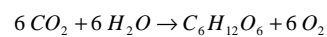


# Sacharidy

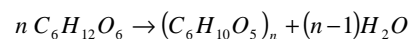
1. Monosacharidy
2. Disacharidy
3. Polysacharidy

## Sacharidy

- nesprávně nazývány uhlovodany  $C_n(H_2O)_n$ - platí to pouze pro některé cukry
- přítomné ve všech rostlinných a živočišných buňkách
- vznik – **fotosyntézou** - probíhá v zelených rostlinách
- katalyzátor – chlorofyl



- z jednoduchých monosacharidů kondenzací vznikají polysacharidy



- přijímány v potravě, při nedostatku se získávají přeměnou amk nebo glycerolu z lipidů

- Nejrozšířenější org. látky

- Funkce:

1. Zdroj energie (E se uvolňuje při rozkladu sacharidů na  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ )
2. Součást řetězců nukleových kyselin
3. Podpůrná funkce (složka buněčných stěn bakterií a rostlin)
4. Stavební funkce (součást glykoproteinů a glykolipidů)
5. Zásobní látka (škrob, glykogen)

## Rozdělení sacharidů

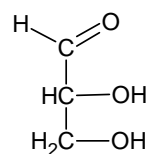
- 1) **Monosacharidy** - aldosity (obsahují aldehydickou skupinu)  
- ketosity (obsahují ketoskupinu)
- 2) **Oligosacharidy** - disacharidy (spojeny 2 molekuly monosacharidu)  
- trisacharidy, ....., (do 10 jednotek)
- 3) **Polysacharidy** – obsahují mnoho molekul monosacharidů

Názvosloví: zakončení –osa  
převažují názvy triviální

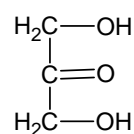
## 1) Monosacharidy

- Hydroxyaldehydy (aldosy) nebo hydroxyketony (ketosy)
- Podle počtu uhlíkových atomů jde o aldo- nebo keto-triosy, tetrosy, pentosy, hexosy a heptosy

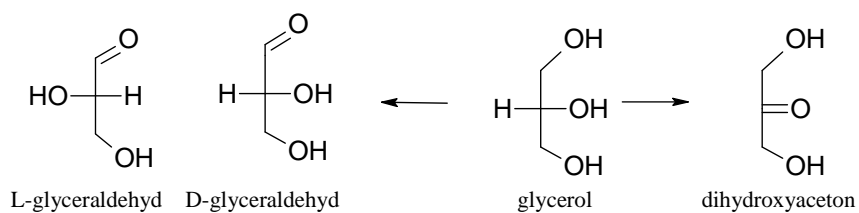
- Nejjednodušší aldosa je glycerinaldehyd (aldotriosa)



- Nejjednodušší ketosa je dihydroxyaceton (ketotriosa)



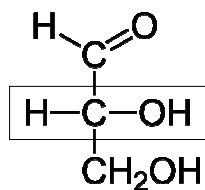
- Nejjednodušší se odvozují od glycerolu



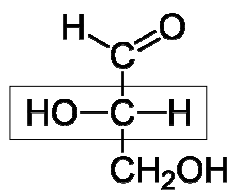
## Optická izomerie monosacharidů

- Týká se všech molekul monosacharidů kromě dihydroxyacetonu
- V molekule je obsažen **chirální (asymetrický) uhlíkový atom**
- Izomery mají stejné chemické vlastnosti, liší se ale vlastnostmi fyzikálními ( $t_d$ ,  $t_v$ , otáčení roviny polarizovaného světla)
- Izomery = optické antipody (enantiomery)
- Rozdělení monosacharidů do dvou řad:
  1. **D-izomery** – na poslední asymetrickém uhlíku směřuje hydroxylová skupiny vpravo
  2. **L-izomery** – na poslední asymetrickém uhlíku směřuje hydroxylová skupiny vlevo

- Příklad: glyceraldehyd



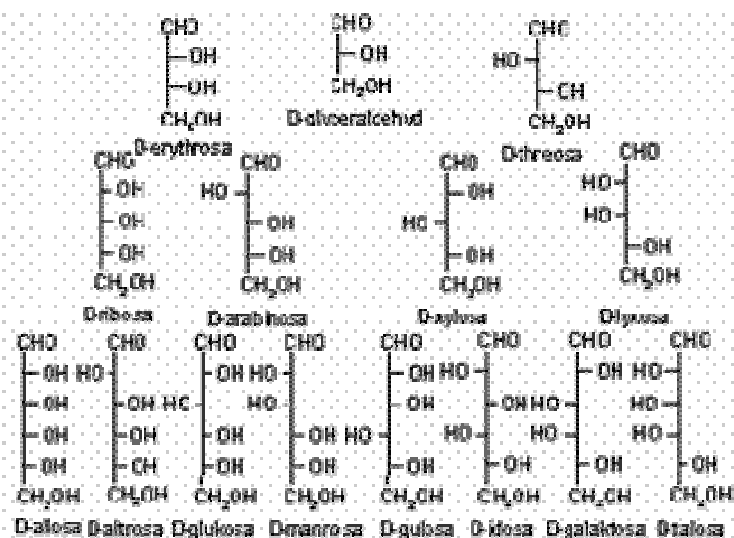
D-(+)-glyceraldehyd



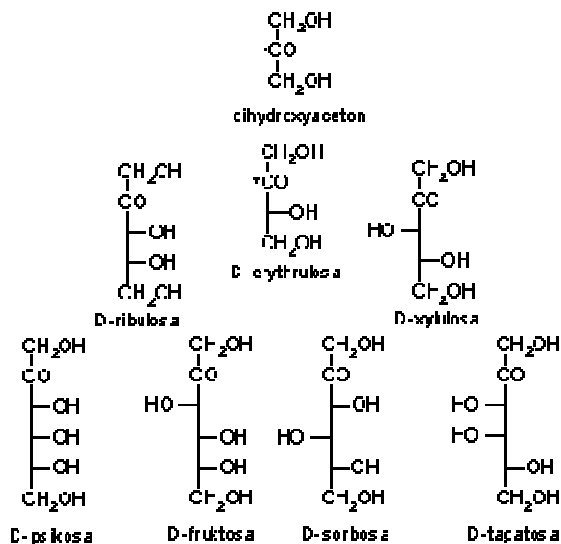
L-(-)-glyceraldehyd

- racemát – racemická směs, směs v poměru 1 : 1, opticky neaktivní
- počet chirálních center udává počet optických izomerů
- počet izomerů lze vypočítat:
  - aldoza s n uhlíky tvoří  $2^{n-2}$  stereoizomerů
  - ketosa s n uhlíky tvoří  $2^{n-3}$  stereoizomerů
- levotočivé (-), pravotočivé (+)
- **Vztah mezi otáčivostí roviny polarizovaného světla a příslušností do řady L nebo D neexistuje.**
- V přírodě převládají cukry D-řady ⇒ často se toto označení vypouští.
- **Epimery** – liší se konfigurací pouze na jednom atomu uhlíku

## Genetická řada aldós

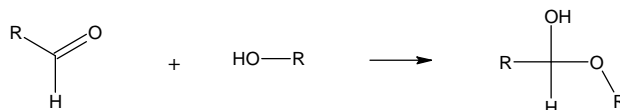


## Genetická řada ketos



## Struktura monosacharidů

- Acyklická struktura není přesná (monosacharidy nereagují jako karbonylové sloučeniny) - tzv. **Fischerův vzorec**
- Karbonylová skupina částečně reaguje s některou z přítomných hydroxyskupin – vzniká **poloacetalová vazba**



■ Vzniká cyklus

a) Pětičlenný (furanosový) – tzv. **furanosy** (odvozen od furanu)

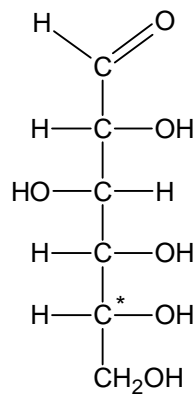


a) Šestičlenný (pyranosový) – tzv. **pyranosy** (odvozen od pyranu)



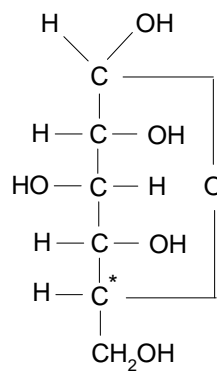
■ cyklická struktura se znázorňuje tzv. **Tollensovým** nebo **Haworthovým vzorcem**

1. Fischerův



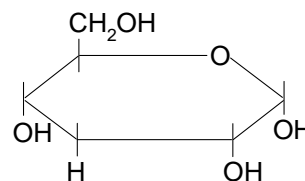
D-glukosa

2. Tollensův



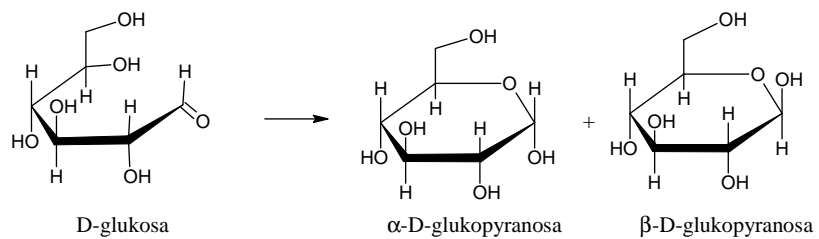
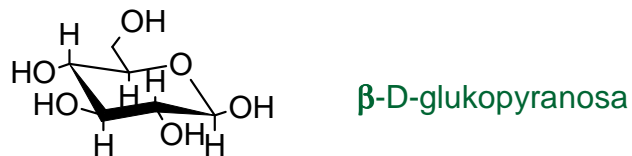
α-D-glukopyranosa

3. Haworthův



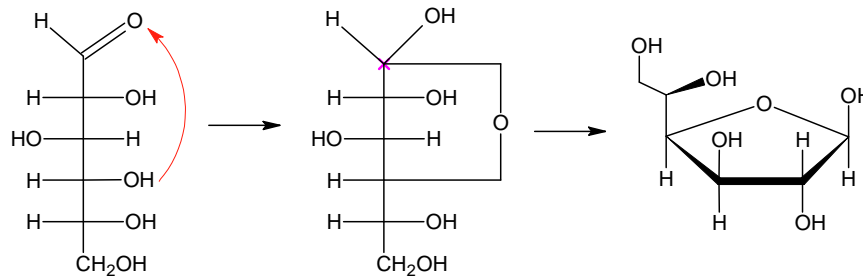
- Vpravo ve Fischerově -----dole v Haworthově
- Vlevo ve Fischerově -----nahore v Haworthově

- Při vzniku cyklu se původní karbonylový uhlík stává chirálním
- Hydroxylová skupina na tomto atomu může směřovat
  - a) pod rovinu kruhu –  $\alpha$ -forma
  - b) nad rovinu kruhu –  $\beta$ -forma
- Tyto izomery se ozn. jako **anomer** (nejde o enantiomery)
- Šestičlenný cyklus pyranos má židličkovou konformaci

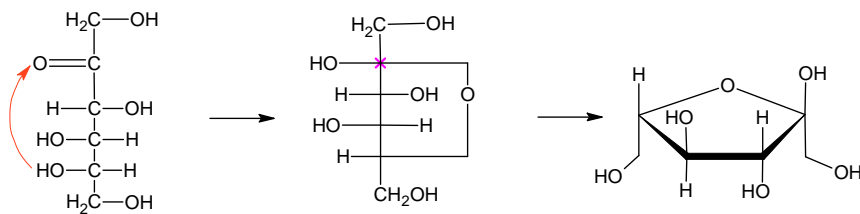




### Př.: **b-D-glukofuranosa**



### **a-L-fruktofuranosa**



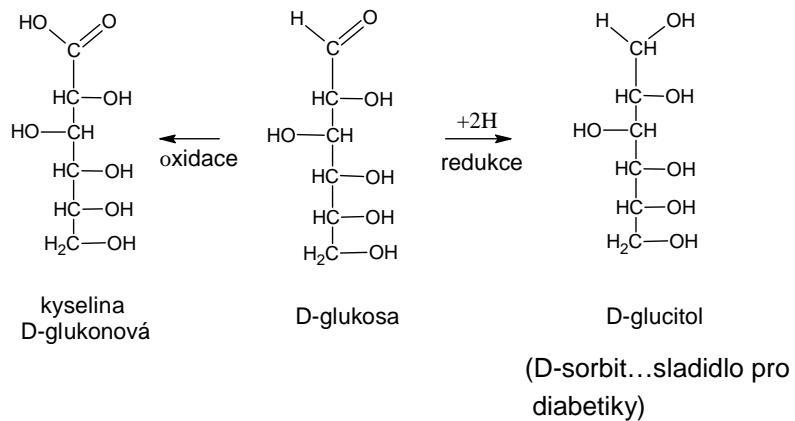
**Pozor:** U řady L je vše naopak

**α**-----hydroxylová skupina na poloacetalovém  
uhlíku směřuje nahoru

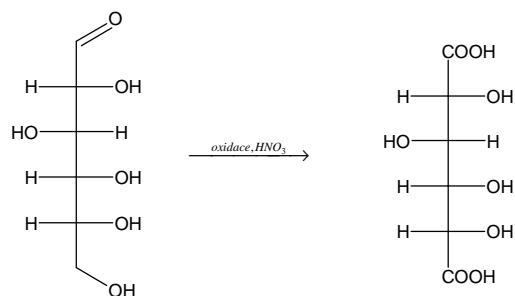
## Chemické vlastnosti

- Bezbarvé, krystalické, rozpustné ve vodě

### a) Reakce oxidačně-redukční



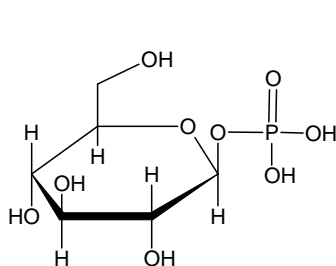
- Použitím kyseliny dusičné probíhá oxidace až na aldarovou kyselinu



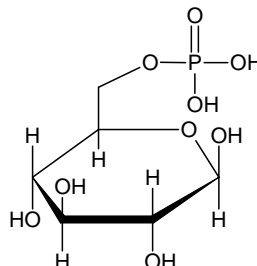
Kyselina D - glukarová

b) **Esterifikace**

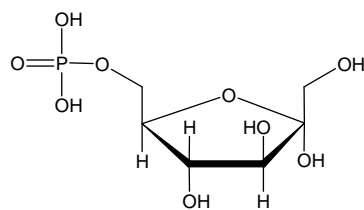
- Reakce hydroxylových skupin s kyselinami
- Biologicky nejvýzn. je reakce s  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – metabolismus sacharidů
- U D-glukosy se přednostně esterifikuje poloacetalová a hydroxylová skupiny na posledním uhlíkovém atomu



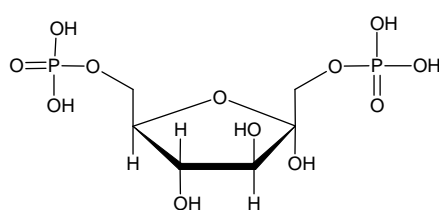
$\beta$ -D-glukosa-1-fosfát



$\beta$ -D-glukosa-6-fosfát



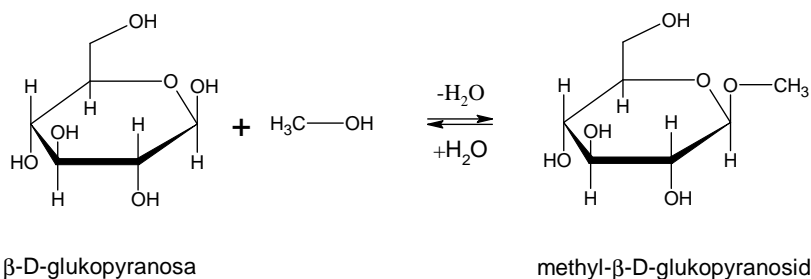
$\alpha$ -D-fruktosa-6-fosfát



$\alpha$ -D-fruktosa-1,6-bisfosfát

### c) Glykosidy

- Reakce poloacetalové hydroxyskupiny s alkoholy
- Uvolňuje se molekula vody
- Reagující molekuly se spojují GLYKOSIDICKOU VAZBOU, vznikají α- a β-glykosidy
- Názvosloví: zakončení -osid



## Analytické reakce

- Všechny monosacharidy redukují **Fehlingův roztok**, vzniká červená sraženina Cu<sub>2</sub>O
- Reakce s **Tollensovým činidlem**, vyredukuje se kovové stříbro ve formě zrcátka na stěně zkumavky
- **Molischova reakce**: sacharidy reagují s 2-naftolem v konc. kys. sírové za vzniku fialového zbarvení
- Reakce monosacharidu s **Selivanovým činidlem** (resorcin v konc. kyselině sírové) za vzniku třešňově červeného zbarvení – reakce ketos je rychlejší

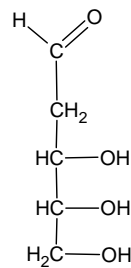
## Významné monosacharidy

### D-glyceraldehyd, dihydroxyaceton

- V přírodě se volně nevyskytují
- Fosfáty jsou meziprodukty metabolismu sacharidů

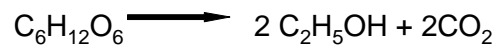
### D-ribosa a 2-deoxy-D-ribosa

- Stavební jednotky NK

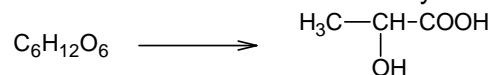


### D-glukosa (hroznový cukr)

- Nejvýznamnější monosacharid
- Obs. v sladkých plodech, medu, krvi (0,1%, u diabetiků víc)
- Snadno stravitelná – v lékařství jako umělá výživa
- Nad 200°C karamelizuje (potravinářství, barvení lihovin a octa)
- Alkoholové (ethanolové) kvašení za nepřístupu vzduchu – vznik ethanolu



- Mléčné kvašení – účinkem bakterií vzniká kyselina mléčná



- Výroba: hydrolýza škrobu
- Užití: výroba ethanolu, acetonu, glycerolu, kys. citrónové, vit. C, aj.

### D-galaktosa

- Obs. v disacharidu laktose (obs. v mléce), některých lipidech a polysacharidech, součást krevních polysacharidů

### D-mannosa

- Složka složených sacharidů
- Obs. v semenech palem, skořápkách ořechů, pomerančové kůře

### D-fruktosa (ovocný cukr, levulosa)

- Obs. V ovoci a medu (50%), v sacharose (disacharid)
- Nejsladší cukr

## 2) Disacharidy

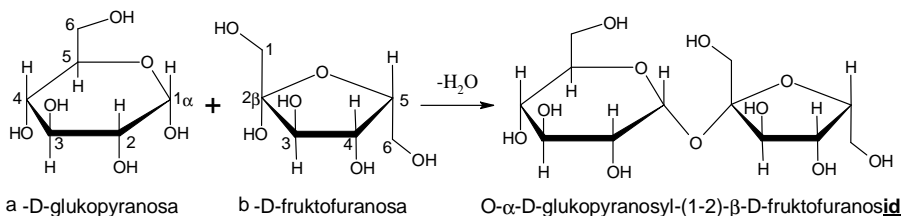
- Vznik spojením 2 molekul monosacharidu za odštěpení molekuly vody  $C_{12}H_{22}O_{11}$
- Dvojí způsob spojení monosacharidových jednotek:
  - a) Poloacetalový hydroxyl jednoho monosacharidu se váže na poloacetalový hydroxyl druhého monosacharidu – vznik **NEREDUKUJÍCÍHO DISACHARIDU**
  - b) Poloacetalový hydroxyl jednoho monosacharidu se váže na alkoholový hydroxyl druhého monosacharidu – vznik **REDUKUJÍCÍHO DISACHARIDU**

## Neredukující disacharidy

- Chybí vlastnosti karbonylových sloučenin (např. neredukují Fehlingův roztok)
- Glykosidická vazba mezi C<sub>1</sub> jedné molekuly a C<sub>1</sub> (aldosa) nebo C<sub>2</sub> (ketosa) druhé molekuly – reakce přes poloacetalové hydroxyly

## SACHAROSA (řepný cukr)

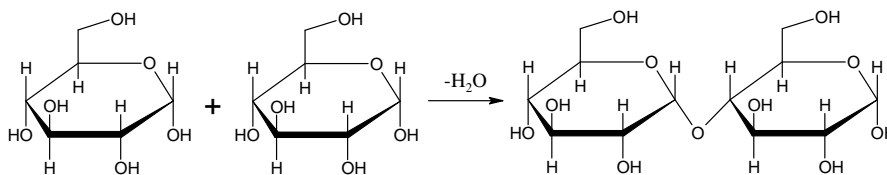
- Užití: sladidlo v potravinářství („cukr“)
- Zdroje: cukrová třtina a cukrová řepa
- Vlastnosti: bezbarvá, krystalická látka, rozpustná ve vodě  
zahříváním karamelizuje  
v kyselém prostředí hydrolýza na monosach.  
slazení potravin a nápojů, přísada do léků



## Redukující disacharidy

- Poloacetalový hydroxyl jedné molekuly se spojí s alkoholickým hydroxylem druhé molekuly
- V molekule zůstává 1 poloacetalová hydroxyskupiny – zachovávají se vlastnosti karbonyl. sloučenin (např. redukce Fehlingova roztoku)
- Glykosidická vazba mezi C<sub>1</sub> jednoho a C<sub>4</sub> druhého monosacharidu

## MALTOSA (sladový cukr)



a -D-glukopyranosa      a -D-glukopyranosa      O- $\alpha$ -D-glukopyranosyl-(1-4)- $\alpha$ -D-glukopyranosa

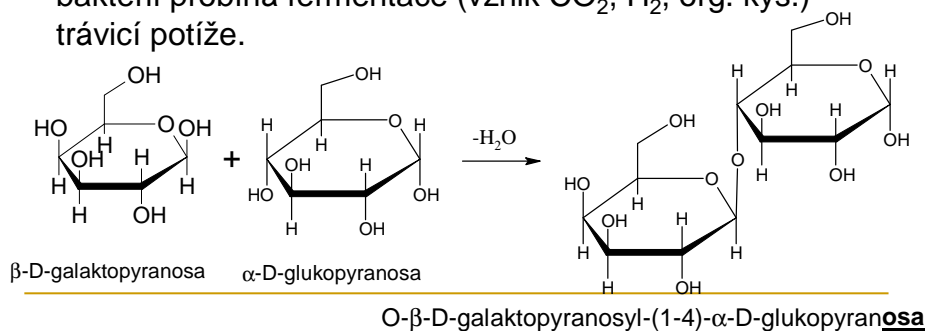
- Výroba: enzymatická hydrolýza škrobu (enzym maltasa je přítomen v klíčcích ječmene – štěpení až na glukosu – tj. výroba piva)



## LAKTOSA (mléčný cukr)

- Zdroj: mléko savců (mateřské 6-7%, kravské 4-5%)
- Pozn.: Děti mají v trávicím traktu enzym laktasu – hydrolýza laktosy na monosacharidy, které jsou absorbovány krevním oběhem.

Hladina enzymu u některých dospělých je velice nízká – nedochází k rozkladu laktosy, v tlustém střevě pak účinkem bakterií probíhá fermentace (vznik  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , org. kys.) – trávicí potíže.



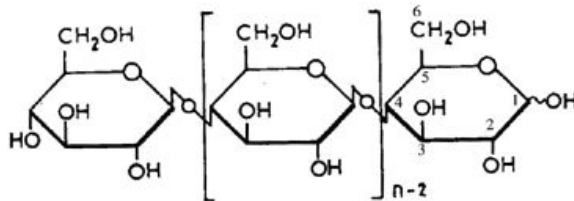
## 3) Polysacharidy

- Vznikají spojením mnoha (několik tisíců) monosacharidových jednotek glykosidickou vazbou
- Vys. molekulová hmotnost – nerozpustnost ve vodě (některé bobtnají)
- Nejsou sladké
- Funkce: stavební nebo zásobní
- Nejvýzn. : škrob, glykogen, celulóza, chitin

## Polysacharidy stavební

### CELULOZA

- Lineární polysacharid
- Složka stěn rostlinných buněk
- Tvořena D-glukosovými zbytky vázanými  $\beta(1\rightarrow4)$  glykosidickými vazbami



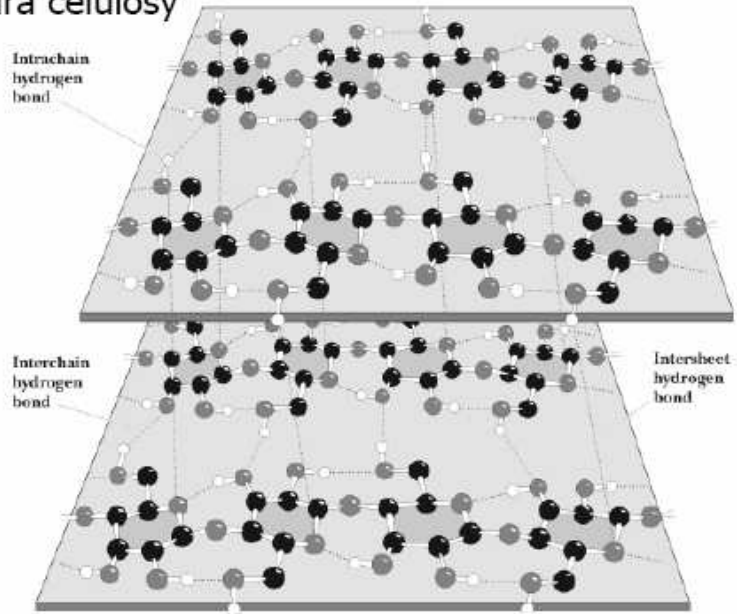
- Lineární řetězce jsou bočně seřazeny – stabilizace H-můstky

### Užití:

- Výroba viskózného hedvábí a celofánu (působením činidel se rozruší vodíkové můstky – rozpustnost)
- Výroba acetátového hedvábí – tj. ester celulosy
- Výroba střelného prachu a nitrolaků – tj. nitráty celulosy
- Výroba papíru, obalového materiálu, hygienických potřeb,...
- Výskyt – čistá – bavlna nebo doprovázená – lignin, hemicelulosa, pryskyřice
- Pozn.: pro většinu živočichů nestravitelná – tzv. vláknina podporuje peristaltiku střev

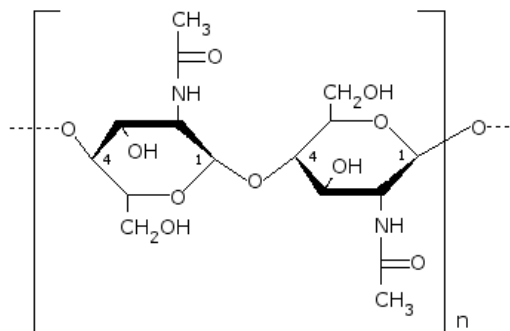


## Struktura celulosy



## CHITIN

- Základní stav. složka exoskeletu korýšů, hmyzu, pavouků, bun. stěn hub a řas
- Podobná struktura jako celuloza, pouze každá OH-skupina na C<sub>2</sub> je nahrazena acetamidovou skupinou

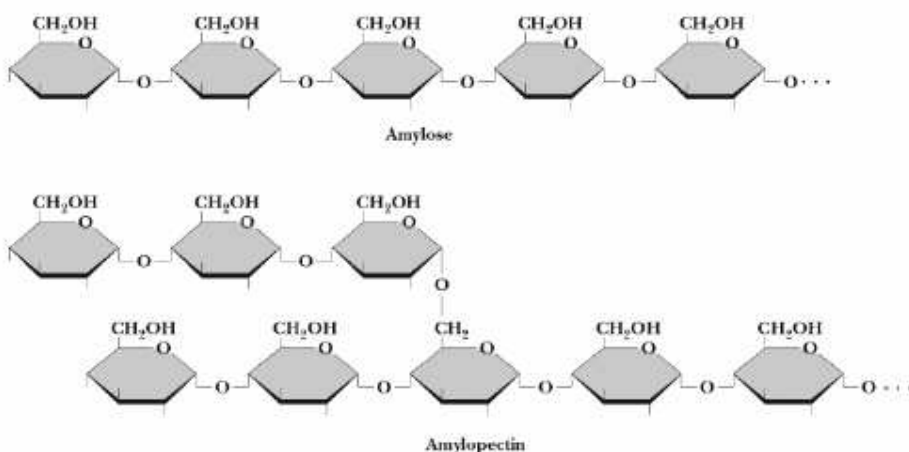


## Polysacharidy zásobní

### ŠKROB

- Obsažen v rostlinách (hlízy brambor – 20%, obilná zrna – až 80%)
- Základní složka potravy
- Obsahuje **AMYLOSU** a **AMYLOPEKTIN**
- Stavební jednotkou obou složek je  $\alpha$ -D-glukopyranosa
- Kyselá nebo enzymatická hydrolyza  $\rightarrow$  štěpení makromolekuly na tzv. *dextriny* (polysacharidy s nižší molekulovou hmotností) – užití jako lepidla
- Další hydrolyza vede k disacharidu maltose a k monosacharidu glukose

### Struktura škrobu



### AMYLOSA

- Jednotky spojené glykosidickou vazbou  $\alpha(1\rightarrow4)$
- Řetězec stočen do šroubovice (způsobuje modré zbarvení jodu – molekuly se dostanou do vnitřních dutin šroubovice → změna absorpce záření)
- Důkaz škrobu pomocí Lugolova činidla ( $I_2$  v KI) – modré zbarvení

### AMYLOPEKTIN

- Až milion glukosových jednotek – jedna z největších molekul v přírodě
- Stavební jednotka vázané vazbami  $\alpha(1\rightarrow4)$  a  $\alpha(1\rightarrow6)$  → rozvětvená struktura
- K větvení dochází vždy po 24 až 30 glukosových jednotkách

### GLYKOGEN (živočišný škrob)

- Zásobní polysacharid živočichů
- Přítomen ve všech buňkách, nejvíce v buňkách kosterního svalstva a v játrech
- Podobná struktura jako amylopektin – více větvení vazbami  $\alpha(1\rightarrow6)$  (na každém 8 – 12 glukosovém zbytku)
- Při metabolismu se glukosové jednotky odštěpují v podobě  $\beta$ -D-glukosa-1-fosfátu, který se mění na další produkty
- Rozpustný ve vodě
- Nereaguje s lugolovým činidlem

## Další polysacharidy

### GLYKOSAMINOGLYKANY

- Aminopolysacharidy
- V hlenovitých sekretech dýchací a trávicí soustavy, v pojivové tkáni, kůži,...

### HEPARIN

- Antikoagulační účinek (brání srážení krve)
- Inhibuje přeměnu protrombinu na trombin