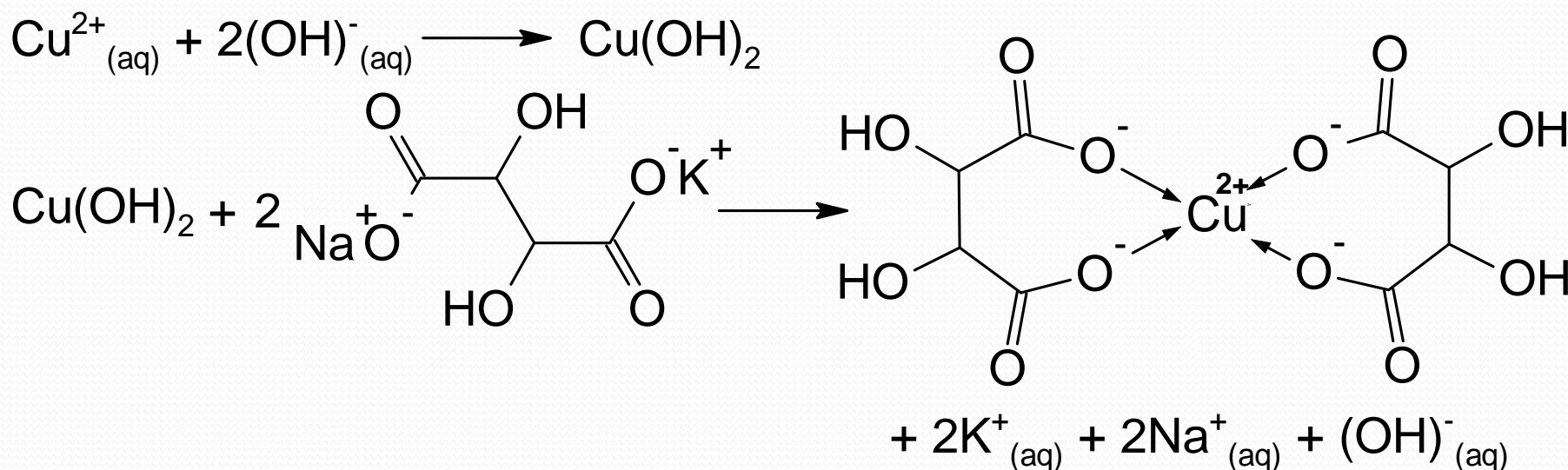
Fehlingovo činidlo (struktura, funkce)

- Ekvimolární směs Fehlingova činidla I. a II.
- F I. = vodný roztok $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
F II. = vodný roztok vlnanu sodno - draselného + vodný roztok NaOH.
- Pozitivní reakce se prezentuje vznikem červenohnědé sraženiny Cu_2O .

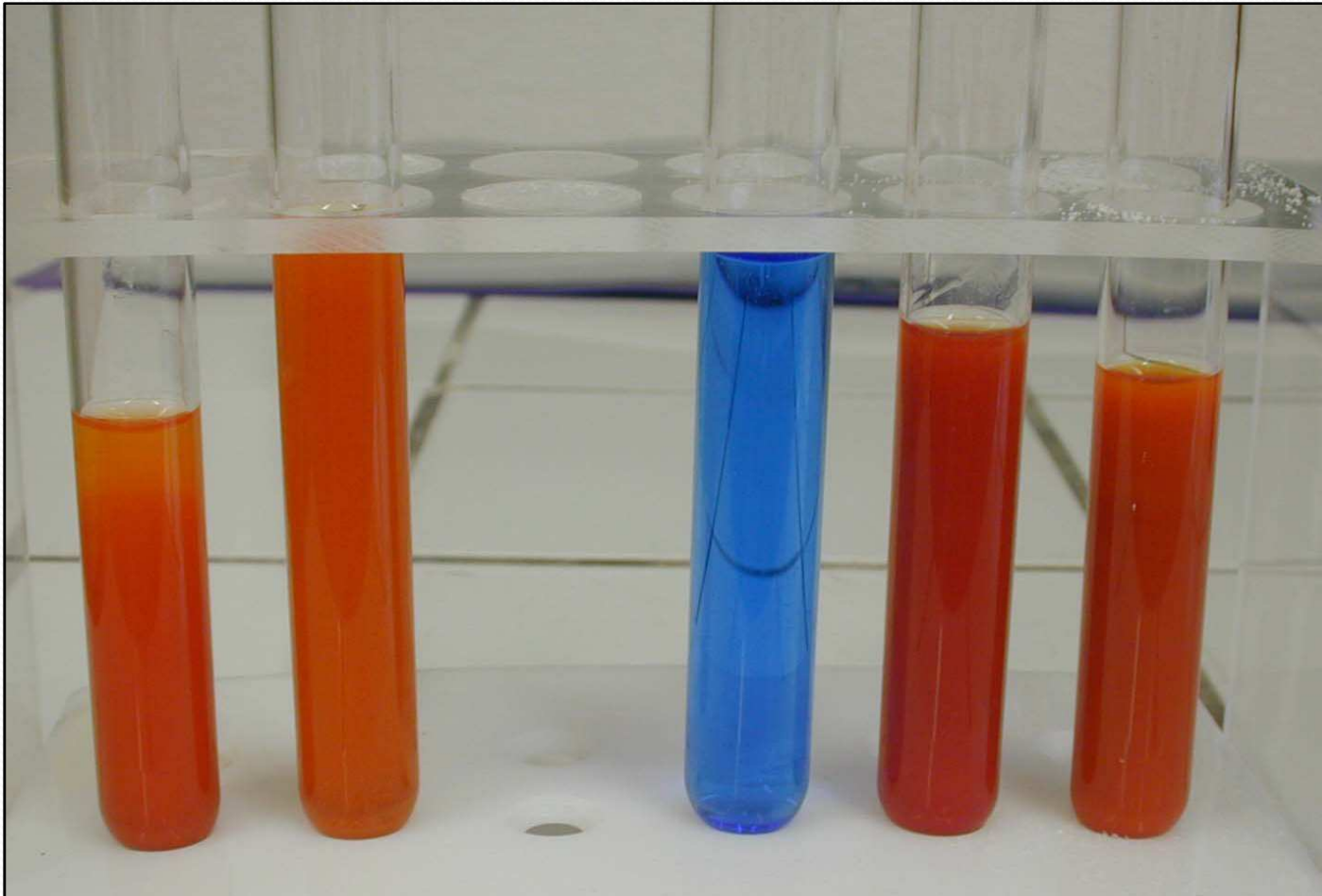


Hermann von Fehling

<http://mistr.sweb.cz/6.htm>



Fehlingovo činidlo (struktura, funkce)



glukosa

fruktosa

sacharosa

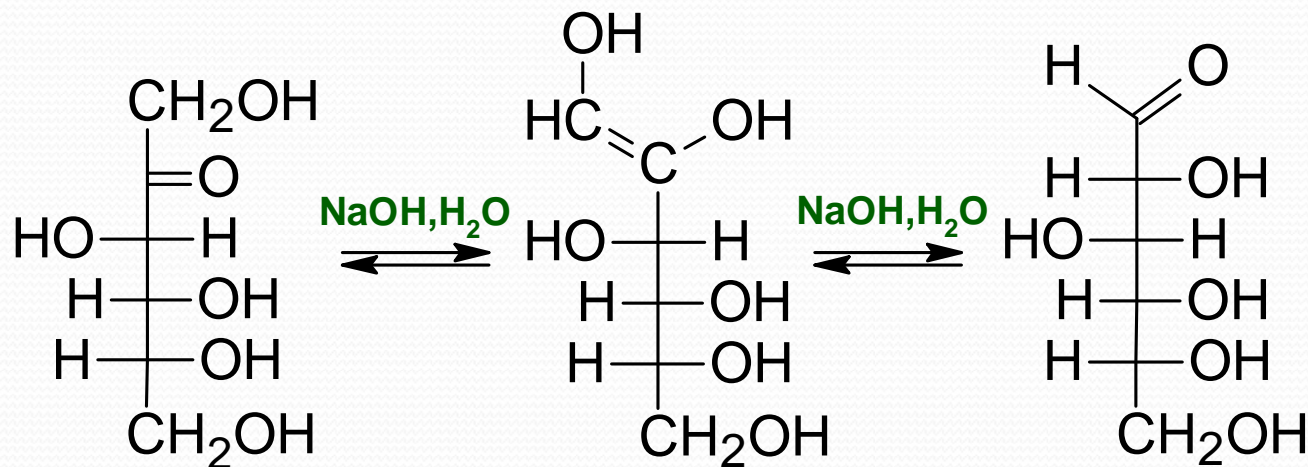
maltosa

laktosa

http://lj.physiquechimie.free.fr/STAV/STAV/Premi%C3%A8re_STAE_TP/Les%20glucides/les_glucides.htm

Fehlingovo činidlo (struktura, funkce)

- Jak je možné, že ve zkumavce č.2 roztok fruktosy – ketosy pozitivně reaguje s Fehlingovým činidlem?

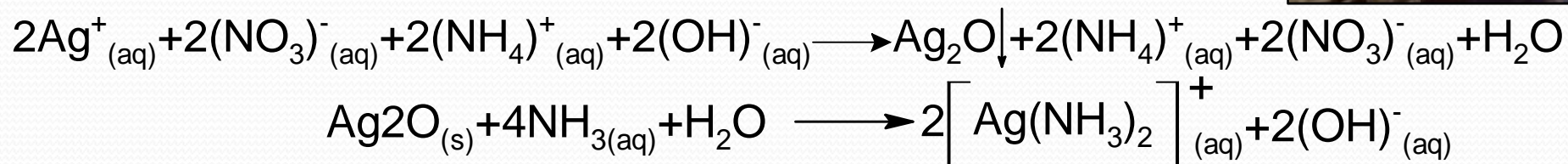


- V bazickém prostředí dochází k **isomeraci** fruktosy přes **endiolovou formu** na glukosu.
- Ustavuje se rovnováha mezi produkty většího množství **keto-enol tautomerních přesmyků**.

Tollensovo činidlo (struktura, funkce)

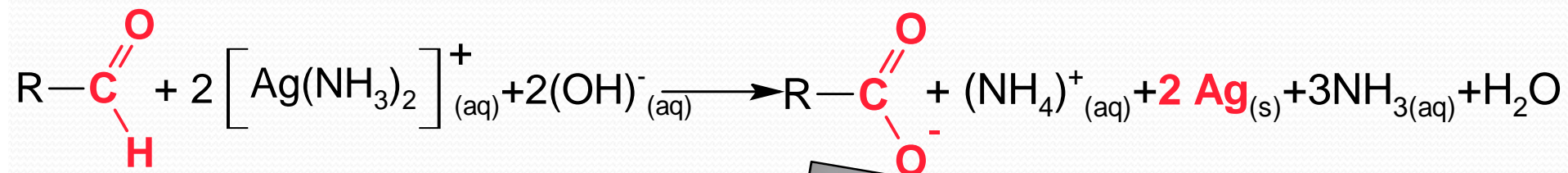
- Při přípravě Tollensova činidla dochází nejprve ke vzniku hnědé sraženiny oxidu stříbrného, která je rozpustná v nadbytku roztoku amoniaku – vzniká komplex kation diamminstříbrný.

Bernhard Tollens



- Během reakce dochází k redukci kationu na stříbro, jenž se vylučuje na stěnách zkumavky – tzv. stříbrné zrcátko.
- Výhodou reakce je dobrá rozpoznatelnost – z bezbarvého roztoku se vyloučí stříbrné zrcátko.

Tollensovo činidlo (struktura, funkce)

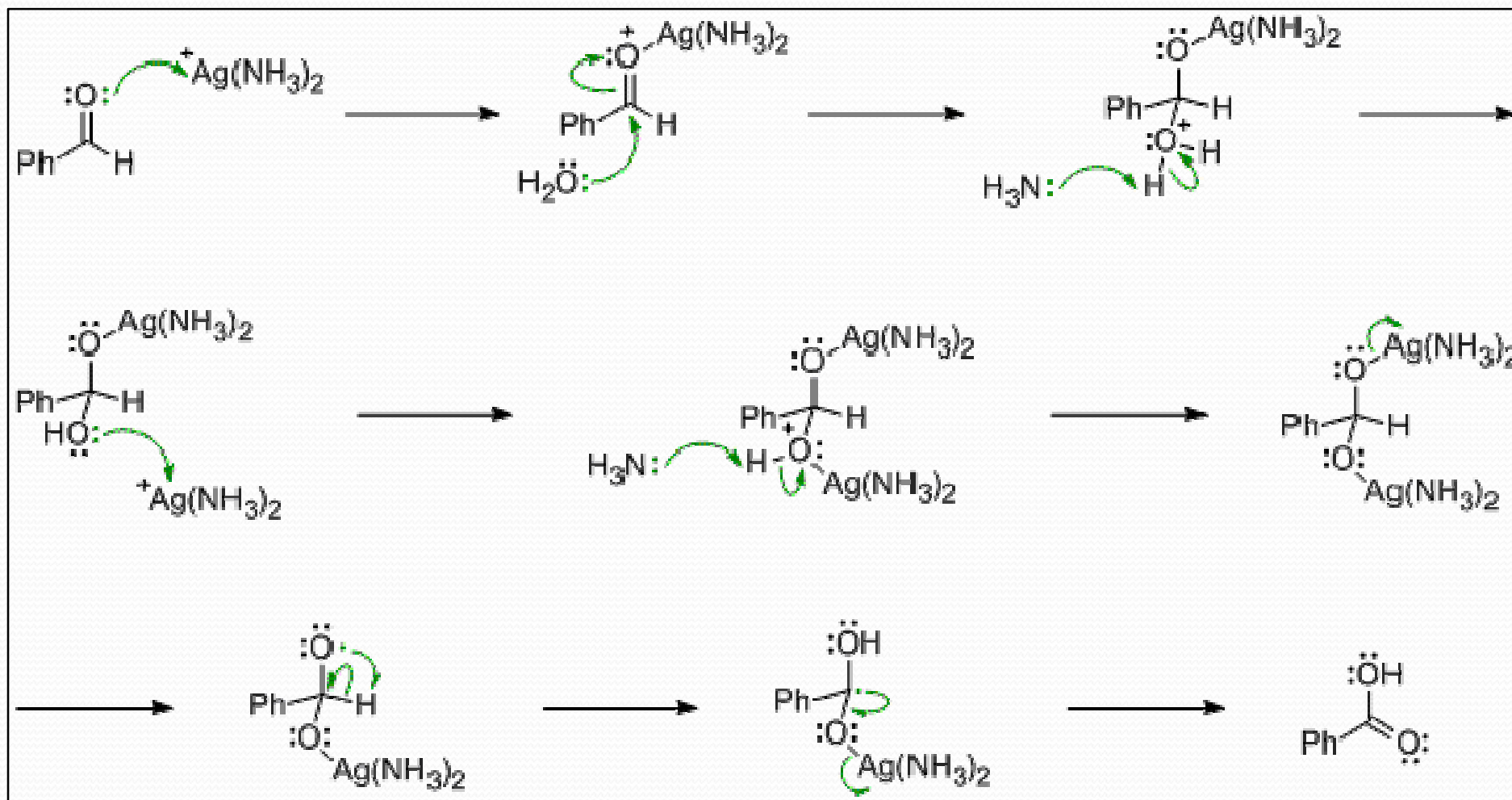


<http://libergiersciences.free.fr/molecules/exercices/aldehyde-cetone/aldehyde-cetone.htm>



http://sciences.arago.free.fr/bonnaud/photos/premiere_chimie/tp_ident_fonctions/miroir.jpg

Tollensovo činidlo (struktura, funkce)



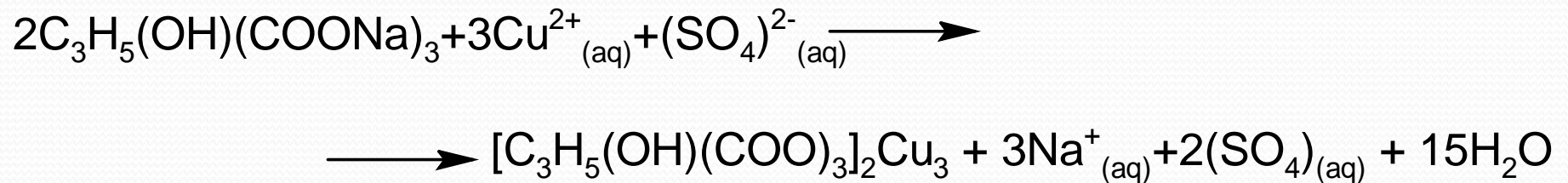
Benediktovo činidlo (struktura, funkce)

- Jedná se v principu o obdobný test jako test za pomoc Fehlingova činidla.
- Základem Benediktova činidla je vodný roztok síanu měďnatého CuSO_4 .
- Druhou hlavní složkou je roztok citronanu sodného $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{COONa})_3$.
- Oba roztoky slijeme do lahvičky z hnědého skla.



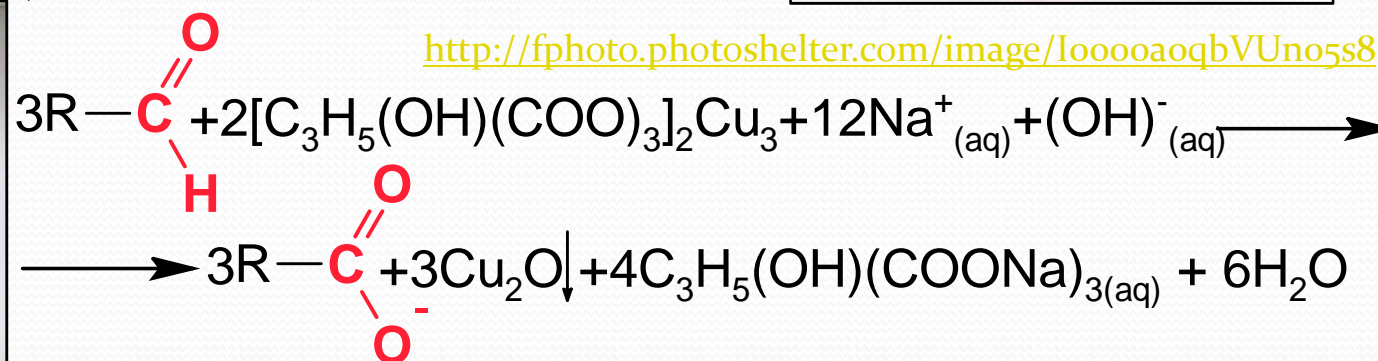
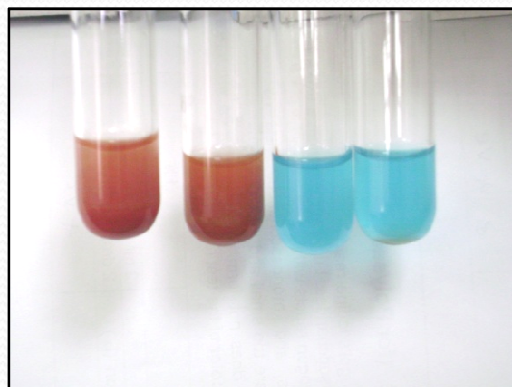
Stanley Rossiter Benedict

<http://www.cornellbiochem.org/history.html>



Benediktovo činidlo (struktura, funkce)

Benediktův roztok se přidá k redukujícímu sacharidu s přítomnou aldehydickou skupinou. Zahřívá se. Kapalina se barví nejprve zeleně, nakonec se vylučuje červený oxid měďný Cu_2O . Měď se redukuje z ox.č. +II na +I, uhlík karbonylové skupiny se formálně oxiduje z ox.č. +I na +III.



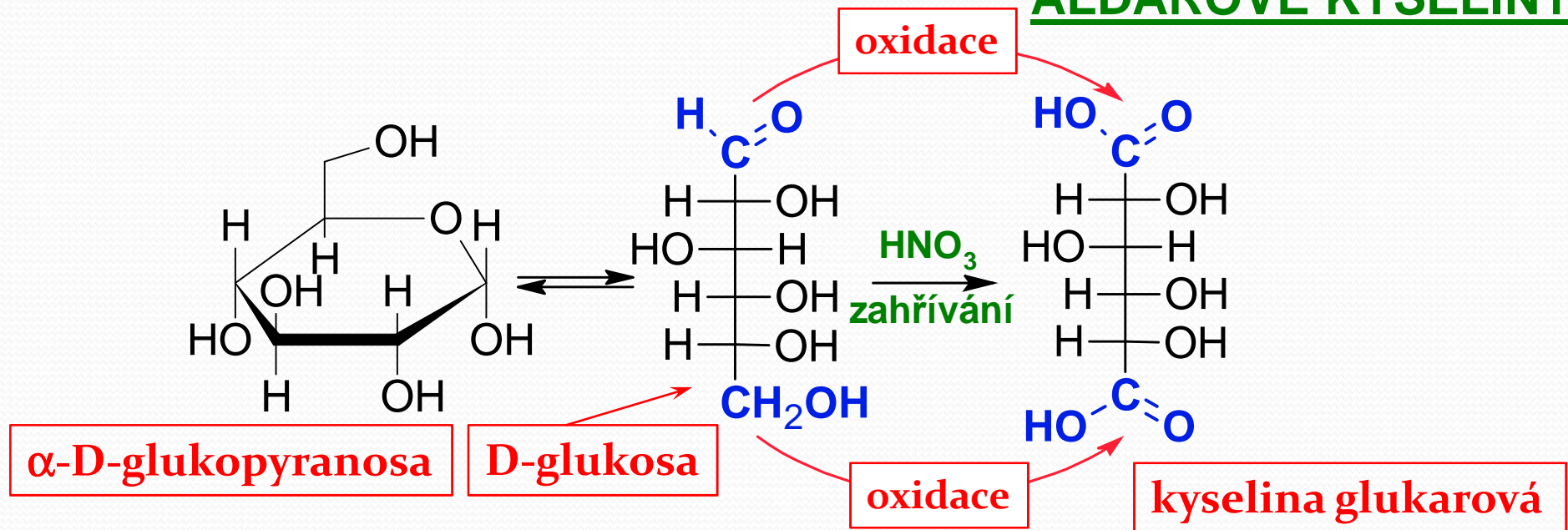
<http://fphoto.photoshelter.com/image/IooooaoqbVUno5s8>

<http://faculty.ksu.edu.sa/27502/Pages/pictures.aspx>

Chemické reakce monosacharidů

OXIDACE

ALDAROVÉ KYSELINY

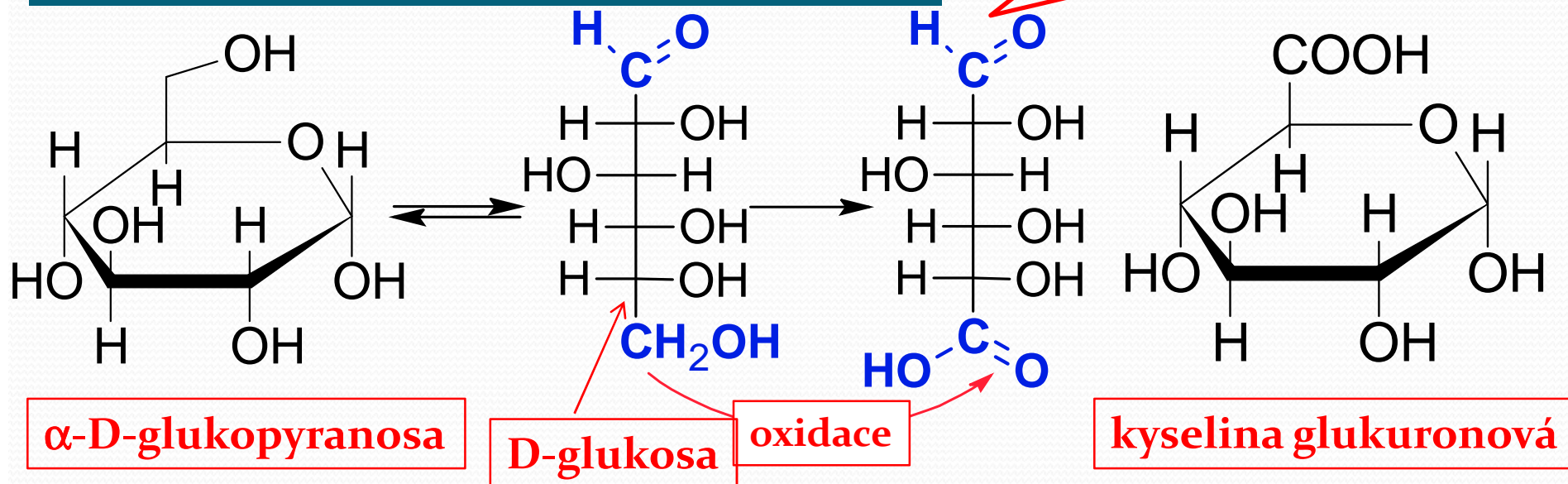


- Účinkem silnějších ox. činidel je oxidována aldehydická i primární alkoholová funkční skupina za vzniku **ALDAROVÝCH KYSELIN**.
Název iontu odvozen od názvu původní aldosa + **koncovka -arát** (např. k. glukarová – glukarát).

Chemické reakce

monosacharidů OXIDACE

Nezbytnost maskování snadno oxidovatelné aldehydické charakteristické funkční skupiny např. tvorba acetalu



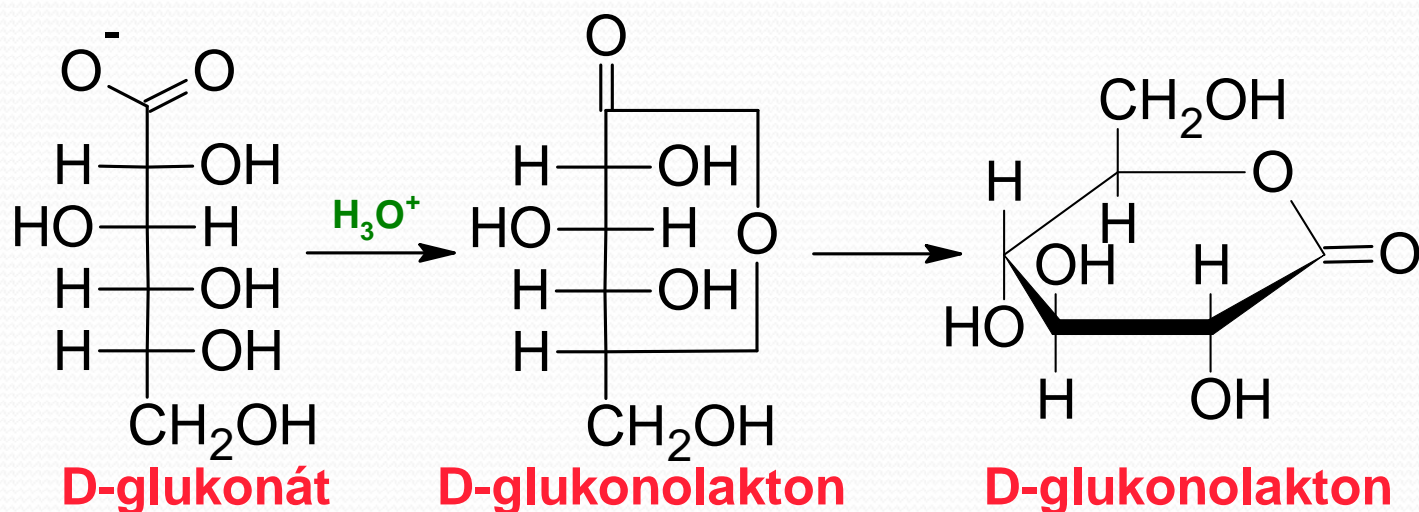
ALDURONOVÉ KYSELINY

Účinkem ox. činidel při současném maskování aldehydické skupiny je oxidována primární alkoholová funkční skupina za vzniku **ALDURONOVÝCH KYSELIN**.

Název iontu odvozen od názvu původní aldosa + koncovka **uronát** (např. k. glukuronová – glukuronát).

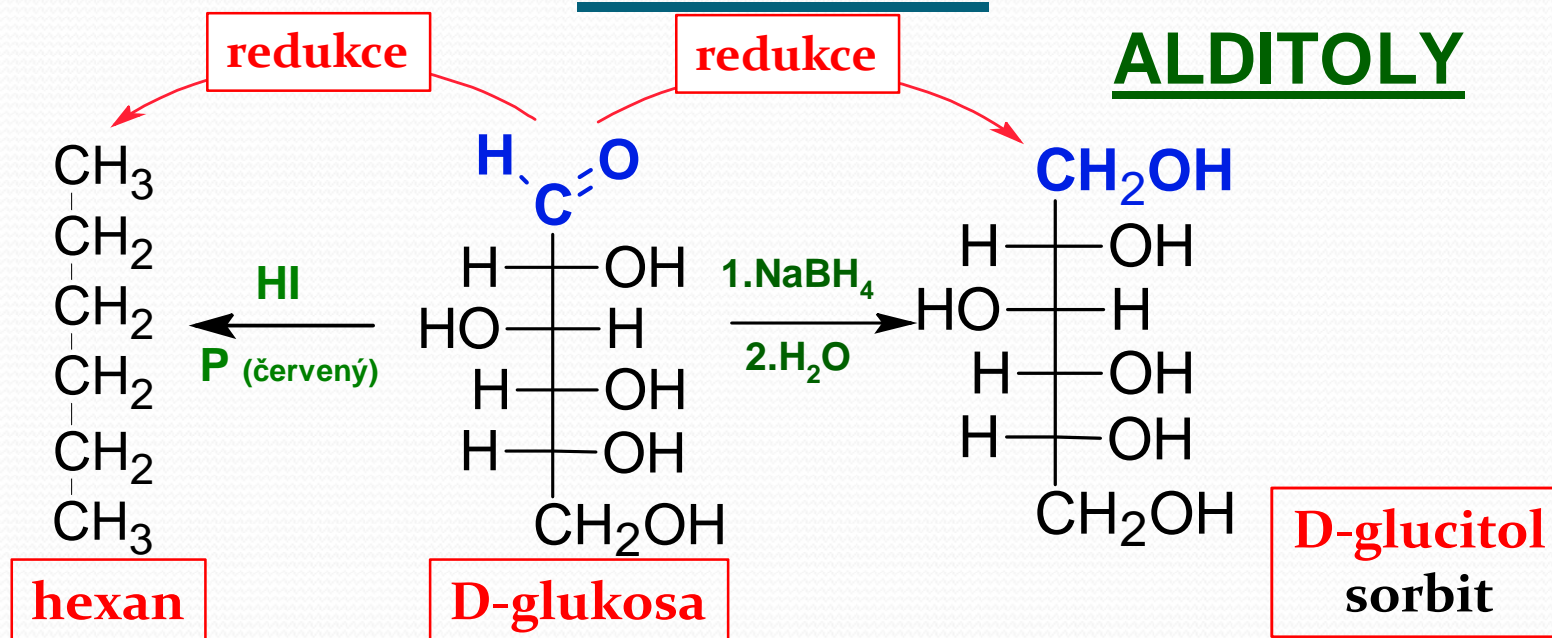
Chemické reakce monosacharidů OXIDACE

- Všechny cukerné kyseliny disociují při fyziologickém pH za vzniku **aniontů**.
- Odštěpením vody dochází k **intramolekulární esterifikaci** za vzniku cyklických esterů - **LAKTONŮ**



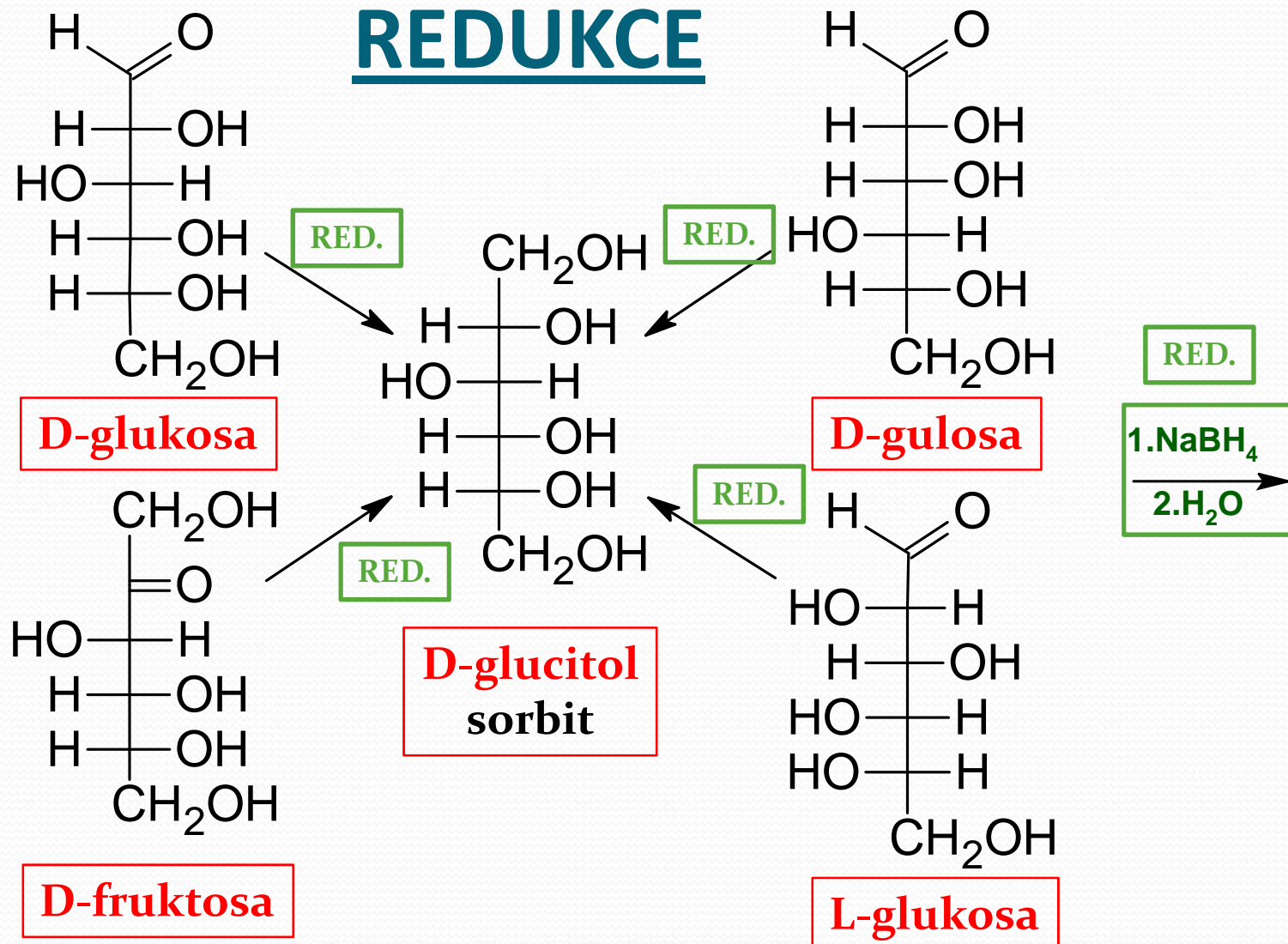
Chemické reakce monosacharidů

REDUKCE



- Redukce aldosa a ketosa $[\text{BH}_4]^-$ nebo $[\text{AlH}_4]^-$ poskytuje polyalkoholy – **ALDITOLY**
- Neustálé narušování rovnováhy vede až ke kvantitativnímu zredukování veškerého monosacharidu

Chemické reakce monosacharidů

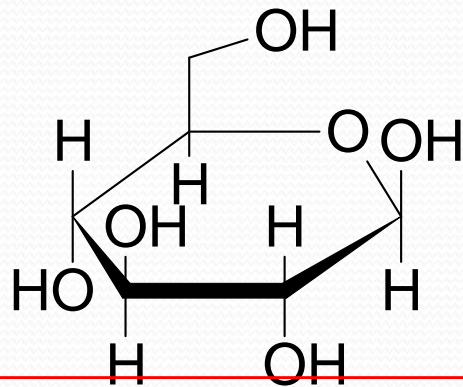


Chemické reakce monosacharidů vznik esterů a etherů

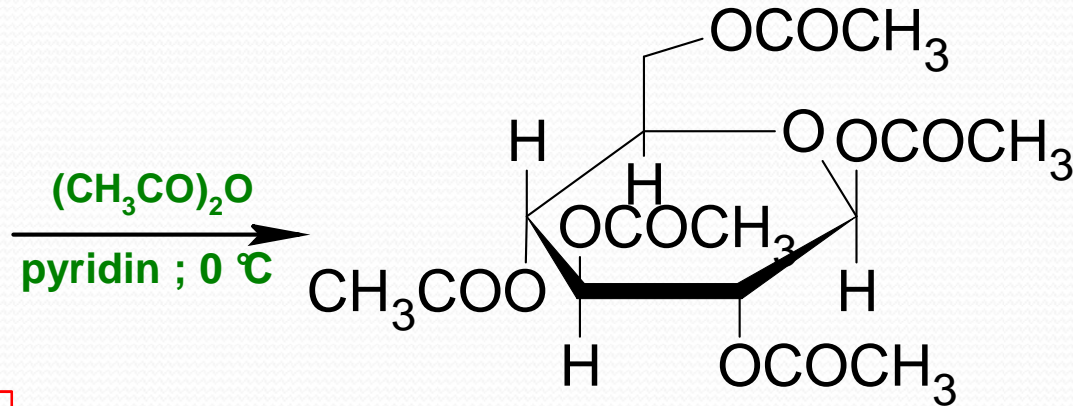
- Reakce probíhající v důsledku **přítomnosti hydroxylové ch.f.sk.**
- **Estery** se připravují působením **acylhalogenidů** nebo **anhydridů karboxylových kyselin** – výborná acylační činidla. Reakci provádíme v prostředí bazickém.
- **Ethery** se připravují působením **alkylhalogenidů** v prostředí báze (tzv. Williamsonova reakce). Nelze použít silné báze \Rightarrow narušení molekuly sacharidu. Lépe slabá báze např. Ag_2O .

Chemické reakce monosacharidů

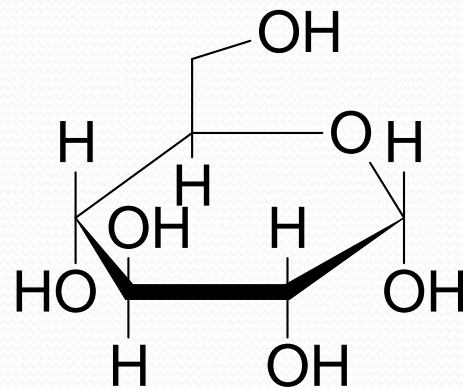
vznik esterů a etherů



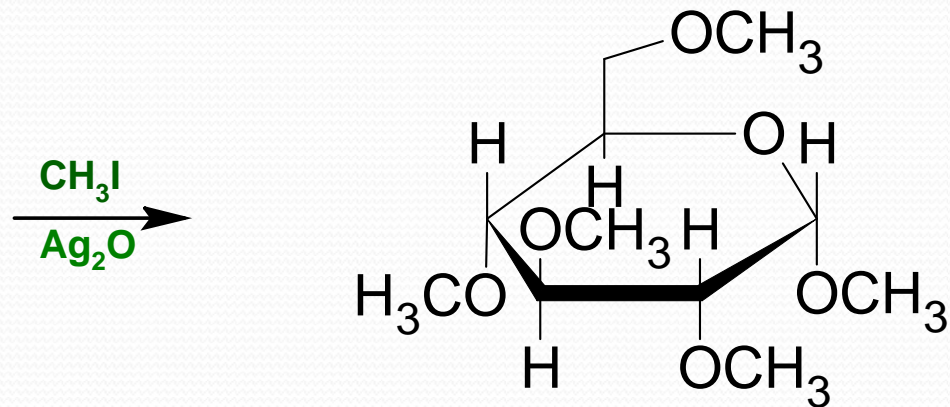
β -D-glukopyranosa



1,2,3,4,6-penta-O-acetyl- β -D-glukopyranosa



α -D-glukopyranosa

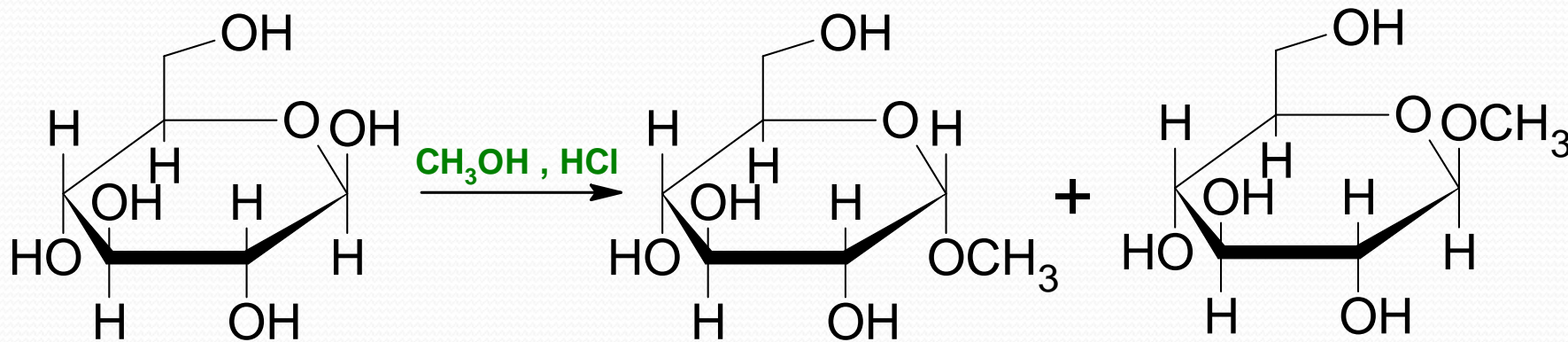


methyl-2,3,4,6-tetra-O-methyl- α -D-glukopyranosid

Chemické reakce monosacharidů

vznik esterů a etherů

- S etherickou vazbou či skupinou se setkáváme i při reakci vzniku acetalů, která probíhá působením alkoholu v kyselém prostředí na hemi (polo)acetaly.



β -D-glukopyranosa

methyl- α -D-glukopyranosid

66%

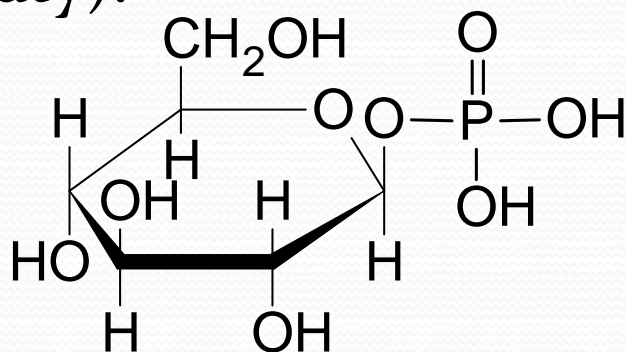
methyl- β -D-glukopyranosid

34%

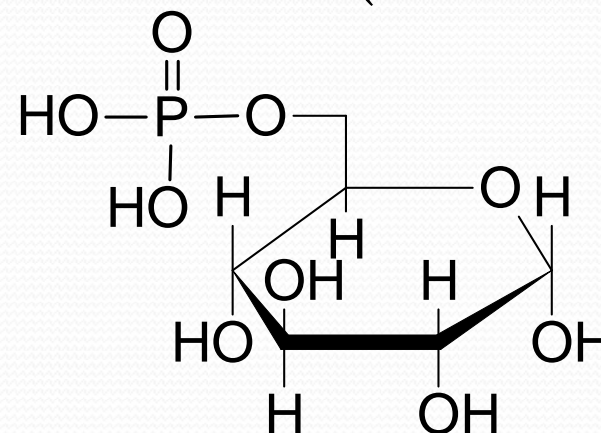
Chemické reakce monosacharidů

vznik esterů a etherů

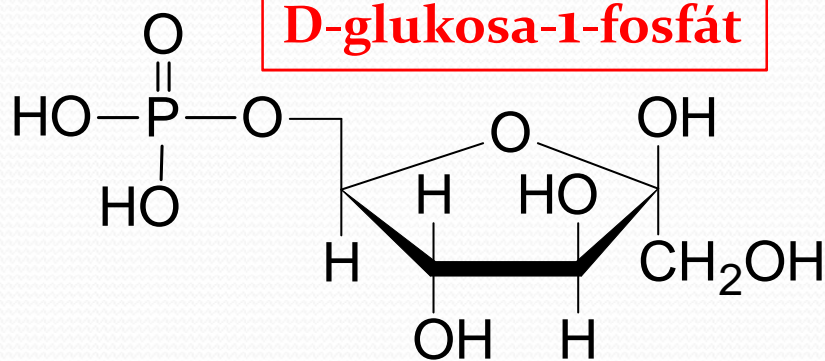
- Z biochemického hlediska patří k nejvýznamnějším estery kyseliny trihydrogenfosforečné (tzv. cukerné fosfáty).



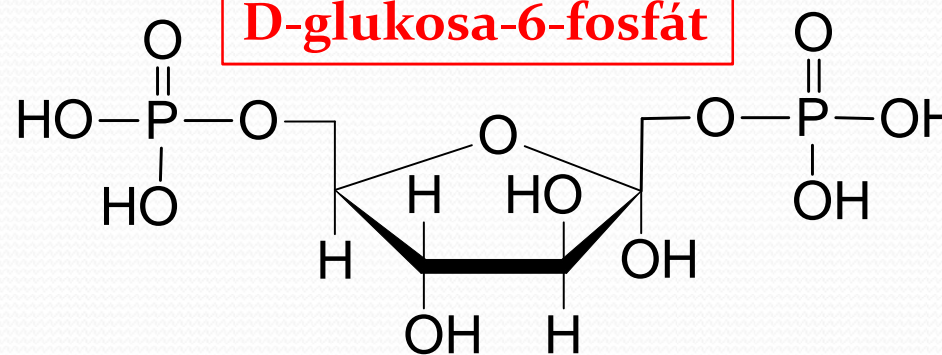
D-glukosa-1-fosfát



D-glukosa-6-fosfát



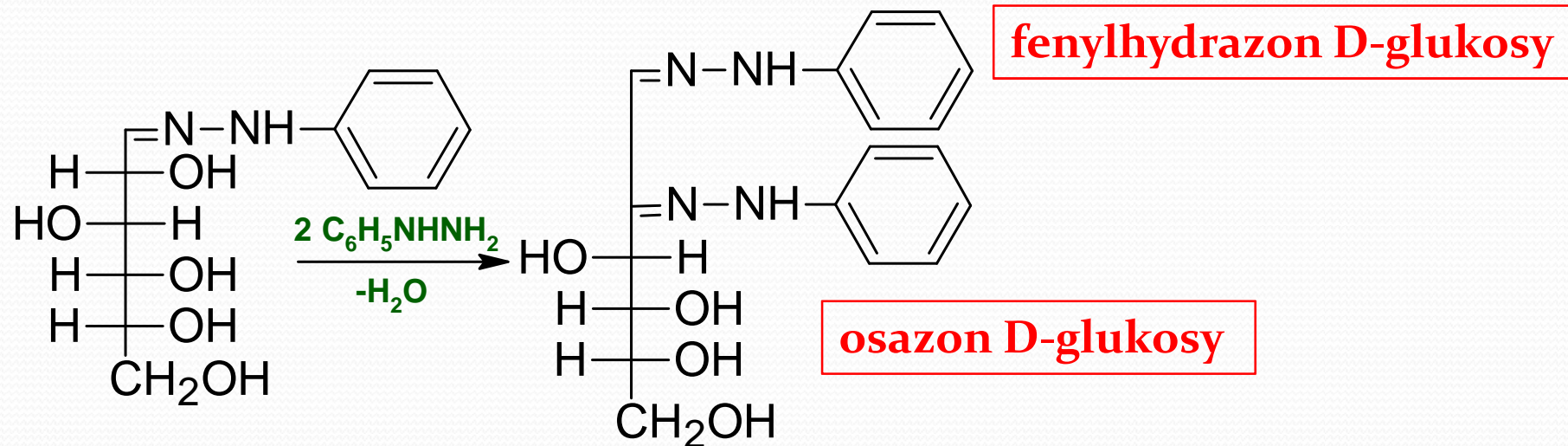
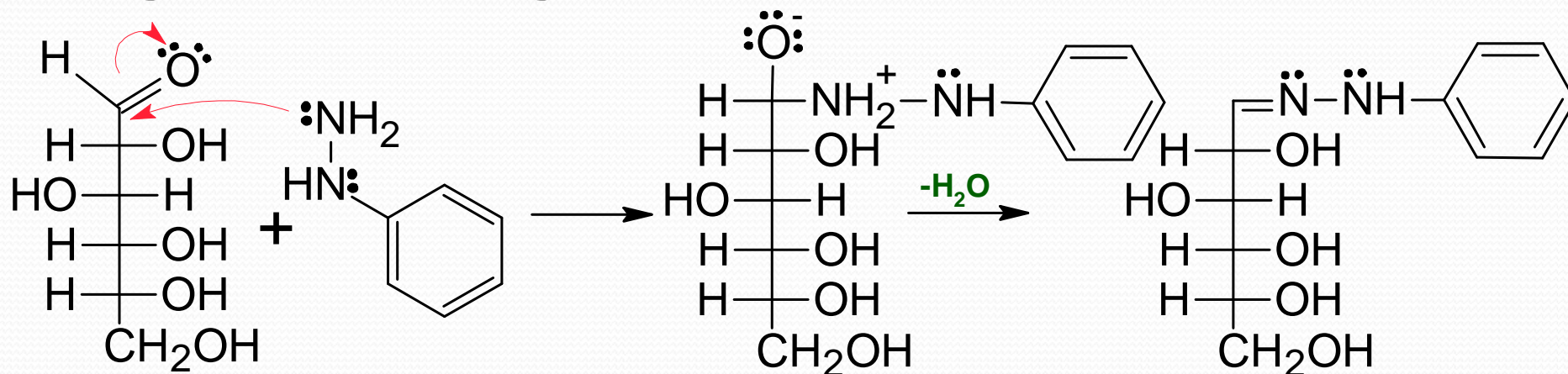
D-fruktosa-6-fosfát



D-fruktosa-1,6-bis(fosfát)

Chemické reakce monosacharidů

- Vznik 1,2-*bis*(fenyldiazonů) \Rightarrow **OSAZONŮ**
(krystalické látky)



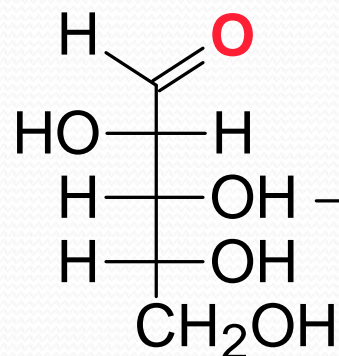
Chemické reakce monosacharidů

1. Kyanhydrinová synt.

2. Redukce na Pt

katalyzátoru

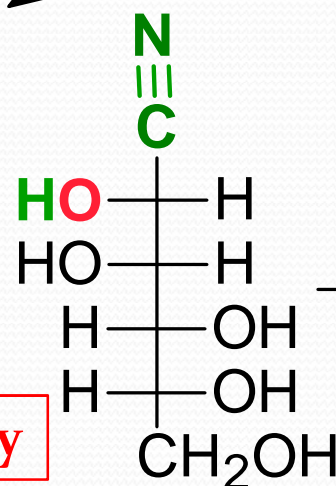
3. Hydrolyzáza iminů



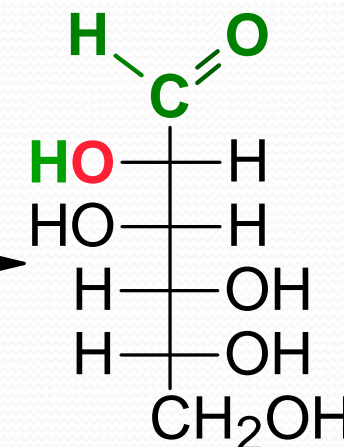
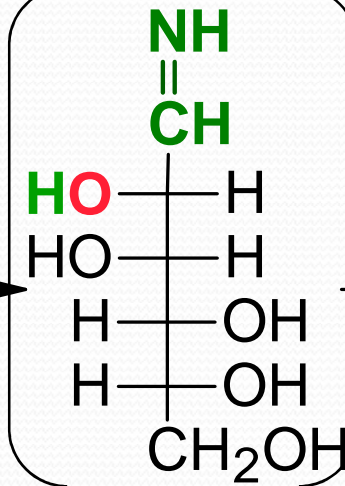
D-arabinosa



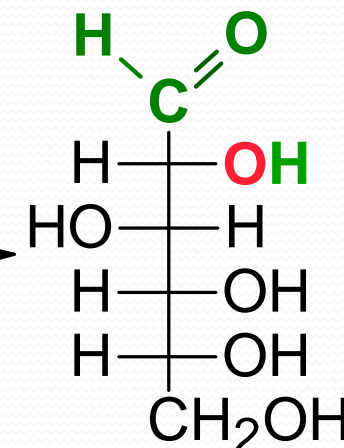
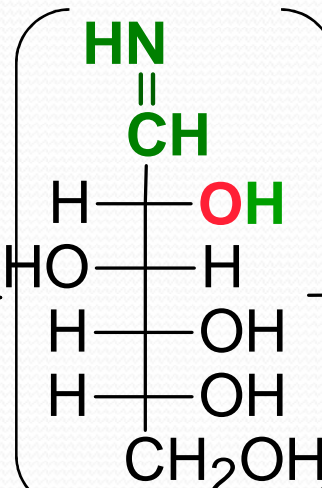
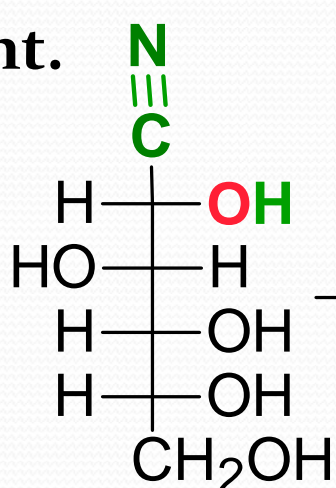
Kyanhydrin D-glukosy



Kyanhydrin D-mannosy



D-mannosa

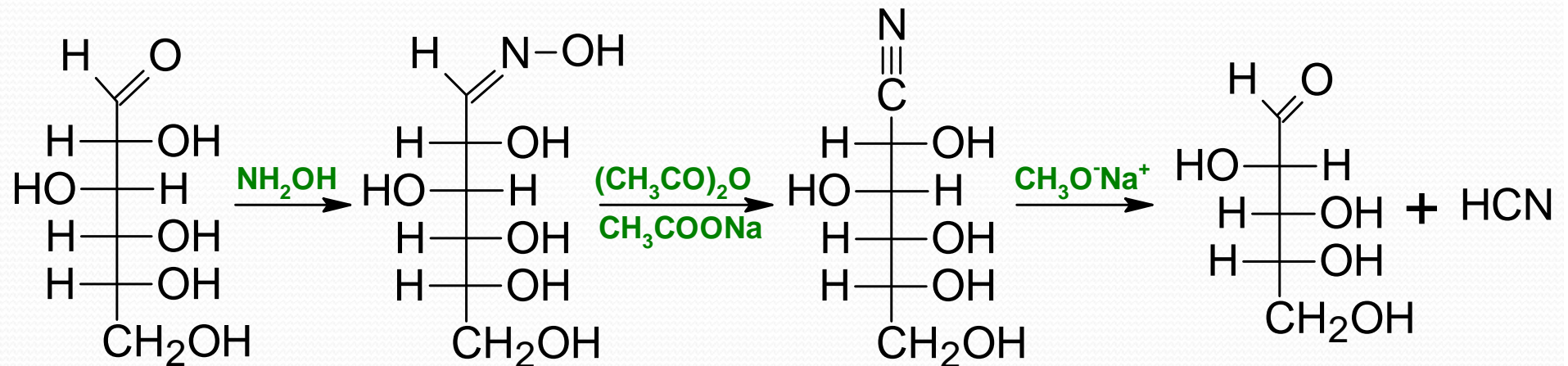


D-glukosa

Kilianiho-Fischerova syntéza-prodlužování ř.

Chemické reakce monosacharidů

WOHLOVO odbourání (zkracování uhlíkatého skeletu monosacharidů)



D-glukosa

oxim D-glukosy

kyanhydrin D-glukosy

D-arabiosa

1. Adice nukleofilní N-nukleofilů na karbonylovou skupinu
2. Dehydratace (redukce) oximů na nitrilovou skupinu
3. Odštěpení HCN v alkalickém prostředí za vzniku karbonylové skupinu