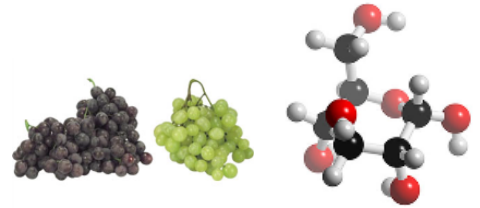


MO 21 SACHARIDY

- 1) Rozdělení sacharidů.
- 2) Monosacharidy, poloacetalová vazba, izomerie.
- 3) Chemické vlastnosti monosacharidů.
- 4) Oligosacharidy a polysacharidy.
- 5) Významní zástupci sacharidů.

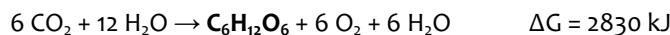


SACHARIDY

- *sákcharon* (řec.) = cukr, sladkost
- představují **většinu** přírodních organických látek na Zemi (kvantitativně), váží většinu biogenního uhlíku = nejrozšířenější

autotrofní organismy:

- v přírodě vznikají díky **fotosyntéze**, jíž provádějí rostliny (podmínkou slun. záření a chlorofyl)



heterotrofní organismy:

- živočichy jsou přijímány v **potravě**

funkce:

- jsou jedním z hlavních **zdrojů energie** – nejrychlejší zdroj E **!!!**
- tvoří hlavní **rezervní** formu chemické **energie** (např. **škrobu** rostlin, **glykogen** v játrech u živočichů)
- jsou **zdrojem uhlíku** pro syntézu buněčných složek
- některé polysacharidy jsou **stavebními** složkami (např. celulóza v buněčné stěně rostlin) těl rostlin a hub (chitin)
- jsou součástí některých **biologicky aktivních složek** buňky (např. nukleotidy nukleových kyselin – viz MO 22)

klasifikace sacharidů:

- | | |
|--|--|
| 1. monosacharidy (+ deriváty) | (jednoduché sacharidy) |
| 2. disacharidy a oligosacharidy | (složené sacharidy (2-10 monosach. jednotek)) |
| 3. polysacharidy | (složené sacharidy (10 a více monosach. jednotek)) |

1. MONOSACHARIDY

- bezbarvé **krystalické** sloučeniny
- dobře **rozpuštěné** ve **vodě** na roztoky **sladké** chuti
- **opticky aktivní**
- částečně si zachovávají **vlastností karbonylových** sloučenin
- zahříváním dochází k rozkladu k tzv. **karamelizaci**

klasifikace:

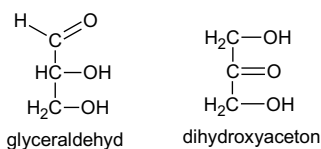
- podle počtu atomů uhlíku:

- a) **triózy** (glyceraldehyd – aldotrióza)
(dihydroxyaceton – ketotrióza)
- b) **tetrózy**
- c) **pentózy** (D-ribóza)
- d) **hexózy** (D-glukóza, D-manóza, D-galaktóza – aldohexózy)
(D-fruktóza – ketohexóza)

- dle typu funkční skupiny:

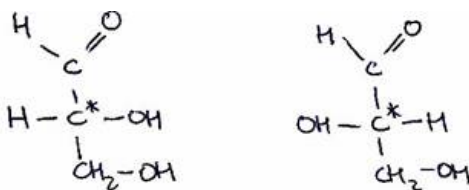
- a) **aldosy**
- b) **ketosy**

- nejjednodušší zástupci:



a) **aldosy**

- nejjednodušším zástupcem aldotrióz je **glyceraldehyd** (2,3-dihydroxypropanal)
- opticky **aktivní** – C*

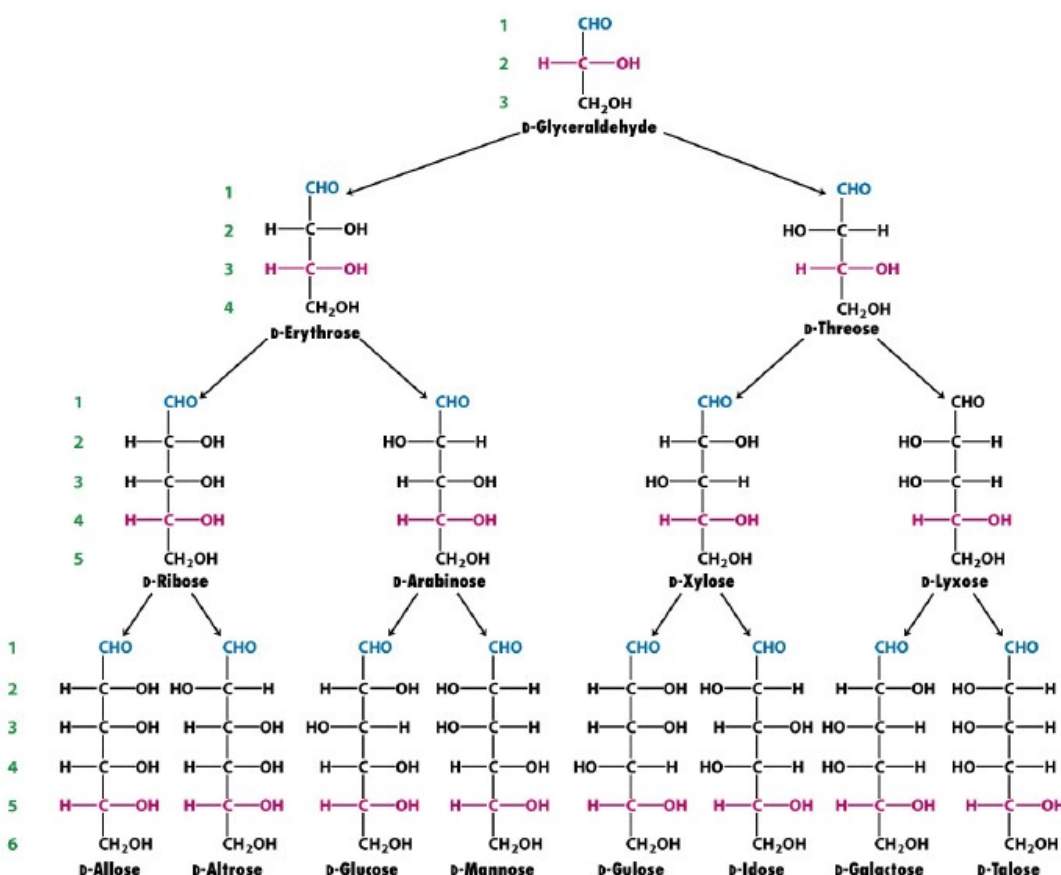


(+) - D-glyceraldehyd

(-) - L-glyceraldehyd

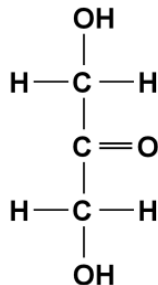
- lze

od něj odvodit celou řadu **aldóz**

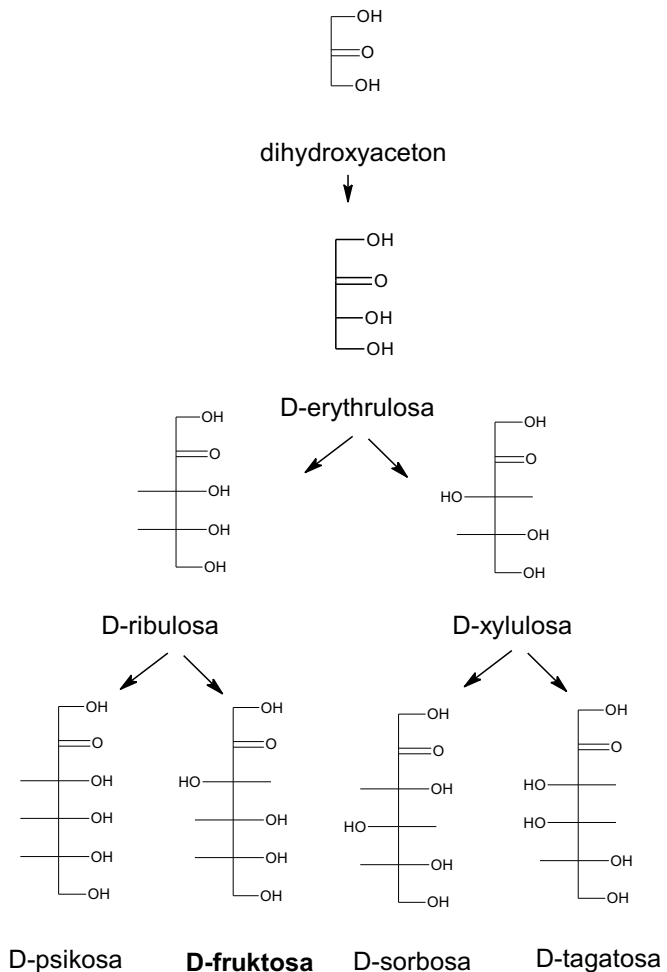


b) ketosy

- nejjednodušším zástupcem je **dihydroxyaceton** (1,3-dihydroxypropanon)
- opticky **inaktivní** – nemá C*



- lze od něj odvodit genetickou řadu **ketos**



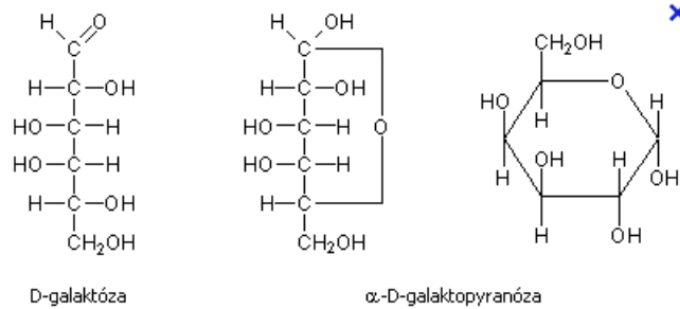
izomerie:

enantiomery – optické antipody

- přítomnost asymetrických atomů uhlíku **C*** způsobuje **optickou aktivitu** sacharidů
- dle **polohy hydroxylové skupiny** na nejvýše očíslovaném asymetrickém atomu uhlíku (ve Fischerově vzorci na nejnižším resp. posledním) se rozlišují **řady D- a L-** sacharidů (enantiomery)
- **přírodní** sacharidy patří většinou do **řady D**

anomery

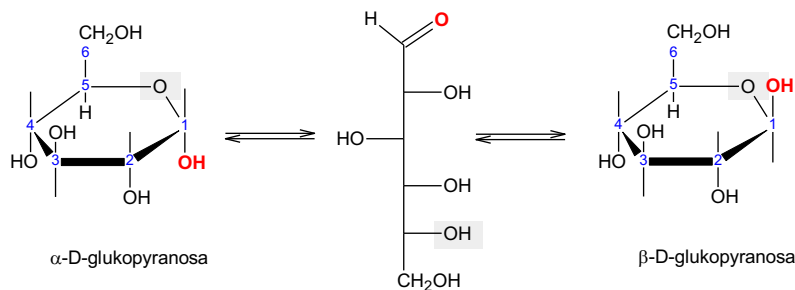
- s uzavřením kruhu a tvorbou nové hydroxylové skupiny se objevuje nový **asymetrický atom uhlíku C***
- vznikají tedy dva nové optické izomery – **anomery** – označované jako **α** a **β** - liší se pouze **orientací poloacetalového hydroxyly**
- pro D-řadu sacharidů platí, že **α ↓** a pro **β ↑** (pro řadu L obráceně)



- např. ve vodném roztoku D-glukózy, existují při teplotě 25 °C tyto tři rovnovážné formy:

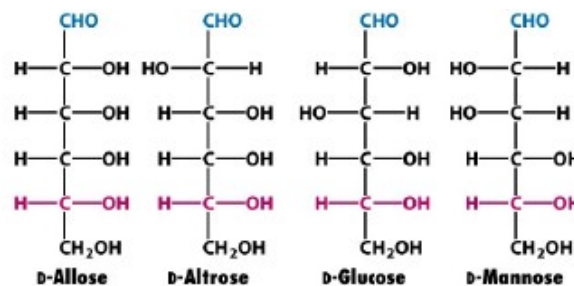
otevřená forma	0,02 %
α-D-glukopyranóza	36 %
β-D-glukopyranóza	64 %

- mohou se vzájemně přeměňovat **jedna v druhou**, ale přes necyklickou formu



epimery

- látky, jež se liší uspořádáním **–OH** skupiny a atomu **H** na **jednom C***
- vyberte 2x 2 epimery:

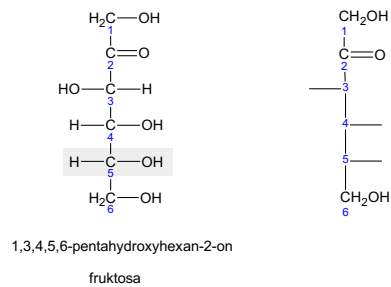
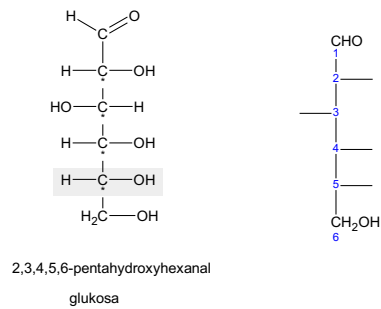


struktura:

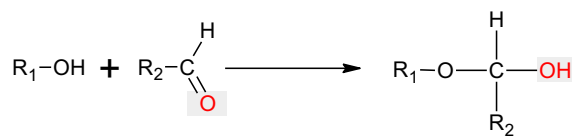
- z chemického hlediska se jedná o deriváty uhlovodíku obsahujících vždy minimálně **2 hydroxylové skupiny -OH** a **karbonylovou skupinu C=O**
- karbonylová skupina může být vázána na krajním atomu uhlíku - aldehydická skupina nebo na vnitřním atomu uhlíku - ketoskupina

- a) polyhydroxyaldehydy – **aldosy**
- b) polyhydroxyketony – **ketosy**

- **cukry** je souborné označení pouze pro **mono-** a **oligosacharidy**
- pro zakreslení struktury se používají **Fischerovy** vzorce:

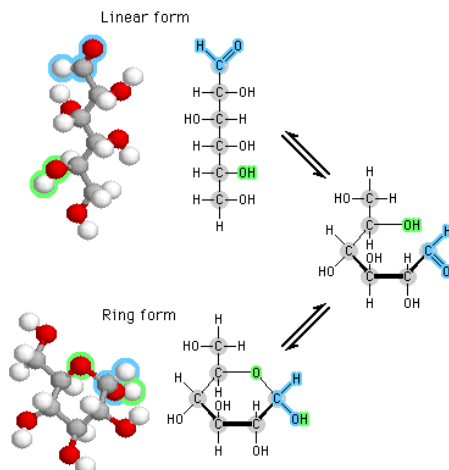


- sacharidová **oxoskupina** je **reaktivní**
- v roztocích dochází k reakci mezi některým hydroxylem a karbonylovou skupinou (na stejné molekule)
- tím se vytváří **cyklické formy**, které jsou v **rovnováze** s formou **otevřenou**
- při **cyklizaci** monosacharidů se vytváří **nová -OH skupina** - reaktivní **poloacetalový hydroxyl**



klasická reakce alkoholu a aldehydu vedoucí ke vzniku poloacetalu

cyklické formy monosacharidů:



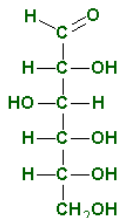
PRAVIDLA

- a) substituenty umístěné v T.v. vpravo, se v H.v. píší dolů
- b) uhlíkové atomy řazené dle stoupajících čísel ve směru hodinových ručiček

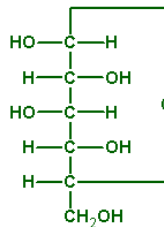
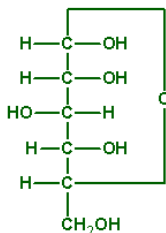
- pro znázornění cyklických struktur se používají **Tollensovy** a **Haworthovy** vzorce:

př: **D-glukóza**

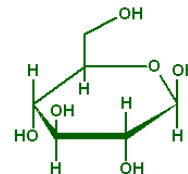
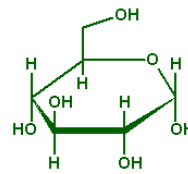
Fischerovy vzorce:



Tollensovy vzorce:



Haworthovy vzorce:



α-D-glukopyranosa a β-D-glukopyranosa:

př: **D-galaktóza**



Fischerův vzorec

Tollensův vzorec

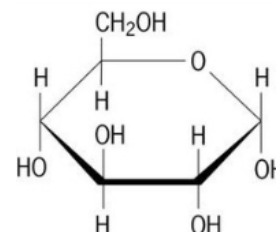
Haworthův vzorec

poloacetalový hydroxyl

- **hydroxylová skupina na 1. C**
- nejreaktivnější -OH skupina
- u D-forem sacharidů:

α-anomer je-li -OH skupina **dole**
β-anomer je-li -OH skupina **nahore**

!!!



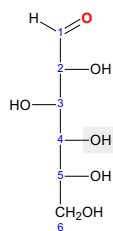
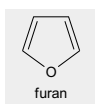
- cyklické struktury se nazývají podle podobnosti se dvěma kyslíkatými heterocyklickými sloučeninami:

- a) **furanosy**
- b) **pyranosy**

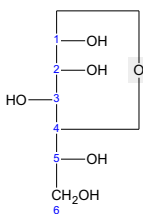
- odvozeny od molekuly furanu
- odvozeny od molekuly pyranu

(viz MO 19)

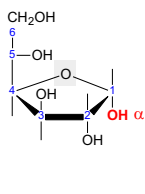
(viz MO 19)



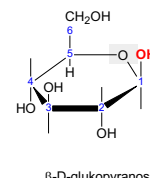
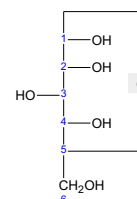
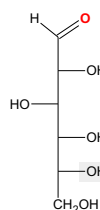
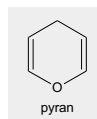
D-glukosa
Fischerův vzorec



D-glukofuranosa
Tollensův vzorec



α-D-glukofuranosa
Haworthův vzorec



β-D-glukopyranosa

chemické vlastnosti:

- některé vlastnosti **karbonylových** sloučenin – platí pro ně **důkazové reakce** karbonylové funkční skupiny
- aldózy jsou tedy redukující monosacharidy

reakce

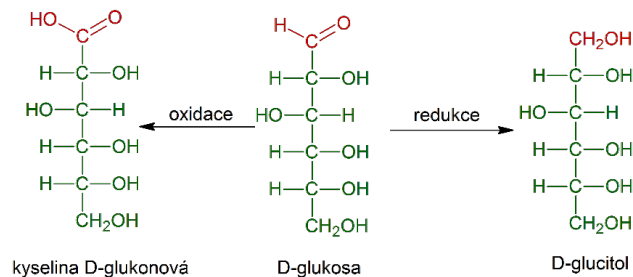
- redoxní reakce
- esterifikace
- vznik glykosidů

redoxní reakce

- **redukcí** monosacharidů vznikají **cukerné alkoholy – alditoly**

- **oxidací** vznikají:

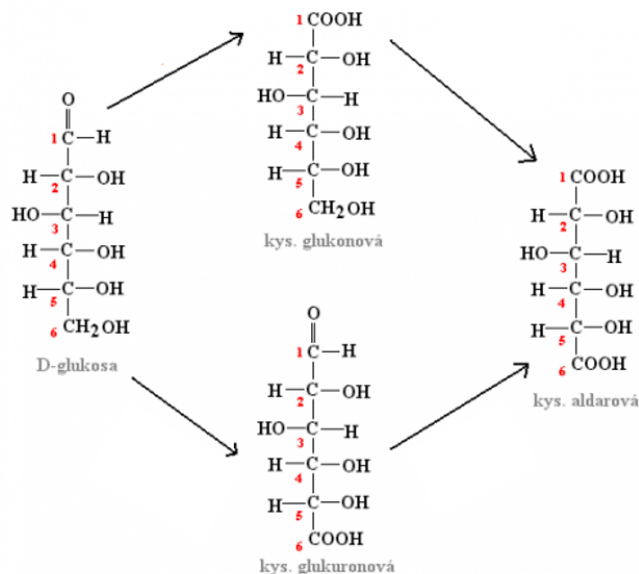
→ **aldonové** kyseliny (př. glukonová kyselina)



- za použití **silného oxidačního** činidla (HNO_3) lze oxidovat až
- bude-li se oxidovat **-OH** skupina na **6C** místo **-CHO** skupiny

→ **aldarové** kyseliny (př. glukarová kyselina)

→ **alduronové** kyseliny (př. glukuronová kyselina)



př: reakce **D-ribózy**:

- redukcí (2H) → D-ribitol
- oxidací (o) → D-ribonová kyselina

esterifikace

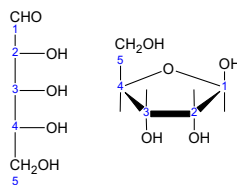
- viz deriváty monosacharidů (níže)

vznik glykosidů

- viz deriváty monosacharidů (níže)

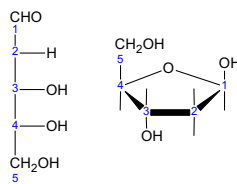
zástupci monosacharidů:

D-ribosa



- je součástí nukleotidů v molekule **RNA**, součást enzymů např. **ATP, NADH**

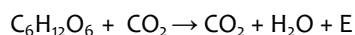
2-deoxy-D-ribosa



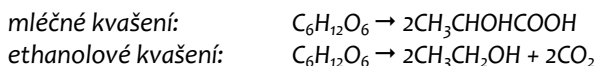
- je součástí nukleotidů v molekule **DNA**

D-glukosa (hroznový cukr, dextrosa)

- rychlý zdroj E



- nachází se volně ve sladkých plodech, včelím medu, v krvi živočichů
- umělá výživa (nemocnice)
- **glykémie** = hladina glukózy v krvi (3,3 – 3,5 mmol/l)
- vyrábí se enzymovou hydrolyzou škrobů
- je méně sladká než sacharóza



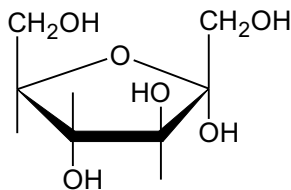
kys. mléčná
ethanol

(silážování, kyselé zelí)

- v roztoku převážně v pyranózní formě
- jeví **mutarotaci** (postupná změna optické otáčivosti)
- **redukuje** Fehlingův a Tollensův roztok
- výroba ethanolu, glycerolu, acetonu, citronové kyseliny, vit. C

D-fruktosa (ovocný cukr)

- „levulóza“ – jediný stáčí rovinu polarizovaného světla doleva (-)
- v některém ovoci a v medu
- je sladší než sacharóza
- je součástí např. sacharózy
- obtížně krystalizuje a proto se používá ve formě sirupu
- v roztoku převážně ve furanosní formě

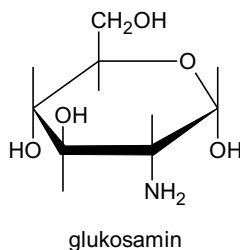


- v potravinářství se používá její směs s glukózou (invertní cukr)

DERIVÁTY MONOSACHARIDŮ

- aminosacharidy
- cukerné kyseliny
- cukerné estery
- glykosidy
- deoxysacharidy
- cukerné alkoholy

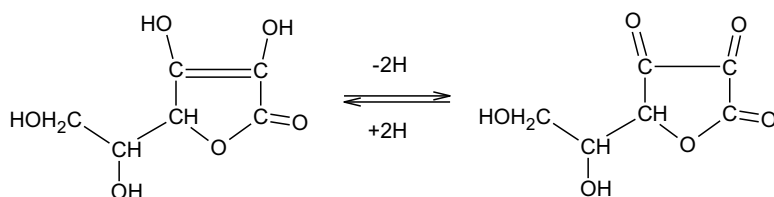
a) aminosacharidy



- lze je odvodit náhradou hydroxylové skupiny a aminoskupinou
- př. **glukosamin**, který je součástí polysacharidu chitinu

b) cukerné kyseliny

- např. kyselina **L-askorbová** sloužící jako redoxní systém (přenašeč vodíku)



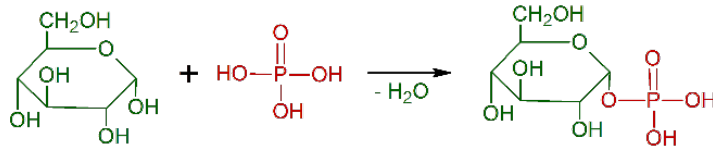
kyselina L-askorbová

c) cukerné estery

!!!

- dochází k reakci mezi **hydroxylovou skupinou** a **kyselinou H_3PO_4**
- u glukózy se **přednostně** esterifikuje **poloacetalový hydroxyl** nebo **hydroxylová skupina na posledním C***
- (v rámci katabolismu sacharidů (anaerobní **glykolýza**) vzniká přednostně **D-glukóza-6-fosfát**)
- vzniká příslušný **ester** a voda

příprava – **α -D-glukóza-1-fosfát**:

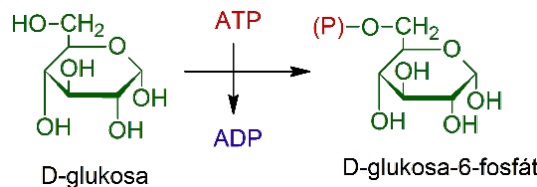


!!!

příprava - **α -D-glukóza-6-fosfát**:

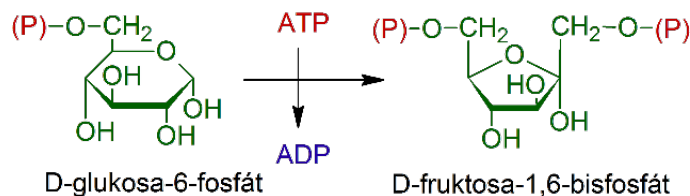
!!!

- fosfát z adenosintrifosfátu (ATP) se váže na molekulu **D-glukosy**, a tak vzniká **D-glukosa-6-fosfát** a adenosindifosfát (ADP)



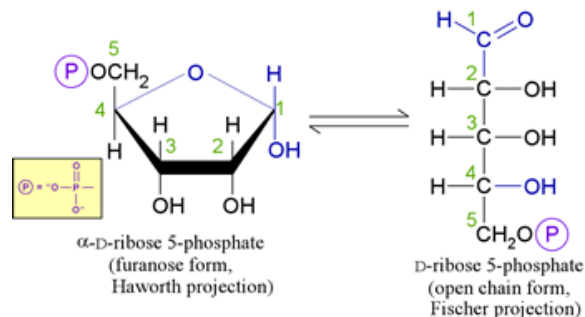
příprava - **D-fruktóza-1,6-bisfosfát**:

- monosacharid **glukóza** se **izomeruje** na **fruktózu** (oba monosacharidy mají stejný molekulový vzorec)



- důležité **metabolické meziprodukty** (katabolismus sacharidů viz MO 24)

α -D-ribóza-5-fosfát:



d) glykosidy

- vznikají:

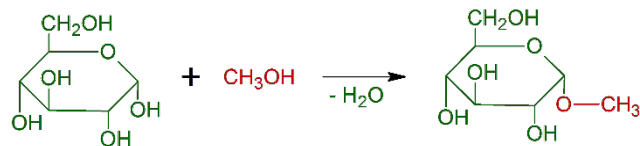
- a) reakcí **reaktivního poloacetalového hydroxyly** monosacharidu s **alkoholem** (či aminem)
- b) reakcí **2 molekul sacharidu** (např. vznik **disacharidů** maltóza a laktóza)

- dochází k navázání necukerné složky **glykosidickou vazbou**

- váže-li se alkohol → O-glykosidy
- pokud amin (dusíkaté báze) → N-glykosidy

O-glykosidy

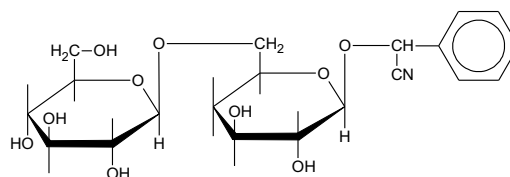
- reakce **α-D-glukopyranózy** s **methanolem** - vzniklá vazba se nazývá **O-glykosidická vazba** !!!



methyl-α-D-glukopyranosid

př: α-D-ribóza + methanol → **methyl-α-D-ribofuranosid** + H₂O

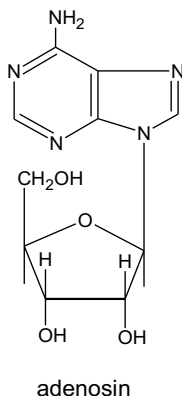
amygdalin



amygdalin

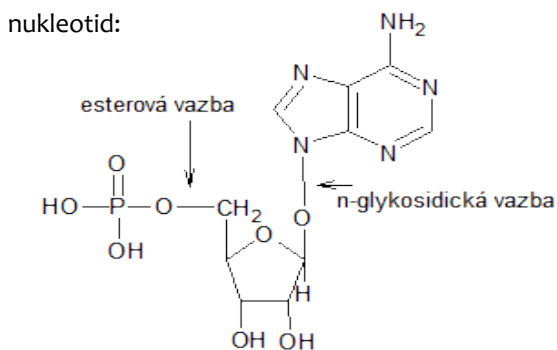
- látka, která se vyskytuje v semenech růžovitých rostlin (třešně, mandle, meruňky ad.) a která se v kyselém prostředí žaludku **hydrolyzuje** na **kyanovodík HCN** - obrana rostlin před **býložravci**

N-glykosidy



- **nukleosid** (nukleotid bez fosfátu)
 - **nukleotid** = základní stavební jednotka NK (MO 22) !!!
- je součástí **RNA** (kyseliny ribonukleové), **ATP** (adenosintrifosfátu) atd.

Nukleová báze	Nukleosid	Deoxynukleosid
 Adenin	 Adenosin (A)	 Deoxyadenosin (dA)
 Guanin	 Guanosin (G)	 Deoxyguanosin (dG)
 Thymin	 5-Methyluridin (m ⁵ U)	 Deoxythymin (dT)
 Uracil	 Uridin (U)	 Deoxyuridin (dU)
 Cytosin	 Cytidin (C)	 Deoxycytidin (dC)



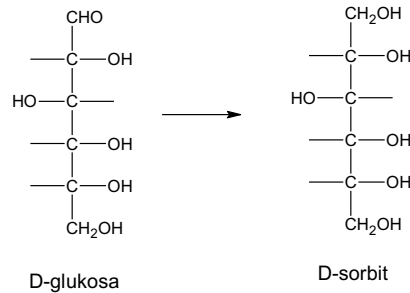
adenosin-5-fosfát

(přes 3C sacharidu navázán další nukleotid přes zbytek H₃PO₄)

c) deoxysacharidy

- viz deoxyribosa
- viz též MO 22

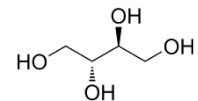
d) cukerné alkoholy



- **alditoly, polyoly**
- sladká chuť
- vznikají redukcí sacharidů
- bílé krystalické látky bez zápachu
- hydrolyzáty sacharidů

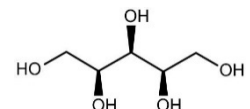
erythritol

- 1,2,3,4-tetrahydroxybutan
- butan-1,2,3,4-tetraol



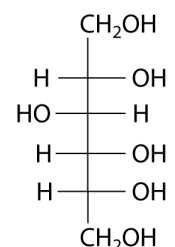
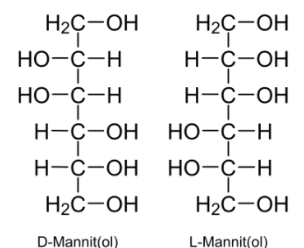
xylitol

- **dřevný** (březový) cukr
- 1,2,3,4,5-pentahydroxypentan
- pentan-1,2,3,4,5-pentaol
- sladidlo, které se nachází v **přírodě** v mnoha druzích ovoce - zejména ve švestkách, malinách, jahodách, kukuřičných plevách
- vhodný i pro **diabetiky** a má asi o 40 % menší kalorický obsah než běžný cukr
- ve vyšších dávkách **laxativní** (projímavý) efekt
- nebezpečný pro (malé) psy - způsobuje **hypoglykemii**



mannitol

- 1,2,3,4,5,6-hexahydroxyhexan
- hexan-1,2,3,4,5,6-hexaol
- **sladidlo**, zvlhčovač a stabilizátor
- vhodné i pro **diabetiky**
- obsažen v jasanu, **olivách**, **fících** a některých mořských řasách
- ve členských státech EU se označuje na výrobcích kódem E421
- využití jako součást léků
- mannitol může mít mírně projímavý účinek



D-glucitol

- **sorbitol, sorbit**
- alkoholický cukr (alditol)
- obsažen v ovoci, zejména v třešních a hruškách
- izolován byl poprvé v roce 1872 z jeřábu ptačího
- užívá se jako náhradní **sladidlo** při výrobě pečiva, cukrovinek, žvýkaček aj.

2. DISACHARIDY a OLIGOSACHARIDY

- sacharidy složené ze **2 až 10** molekul monosacharidů vázaných tzv. **glykosidickou** vazbou !!!
- podle počtu monosacharidových jednotek rozlišujeme **disacharidy**, trisacharidy atd.

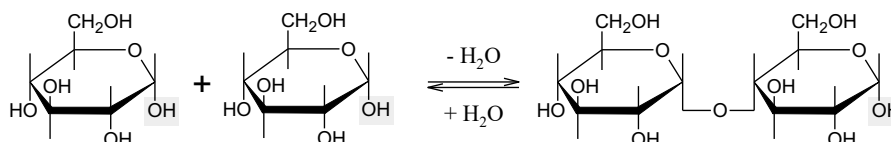
disacharidy:

maltóza
laktóza
sacharóza

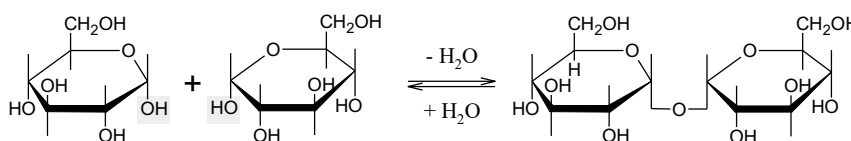
- **poloacetalový hydroxyl** je v porovnání s ostatními hydroxyly mnohem **reaktivnější** !!!
- je nositelem např. **redukčních** vlastností !!!
- jeho reakcí s hydroxylovou skupinou druhého monosacharidu vzniká **glykosidová vazba** !!!
- monosacharidové jednotky mohou být **vázány 2 způsoby**:

poloacetalový hydroxyl má možnost zreagovat:

a) s **alkoholovým hydroxylem** druhého monosacharidu – **redukující disacharid** (maltosa a laktosa)



b) s **poloacetalovým hydroxylem** – **neredukující disacharid**¹
(sacharosa)



¹ Vzájemné spojení poloacetalových hydroxylů má za následek úplnou ztrátu vlastností charakteristických pro aldehydy. Takto vzniklé disacharidy nemohou např. redukovat Fehlingovo činidlo. To však může být redukováno v případě, že v molekule zůstal jeden poloacetalový hydroxyl.

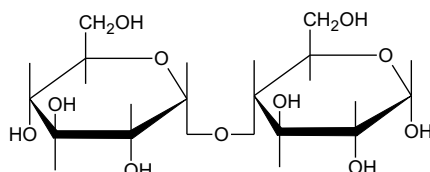
a) redukující disacharidy

- glykosidová vazba mezi atomem C₁ jednoho monosacharidu s atomem C₄ druhého monosacharidu
- **reaktivní poloacetalový hydroxyl zachován** → působí jako **redukovadlo** !!!

maltóza

- **sladový cukr**
- α-D-glukopyranóza + α-D-glukopyranóza (vazba α 1 → 4 = α-1,4-glykosidická vazba)

→ α-D-glukopyranosyl-(1→4)-α-D-glukopyranóza

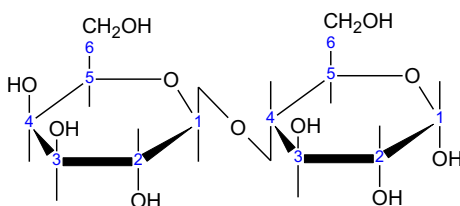


- obsahuje poloacetalový hydroxyl → redukující disacharid

laktóza

- **mléčný cukr**
- β-D-galaktopyranóza + α-D-glukopyranóza (vazba β 1 → 4 = β-1,4-glykosidická vazba)

→ β-D-galaktopyranosyl-(1→4)-α-D-glukopyranóza



- obsahuje poloacetalový hydroxyl → redukující disacharid

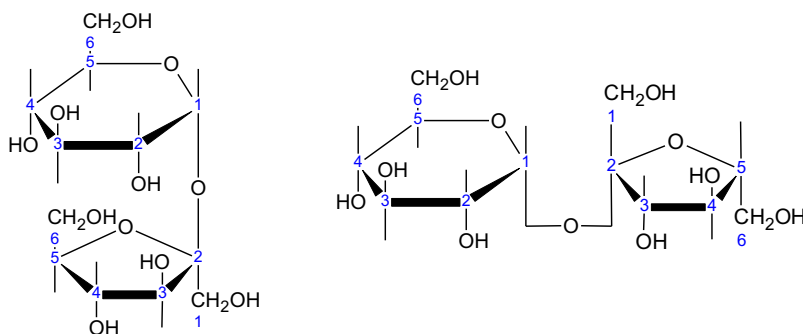
b) neredukující disacharidy

- mají glykosidové vazby mezi atomem C₁ jedné molekuly monosacharidu a atomem C₁ druhé aldosy nebo atomem C₂ ketosy
- **reaktivní poloacetalový hydroxyl není zachován** → nepůsobí jako **redukovadlo** !!!

sacharóza

- **třtinový, řepný cukr**
- α-D-glukopyranóza + β-D-fruktofuranóza

→ α-D-glukopyranosyl-(1→2)-β-D-fruktofuranosid



- nedisponuje **poloacetalovým** hydroxylem → **neredukující** sacharid
- **nejvyráběnější** chemická látka
- 75 % z cukrové třtiny
- v kyselém prostředí **hydrolyzuje** na **glukosu** a **fruktosu** (dochází ke změně otáčivosti z pravotočivé na levotočivou (hydrolyzát - invertní cukr)

důkaz redukujících sacharidů:

- a) reakce s **Fehlingovým** činidlem
 - důkaz např. maltosy či laktosy
 - F.č. může být redukováno v případě, že v molekule zůstal jeden **poloacetalový hydroxyl**
 - **Cu²⁺ ionty** (modré zbarvení) se redukují na **ionty Cu⁺** (rezavodnědé zbarvení)
- b) reakce s **Tollensovým** činidlem
 - **Ag⁺ → Ag⁰**

štěpení:

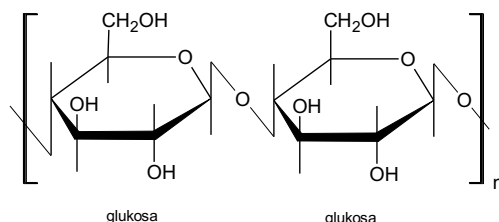
- lze štěpit **enzymaticky** na monosacharidy – př.: maltóza → → →^{maltáza} → → → 2x glukóza
- maltóza vzniká i hydrolytickým štěpením škrobu (polysacharid – zásobní látka rostlin)
- enzymy striktně rozlišují α-glykosidovou a β-glykosidovou vazbu

- sacharidy složené z více jak deseti molekul monosacharidů vázaných **glykosidovou** vazbou
- přírodní **makromolekuly**
- **nemají** sladkou chuť
- **nerozpustné** ve vodě
- **nemají redukční** vlastnosti, protože glykosidové vazby vznikají **mezi poloacetalovými hydroxyly** !!!
- neredukují tedy Fehlinga ani Tollense (nemají volné poloacetalové hydroxyly)
- **stavební** a **zásobní** látky rostlina živočichů
- **homo-D-glykany** – tvořeny pouze 1 monosacharidem glukózou

a) stavební polysacharidy

- jsou **nerozpustné** ve **vodě** a málo reaktivní

celulóza (buničina)



- je tvořena makromolekulami z **β-D-glukopyranózových** zbytků spojených vazbami **β 1→ 4 glykosidickými** vazbami
- strukturální jednotkou je disacharid **cellobióza** - 2 glukózové jednotky jsou spojeny β (1→4) vazbou
- součást **buněčných stěn** rostlin
- váže více než **polovinu uhlíku** přítomného v biosféře !!!
- je chemicky značně **odolná**
- ve vodě **nerozpustná**, rozpouští se minerálními kyselinami
- ze dřeva získá tak, že se rozpustné ostatní složky
- pro člověka **nestavitelná** → důležitá pro **peristaltiku** střev (je podstatnou částí „vlákniny“)

využití:

- nitrací celulózy vznikají nitráty celulózy
- slouží k výrobě **viskózného hedvábí**:



- protlačována tryskami do srážecí lázně → viskózová vlákna → viskózní hedvábí, celofán

- výroba **celuloidu** - skupina termoplastů připravených reakcí nitrocelulózy s **kafrem**

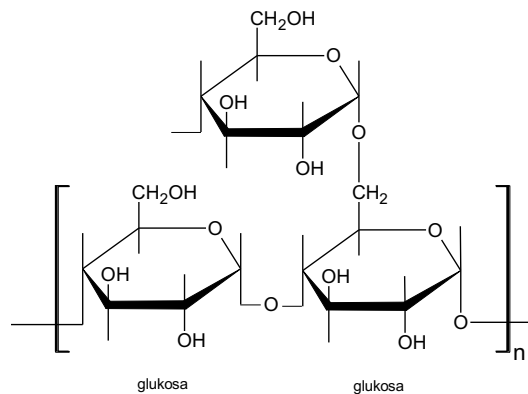
- ((1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on); přírodní látka – monoteren – získávána původně ze dřeva stromu **kafrovníku** (*Cinnamomum camphora*))

- významné estery a acetáty



b) zásobní polysacharidy

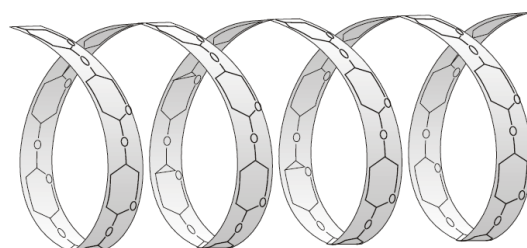
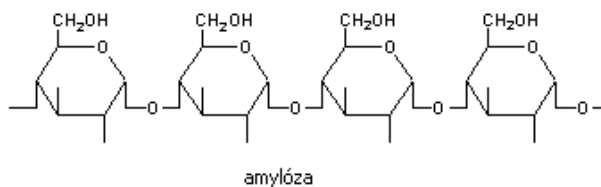
škrob



- zásobní látky **rostlin**
- ve vodě tvoří **koloidní** roztoky
- brambory, rýže, mouka
- **enzymaticky** (ptyalin) (či kyselou hydrolyzou) se **štěpí** na:
 - **dextriny** (kratší úseky)
 - **maltóza** (disacharid) $\xrightarrow{\alpha\text{-amyláza}}$ **glukóza**
- tvořen dvěma složkami – obě na bázi **α -D-glukopyranózy**:

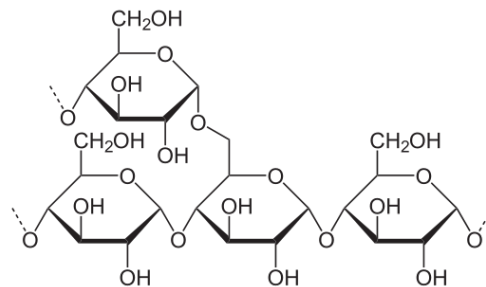
α -amylóza

- 20% škrobového zrna
- tvořena **glukózovými zbytky** vázanými vazbami α (1 \rightarrow 4) = α -1,4-glykosidickými vazbami
- **nerozvětvená** struktura
- makromolekuly tvoří **šroubovici** – důkaz škrobu **Lugolovým roztokem** (\odot I_2 v KI; barva hnědá) – **modré** zbarvení (jód se navazuje do nitra šroubovice)
- intramolekulární **H-můstky**
- **rozpouští** se ve studené vodě

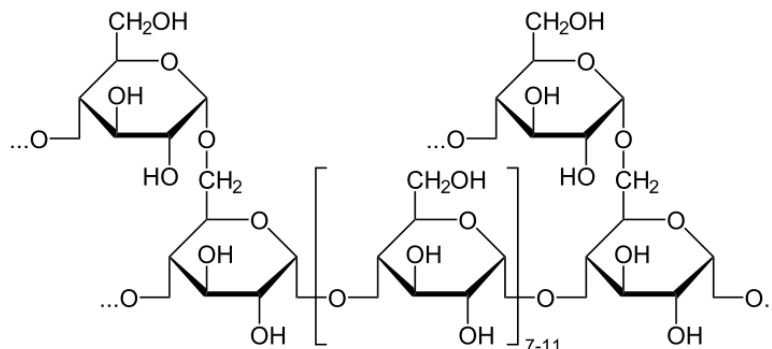


amylopektin

- 80% škrobového zrna
- vazby α (1 \rightarrow 4)
- na rozdíl od amylyasy se jeho makromolekula větví prostřednictvím vazeb α (1 \rightarrow 6)
- k **větvení** dochází na každém 24 - 30 glukózovém zbytku
- makromolekuly obsahují až milion glukózových zbytků
- **nerozpouští** se ve studené vodě (**bobtná**)

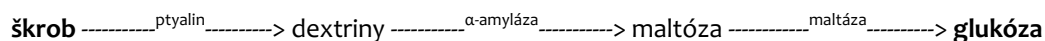


glykogen



- ve vodě **rozpustný**
- **živočišný** polysacharid
- struktura připomíná **amylopektin**, ale je více **větvený**
- syntetizuje se v **játrech** a ukládá se v **kosterním svalstvu**
- k větvení dochází na každém 8 - 12 glukózovém zbytku
- nevyužitá glukóza se ukládá v podobě **glykogenu** (v případě potřeby se štěpí na **glukózu**)

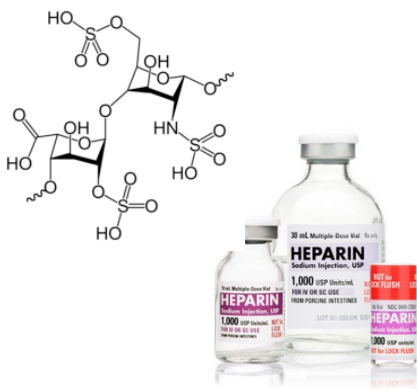
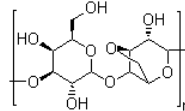
štěpení:



c) složené sacharidy

- mukopolysacharidy

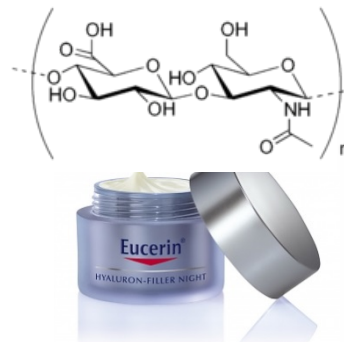
- heparin
 - chondroitin sulfát
 - kyselina hyaluronová
 - agar – agar
- heterogenní směs sulfonových polysacharidů (glykosaminoglykan) s antikoagulačními účinky
 - výluh Rhodophyt rosolenek (*Gelidium*) →



heparin



chondroitin sulfát

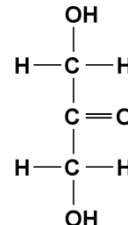
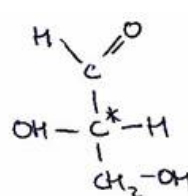
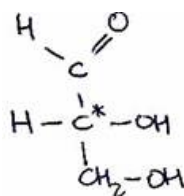
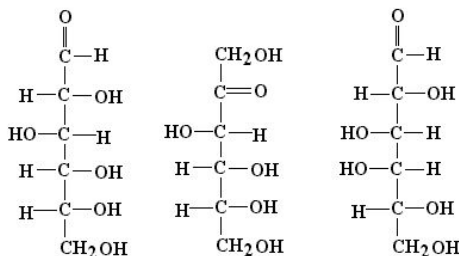


kys. hyaluronová



CV:

1) Určete druh sacharidu a jeho název:



2) Očíslujte cyklus této pyranózy:

Vyznačte:

- a) vnitřní poloacetalovou vazbu
- b) příslušnost k D- a L- formě
- c) poloacetalový hydroxyl
- d) příslušnost k α a β
- e) nový chirální atom C

