

Sacharidy a polysacharidy (struktura a metabolismus)

- Živočišné tkáně kolem 2 %, rostlinné 85-90 %
- V buňkách rozličné fce:
 - Zdroj a zásobárna energie (glukóza, škrob, glykogen)
 - Výztuž a ochrana buňky (celulóza, chitin)
 - Složky různých biologicky aktivních látek (koenzymy, rozpoznávací glykoproteiny, hormony, antibiotika)
- Vznikají v buňkách fotoautotrofních organismů asimilací CO_2 v přítomnosti H_2O , přičemž se ve fotosystémech mění světelná energie na energii chemickou
- **Heterotrofní** organismy získávají veškeré sacharidy od autotrofů a dokáží je **pouze transformovat**
- Sacharidy se skládají z **C, H, O**, (jejich deriváty obsahují též **P, N**, případně **S**)

- **Monosacharidy** → Základem jejich molekuly je uhlíkový řetězec s 3 – 9 atomy C (triózy – nonózy)
- **Oligosacharidy** → di- až dekasacharidy
- **Polysacharidy (glykany)** → >11 spojených monosacharidů

- Na atomy uhlíku se váží skupiny: alkoholická, aldehydická, ketonická (**polyhydroxyaldehydy** – aldózy, **polyhydroxyketony** – ketózy)

Monosacharidy

- Bezbarvé krystalické látky, dobře rozpustné v H_2O , částečně i v zředěném $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, nerozpouštějí se v org.rozp
- Mají víceméně sladkou chuť
- Nejjednodušší → glyceraldehyd (1 C^* → 2 stereoizomery)
- Rozhodující poloha $-\text{OH}$ skupiny na C^* sousedícím s primární alkoholickou skupinou $-\text{CH}_2\text{OH}$ (D nebo L)
 - Sacharid s $-\text{OH}$ skupinou na C^* vlevo se označuje L
 - Sacharid s $-\text{OH}$ skupinou na C^* vpravo se označuje D
 - Sacharid stáčejí RPS doleva → má u názvu znaménko (-)
 - Sacharid stáčejí RPS vpravo → má u názvu znaménko (+)
- Směs stejných množství optických antipodů → racemát
- LeBelův – van't Hoffův vztah pro výpočet celkového počtu stereoizomerů n:

$$n = 2^c$$

c – počet asymetrických uhlíků v molekule

- Pro znázornění struktury sacharidů se používají 3 druhy strukturních vzorců (Fischerovy lineární, Tollensovy projekční a Haworthovy perspektivní)
- Tollens a Haworth → předpoklad, že aldehydická nebo ketonická skupina reagují s hydroxylovou skupinou na téže molekule → přičemž vzniká **hemiacetal** resp. **hemiketal** (cyklické molekuly)
- Cyklické molekuly jsou 5-členné nebo 6-členné kyslíkové heterocyklické sloučeniny → lze je považovat za deriváty **furanu** resp. **Pyranu**
- Při vzniku hemiacetalu (hemiketalu) se na aldehydickém (ketonickém) uhlíku vytvoří další centrum asymetrie (α -forma, β -forma → **anomery**)
- Molekuly monosacharidů mají svoji konformaci:
 - Furanózová forma → rovinný útvar
 - Pyranózová forma → židličková nebo vaničková konformace

Triózy



Degradace sacharidů

- Postupné štěpení uhlíkové kostry + oxidace získaných fragmentů až na $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (uvolní celou volnou energii molekuly) nebo se zastaví u některého ještě energeticky **bohatého meziproduktu**
- Získaná energie se využije na → endergonické rce

Glykolýza

- **Anaerobní podmínky** (svaly ^ mikroorganismy → kys. mléčná ^ ethanol) → probíhá v **cytoplasmě**
- Je proces degradace glukózy na **kys. pyrohroznovou**
- Z ní se v anaerobních podmínkách tvoří **kyselina mléčná** (svalová glykolýza) nebo **ethanol** (alkoholová glykolýza), přičemž se uvolňuje energie
- Celý proces lze rozdělit na dvě etapy:
 - 1) Přeměna **výchozích sacharidů** (hexózy, pentózy, polysacharidy) na **triózy** → tato fáze nemá **žádný energetický efekt**
 - 2) **Oxidace trióz** + akumulace části uvolněné energie
- Glykolýzu katalyzuje 11 enzymů, které netvoří komplexy

● V celém procesu se uplatňují 3 druhy rcí:

- Přeměny uhlíkové kostry výchozího sacharidu na uhlíkovou kostru kys. mléčné nebo ethanolu
- Aktivace anorganického fosfátu + tvorba ATP
- Dýchací řetězec

Mechanismus

- Vstup glukózy přes buněčnou membránu (spec.trans.syst.)
- **Fosforylace** Glukózy pomocí ATP → Glukóza-6-fosfát
(**hexokináza**)
- **Izomerizace** Glukóza-6-fosfát → Fruktóza-6-fosfát
(**fosfoglukoizomeráza**)
- **Fosforylace** Fruktóza-6-fosfát → Fruktóza-1,6-bisfosfát
(**fosfofruktokináza**)

- **Rozštěpení** Fruktóza-1,6-bisfosfátu → Glycerinaldehyd-3-fosfát + dihydroxyacetonfosfát (**aldoláza**)
- **Vratná přeměna** Glycerinaldehyd-3-fosfát → dihydroxyacetonfosfát (**triózafosfátizomeráza**)
- **ŽÁDNÁ ZÍSKANÁ ENERGIE → SPOTŘEBOVÁNO 2 mol ATP**
- **Oxidace** Glycerinaldehyd-3-fosfátu → kyselina 1,3-bisfosfoglycerová (**glyceraldehydfosfátdehydrogenáza + NAD⁺**)
- Kyselina 1,3-bis**fosfo**glycerová → kys. 3-fosfoglycerová (**fosfoglycerátkináza**)
- **Makroergická fosfátová vazba → tvorba ATP (z ADP)**
- **Intramolekulové přeskupení:** kys. 3-fosfoglycerová → kys. 2-fosfoglycerová (**fosfoglyceromutáza**)
- **Dehydratace** kys. 2-fosfoglycerové → kys. Fosfoenolpyrohroznová (**enoláza**)

- **Přenos** Pi z kys. Fosfoenolpyrohroznové → kys. Pyrohroznová (**pyruvátkináza**)
 - **Makroergická fosfátová vazba** → tvorba ATP (z ADP)
 - Kys. Pyrohroznová se může dále měnit na ethanol nebo kys. Mléčnou
 - **Ethanol: dekarboxylace** kys. Pyrohroznové → acetaldehyd (**pyruvátdekarboxyláza + thiaminpyrofosfát**)
 - **Redukce** acetaldehydu → ethanol (**alkoholdehydrogenáza**), kde atomy H podkýtují NADH + H⁺ vytvořený při oxidaci glycerinaldehyd-3-fosfátu
 - **Kys. Mléčná: redukce** kys. Pyrohroznové → Kys. Mléčná (**laktátdehydrogenáza**), kde atomy H podkýtují NADH + H⁺ vytvořený při oxidaci glycerinaldehyd-3-fosfátu
-

- Tvorba kys. mléčné je pro organismus výhodná, → lze snadno převést zpět na kys. Pyrohroznovou (**glukoneogeneze**)

- Pouze **3 rce** glykolýzy jsou **ireverzibilní**:



- Resyntéza glukózy z kys. pyrohroznové nemůže proběhnout obráceným procesem
- Reakce díky své ireverzibilitě mají význam pro regulaci celého procesu
- Z energetického hlediska je **glykolýza málo účinná**:
 - 2 – 3 mol ATP z 1 mol glukózy → 3 – 5% účinnost oproti spálení až na $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2881 \text{ kJ}$ (68 mol ATP)

**Citrátový cyklus, Krebsův cyklus, cyklus
trikarboxylových kyselin, cyklus kyseliny
citrónové**

- Aerobní buňky → **úplná oxidace glukózy** → $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- Probíhá **v mitochondriích** (enzymy na vnitřní membráně)
- Vyniká postupností oxidace a uvolňování energie

Mechanismus

- **Oxidativní dekarboxylace** kys. pyrohroznové → aktivní kys. Octová - acetyl-Co A (**multienzymový komplex**)
- **Rce** acetyl-Co A s kys. Oxaloctovou → kys. Citronová
- **Izomerizace** kys. Citronové → kys. Izocitronová
- Oxidace kys. Izocitronové → kys. Oxaljantarová
- **Oxidační dekarboxylace** kys. Oxaljantarová → kys. α -ketoglutarová
- **Oxidační dekarboxylace** kys. α -ketoglutarové → Sukcinylkoenzym A

- **Dehydrogenace** Sukcinylkoenzymu A → kys. Jantarová
- **Oxidace** kys. Jantarové → kys. Fumarová
- **Hydratace** kys. Fumarové → kys. Jablečná
- **Oxidace** kys. Jablečné → kys. Oxaloctová → **cyklus uzavřen**
- Při každé otáčce do cyklu vstupuje **jedna molekula acetyl Co A**, která se v cyklu zoxiduje na **CO₂ + H₂O** ve 4 oxidacích (v 3 se jako přenašeč H uplatní **NAD⁺**, v 1 **FAD**)
- Citr. Cyklus patří i mezi amfibolické procesy → jeho meziprodukty jsou prekurzory jiných látek (např. aminokys)
- Napojením citr. Cyklu na glykolýzu → úplná degradace např. glukózy, **ale lze v něm dokončit degradaci jakéhokoliv jiného substrátu, která lze přeměnit na Acetyl-Co A** (karboxykyseliny, aminokyseliny)

Pentózový cyklus (hexózamonofosfátový skrat)

- Přímá oxidace glukózy → v buňkách tkání s intenzivním metabolismem (játra, kůra nadledvin, tuková tkáň, mléčné a pohlavní žlázy...)
- V játrech až 30 % metabolizované glukózy tímto způsobem

Mechanismus

- ⇔ **Dehydrogenace** glukóza-6-fosfát → 6-fosfoglukonolakton (glukóza-6-dehydrogenáza + NADP⁺ + Mg²⁺)
- **Karboxylace** 6-fosfoglukonolakton → kys. 6-fosfoglukonová (glukonolaktonáza + Mg²⁺, Mn²⁺, Co²⁺)
- **Dehydrogenace a dekarboxylace** kys. 6-fosfoglukonová → ribulóza-5-fosfát (fosfoglukonátdehydrogenáza + NADP⁺ + Mg²⁺ - může katalyzovat fixaci CO₂ na ribulóza-5-fosfát, čímž umožňuje vstup pentóz do metabolismu hexóz)

- **Izomerizace** ribulóza-5-fosfát → ribóza-5-fosfát + xylulóza-5-fosfát (**ribóza fosfát izomeráza + ribulóza fosfát epimeráza**)
- **Ribóza-5-fosfát + Xylulóza-5-fosfát** → sedoheptulóza-7-fosfát + glyceraldehyd-3-fosfát (**transketoláza + thiaminpyrofosfát + Mg²⁺**)
- **Sedoheptulóza-7-fosfát + Glyceraldehyd-3-fosfát** → fruktóza-6-fosfát + erytróza-4-fosfát (**transaldoláza**)
- **Erytróza-4-fosfát + xylulóza-5-fosfát** → fruktóza-6-fosfát + glyceraldehyd-3-fosfát (**transketoláza**)
- **Izomerizace** Glyceraldehyd-3-fosfátu → fosfodioxyaceton (**trióza fosfát izomeráza**)
- **Kondenzace** fosfodioxyacetonu + glyceraldehyd-3-fosfát → fruktóza-1,6-bisfosfát
- **Hydrolýza** fruktóza-1,6-bisfosfátu → fruktóza-6-fosfát (**hexóza bisfosfatáza**)
- **Izomerizace** fruktóza-6-fosfát → glukóza-6-fosfát (**glukza fosfát izomeráza**)

● **Cyklus uzavřen**

- V cyklu obíhá 5 molekul glukóza-6-fosfátu a při každé otáčce do něj vstupuje 1 nová molekula glukóza-6-fosfátu, která se v něm celá zoxiduje

- Sumární rovnice procesu:



- Teor. efekt pentózového cyklu \rightarrow 36 mol ATP/1 mol glukózy (1 H₂ = 3 ATP) \rightarrow ve skutečnosti úlohou pentózového cyklu není syntéza ATP, **ale tvorba NADPH + H⁺ na biosyntézy a pentóz na nukleosyntézu**

- Pentózový cyklus podobně jako glykolýza probíhá **v cytoplazmě** – oba procesy mají společné některé intermediáty a enzymy \rightarrow **lze je propojovat**

Glyoxylátový cyklus (cyklus kyseliny glyoxylové)

- Probíhá v mikroorganismech a rostlinách (blízký citrátovému cyklu)

Mechanismus

- **Kondenzace** Acetyl-Co A + kyselina oxaloctová → kys. Citronová
- **Dehydratace** kys. Citronové → kys. Cis-akonitová
- **Hydratace** kys. Cis-akonitové → kys. Izocitronová
- **Rozštěpení** kys. Izocitronové → kys. Jantarová + kys. Glyoxylová (**izocitratáza**)
- **Kys. Jantarová vstupuje do citrátového cyklu**
- **Kys. Glyoxylová + Acetyl-Co A → kys. Jablečná (malátsyntetáza)**

- **Oxidace** kys. Jablečné → kys. Oxaloctová
- **Cyklus uzavřen**
- Glyoxylátový cyklus má velmi malý energetický efekt
- **Význam** → tvorba meziproduktů důležitých v jiných procesech
- Umožňuje propojit do metabolismu sacharidů acetyl-Co A pocházející z oxidace **karboxylových kyselin** (klíčení rostlin – odbourávání lipidů)
- **Vyšší živočichové** nemají enzymy izocitratázu ani malátsyntetázu → **nedisponují glyoxylátovým cyklem**

Odbourávání Fruktózy

- Probíhá nejvíce v játrech (**pro ostatní tkáně nevyužitelná**)

Mechanismus

- Fosforylace fruktózy → fruktóza-1-fosfát (**fruktokináza**)
- Štěpení fruktóza-1-fosfát → fosfodioxyaceton + glyceraldehyd (**aldoláza**)
- Fosforylace glyceraldehydu → glyceraldehyd-3-fosfát (**triózakináza**)
- Glyceraldehyd-3-fosfát + Fosfodioxyaceton → **vstup do glykolýzy**
- **Inzulin metabolismus fruktózy neovlivňuje !**
- **V játrech dále dochází k přeměně fruktózy na glukózu**

Odbourávání galaktózy

Mechanismus

- **Fosforylace** galaktózy → galaktóza-1-fosfát (**galaktokináza**)
- **Výměnná rce** s UDP-glukózou → UDP-galaktóza + glukóza-1-fosfát (**hexóza-1-fosfáturidyltransferáza**)
- Epimerizace UDP-galaktózy na UDP-glukózu je vratná rce
➔ uplatňuje se při tvorbě galaktózy z glukózy **v mléčných žlázách**
- Přeměna galaktózy na glukózu → **především v játrech**
- UDP-galaktóza může poskytovat galaktózu při syntéze **laktózy, proteoglykanů, glykoproteinů, glykolipidů**

Biosyntéza a přeměny sacharidů

Fotosyntéza

Fotosyntéza

- Základní způsob tvorby organických látek při kterém se využívá světelná energie – jedna z forem asimilace CO₂:



kde X může být kyslík, síra nebo může i chybět

- Když jako X vystupuje kyslík a $n = 6$ → **oxyg. fotosyntéza:**



- Fotosyntézou vznikají sacharidy, z kterých se tvoří ostatní organické sloučeniny živé hmoty
- Fotosyntetizující organismy přeměňují energii slunečního světla na energii chemickou
- Fotosyntetický aparát je uložen v membráně, která tvoří **vždy uzavřené prostorové útvary**

- Mezi vnitřním prostorem těchto útvarů a vnějším prostředím vznikají **rozdíly koncentrace iontů a nábojů**
- Po přijetí světelného kvanta se chlorofyl excituje
- Chlorofyl se vrací do základního stavu → vyzářená energie se využije na **přenos elektronu z jedné strany membrány na druhou** (proti spádu elektrochemického potenciálu)
- Reakční centrum → elektronová pumpa (energie světla)
- Přenos elektronů přes membránu se uskutečňuje dvěma rozdílnými mechanismy:

➤ **Zdánlivý přenos protonu**

- ▶ Součástí rčního centra jsou **přenašeče**
- ▶ Na jedné straně membrány odebírají elektron vnějšímu donoru → do prostředí se uvolní **proton H^+**
- ▶ Na druhé straně membrány odevzdají elektron akceptoru a současně se na něj naváže **H^+** z vnitřního prostředí
- ▶ Přitom donor má **pozitivnější** oxidačně - redukční potenciál než akceptor
- ▶ Rozdíl hodnot redoxních potenciálů je částí volné energie , která se uvolnila zachycením energie světelného kvanta
- ▶ Vznikající rozdíl koncentrace **H^+** se využije na tvorbu ATP

➤ Skutečný přenos protonu

- ▶ Elektron z rčního centra se odevzdává membránovému **chinonu** (spotřebuje se **H⁺** z prostředí na redukci **CH.**)
- ▶ Redukovaný chinon prochází membránou
- ▶ Na druhé straně se oxiduje – uvolňuje **H⁺** do prostředí
- ▶ Elektron mu však odebírá **jiný přenašeč**, z kterého se může dostat zpět do rčního centra
- ▶ Tak dochází k cyklickému transportu elektronu, poháněnému energií světelných kvant
- ▶ Přitom vzniká i protonový gradient
- **Skutečný a zdánlivý přenos protonů** mohou být **spřaženy za sebou**, jestliže se chinonový derivát redukuje jedním a oxiduje druhým reakčním centrem

Chlorofylová fotosyntéza (oxygenová)

- Uskutečňují eukaryotické fotosyntetizující organismy (řasy, mechy, cévnaté vyšší rostliny a sinice)
- Probíhá na dvou propojených rčních centrech (vnější **donor elektronů H_2O se oxiduje na O_2**)
- Fotosyntetický aparát → uvnitř tylakoidů → uvnitř stroma chloroplastů
- **Rční centrum**, v kterém se zachytává světelné kvantum (přeměna světelné energie na chemickou) + přidružené **přenašeče elektronů = FOTOSYSTÉM**
- Fotosyntéza na rozdíl od sumární rce → složitý soubor rcí, rozdělený na 2 podsoubory:
 - Světelná fáze fotosyntézy → probíhá **pouze při osvětlení**
 - Temnotní fáze fotosyntézy → probíhá **nezávisle na osvětlení**

Světelná fáze fotosyntézy

- Během světelné fáze fotosyntézy probíhají 3 základní procesy:
 - a) Zachycení fotonů soustavou molekul barviv a jejich excitace
 - b) Fotochemická přeměna energie – přenos elektronu z primárního donoru na primární akceptor (oddělení nábojů) a druhotné přesuny elektronů zprostředkované přenašeči a enzymy, přičemž nastává oxidace vnějšího donoru elektronů (H_2O) a redukce vnějšího akceptoru elektronů (u eukaryotů NADP^+)
 - c) Syntéza ATP na úkor energie, která se uvolňuje při přesunech elektronů (bod b)

- Výsledkem těchto procesů je vznik NADPH + H⁺ a ATP
- Fotosyntetický aparát eukaryotů obsahuje 2 systémy:

Fotosystém I

- Je excitován světelnými kvanty s λ 730 nm
- Po přijetí světelného kvanta z excitovaného chlorofylu elektron nesoucí energii odebere systém přenašečů a přenese jej až na NADP⁺, kde spojením s protony H⁺ z fotolyzované H₂O se vytvoří NADPH + H⁺
- Elektron chybějící chlorofylu fotosystému I poskytuje fotosystém II

Fotosystém II

- Je excitován světelnými kvanty o vlnové délce do 700 nm
- I zde excitovaný elektron chlorofylu přebírají přenašeče, které jej následně přenesou na fotosystém I
- Elektronové nenasycení chlorofylu fotosystému II zapříčiňuje fotolýzu H_2O , při které se uvolňuje O_2 , protony H^+ a elektrony:



- Lokalizace jednotlivých systémů přenašečů je taková, aby se při uvedených rcích se oddělovaly náboje na obou stranách membrány tylakoidu
- vzniká rozdíl elektrochemických potenciálů → hnací síla tvorby ATP

Fixace CO₂ (Temnostní fáze fotosyntézy)

- Jsou známy 3 způsoby utilizace CO₂ → rozdělení rostlin:
 - C₃ – středně produktivní (jsou nejprozkoumanější – obilniny, cukrová řepa, některé tropické – rýže, sója bavlník, bambus a většina stromů)
 - C₄ velmi produktivní
 - CAM (*Crasslacean acid metabolism*, *Crassulaceae* – čeled' hrubolisté) – málo produktivní

Calvinův – Benssonův cyklus – 3 fáze:

- **Karboxylační fáze** – specifická pro fotosyntézu
- **Fosforylace** Ribulóza-5-fosfátu → Ribulóza-1,5-bisfosfát, *na úkor ATP světelné fáze (fosforibulózakináza)*
- **Karboxylace** Ribulóza-1,5-bisfosfátu → 2-karboxy-3-keto-D-arabinitol-1,5-bisfosfát (**ribulózabisfosfátkarboxyláza = RuBPKáza = Karboxydismutáza = Rubisco, tento enzym – nejrozšířenější protein na Zemi, v zelených listech 0,1–1 %**)
- **Hydrolýza** 2-karboxy-3-keto-D-arabinitol-1,5-bisfosfátu → 2 molekuly kyseliny 3-fosfoglycerové

● **Redukční fáze** – reakce glykolýzy

- **Fosforylace** kyseliny 3-fosfoglycerové → Kys.-1,3-bisfosfoglycerová (**fosfoglycerátkináza**)
- **Redukce** Kys.-1,3-bisfosfoglycerové → Glycerinaldehyd-3-fosfát (NADH + H⁺, *je produktem světelné fáze fotosyntézy*)
- **Izomerizace** části gyceraldehyd-3-fosfátu → Fosfodioxyaceton
- **Kondenzace** Gyceraldehyd-3-fosfátu + Fosfodioxyacetonu → Fruktóza-1,6-bisfosfát
- **Defosfatace** Fruktóza-1,6-bisfosfát → Fruktóza-6-fosfát
- **Izomerizace** Fruktóza-6-fosfát → Glukóza-6-fosfát

● **Regenerační** – reakce pentózového cyklu

- Glyceraldehyd-3-fosfát + Fruktóza-6-fosfát → Erytróza-4-fosfát + Xylulóza-5-fosfát (**transketoláza**)
- Erytróza-4-fosfát + Fosfodioxyaceton → Sedoheptulóza-1,7-bisfosfát (**aldoláza**)
- **Defosfatace** Sedoheptulóza-1,7-bisfosfát → Sedoheptulóza-7-fosfát (**fosfatáza**)
- Glyceraldehyd-3-fosfát + Sedoheptulóza-7-fosfát → Xylulóza-5-fosfát + Ribóza-5-fosfát (**transketoláza**)
- Xylulóza-5-fosfát → Ribulóza-5-fosfát (**ribulózafosfátepimeráza**)
- Ribóza-5-fosfát → Ribulózafosfát (**ribulózafosfátizomeráza**)

● **Cyklus uzavřen**

- Při utilizaci 1 molekuly CO_2 se spotřebují **2 molekuly NADPH + H^+** a **3 molekuly ATP**, jejichž syntéza ve světelné fázi vyžaduje **8 – 12 světelných kvant**

- Rostliny uskutečňující fixaci CO_2 uvedeným způsobem → C_3 rostliny → primárním produktem asimilace CO_2 je tříuhlíková kys. 3-fosfoglycerová
- 70 – 85 % asimilovaného CO_2 se spotřebuje na tvorbu Ribulóza-5-fosfátu
- Zbytek na karboxylaci kyselin → dikarboxylové kyseliny → jsou výchozími látkami na biosyntézu dalších karboxylových kyselin
- C_4 rostliny -