

Organická chemie

24. Biomolekuly: sacharidy

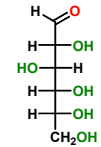


Doc. Ing. Pavel Bobál, CSc.

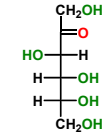
Ústav chemických léčiv, Farmaceutická fakulta VFU,
Palackého 1/3, 642 12 Brno

Úvod

Sacharidy – carbohydrates (uhlovodany – hydrát uhlíku $C_6H_{12}O_6 = C_6(H_2O)_6$)
- polyhydroxyaldehydy a polyhydroxyketony

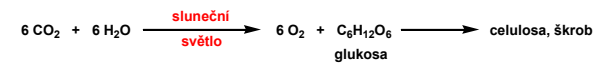


D-glukosa
pentahydroxyhexanal



D-fruktosa
pentahydroxyhexanon

Fotosyntéza – zelené rostliny



2

24. Biomolekuly: sacharidy
Organická chemie

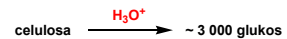
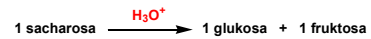


Klasifikace sacharidů

Jednoduché sacharidy – monosacharidy (D-glukosa, D-fruktosa)

Složené sacharidy – oligosacharidy – 2 – 10 monosacharidů (sacharosa)

– polysacharidy (celulosa, škrob, amylopektin, ...)



3

24. Biomolekuly: sacharidy
Organická chemie

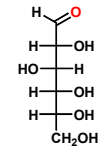


Klasifikace sacharidů

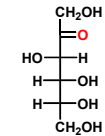
monosacharidy – aldosity (sufix – osa, prefix - aldo)

– ketosy (sufix – osa, prefix - keto)

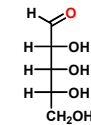
– počet atomů uhlíku – prefix – tri-, tetr-, pent-, hex-, ...



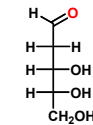
D-glukosa
(aldohexosa)



D-fruktosa
(ketohehexosa)



D-ribosa
(aldopentosa)



2-deoxy-D-ribosa
(aldopentosa)

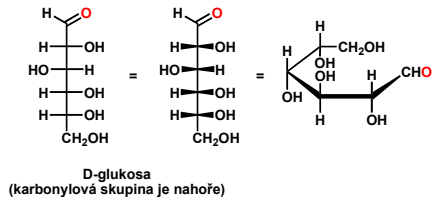
4

24. Biomolekuly: sacharidy
Organická chemie



Zobrazování stavby sacharidů pomocí Fischerovy projekce

Několik stereogenních center:
- stereogenní centra – nad sebou



9

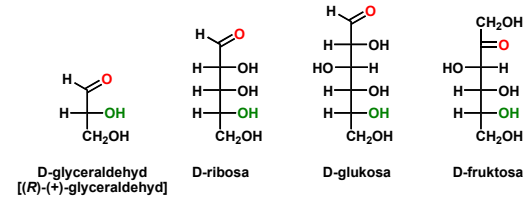
24. Biomolekuly: sacharidy
Organická chemie



D- a L-Monosacharidy

Glyceraldehyd – dva enantiomery
D-glyceraldehyd – (D - pravotočivý – dextrorotatory)

D-cukry – nejvzdálenější stereogenní centrum od karbonylové skupiny **doprava**



L-cukry – nejvzdálenější stereogenní centrum od karbonylové skupiny **doleva**

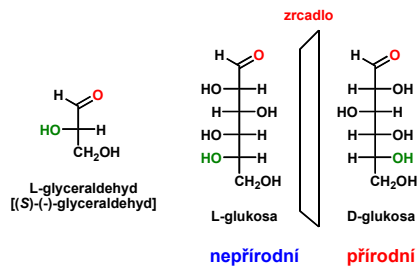
10

24. Biomolekuly: sacharidy
Organická chemie



D- a L-Monosacharidy

D- a L- nevyjadřuje optickou rotaci – vyjadřuje pouze konfiguraci na posledním stereogenním centru ve Fischerově projekci

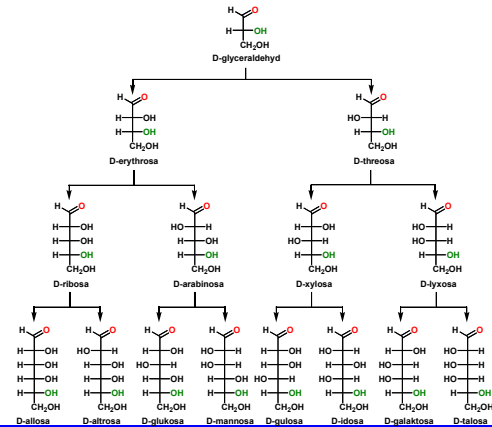


11

24. Biomolekuly: sacharidy
Organická chemie



Konfigurace aldós



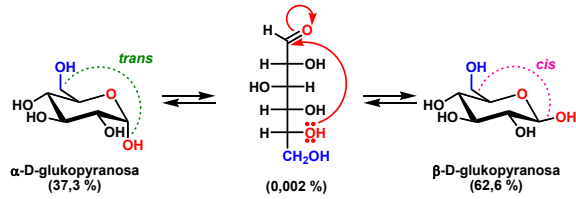
12

24. Biomolekuly: sacharidy
Organická chemie



Anomery monosacharidů: Mutarotace

Anomery – 2 diastereomery vzniklé cyklizací
 - anomerní centrum – hemiacetalový atom uhlíku
 - α -anomer a β -anomer



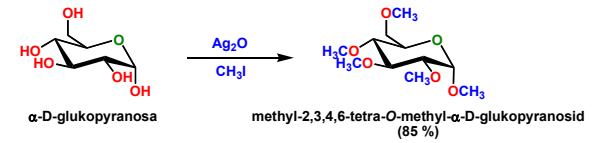
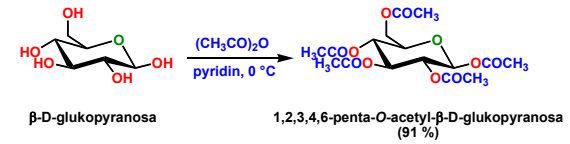
Mutarotace – pomalá konverze anomerů na jejich rovnovážnou směs

17

24. Biomolekuly: sacharidy
Organická chemie



Reakce monosacharidů: Vznik esterů a etherů

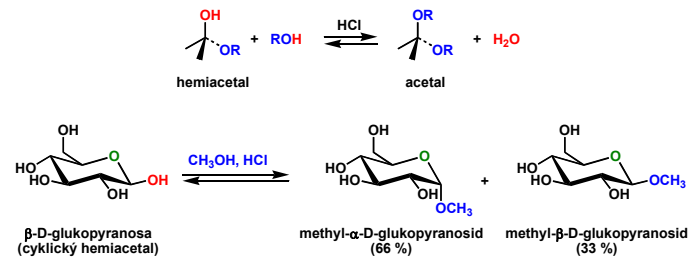


18

24. Biomolekuly: sacharidy
Organická chemie



Reakce monosacharidů: Tvorba glykosidů



- sufix - osid

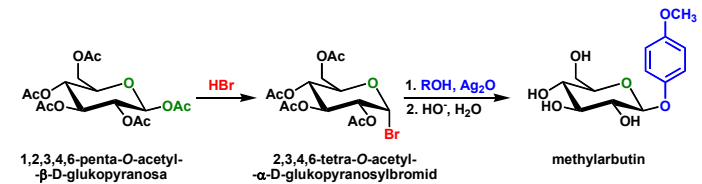
19

24. Biomolekuly: sacharidy
Organická chemie



Reakce monosacharidů: Tvorba glykosidů

Koenigsova-Knorrova reakce – vznik β -glykosidu



20

24. Biomolekuly: sacharidy
Organická chemie



Reakce monosacharidů: Tvorba glykosidů

Koenigsova-Knorrova reakce – vznik β-glykosidů
 - účast sousední skupiny – **anchimerní efekt** – ovlivňuje sterický průběh reakce nebo rychlost reakce – nemění se

2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-glukopyranosylbromid (kterýkoli anomer)

β -glykosid

21 24. Biomolekuly: sacharidy Organická chemie

Reakce monosacharidů: Redukce monosacharidů

- redukce aldosa nebo ketosa NaBH_4 – **alditoly**
 - D-glucitol - sorbit

β -D-glukopyranosa

D-glukosa

D-glucitol (alditol)

22 24. Biomolekuly: sacharidy Organická chemie

Reakce monosacharidů: Oxidace monosacharidů

Aldosa – snadná oxidace (jako aldehydy)
 - reagují s Tollensovým a Fehlingovým činidlem
 - redukující cukry

Ketosy – neredukující (redukující)

Fruktosa – isomerace v bazickém prostředí (redukující)

D-fruktosa endiol aldohexosa

23 24. Biomolekuly: sacharidy Organická chemie

Reakce monosacharidů: Oxidace monosacharidů

β -D-galaktosa

D-galaktonová kyselina (aldonová kyselina)

β -D-glukosa

D-glukarová kyselina (aldarová kyselina)

24 24. Biomolekuly: sacharidy Organická chemie

Reakce monosacharidů: Prodlužování uhlíkatého řetězce: Kilianiho-Fischerova syntéza

aldosa → kyanhydrin → prodloužená aldosa

25 24. Biomolekuly: sacharidy
Organická chemie

Reakce monosacharidů: Prodlužování uhlíkatého řetězce: Kilianiho-Fischerova syntéza

D-arabinosa → kyanhydriny → iminy → D-glukosa + D-mannosa

26 24. Biomolekuly: sacharidy
Organická chemie

Reakce monosacharidů: Zkracování uhlíkatého řetězce: Wohlovo odbourávání

D-galaktosa → oxim D-galaktosy → kyanhydrin → D-lyxosa (37 %)

27 24. Biomolekuly: sacharidy
Organická chemie

Konfigurace glukosy: Fischerův důkaz

! Vynechat !

28 24. Biomolekuly: sacharidy
Organická chemie

Disacharidy: Cellobiosa a maltosa

α-glukopyranosid

α-maltosa – (1→4)-α-glykosid
α-D-glukopyranosyl-(1→4)-α-D-glukopyranosa
nebo
4-O-α-D-glukopyranosyl-α-D-glukopyranosa
redukující a vykazuje mutarotaci
(štěpením škrobu)

β-glukopyranosid

β-cellobiosa – (1→4)-β-glykosid
β-D-glukopyranosyl-(1→4)-β-D-glukopyranosa
nebo
4-O-β-D-galaktopyranosyl-β-D-glukopyranosa
redukující a vykazuje mutarotaci
(štěpením celulosy)

29
24. Biomolekuly: sacharidy
Organická chemie

Disacharidy: Cellobiosa a maltosa

Mutarotace maltosy a cellobiosy

maltosa nebo cellobiosa
(β-anomery)

maltosa nebo cellobiosa
(aldehdy)

maltosa nebo cellobiosa
(α-anomery)

30
24. Biomolekuly: sacharidy
Organická chemie

Disacharidy: Laktosa a sacharosa

β-galaktopyranosid

laktosa – (1→4)-β-glykosid
β-D-galaktopyranosyl-(1→4)-β-D-glukopyranosa
nebo
4-O-β-D-galaktopyranosyl-β-D-glukopyranosa
redukující a vykazuje mutarotaci

α-glukopyranosid

sacharosa – (1→2)-glykosid
β-D-fruktofuranosyl-α-D-glukopyranosid
neredukující a nevykazuje mutarotaci

31
24. Biomolekuly: sacharidy
Organická chemie

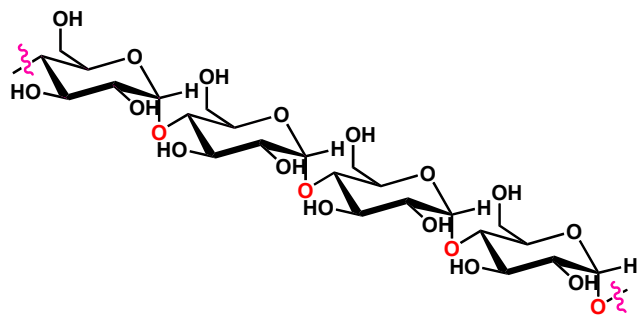
Polysacharidy: Celulosa

celulosa – (1→4)-O-(β-D-glukopyranosidový) polymer

32
24. Biomolekuly: sacharidy
Organická chemie

Polysacharidy: Škrob

Škrob – amylosa (lineární) a amylopektin (rozvětvený)



amylosa – (1→4)-O-(α-D-glukopyranosidový) polymer

33

24. Biomolekuly: sacharidy
Organická chemie



Sacharidy – 25.1 – 25.10 (po 971)
Aminokyseliny, peptidy a bílkoviny – 26.1 – 26.3, 26.5 – 26.9, 26.14
Lipidy – 27.1 – 27.5, 27.7 – 27.8

34

24. Biomolekuly: sacharidy
Organická chemie

