

● Mendelova
● univerzita
● v Brně
●

● MENDELU
● Agronomická
● fakulta
●

Sacharidy

Sacharidy

Obecný vzorec $C_nH_{2n}O_n$, kde n je počet uhlíků. Jsou to **polyhydroxylované aldehydy či ketony**.

- poskytují hlavní část energie ve většině organismů
- součástí buněčných stěn v rostlinných buňkách a buněčných membránách
- plní úlohu metabolických intermediátů (např. glukosa-6-fosfát)
- ribosa a deoxyribosa jsou součástí nukleotidů

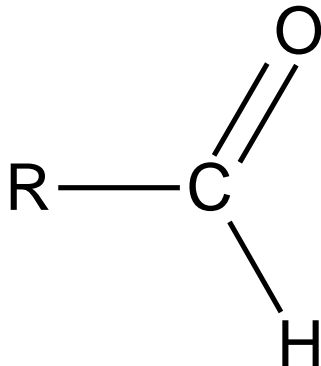
Rozdělení sacharidů

Podle počtu jednotek

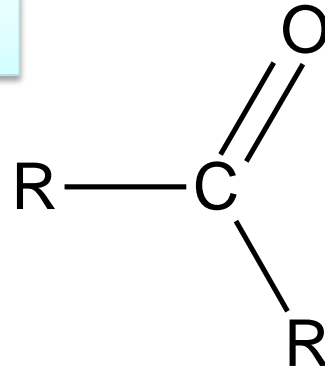
- **Monosacharidy** – např. glukosa a fruktosa.
- **Disacharidy** – maltosa, sacharosa
- **Oligosacharidy** – do 10 jednotek monosacharidů, součástí krevních antigenů
- **Polysacharidy** – škrob nebo celulosa

Podle reaktivních skupin:

Aldosy



Ketosy



Rozdělení sacharidů

Podle počtu uhlíků

Aldosy:

tetrosy

pentosy

hexosy ...

Ketosy:

tetrulosy

pentulosy

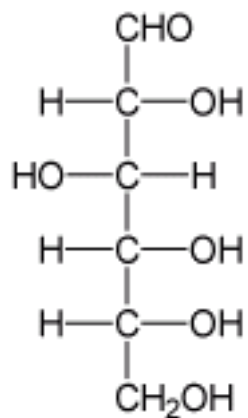
hexulosy...

Monosacharidy-definice

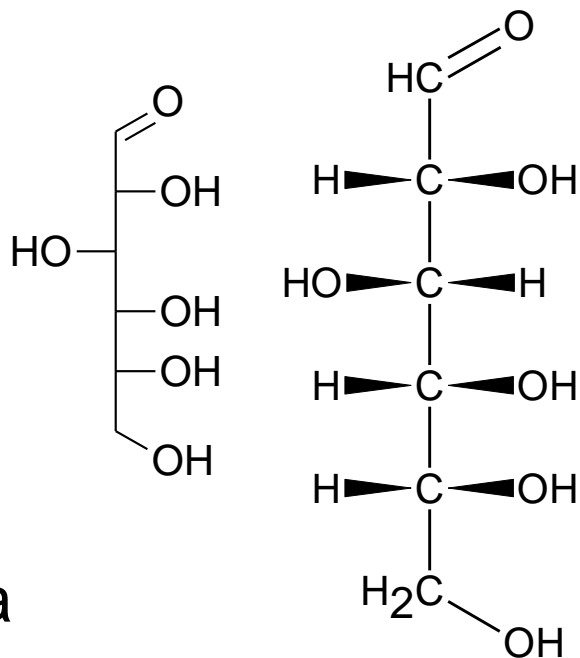
- obsahují jen jednu karbonylovou skupinu
- mají tři až neomezený počet atomů uhlíku; významné jsou do šesti atomů, příp. jednotlivě do devíti atomů uhlíku
- s výjimkou dihydroxyacetonu obsahují asymetrický uhlík, existují tedy optické isomery
 - ✓ asymetrický uhlík je uhlík se čtyřmi různými substituenty
- vytvářejí dvě genetické řady, řadu D- a řadu L-
- počet izomerů u trios, tetros, atd. v jedné genetické řadě je dán 2^{n-1} , kde n je počet asymetrických atomů uhlíku v sacharidu
- atomy uhlíku se číslují tak, aby karbonylová skupina měla co nejmenší číslo (aldosy 1, ketosy 2)

Nomenklatura

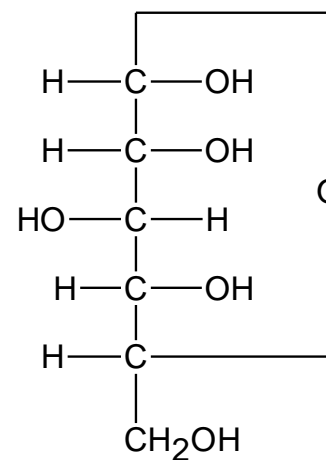
Fischerovo zobrazení



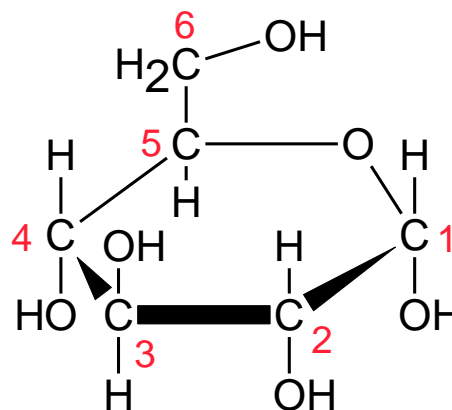
D-glukosa



Cyklická forma (Tollensovy vzorce)

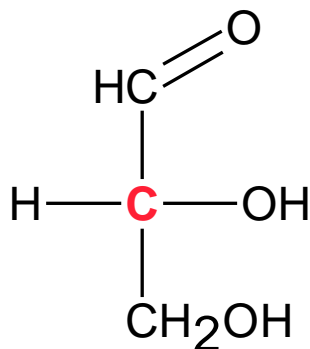


Haworthovy vzorce

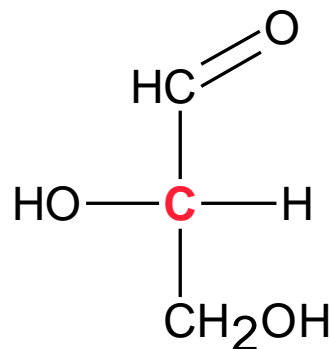


Struktura sacharidů

Asymetrický uhlík: všechny monosacharidy mají minimálně jeden asymetrický uhlík (tj. na uhlík jsou navázány čtyři rozdílné atomy či skupiny atomů). Takové látky jsou opticky aktivní, tj. stáčí rovinu polarizovaného světla.



D-glyceraldehyd

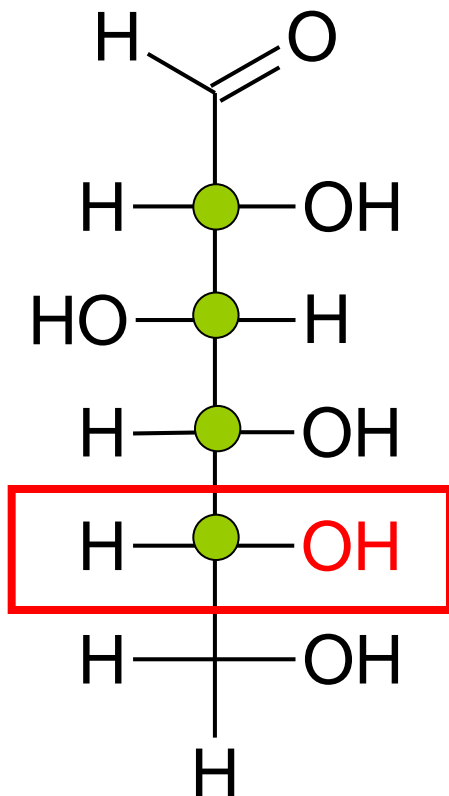


L-glyceraldehyd

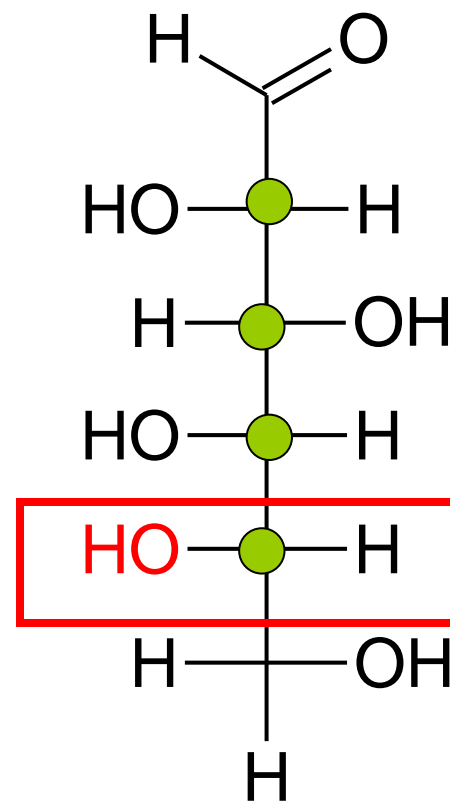
Příslušnost k D- nebo L-sacharidům se určuje podle polohy –OH skupiny na asymetrickém uhlíku s nejvyšším pořadovým číslem.

D

L



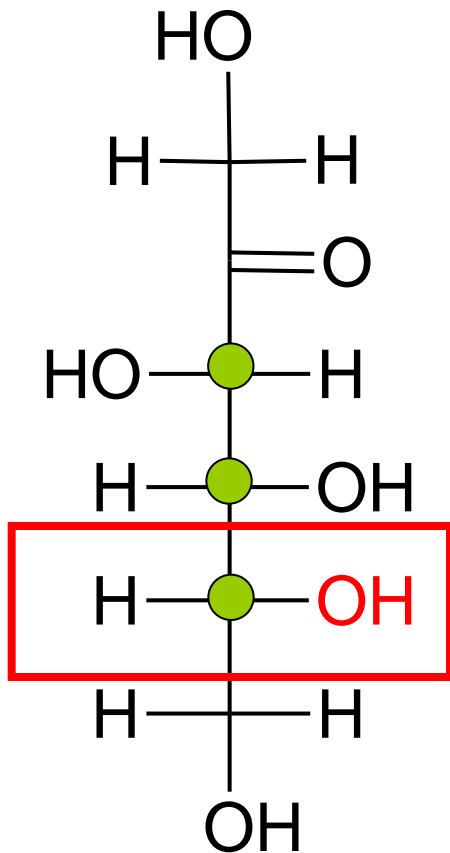
Glukosa
(aldosa)



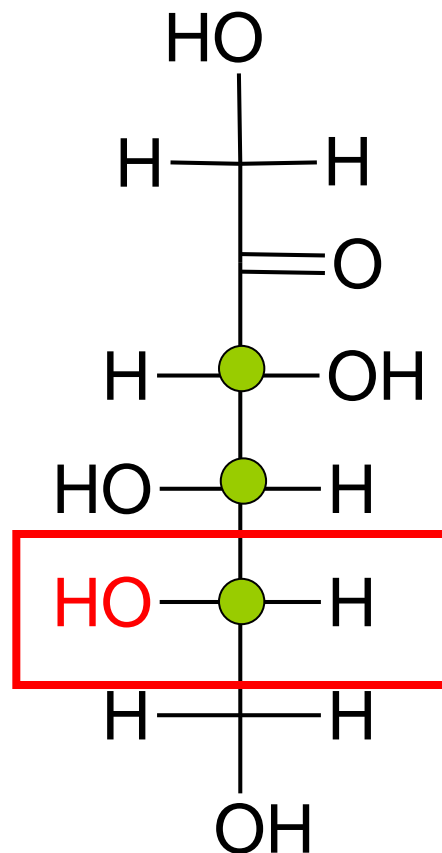
Glukosa má 4 asymetrické uhlíky●

D

L



Fruktosa
(ketosa)



Fruktosa má 3 asymetrické uhlíky ●

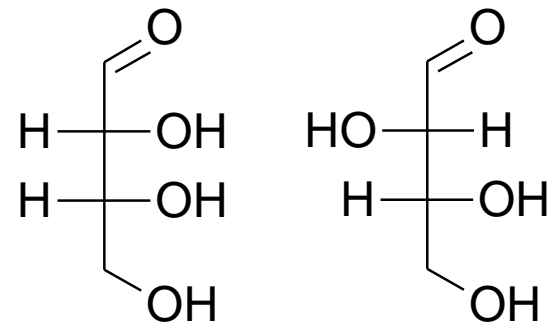
Izomerie sacharidů

Izomery: látky, které mají stejný chemický vzorec.

Enantiomery: Izomery, které jsou zrcadlově uspořádané. **Stáčí rovinu polarizovaného světla opačně.**

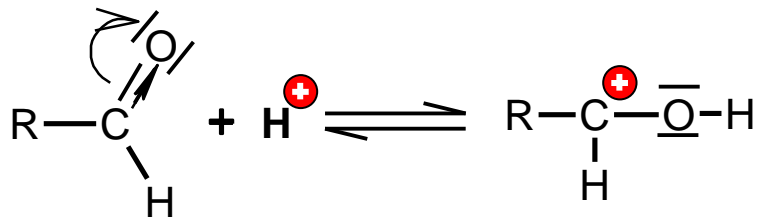
Epimery: jsou to dva izomery, které se liší konfigurací pouze na jednom atomu uhlíku.

(Např. D-erythrosa a D-threosa)



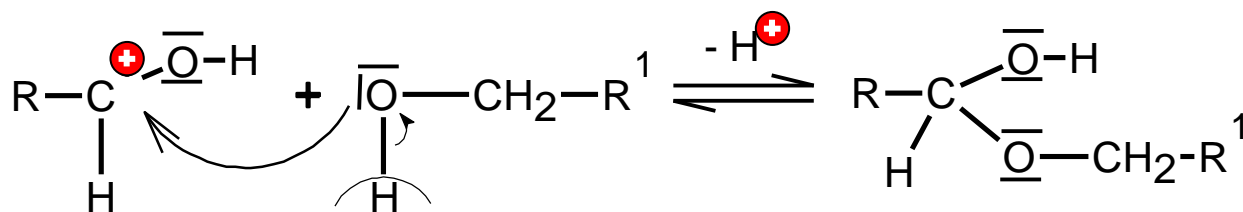
Hemiacetaly (poloacetaly)

- Ve slabě kyselém prostředí reagují aldehydy a ketony s alkoholy za vzniku poloacetalů.
- Pokud karbonylová i hydroxylová skupina jsou na jedné molekule, vznikají cyklické poloacetaly.
- Reakce je zahájena elektrofilním atakem karbonylového kyslíku (uplatní se basicita karbonylu):



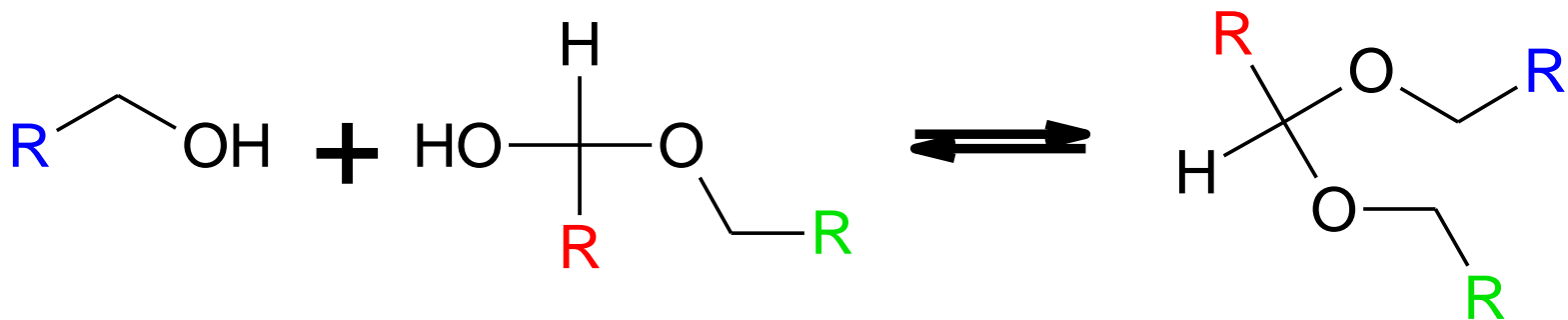
Hemiacetaly (peloacetaly)- pokračování

- Reakce dále pokračuje nukleofilním atakem karbonylového uhlíku
- Po zpětném odštěpení iontu H^+ vzniká struktura **peloacetalu**.
- Nově vzniklá OH skupina (**peloacetalový hydroxyl**) pochází z karbonylového kyslíku, můstkový kyslík odpovídá hydroxyskupině alkoholu!



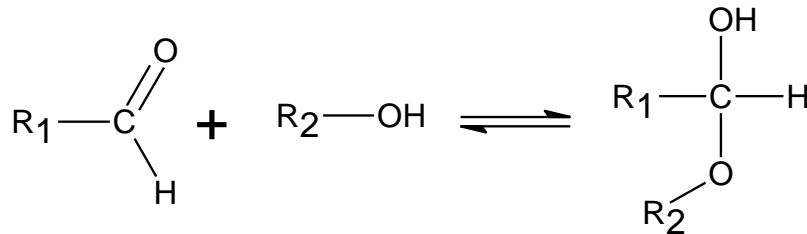
Hemiacetaly (poloacetaly)- pokračování

- Poloacetaly mohou dále reagovat.
- Na poloacetalový hydroxyl se připojí další molekula alkoholu vznikají **acetaly**
- Vznik poloacetalu není doprovázen uvolněním vody. Vznik acetalu ano (je to kondenzace).
- Stejně jako aldehydy reagují i ketony.



Hemiacetaly (poloacetaly)

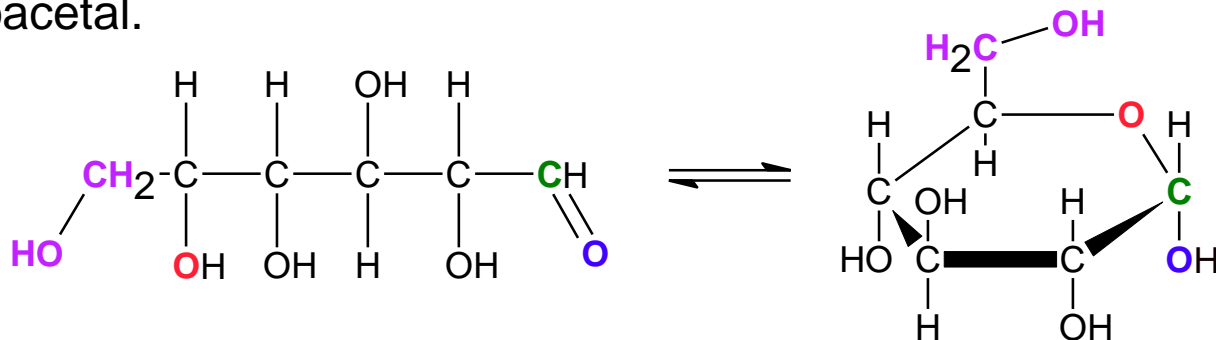
Intermolekulární poloacetaly – nestabilní, lineární látky, které vznikají reakcí alkoholu s aldehydem:



Cyklické poloacetaly

Monosacharidy mohou přecházet na cyklickou strukturu pomocí poloacetalové vazby.

V případě glukosy hydroxylová skupina na pátém uhlíku (C-5) reaguje intramolekulárně s karbonylovou skupinou na C-1. Vznikne stabilní cyklický poloacetal.

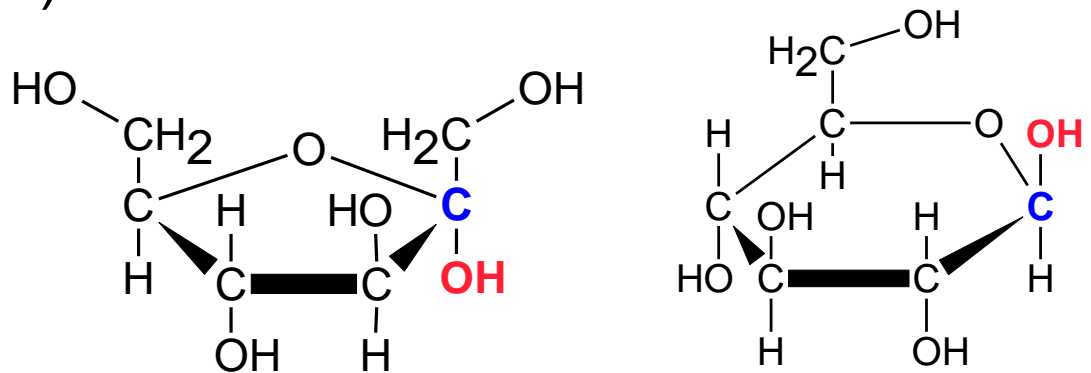


Cyklické formy sacharidů

Furanosy: tvoří kruh tvořený ze čtyř uhlíků a jednoho kyslíku (název odvozen od furanu).

Pyranosy: tvoří kruh z pěti uhlíků a jednoho kyslíku (název odvozen od pyranu).

α -D-fruktofuranosa:
 β -D-glukopyranosa:

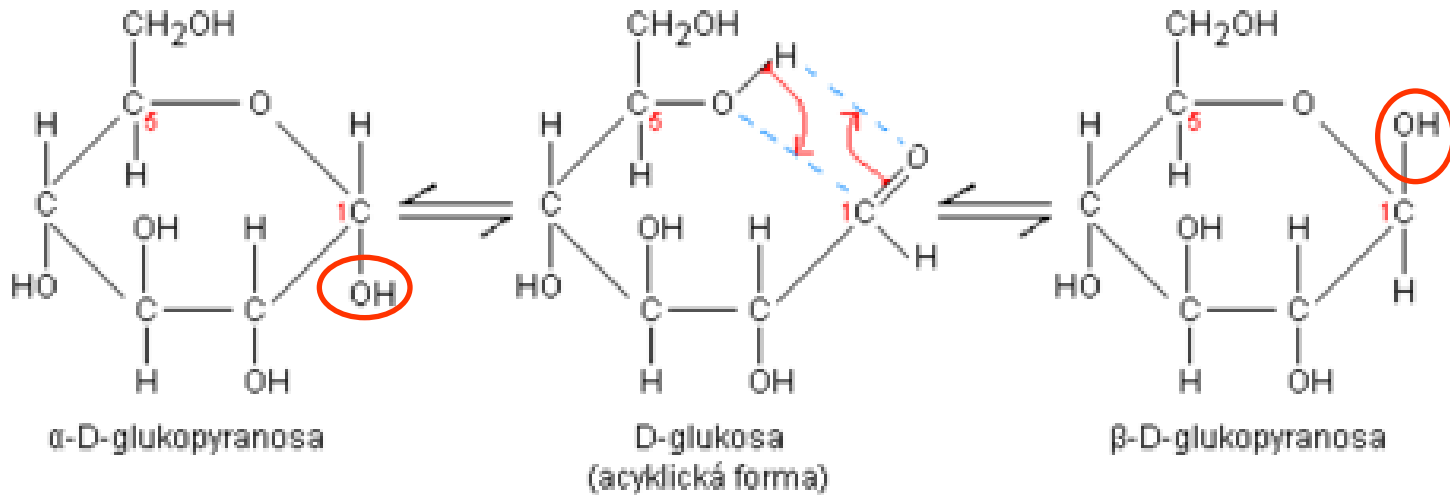


Je-li skupina $-\text{CH}_2\text{OH}$ na orientována nahoru, jedná se o sacharid řady D, je-li orientována dolů jedná se o sacharid řady L.

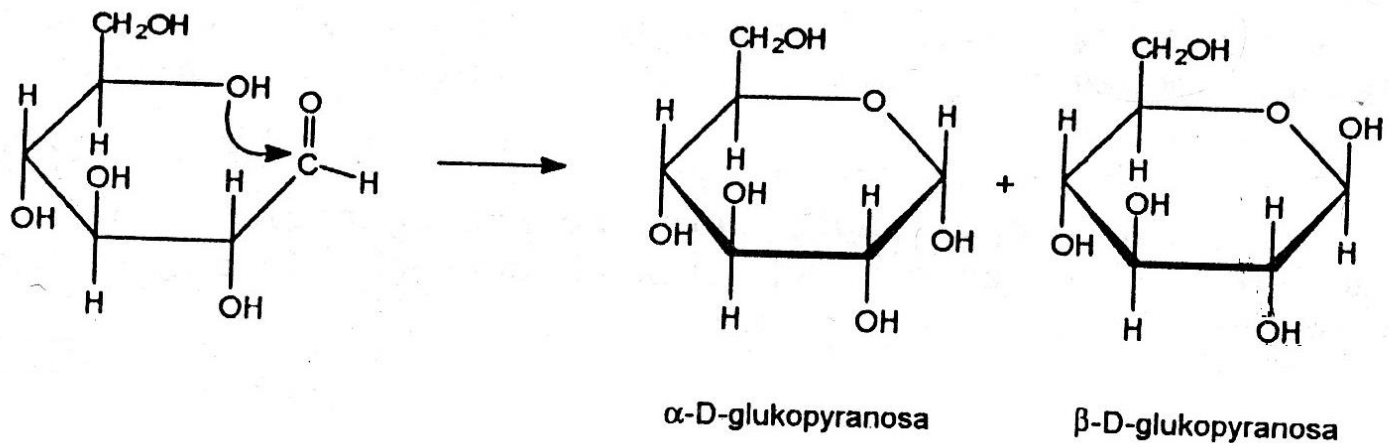
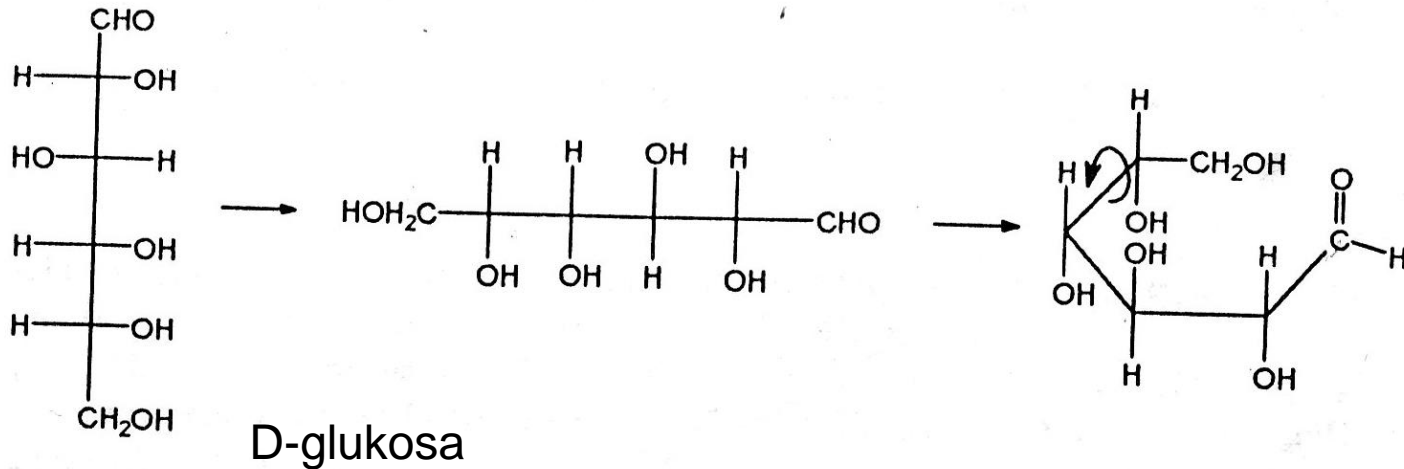


Cyklické formy sacharidů

Anomery – liší se konfigurací pouze na poloacetalovém uhlíku (α , β - anomery)



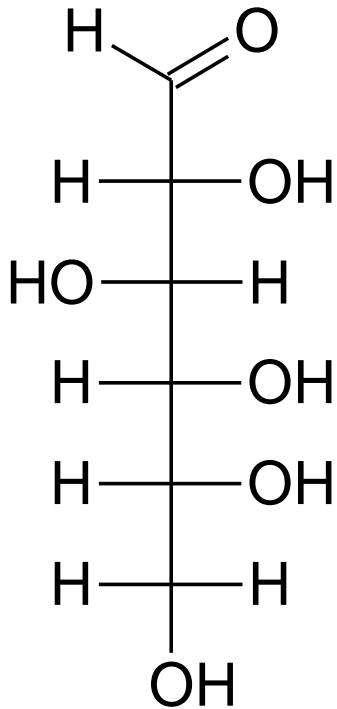
Převod do cyklické projekce



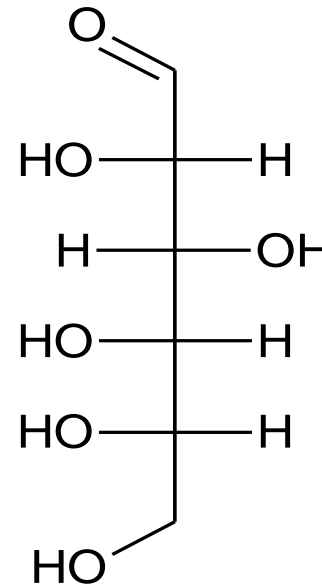
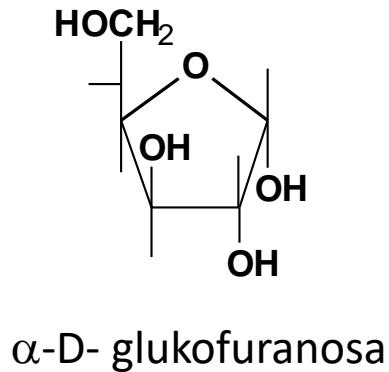
Pravidlo cyklizace:

poloha zbytku řetězce

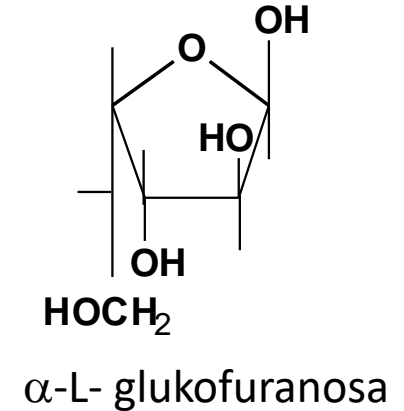
- je-li cyklizující –OH skupina vpravo, pak zbytek řetězce směřuje nahoru a otáčí se
- je-li cyklizující –OH skupina vlevo, pak zbytek řetězce směřuje dolů a neotáčí se



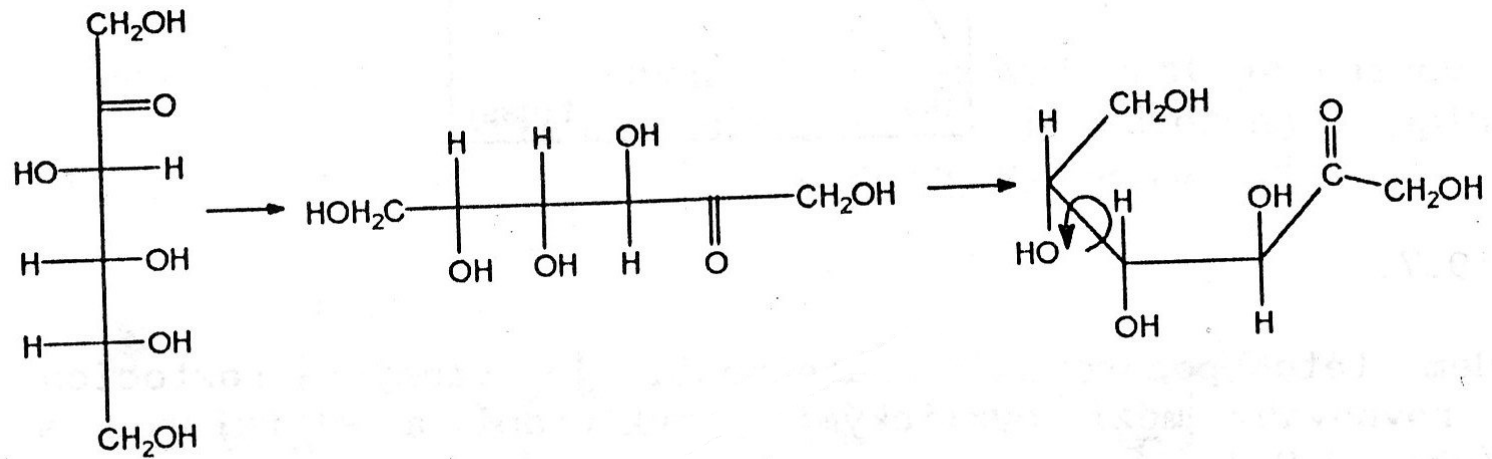
D-glukosa
(vazba 1-4 C)



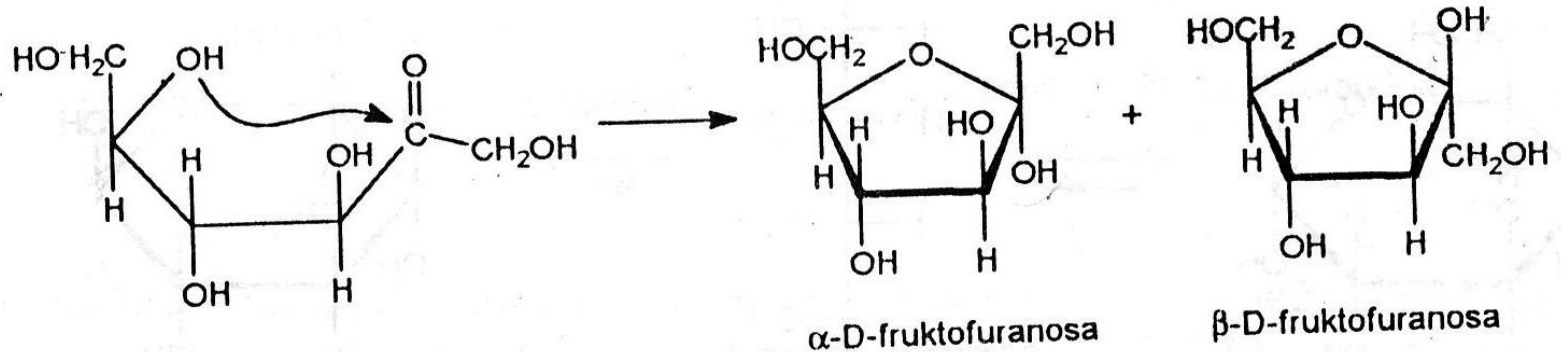
L-glukosa



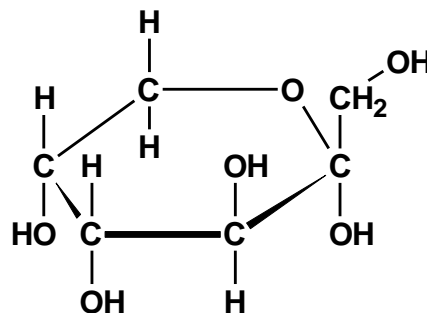
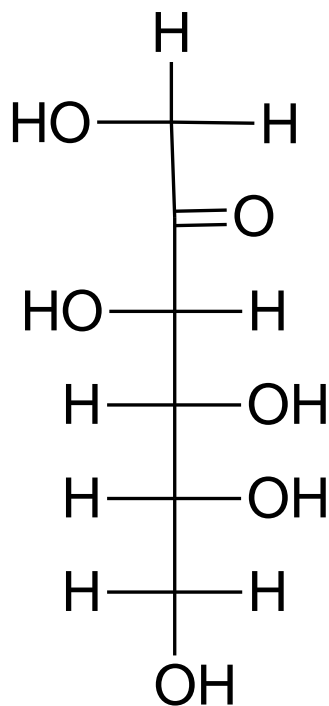
Převod do cyklické projekce



D-fruktosa (vazba 2-5)



Převod do cyklické projekce



α -D-fruktopyranosa

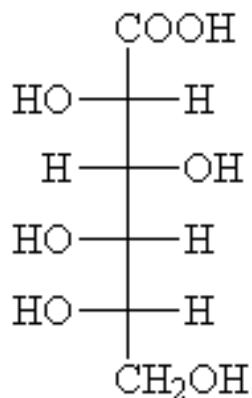
D-Fruktosa (vazba 2-6)

Vlastnosti monosacharidů

Redoxní reakce

Oxidace

Slabá oxidační činidla (Tollensovo a Fehlingovo činidlo)
oxidace aldehydické skupiny → vznik **aldonových kyselin**



Kyselina D-glukonová

Vlastnosti monosacharidů

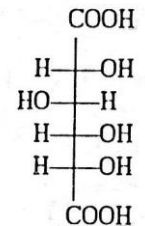
Redoxní reakce

Oxidace

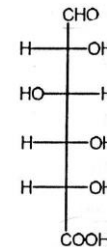
Silná oxidační činidla (např. HNO_3)

oxidace aldehydické skupiny i primární alkoholické skupiny na konci řetězce → vznik **aldarových kyselin**

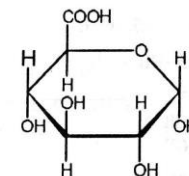
Uronové kyseliny - deriváty sacharidů, které mají zachovanou aldehydickou skupinu a druhý koncový uhlík zoxidován na karboxylovou skupinu



kys. D-glukarová



D-glukuronová kyselina



α -D-glukopyranurová kyselina

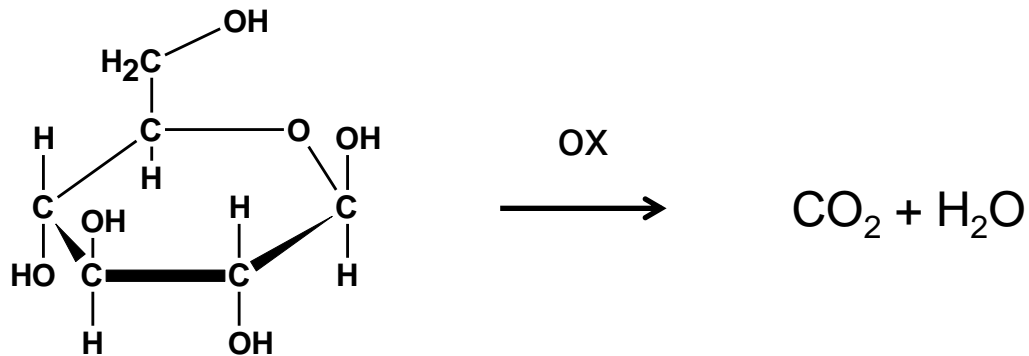
Vlastnosti monosacharidů - úplná oxidace

Produkty oxidace jsou oxid uhličitý a voda

Smyslem oxidace je energetický zisk a tvorba metabolicky významných meziproductů

Probíhá „in vivo“ enzymaticky v rámci biologické oxidace

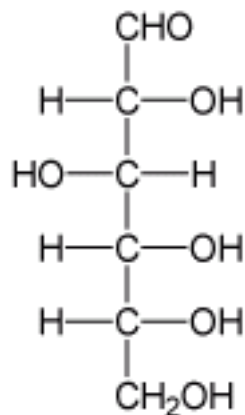
Substrátem biologické oxidace je D-glukosa, jiné sacharidy jsou na ni převáděny



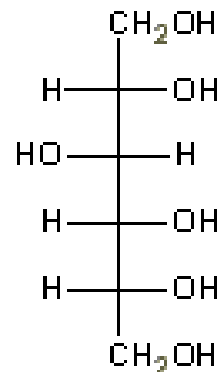
Vlastnosti monosacharidů

Redukce

- redukce aldehydické skupiny aldosa na alkoholickou skupinu → **alditoly**



redukce
→

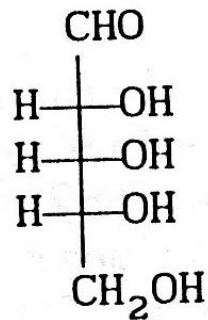


D-glucitol (sorbit)

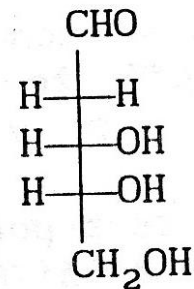
D-glukosa

Deoxysacharidy

Sacharidy, v jejichž struktuře je místo hydroxylové skupiny vázán pouze atom vodíku. Výskyt např. v DNA.



D-ribosa



2-deoxy-D-ribosa

Aminosacharidy

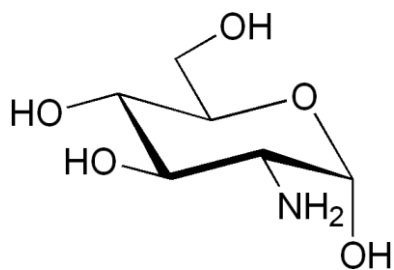
Jsou to sacharidy, u nichž je –OH skupina nahrazena –NH₂ skupinou

2-amino-2-deoxy- α -D-glukopyranosa (D-glukosamin)

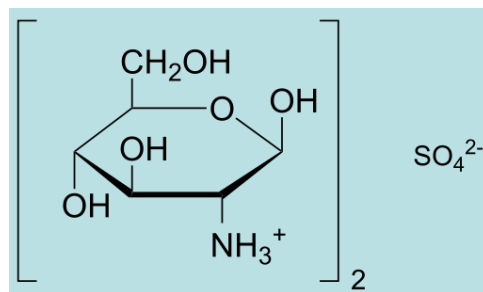
- může tvořit soli, např. glukosamin sulfát
- tvoří N-acetylderivát
- je součástí řady polysacharidů, např. hyaluronové kyseliny, chitinu (β -anomer)

2-amino-2-deoxy- α -D-galaktopyranosa (D-galaktosamin)

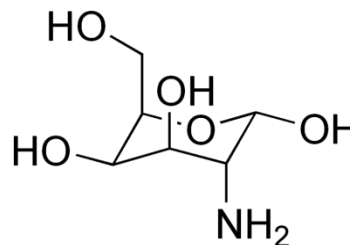
- tvoří N-acetylderivát
- je součástí řady polysacharidů, např. chondroitinu



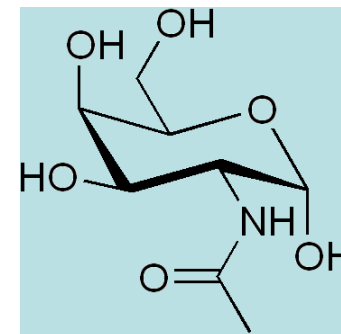
glukosamin



glukosamin sulfát



galaktosamin

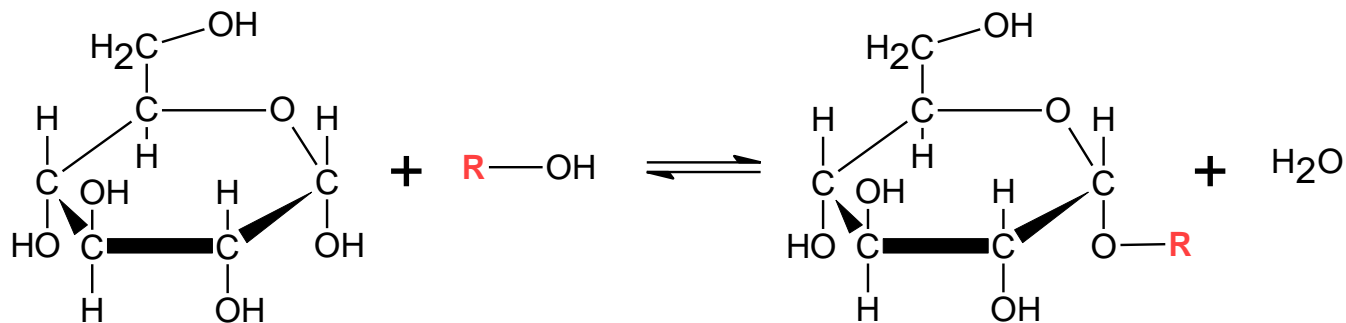


N-acetyl-galaktosamin

Glykosidická vazba

Poloacetalový hydroxyl reaguje jako hydroxyl s jinou vhodnou skupinou nesacharidické povahy - aglykonem

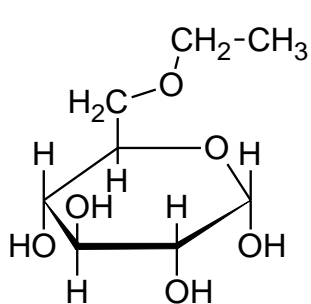
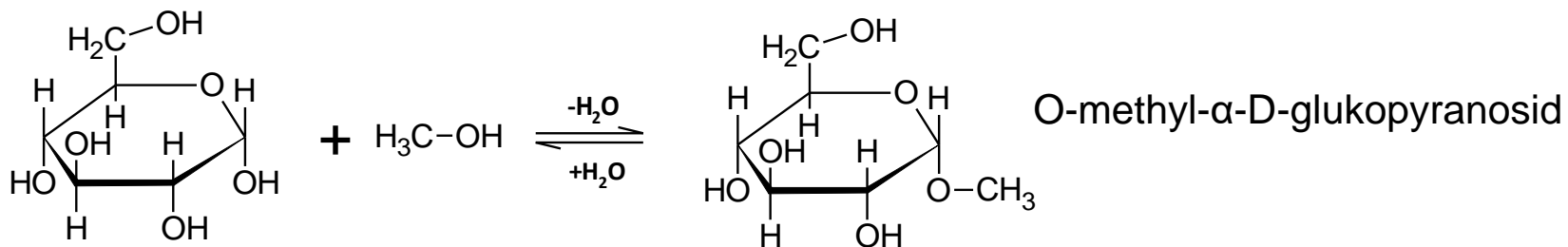
- ❖ Při reakci s alkoholy či fenoly vznikají O-glykosidy – **koncovka -id**
- ❖ Při reakci s kyselinami vznikají estery
- ❖ Při reakci s thioley vznikají S-glykosidy
- ❖ Při reakci s aminy vznikají glykosylaminy (N-glykosidy)



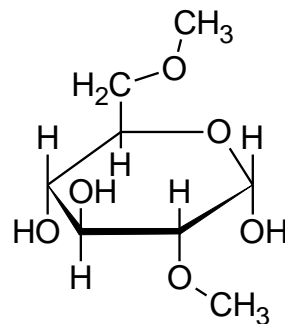
Deriváty monosacharidů - Ethers

Vznikají reakcí sacharidů s hydroxysloučeninami

- Pokud reaguje poloacetalový hydroxyl jsou to O-glykosidy
- V kyselém prostředí hydrolyzují na výchozí látky



6-O-ethyl- α -D-glukopyranosa

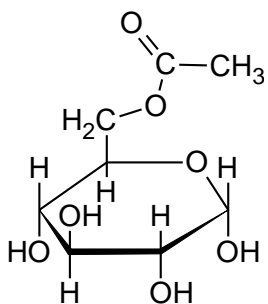
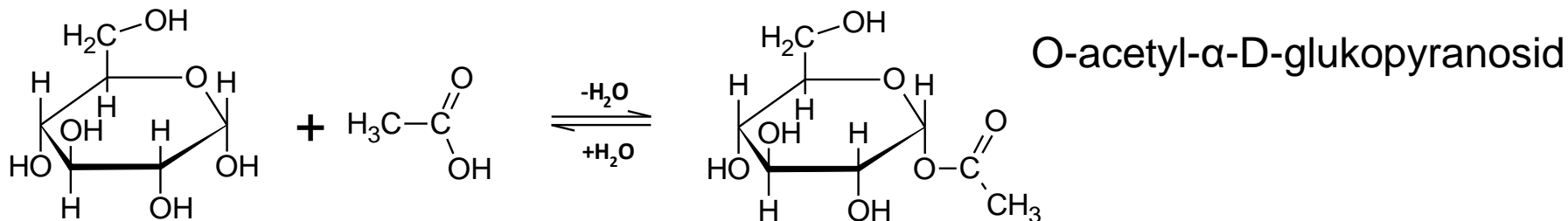


2,6-di-O-methyl- α -D-glukopyranosa

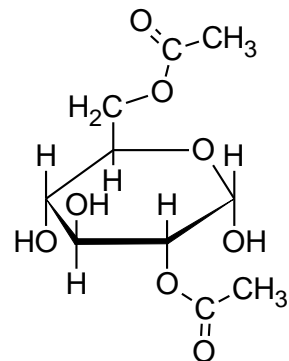
Deriváty monosacharidů - Estery

Vznikají reakcí sacharidů s kyselinami

- Pokud reaguje poloacetalový hydroxyl jsou to O-glykosidy
- V kyselém prostředí hydrolyzují na výchozí látky, v alkalickém vzniká sůl původní kyseliny



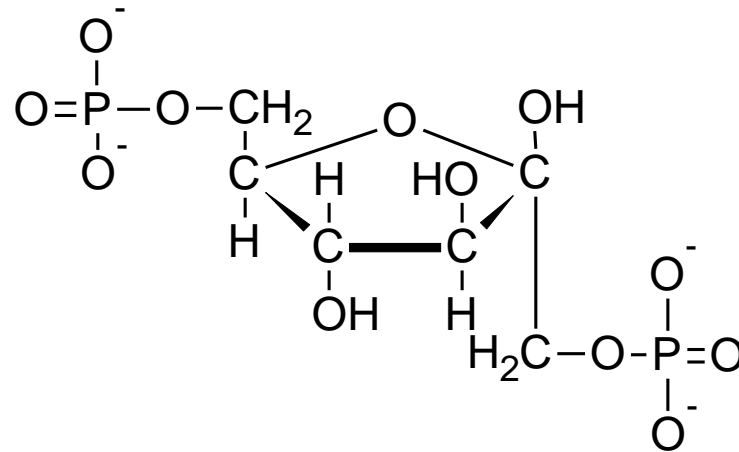
6-O-acetyl- α -D-glukopyranosa



2,6-di-O-acetyl- α -D-glukopyranosa

Deriváty monosacharidů - Estery

Mimořádně významné jsou estery s kyselinou trihydrogenfosforečnou



β -D-fruktofuranosa-1,6-bis-fosfát

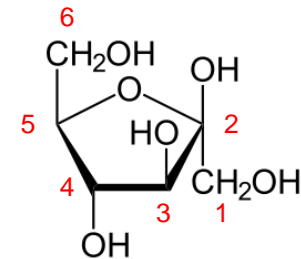
Glykosidická vazba

Je-li R jiný sacharid, vzniká

disacharid.

-Redukující – volný poloacetalový hydroxyl

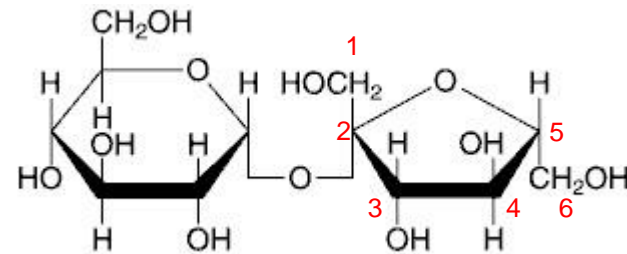
-Neredukující – poloacetalové hydroxyly
vázané



β -D-fruktofuranosa

Na obrázku je **sacharosa**

(α -D-glukopyranosyl- β -D-fruktofuranosid)

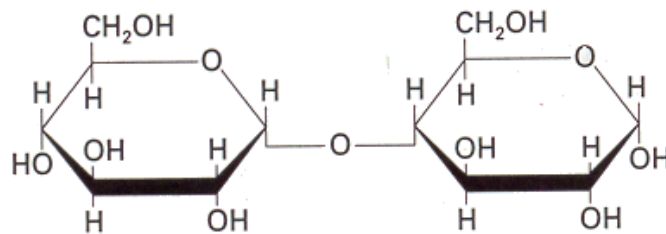


Jde o rafinovaný cukr vyrobený z cukrové řepy (*Beta vulgaris*). Využití
v kuchyni a ve farmacii.

Disacharidy

Maltosa (4-O- α -D-glukopyranosyl- α -D-glukopyranosa)

Složka sladového koncentrátu. Slad se připravuje z naklíčeného obilí, nejčastěji z ječmene (*Hordeum vulgare*).

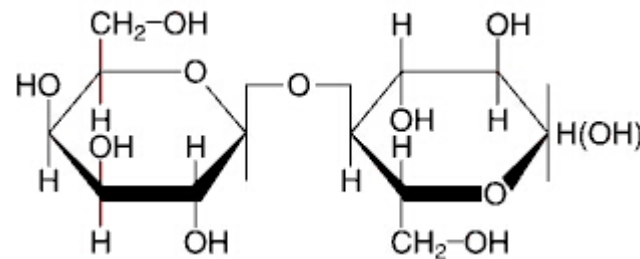
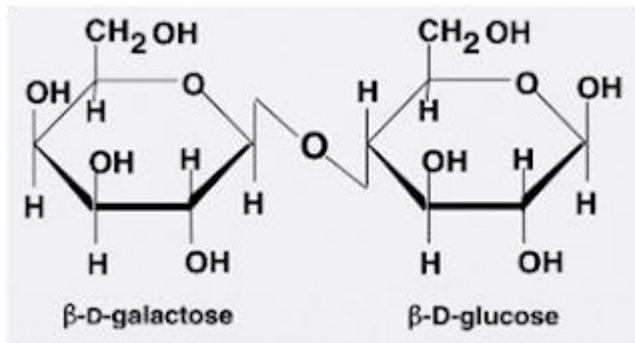


Maltosa (forma α)

Disacharidy

Laktosa (4-O- β -D-galaktopyranosyl- α -D-glukopyranosa)

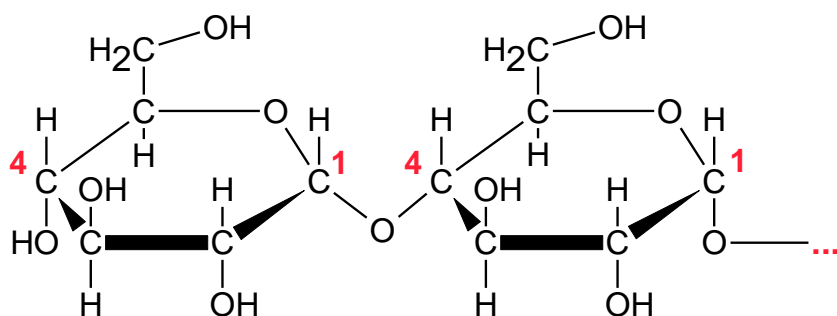
Tzv. mléčný cukr. Nachází se v mléku savců. Má zejména pomocný farmaceutický význam - pro výrobu práškových lékových forem, tablet. Také může sloužit jako dětská výživa. Působí mírně projímavě a může sloužit též jako prostředek pro normalizaci střevní flory.



Polysacharidy

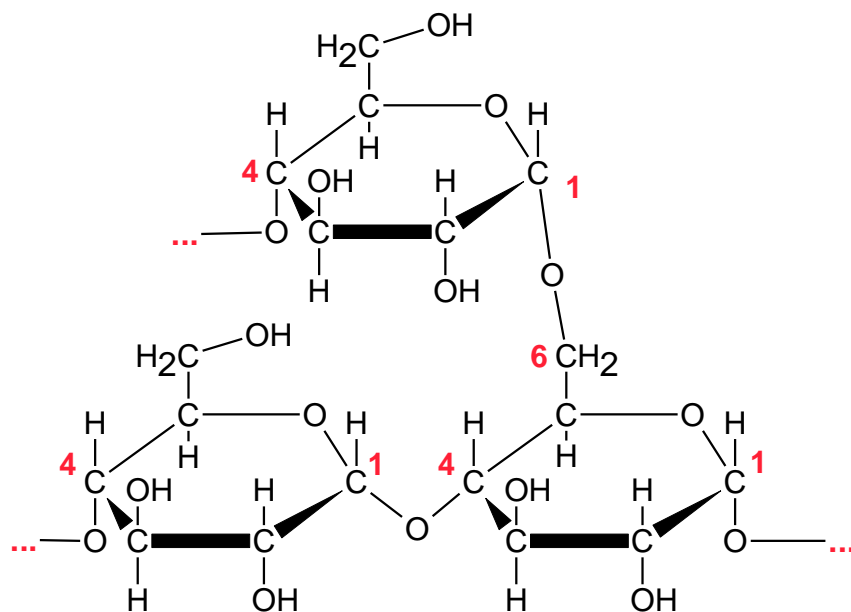
Škrob – směs amylosy a amylopektinu. Zásobní polysacharid

Amylosa: lineární nerozvětvený polymer α -D-glukosy. Opakuje se α -1,4-glykosidická vazba.



Amylosa ↑

Amylopektin →

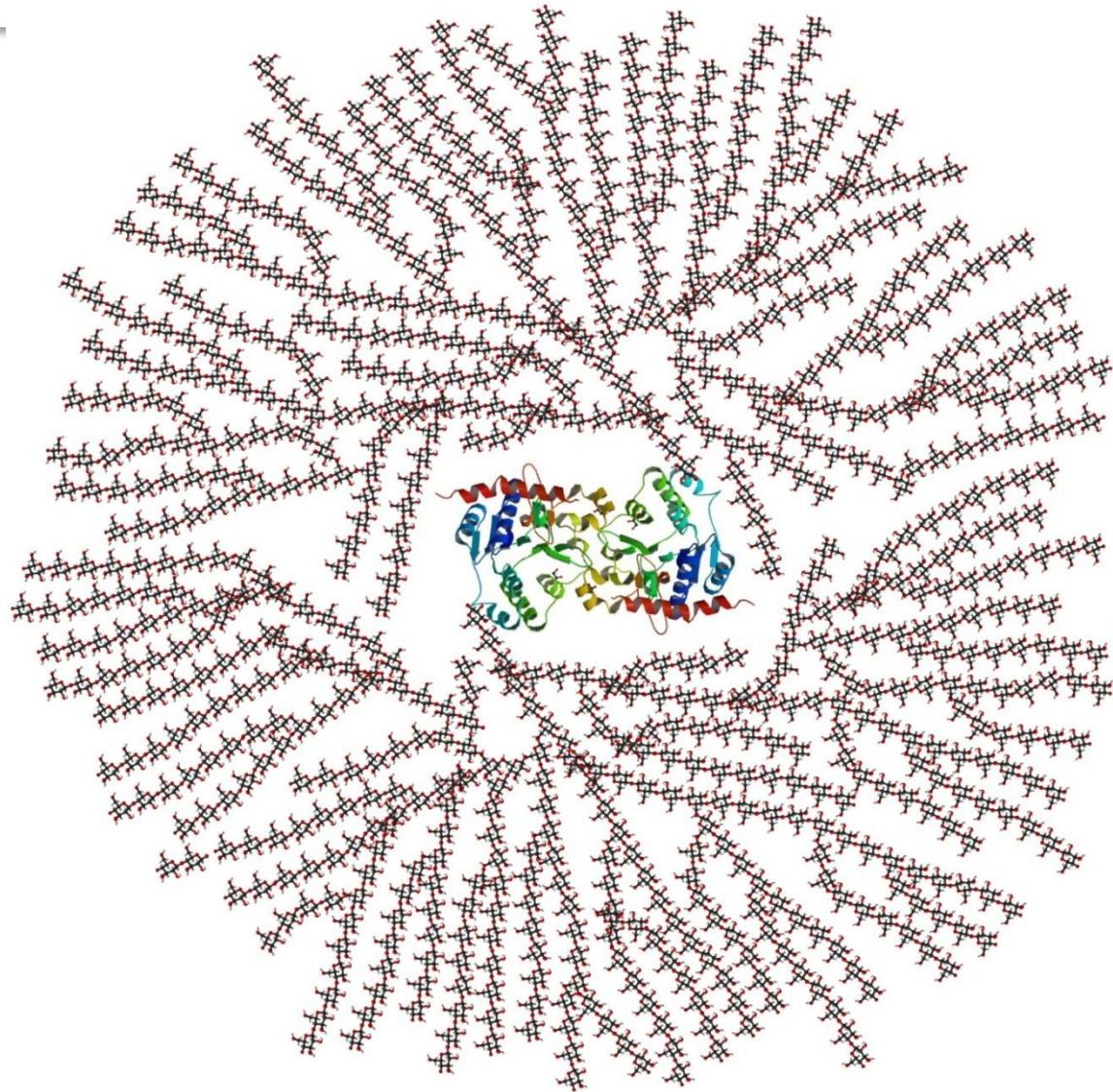


Amylopektin: rozvětvený polymer α -D-glukosy, monomer je vázán do polymeru α -1,4-glykosidickou a α -1,6-glykosidickou vazbou

Polysacharidy

Glykogen:

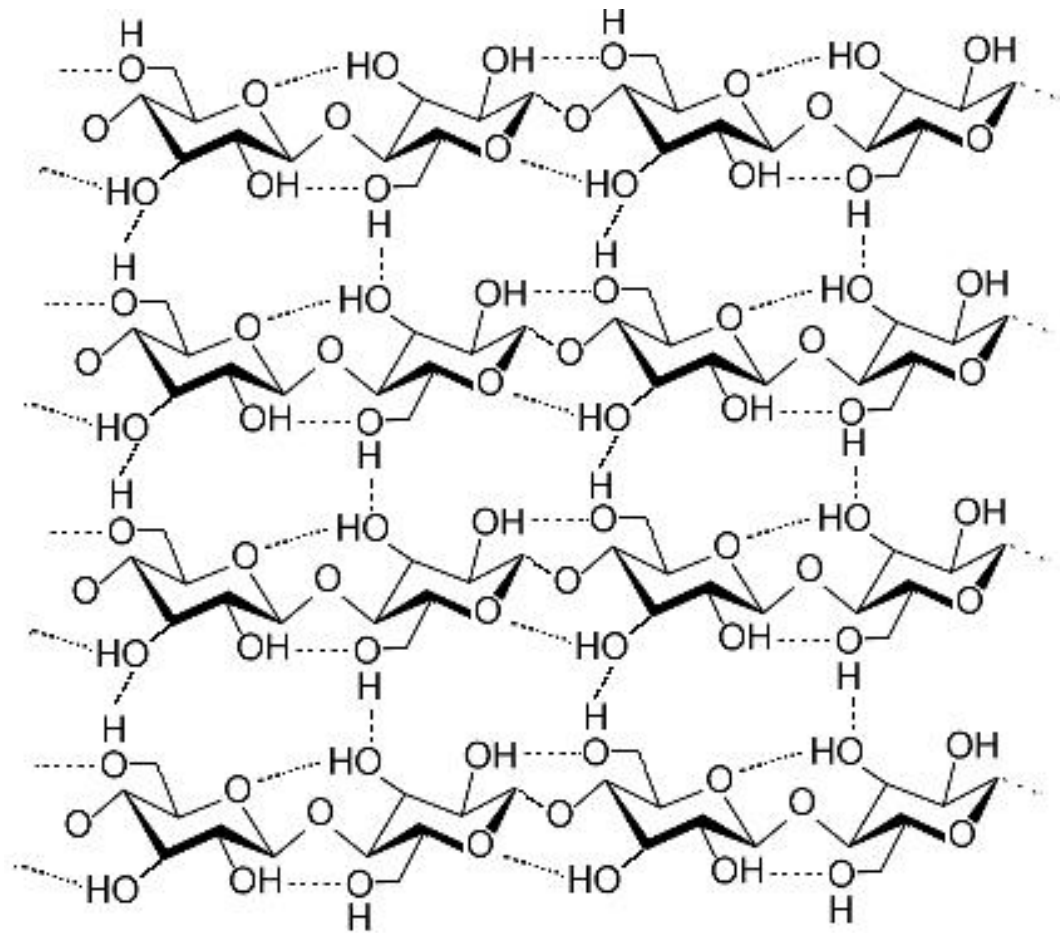
- zásobní polysacharid živočichů, hub a bakterií.
- Ukládá se v játrech (až 18 %) a ve svalech.
- Strukturně se podobá amylopektinu, jeho řetězce jsou však rozvětvenější.
- Obsahuje i zbytky kyseliny fosforečné, je vázán na bílkovinu glykogenin.



Polysacharidy

Celulosa:

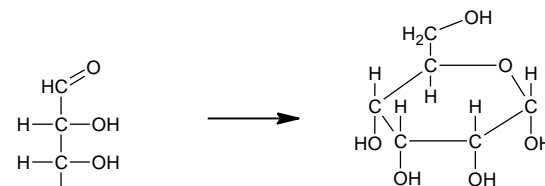
- Celulosa je lineárně kondenzovaný polymer β -D-glukosy, obsahující vazbu β -1,4.
- V přírodě součást rostlinné buněčné stěny. Používá se jako obvazového materiálu (vaty).
- Celulosa je pro organismus obtížně stravitelná, doputuje až do tlustého střeva téměř neporušena. Čistí tlusté střevo mechanicky a zbavuje jej škodlivých látek.
- Nitrocelulosa = tzv. bílý střelný prach.



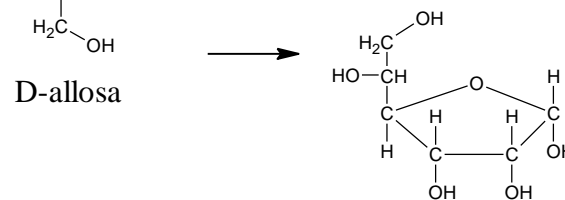
Opakování

Převeďte do cyklické Haworthovy projekce

D-allosa (vazba 1-5 C, vazba 1-4 C,
 α -anomer pyranosy i furanosy)

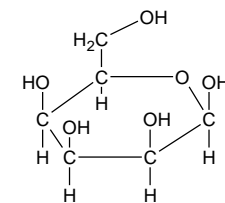
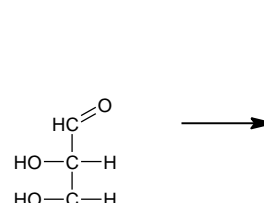


α -D-allopyranosa

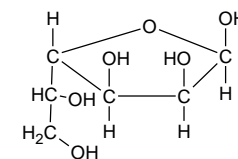
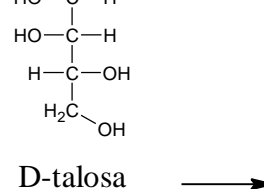


α -D-allofuranosa

D-talosa (vazba 1-5 C, vazba 1-4 C,
 β -anomer pyranosy i furanosy)



β -D-talopyranosa

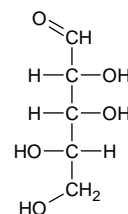


β -D-talofuranosa

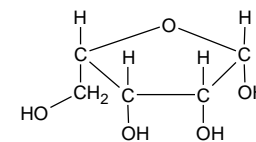
Opakování

Převeďte do cyklické Haworthovy projekce

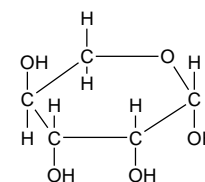
L-lyxosa (vazba 1-4 C, vazba 1-5 C,
 β -anomer pyranosy i furanosy)



L-lyxosa

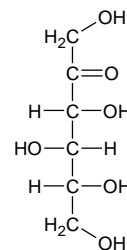


β -L-lyxofuranosa

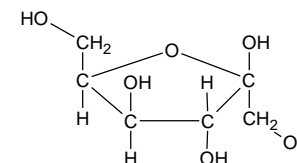


β -L-lyxopyranosa

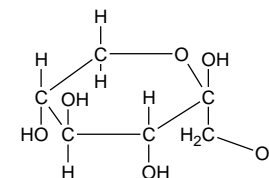
D-sorbosa (vazba 2-5 C, vazba 2-6 C,
 β -anomer pyranosy i furanosy)



D-sorbosa



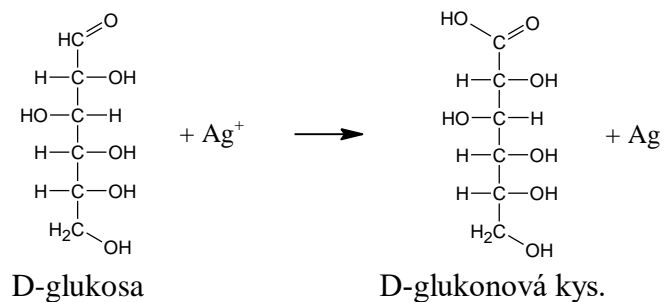
β -D-sorbofuranosa



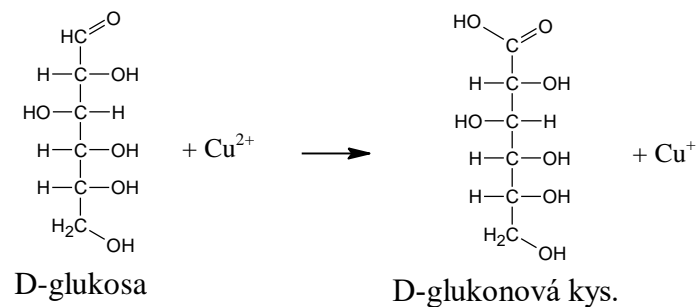
β -D-sorbopyranosa

Opakování

D-glukosa + Tollensovo činidlo

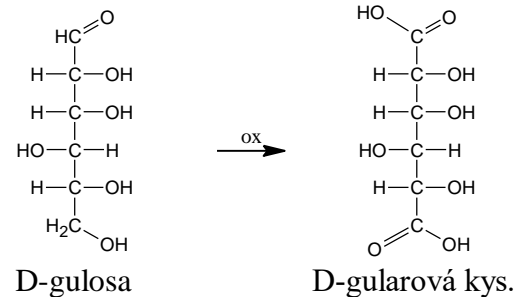


D-glukosa + Fehlingovo činidlo

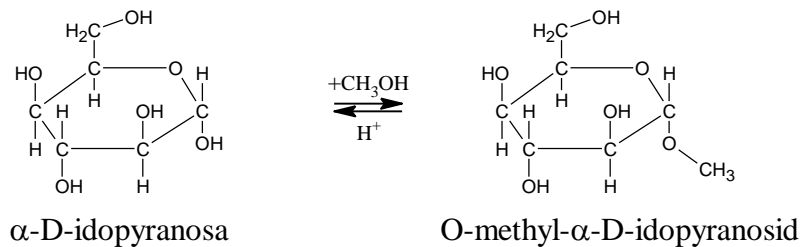


Opakování

D – gulosa + HNO₃



α -D-idopyranosa + methanol



α -D-fruktofuranosa + ethanol

