

(mono)Sacharidy

Příprava na vyučovací hodinu středoškolské chemie (45 min)

Cíle hodiny

Úvod do sacharidů, osvojit si strukturu a vlastnosti monosacharidů, naučit se zakreslovat monosacharidy různými vzorci (Fisherova, Tollensova, Haworthova projekce), zopakovat si základy stereochemie. Význam nejdůležitějších monosacharidů. V případě časové rezervy je možnost pokračovat oligosacharidy a polysacharidy.

Rozvržení hodiny

- 10 min: pětiminutovka z minulého tématu. Se studenty pak písemku stručně projít.
- 30 min: Monosacharidy
 - 5 min: Úvod do sacharidů, společné vlastnosti, diskuze
 - Monosacharidy
 - 5 minut – úvod do monosacharidů – struktura, vlastnosti
 - 5 min: Fisherův vzorec (stavebnice), zopáknout stereochemii
 - 10 min: Reakce sacharidů: cyklizace, Tollensovy, Hawarthovy vzorce, (stavebnice)
 - 5 min: Významné monosacharidy
- 5 min: opakování, shrnutí
 - Když to vyjde, dá se na konci hodiny procvičovat převádění vzorců.
 - Na konci rozdat procvičování tématu na doma

Pomůcky

Stavebnice, ukázky a ochutnávky sacharidů

Úvod do sacharidů

- Napsat na tabuli velký, dobře čitelný nadpis „SACHARIDY“, ať si ho studenti opiší do sešitu.
- Zeptat se, ať někdo zkusí, jestli by odhadnul, co se skrývá pod **pojmem sacharidy**, určitě to už někdy slyšeli...
 - Ať se podívají na svoje koupené svačiny a nápoje, co obsahují za sacharidy a kolik
 - Že se o množství a kvalitě přijímaných sacharidů dneska hodně diskutuje („cukr – bílé zlato nebo bílý jed“... nejlepší je prostě „vyvážená strava“)
- Zeptat se **k čemu jsou sacharidy dobré** – pravděpodobně někoho napadne, že jsou **zdrojem energie**.
- Polysacharidy mohou sloužit jako **stavební látky** – v biologii možná už zaslechli celulózu (jak je uvedeno na wikipedii „celulóza je nejrozšířenějším biopolymerem na zemském povrchu, ročně jí vzniká až $1,5 \times 10^9$ tun.“, takže to je docela významné)
- Zajímavost: Trocha etymologie: z **lat.** *saccharum* = cukr. Pojem „cukr“ se používá spíše pro sacharidy sladké chuti, ovšem ne všechny sacharidy mají sladkou chuť. Může se používat pojem glycid. Někdy mohou slyšet název „karbohydrát“ = „uhlovodan“ – ukázat na příkladu glukózy ($C_6H_{12}O_6 = 6C + 6H_2O = (CH_2O)_6$) proč. Ve skutečnosti se nejedná o hydráty uhlíku!
- (Cukry jsou dost důležité.... O tom svědčí třeba i to, že písnička Sugar od Maroon 5 má momentálně 2.5 miliardy zkontrolování na youtube...)

Charakteristika sacharidů obecně:

- Z chemického hlediska: Deriváty uhlovodíků obsahující několik -OH skupin (tj. vícenásobné alkoholy) a jednu karbonylovou CO skupinu (aldehyd nebo keton). Dají se zapsat souhrnným vzorcem $C_n(H_2O)_n$. Patří mezi biopolymery - může se jednat o nízko i vysokomolekulární látky.
- Funkce – zdroj energie, stavební; součástí i jiných látek (nukleové kyseliny, ATP...)
- Vznikají v rostlinách při fotosyntéze. Chemicky se jedná o polyhydroxyaldehydy a polyhydroxyketony
- Kondenzací (odštěpení vody) **monosacharidů** vznikají **oligo-** (2-10 jednotek) a **polysacharidy**, takže se může jednat o malé i velké molekuly. Monosacharidy a oligosacharidy se řadí mezi **cukry**.
- Součástí různých dalších větších molekul, papíru, textilních vláken, výbušnin (nitrocelulóza...)

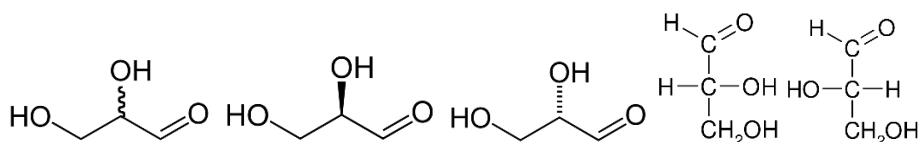
Monosacharidy

Charakterizace monosacharidů:

- F: (viz obrázek na úvodní stránce prezentace, zeptat se studentů) – bezbarvé, krystalické, dobře rozpustné ve vodě (slazení čaje), sladké chuti
- Základní stavební jednotky oligo- a polysacharidů
- CH: Jak jsme si říkali, sacharidy jsou uhlovodíky s -OH skupinami, aldehydy nebo ketony.

Co to ale znamená z pohledu **stereochemie**, když jsou na uhlících v řetězci hydroxylové skupiny? Že tyto molekuly obsahují chirální uhlíky – a není tedy jedno v jaké konfiguraci OH skupina na uhlíku je – a právě absolutní konfiguraci na jednotlivých chirálních uhlících se i jednotlivé monosacharidy liší. Tj. mohou mít stejný sumární vzorec, dokonce stejný konstituční vzorec, ale stejně to jsou rozdílné monosacharidy. Monosacharidy mohou mít různý počet chirálních uhlíků a podle toho různé počty chirálních center, to si rozdělíme později. Na příkladu **glyceraldehydu** si můžeme zopakovat **Fisherovu projekci** a absolutní konfiguraci, zde značenou L a D:

- Zopakovat, jak se převede do Fisherovy projekce – můžeme se stavebníci, někdo zkusit na tabuli:



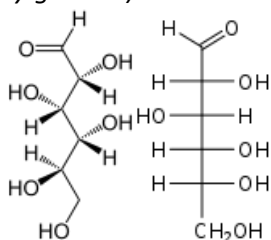
- V prezentaci jsou obrázky modelů, jak by to asi mělo vyjít ze stavebnic:

Rozdat přehled monosacharidů, zapamatovat si alespoň glukosu, ribosu, fruktosu, ať je z čeho psát písemku.

- Ukázat si, jak se „podobné“ monosacharidy liší v orientacích na jednotlivých uhlících.
- Zopakovat (ptát se) stereochemii – chiralitu a izomerii, pojmy enantiomer (zrcadlový obraz), diastereomer, epimer, - opět si mohou ukázat na stavebnici. Můžou si určit absolutní konfiguraci třeba D-glyceraldehydu.

Ukázat si na příkladech – podle posledního – L a D. (Nemá teda nic společného se směrem stáčení roviny polarizovaného světla, pouze s konfigurací na uhlíku.)

- Vybrat nějaký Fisherův vzorec a cvičně si z něj nakreslit v Nattově projekci (nebo obráceně) (může student na tabuli) (klasicky glukóza):



Rozdělení monosacharidů:

- 1) Podle počtu uhlíků: triosy (C_3), tetrosy (C_4), **pentosy (C_5)**, **hexosy (C_6)**, heptosy (C_7) atd... Zeptat se, co je onen již zmíněný glycerinaldehyd + další z přehledu monosacharidů.
- 2) **L-monosacharidy, D-monosacharidy** – podle konfigurace -OH skupiny na posledním chirálním uhlíku. Chiralita je v přírodě důležitá a sloučeniny s různou konfigurací mohou hrát v organismu různé role.
V přehledu jsou samé D-monosacharidy, L-formy by vznikly převrácením na všech centrech (stereochemicky enantiomery – zrcadlové obrazy)
- 3) **Aldosy, ketosy** – už jsme si ukázali glycerinaldehyd jako aldosu, ketosa by byl třeba dihydroxyaceton. Ketosa má samozřejmě karbonylovou skupinu na druhém uhlíku, to znamená, že má o jeden chirální uhlík méně. A taky se adekvátně tomu musí cyklit.
- 4) (cyklické a acyklické)

Reakce monosacharidů

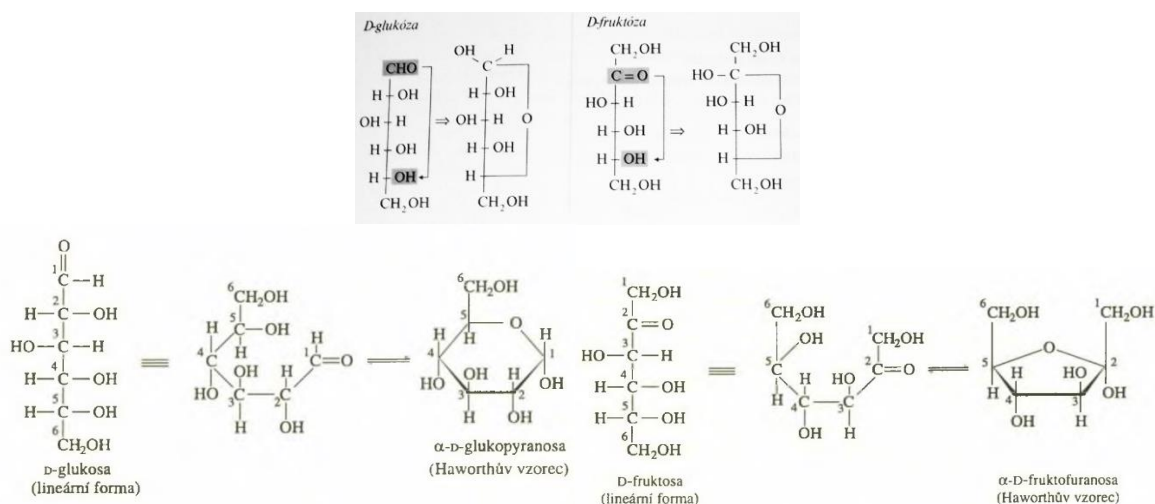
Dneska si řekneme jen dvě reakce monosacharidů, zbytek později.

Z těchto vzorců by to vypadalo, že monosacharidy jsou lineární molekuly, ale ukazuje se, že v roztoku vzniká rovnováha mezi **cyklickou a acyklickou formou** monosacharidu. Cyklická forma vzniká adicí (sekundární) hydroxylové skupiny na skupinu aldehydovou nebo ketonovou, přičemž vzniká cyklický **poloacetal** (vzpomeneme si na mechanismus z organiky). Pokud vzniká pětičlenný cyklus, nazývá se monosacharid **furanosou**, pokud šestičlenným, tak **pyranosou**. (Nakreslit **furan** a **pyran**, protože je už dávno zapomněli.)

- Na stavebnici se můžou studenti podívat, že podle toho, jak si molekulu zacyklí dostanou nově vzniklý poloacetalový hydroxyl buď nad rovinou kruhu nebo pod rovinou kruhu.
- Na stavebnici je také vidět, že přestože se v Haworthově projekci zobrazují jako planární, tak planární rozhodně nejsou!

Zacyklením vzniká v molekule nové chirální centrum na uhlíku 1. Pokud je v Haworthově projekci D-monosacharidu orientován dolů, nazývá se **α -anomer**, pokud je orientován nad rovinu molekuly, jedná se o **β -anomer**. (obrázek v prezentaci, případně namalovat). (anomery jsou epimery, které se liší specificky v orientaci na poloacetalovém/acetalovém uhlíku)

Ukázat na tabuli nebo obrázek v prezentaci, jak se monosacharidy zacyklí:



Poznámka: Tollensovy vzorce je lepší zakreslovat s vazbou z kyslíku shora – pak lze rovnou rozhodnout, jestli je α nebo β anomer.

Tím, že v se v roztoku ustanovuje rovnováha mezi cyklickou a acyklickou formou dochází ke vzniku rovnováhy mezi α -a β -anomerem.

- Vyzkoušet si na příkladu glukosy, jak se zacyklí. (Kdyžtak je obrázek v prezentaci)

Ještě si ukážeme jednu reakci:

Poloacetalový hydroxyl je v porovnání s ostatními hydroxyly mnohem reaktivnější. Jeho reakcí s -OH skupinou alkoholu nebo také jiného monosacharidů vzniká **glykosidová vazba**. (ukázat na příkladu třeba β -D-glukopyranosy s methanolem, jak vzniká methyl- β -D-glukopyranosid, nakreslit nebo obrázek v prezentaci). Tímhle typem vazby se monosacharidy váží ve složitějších molekulách, jak si ukážeme. Glykosidy jsou acetaly a jsou stabilní v bazickém a nestálé v kyselém prostředí.

Cukry, které mají tento reaktivní poloacetalový hydroxyl mají redukční vlastnosti (reagují s Fehlingovým a Tollensovým činidlem) a nazývají se proto **redukující** cukry. Cukry, které s činidly nereagují se nazývají **neredukující** (později z řad oligo- a polysacharidů).

Důkaz redukujících cukrů (3 minuty)

<https://www.youtube.com/watch?v=UzjoDYtWJTk>

(sacharóza nemá poloacetalový hydroxyl, to si ukážeme později)

Dusíkatou obdobo nukleosidů jsou takzvané N-glykosidy.
(obrázek v prezentaci)

Významné monosacharidy – hlavně pentosy a hexosy

- Glukosa – aldóza, hexoza (aldohexóza), „hroznový cukr“, v ovoci, medu a krvi živočichů, rychlý zdroj energie (rychle se vstřebává), tvoří polysacharidy; při cukrovce v moči (Fehling); snadno podléhá lihovému kvašení.
- Ribosa – aldóza, pentóza (aldopentóza), „co znamená zkratka DNA?“ – ribosa se vyskytuje v RNA, 2-deoxy-ribofuranosa v DNA (můžeme si nakreslit, obrázek v prezentaci)
- Fruktóza – ketóza, „ovocný cukr“, nejsladší, s glukosou součástí sacharózy
- Galaktóza – složkou oligo- a polysacharidů

Tady by se dal asi výklad ukončit, dál se asi za jednu hodinu nestihne

=====

Oligosacharidy

Jak jsme si říkali, poloacetalový hydroxyl je reaktivnější než ostatní hydroxilové skupiny. Monosacharidy se mohou spojovat tak, že **poloacetalový hydroxyl reaguje s hydroxylovou skupinou** dalšího monosacharidu za současného **odštěpení molekuly vody**. Takto postupně vznikají nejen všechny oligosacharidy ale i polysacharidy. Oligosacharidy se obvykle označují **di- až dekasacharidy**. Oligosacharidy se dělí na **redukující a neredukující** podle toho, jestli redukují Fehlingovo a Tollensovo činidlo – redukující vlastnosti mají ty, které obsahují alespoň jeden poloacetalový hydroxyl. Takže pokud vzniká disacharid reakcí dvou poloacetalových hydroxylů, tak nemá redukující vlastnosti. Neredukující disacharidy nemají žádný poloacetalový hydroxyl, takže mají glykosidovou vazbu mezi C1 prvního monosacharidu a C1 druhé aldosa nebo C2 druhé ketosa: obrázek sacharózy

Nejdůležitější oligosacharidy jsou disacharidy.

Podle toho, které uhlíky se spojují se vazba mezi uhlíkama označuje: (1->4) znamená, že poloacetalový hydroxyl na uhlíku 1 reagoval s hydroxylovou skupinou na uhlíku 4 druhého monosacharidu (nakreslit nebo je obrázek v prezentaci).

Kyselou hydrolýzou oligosacharidů můžeme získat jednotlivé cukerné jednotky – monosacharidy.

Významné oligosacharidy (disacharidy)

- Maltosa – ze dvou glukosových jednotek, získává se hydrolýzou škrobu
- Laktosa – „mléčný cukr“ - v mléce savců
- Sacharóza – „řepný“ nebo „třtinový“ cukr. Je to nejrozšířenější potravinářský cukr vůbec, hojně zastoupený v naší stravě.

Polysacharidy

Charakteristika polysacharidů:

F: Málo nebo špatně rozpustné ve vodě,

Ch: Více monosacharidových jednotek než oligosacharidy (stovky, tisíce); poloacetalový hydroxyl je ve vazbách, takže se jedná o **neredukující** sacharidy (proč, když na konci může být volný poloacetalový hydroxyl, hmm?), **kysele nebo enzymaticky hydrolyzovatelné** na mono- nebo oligosacharidy;

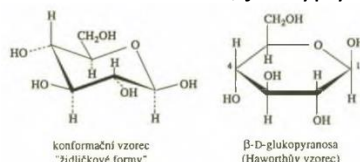
Existují lineární a větvené polysacharidy - Lineární sacharidy mají (1->4) vazby, větvené polysacharidy k tomu mají ještě (1->6) vazby. (Obrázek v prezentaci)

Významné polysacharidy

- Celulóza: Lineární polysacharid; stavební prvek stěn rostlinných buněk – tj. jedná se o stavební polysacharid; nitrocelulóza (*zapálit pingpongový míček*)
- Chitin: tvoří exoskelet členovců, buněčné stěny hub a mnohých řas
- Škrob: skládá se z α -D-glukosových jednotek. Vyskytuje se ve dvou formách, v amylose a v amylopektinu. Amylosa má nerozvětvený řetězec a amylopektin má rozvětvený řetězec. (viz obrázek v prezentaci). Jedná se o zásobní polysacharid rostlin.
- Glykogen: zásobní polysacharid živočichů, hlavně ve svazech a játrech

Možná procvičování a opakování

- Absolutní konfigurace na jednotlivých uhlících vybraného cukru (např. glukosa)?
- Zakreslit třeba β -D-glukopyranosu v židličkové konformaci (zopakuje se, že monosacharidy nejsou planární a polohy axiálních a ekvatoriálních, jak vyplývají z Howarthovy projekce)



- Převádění jednotlivých vzorců mezi sebou

Témata na 5minutové referáty nebo prezentace pro studenty na příští hodinu za malou jedničku:

- Cukrovka
- Umělá sladidla
- Využití celulózy a nitrocelulózy v praxi (ukázka na hodině?)
- Sladkost různých sloučenin a její stanovení (možné experimentálně na hodině)

Zdroje:

- Přehled středoškolské chemie, SPN, str 290
- Chemie pro čtyřletá gymnázia 3, Mareček, Honza
- Odmaturuj z chemie
- <http://www.mojechemie.cz/Biochemie:Sacharidy>
- http://www.studiumbiochemie.cz/prirodni_latky.html

Další zdroje obrázků:

- <https://en.wikipedia.org/wiki/File:Glyceraldehyde-2D-skeletal.png>
- <https://en.wikipedia.org/wiki/File:D-glyceraldehyde-2D-skeletal.png>
- <https://en.wikipedia.org/wiki/File:L-glyceraldehyde-2D-skeletal.png>
- https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/e/ed/D-Glyceraldehyde_2D_Fischer.svg/535px-D-Glyceraldehyde_2D_Fischer.svg.png
- https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/05/L-Glyceraldehyde_2D_Fischer.svg/614px-L-Glyceraldehyde_2D_Fischer.svg.png