

Sacharidy



Sacharidy tvoří velkou skupinu přírodních látek mimořádného významu. Jejich molekuly se skládají z atomů **uhlíku vodíku a kyslíku**. V molekulách se vyskytují především hydroxylové skupiny –OH a skupina aldehydová -CHO nebo ketonová R-CO-R. Jedná se tedy o **polyhydroxyaldehydy** nebo **polyhydroxyketony**, které mají více než tři uhlíky. Nesprávně jsou sacharidy někdy označovány jako uhlovodany, dříve byly považovány za „hydráty uhlíku“, protože sumární vzorec mnoha cukrů bylo možno napsat jako hydrát uhlíku, např. v případě glukosy C₆(H₂O)₆.

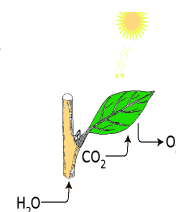
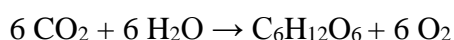
Charakteristika

Sacharidy se vyskytují ve **všech živých organismech**. Mají různé funkce, jsou bohatým **zdrojem energie**. Škrob nebo glykogen, což jsou polymery složené z glukosy, hroznového cukru, mají funkci **zásobárny energie**. Jiným polymerem složeným z glukosy je celulóza, která je naopak nestavitelná a má **u rostlin stavební funkci**.

Výskyt a význam

Sacharidy, hlavně glukosa jsou primárním produktem **fotosyntézy**. Dochází při tom k ukládání energie slunečního záření do molekuly glukosy, kterou pak mohou využít další organismy. Sacharidy si dokáží vyrábět i nefotosyntetizující organismy, ale potřebují k tomu energii. **Fotosyntézu**, reakci oxidu uhličitého a vody v přítomnosti chlorofylu a slunečního záření můžeme vyjádřit rovnicí:

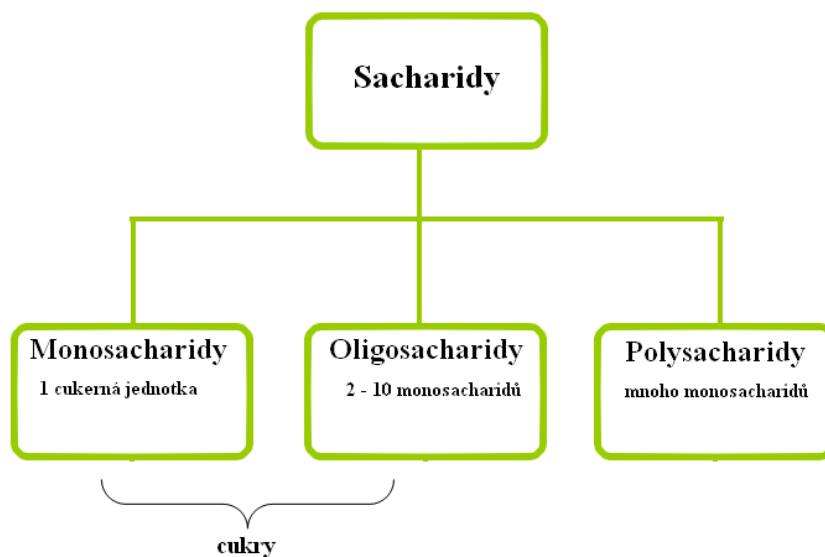
Fotosyntéza



Mezi sacharidy patří celá řada významných látek. Samotná glukosa je nenahraditelným zdrojem energie, ale například i její fluorovaný derivát **fluorodeoxyglukosa** má obrovský význam především ve zdravotnictví. Tato látka se totiž stala chemickým základem **pozitronové emisní tomografie (PET)**, která patří k nejuspěšnějším metodám při zjišťování např. nádorových onemocnění. A jak to funguje? Pacientovi se injekčně nebo inhalačně podá radiofarmakum, které tělo neodliší od samotné glukosy, proto se koncentruje v buňkách, které mají největší spotřebu glukosy, dále se v lidském organismu rozpadá, čímž vznikají pozitrony. Ty jsou antičásticemi elektronů, se kterými se tedy spojí za vzniku dvou fotonů záření gama. Ty odlétají v opačném směru po přímce a tím se skládá tomografický obraz. Zářičem je ¹⁸F z fluorodeoxyglukosy, který se přeměňuje na kyslík. Fluorodeoxyglukosa se pak přeměňuje na glukosu.

Klasifikace

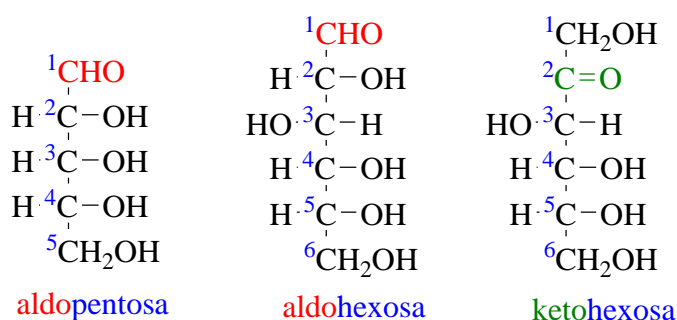
Sacharidy dělíme na **jednoduché a složené**. Jednoduché sacharidy, též **monosacharidy**, jsou stavebními články složených sacharidů. Složené sacharidy dělíme na **oligosacharidy a polysacharidy**. Oligosacharidy jsou složeny ze dvou až deseti vzájemně vázaných monosacharidů a mají podstatně nižší relativní molekulovou hmotnost než polysacharidy, které jsou složeny ze stovek až tisíců monosacharidů. Pouze molekuly mono- a oligosacharidů označujeme jako **cukry**.



Monosacharidy

Monosacharidy obsahují ve svých molekulách tři až sedm atomů uhlíku. Cukry s delšími řetězci se v přírodě téměř nevyskytují a jsou nestálé. Po chemické stránce jsou to hydroxyderiváty aldehydů nebo ketonů, protože obsahují obvykle větší počet **hydroxylových skupin** –OH a také skupinu **aldehydovou** –CHO nebo **ketonovou** R-CO-R. Podle přítomnosti aldehydové nebo ketonové skupiny je dělíme na **aldosy** (polyhydroxyaldehydy) a **ketosy** (polyhydroxyketony). Podle počtu uhlíkových atomů v molekule pak rozlišujeme aldo- nebo keto- **tetrosy**, **pentosy**, **hexosy**, **heptosy** atd. Jednotlivé monosacharidy mají také triviální názvy.

Názvy monosacharidů



Kompletní přehled monosacharidů najdete na konci kapitoly.

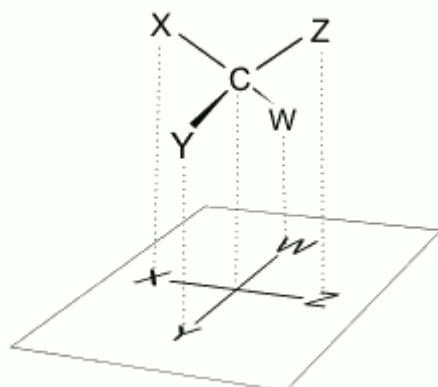
Struktura monosacharidů

Sacharidy jsou až na výjimky **chirální** a mají obvykle více stereogenních center. Existují v mnoha stereoizomerních formách. Proto je potřeba znázorňovat prostorové uspořádání na atomech uhlíku, které jsou stereogenními centry. K tomu slouží **Fischerova projekce**.

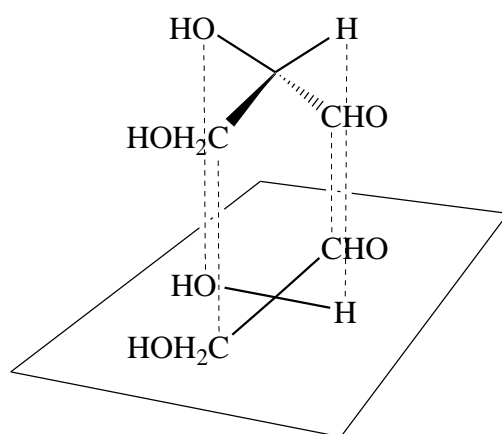
Fischerovy vzorce

Fischerova projekce je metoda zobrazování založena na projekci čtyřvázného atomu uhlíku do roviny. Atom uhlíku s sp^3 hybridizací orientujeme tak, že čtyři

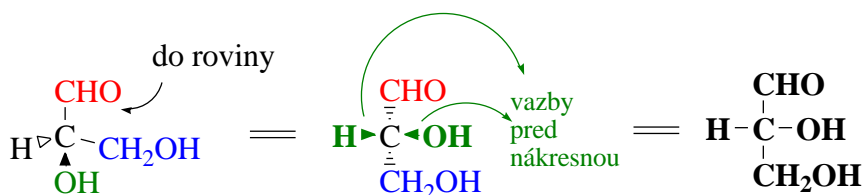
vazby vycházející z atomu uhlíku v projekci tvoří kříž, přičemž vazby orientované vertikálně směřují od pozorovatele a horizontální vazby směřují k pozorovateli. V případě cukrů se vazby spojující atomy hlavního řetězce zakresluje svisle, nahoře se vždy nachází skupina s nejvyšším oxidačním číslem, tedy u cukrů karbonyl.



Ve Fischerových vzorcích cukrů směřuje hydroxylová skupina na každém z center chiralitativity buď vlevo nebo vpravo, vodík na stranu opačnou (vertikální vazby tvoří řetězec). Například nejjednodušší monosacharid, glycerinaldehyd, je možno zakreslit takto:



Vodorovná čára představuje vazby vystupující před nákresnu, zatímco svislými čarami se znázorňují vazby směřující za nákresnu.



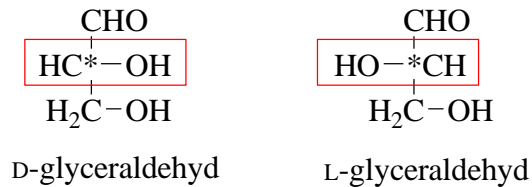
Hermann Emil Fischer
(1852–1919)
Organický chemik a držitel Nobelovy ceny, prováděl výzkumy na cukrech. Vyrobit fenylhydrazin, pomocí kterého odvodil struktury cukrů. Zkoumal také puriny a dokázal jejich přítomnost v kofeinu a kávě.

Fischerova projekce
glycerinaldehydu

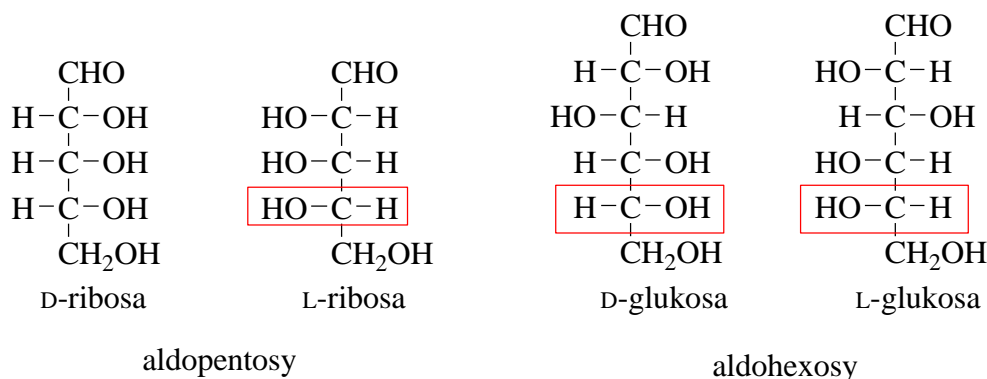
Cukry se liší nejen počtem atomů uhlíku a druhem karbonylové skupiny, ale také konfiguracemi na stereogenních centrech. Enantiomery daného cukru nesou stejný název, liší se však v tom, zda patří mezi **D-** nebo **L-cukry**. Pokud je ve Fischerově

D- a L- sacharidy

projekci na centru chirality, který je nejbližší od aldehydové nebo ketonové skupiny, hydroxylová skupina orientována vpravo, řadíme takový monosacharid mezi **D-sacharidy**. Pokud se hydroxylová skupina nachází vlevo, pak mezi **L-sacharidy**.



Deskriptory D a L v názvosloví sacharidů vyjadřují pouze konfiguraci na jednom stereogenním centru a neříkají nic o ostatních stereogenních centrech v molekule. Od každého D-cukru tedy můžeme odvodit zrcadlový obraz, L-cukr, který ponese stejný název. Izomery jiné než enantiomery pak nesou rozdílné názvy. Jednotlivé prostorové izomery cukrů nejsou navzájem převeditelné bez přerušení chemických vazeb, takže např. D-glukosu nelze rotací kolem vazeb přeměnit v L-glukosu.

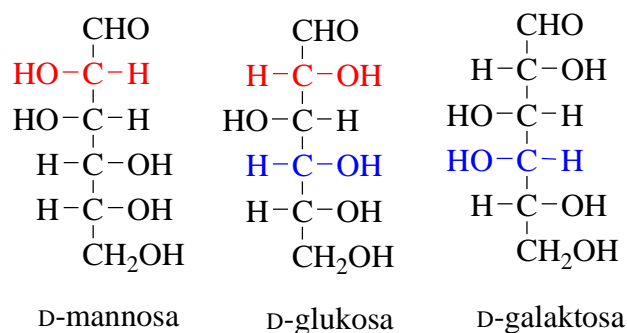


Zapamatuj si:
Sacharidy jsou nejrozšířenější v D-formě, zatímco aminokyseliny v L-formě.

U monosacharidů je v přírodě **nejrozšířenější D-forma**.

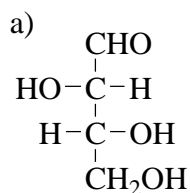
Sacharidy, které se liší pouze konfigurací na jediném centru chiralit, se nazývají **epimery**. Například D-mannosa je epimerem D-glukosy vzhledem ke konfiguraci na druhém uhlíkovém atomu, zatímco D-glukosa a D-galaktosa jsou epimery vzhledem ke čtvrtému uhlíkovému atomu.

Epimery

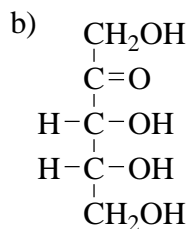


Příklady k samostatnému procvičování:

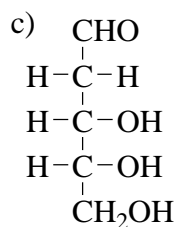
1. Klasifikuj uvedené monosacharidy podle počtu uhlíků a přítomné aldehydové/ketonové skupiny:



D-threosa

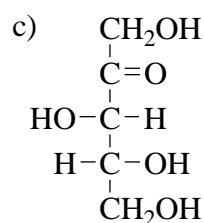
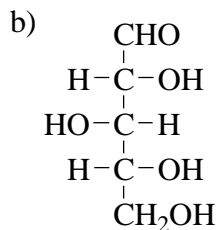
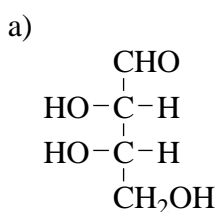


D-ribulosa

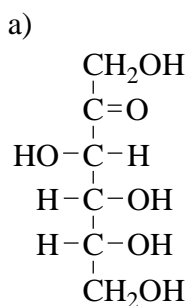


2-deoxy-D-ribosa

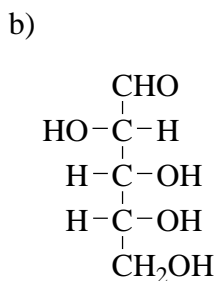
2. Rozhodni, zda tyto sacharidy přísluší k řadě D nebo L.



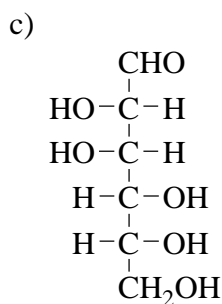
3. Na obrázcích jsou uvedeny pouze cukry z D-řady. Jak by ve Fischerově projekci vypadala řada L?



D-fruktosa



D-arabinosa



D-mannosa

Řešení:

1. cvičení:

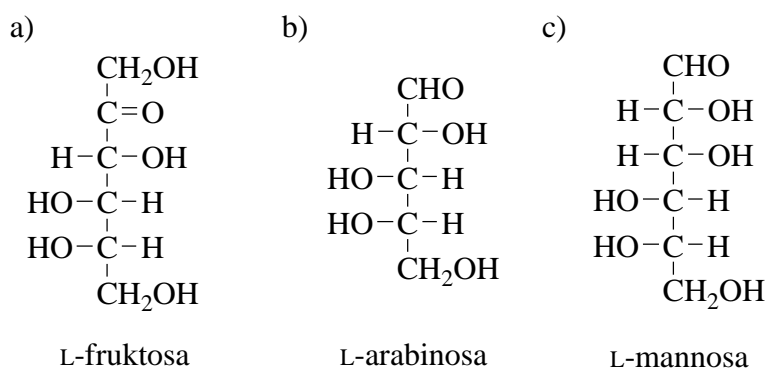
- a) Aldotetrosa
- b) Ketopentosa
- c) Aldopentosa

2. cvičení:

- a) L
- b) D
- c) D



3. cvičení:



V roztocích se aldosity i ketosity vyskytují v lineární formě jen v nepatrných koncentracích. Tyto cukry podléhají samovolné cyklizaci. Podstatou cyklizace je tvorba **poloacetalu**, přičemž toto zacyklení je vratné. Cyklizací vznikají nejčastěji pěti- a šestičlenné kruhy. Sacharidy v nich označujeme podle podobnosti s heterocykly tetrahydropyranem a tetrahydrofuranem. Pokud je poloacetal pětičlenný, označujeme tyto struktury jako **furanosy**, pokud šestičlenný, jde o **pyranosy**.

*Cyklické struktury sacharidů:
Haworthovy vzorce*



tetrahydropyran



tetrahydrofuran

Otázka k zamyšlení:

Proč se cyklizací sacharidů netvoří cykly větší nebo menší než pěti- nebo šestičlenné?

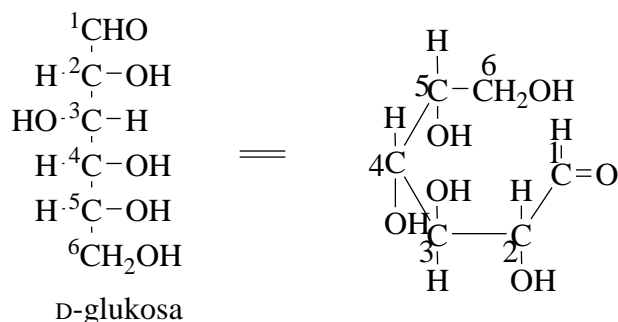


Pro znázornění prostorového uspořádání cyklických forem cukrů se používají **Haworthovy vzorce**. Jedná se o perspektivní vzorce, při jejichž psaní je nutné dodržovat určitá pravidla. Pyranosy mají kyslíkový atom vždy umístěný vpravo nahoře a furanosy nahoře. Uhlík C₁ aldosa a C₂ ketosa je umístěn vpravo od kyslíku a uhlíkové atomy jsou pak uspořádány podle stoupajících pořadových čísel ve směru hodinových ručiček. Jako příklad si uvedeme vznik D-glukopyranosy z lineární D-glukosy.

Pravidla pro psaní Haworthových vzorců

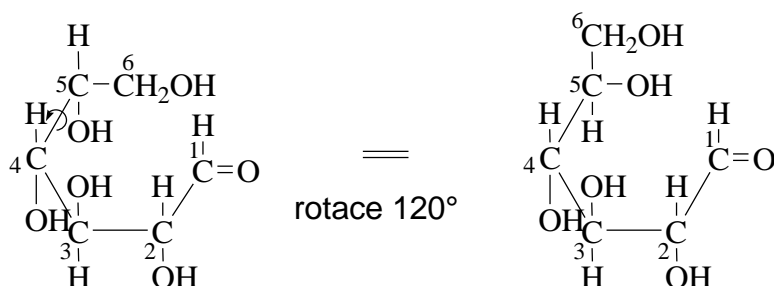
Strukturu lineární D-glukosy ve Fischerově projekci si sklopíme směrem doprava. Formalismus Fischerovy projekce, kdy při pohledu na každý atom uhlíku se nám vazby tvořící řetězec zdají ubíhat dozadu, velmi usnadní správné překreslení řetězce do oblouku. Uhlíkové atomy kreslíme podle stoupajícího pořadového čísla ve směru hodinových ručiček. Překreslíme hydroxylové skupiny. Ty, které

v lineárním vzorci směřovaly doprava, překreslíme směrem dolů. Skupiny, které byly nalevo, půjdou nahoru.

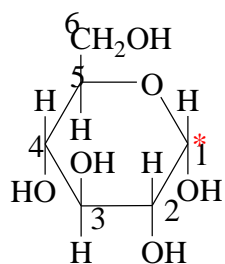


*Walter Haworth
(1883–1950)
Britský chemik,
který se proslavil
zkoumáním
sacharidů a
vitamínu C. V roce
1937 získal
Nobelovu cenu.*

Aby byl vznik cyklické formy a také prostorové uspořádání na atomu C₅ lépe patrné, můžeme provést rotaci o 120° kolem vazby C₄—C₅. Nyní máme -OH skupinu připravenou k adici na karbonyl, která poskytne poloacetal.



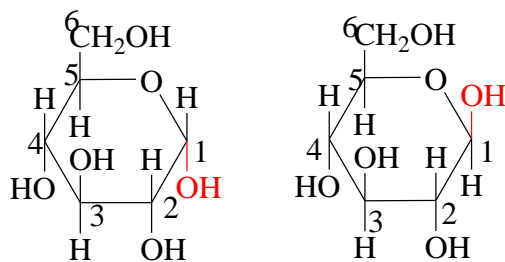
Následnou cyklizací molekuly za vzniku poloacetalu pak vznikne nové centrum chiralidy na prvním uhlíkovém atomu (na obrázku níže označeno hvězdičkou). Nově vzniklá hydroxylová skupina na C₁ se nazývá **poloacetalový hydroxyl**. Celkový počet OH skupin zůstává po cyklizaci nezměněn, protože jeden hydroxyl ubude a jiný, poloacetalový, přibude.



D-glukopyranosa

Dvě struktury, prostorové izomery, které se liší pouze orientací poloacetalového hydroxyly, se nazývají **anomery**. Příkladem takových anomerních dvojic je α-D-glukopyranosa a β-D-glukopyranosa, přičemž u α-anomeru D-hexopyranos směřuje poloacetalový hydroxyl dolů (stejným směrem byla orientována OH skupina na C₅), u β-anomeru nahoru. U L-monosacharidů je tomu naopak.

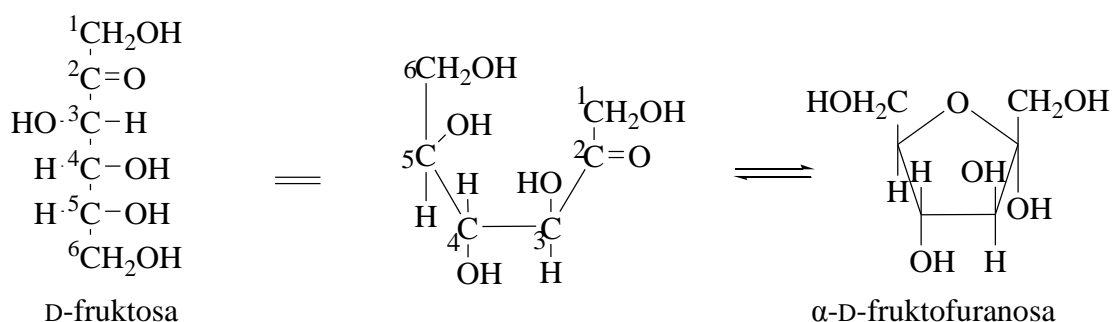
Anomery



α -D-glukopyranosa

β -D-glukopyranosa

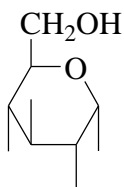
Podobným způsobem můžeme odvodit cyklickou strukturu ketosy. Jako příklad si uvedeme vznik D-fruktofuranosy z lineární D-fruktosy.



D-fruktosa

α -D-fruktofuranosa

Uvedené Haworthovy vzorce se často zjednodušují. Vodíkové atomy umístěné na cyklu se vynechávají a hydroxylové skupiny se znázorňují čárkou, takže α -D-glukopyranosu můžeme znázornit takto:



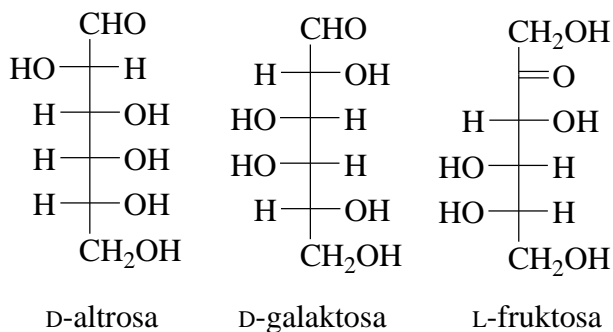
Zjednodušený zápis
glukopyranosy

Rozpustíme-li ve vodě například čistou α -D-glukopyranosu, dochází po určité době k vytvoření rovnováhy, v níž jsou sice zastoupeny 4 cyklické formy (α -D-glukopyranosa, β -D-glukopyranosa, α -D-glukofuranosa a β -D-glukofuranosa), ale s výraznou převahou pyranos. Jednotlivé formy se liší svou optickou otáčivostí. Vytvoření této rovnovážné směsi je spojeno s tím, že se změní optická otáčivost celého roztoku. Tento jev, kdy se změní optická otáčivost cukru v důsledku změny zastoupení jednotlivých anomerů, se označuje jako **mutarotace**.

Mutarotace

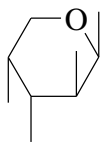
Příklady k samostatnému procvičování:

1. Překreslete tyto lineární vzorce do cyklických Haworthových struktur. Aldosy překreslete ve formě pyranos, uvedenou ketosu jako furanosu. Nakreslete oba anomery a vzorce pojmenujte.



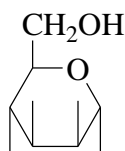
2. Určete, o které anomery daných cukrů se jedná:

a)



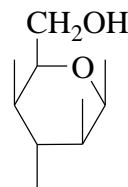
D-arabinopyranosa

b)



D-mannopyranosa

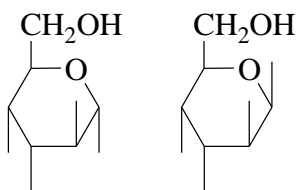
c)



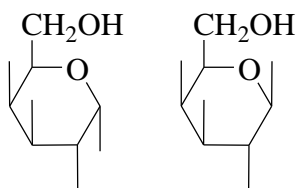
D-idopyranosa

Řešení:

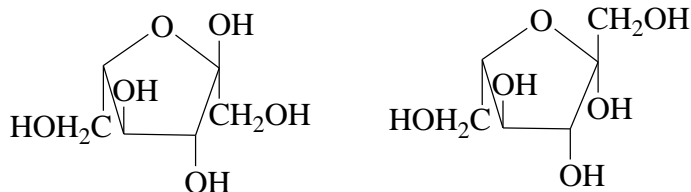
1. cvičení:



α -D-altropyranosa nebo β -D-altropyranosa



α -D-galaktopyranosa nebo β -D-galaktopyranosa



α -L-fruktofuranosa nebo β -L-fruktofuranosa

2. cvičení:

- β
- α
- β

Vlastnosti monosacharidů

Monosacharidy jsou **krystalické látky**, které jsou dobře **rozpuštné ve vodě**. Jejich roztoky mají sladkou chuť a obvykle **stáčí rovinu polarizovaného světla**. Zahříváním **tají**, při vyšší teplotě hnědnou, karamelizují.

Fyzikální vlastnosti

Chemické vlastnosti jsou dány **poloacetalovým charakterem** jejich cyklických forem, které v rovnováze převažují, a přítomností dalších **alkoholových hydroxylových skupin**. Monosacharidy si současně zachovávají vlastnosti **karbonylových sloučenin**, ale jejich poloacetalová struktura způsobuje, že některé reakce, typické pro aldehydy, probíhají velmi zvolna nebo neprobíhají vůbec.

Chemické vlastnosti

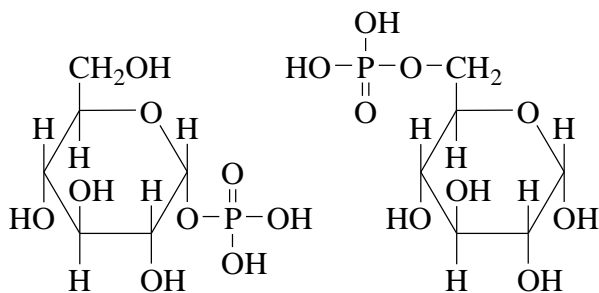
Reakce monosacharidů

Jak bylo řečeno, monosacharidy obsahují pouze dva typy funkčních skupin – **hydroxylovou a karbonylovou**. Většina jejich chemických reakcí je nám už známá. Alkoholy lze transformovat na **estery** nebo **ethery**, případně je lze **oxidovat**. Karbonylová skupina může reagovat s **nukleofily**, lze ji **redukovat** nebo **oxidovat**.

➤ Vznik esterů a etherů

Hydroxylové skupiny sacharidů je možné převádět na **ethery a estery**. **Reakce hydroxylových skupin** v molekulách monosacharidů **s reaktivními formami kyselin** (anhydridy, halogenidy,...) vede ke vzniku **esterů**. Biologicky nejvýznamnější jsou estery s kyselinou trihydrogenfosforečnou, které vznikají při metabolických přeměnách sacharidů. V molekule D-glukosy se přednostně esterifikuje poloacetalová a primární hydroxylová skupina na posledním uhlíkovém atomu za vzniku α -D-glukopyranosa-1-fosfátu a α -D-glukopyranosa-6-fosfátu.

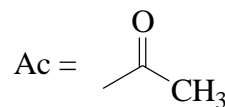
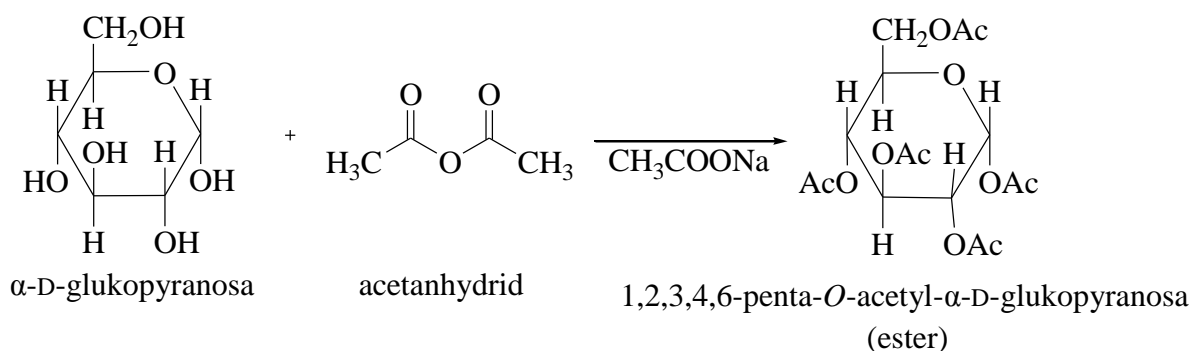
Esterifikace



α -D-glukopyranosa-1-fosfát

α -D-glukopyranosa-6-fosfát

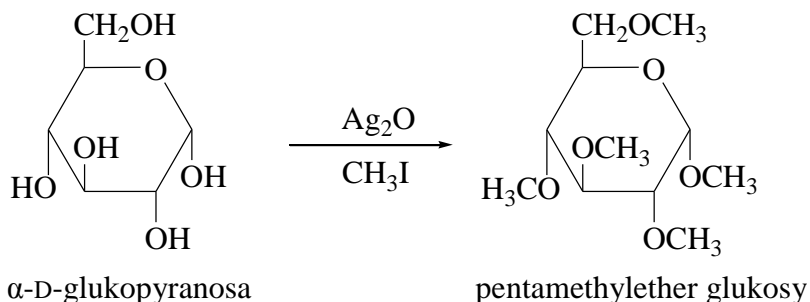
Příkladem reakce vzniku esterů je reakce glukosy s acetanhydridem (anhydrid kyseliny octové):



Otázka k zamyšlení:

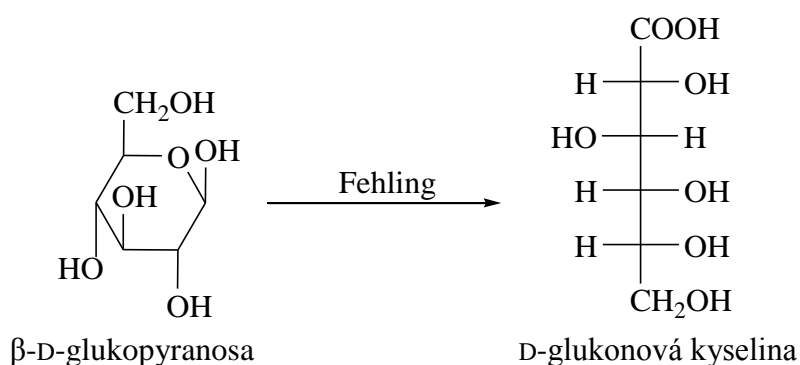
Jaká bude rozpustnost plně acetylované glukosy ve vodě?

Ethery sacharidů se připravují **působením halogenalkanů** na sacharidy v přítomnosti báze, která však často degraduje citlivou molekulu cukru. Naproti tomu příprava etherů působením halogenalkanů v přítomnosti oxidu stříbrného probíhá snadno za vysokých výtěžků. Například α -D-glukopyranosa poskytuje reakci s jodmethanem a oxidem stříbrným pentamethylether (methyl-2,3,4,6-tetra-*O*-methyl- α -D-glukopyranosid).



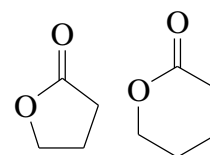
➤ Oxidačně-redukční reakce

Oxidace i redukce monosacharidů probíhá u aldos většinou na prvním atomu uhlíku C₁, tedy na atomu uhlíku karbonylu, který je v rovnováze s **poloacetalem**. Struktury, které vznikají při redukci, nemají ani aldehydovou ani ketonovou skupinu, která by vytvořila cyklický poloacetal. **Oxidací prvního uhlíku** aldosa mírnými oxidačními činidly vznikají **aldonové kyseliny** (z glukosy vzniká gluonová kyselina). Můžeme ji provést i velmi slabými oxidačními činidly, jako je Fehlingovo činidlo (Cu²⁺ ve vodném alkalickém roztoku vlnanu sodného), Tollensovo činidlo (Ag⁺ ve vodném amoniaku) nebo Benedictovo činidlo (Cu²⁺ ve vodném roztoku citronanu sodného). Všechny cukry, které s těmito činidly reagují, se nazývají **redukující cukry** (cukr oxidační činidlo redukuje). Tyto reakce se využívají k důkazům redukujících cukrů a aldehydů.

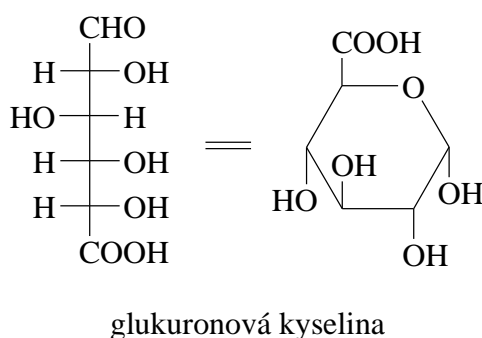


Oxidace

U aldonových kyselin může dojít k jejich zacyklení za vzniku cyklických esterů, tzv. laktonů.

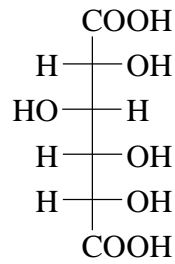


Oxidací primární OH skupiny na konci řetězce mohou vznikat také uronové kyseliny. Tvorba **kyseliny glukuronové** spočívá v oxidaci primární hydroxylové skupiny na **šestém uhlíku** v molekule glukosy na karboxylovou skupinu. Glukuronová kyselina je velmi důležitý biochemický intermediát, který se a např. účastní detoxikace cizorodých látek.



Kyselina glukuronová je součástí kyseliny hyaluronové.

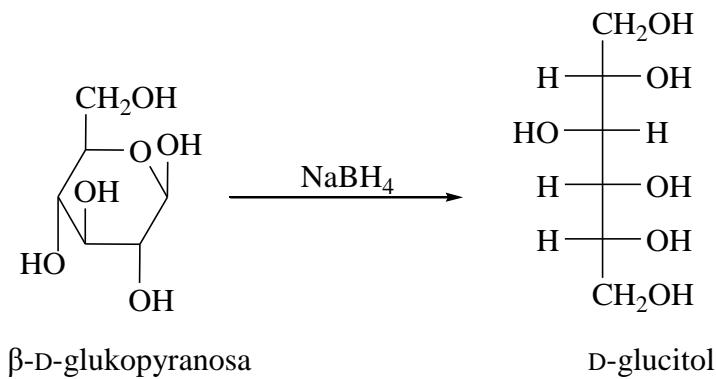
Při oxidaci na hydroxylové skupiny na **prvním i posledním atomu uhlíku** aldosa vznikají dikarboxylové kyseliny, **aldarové kyseliny**. Z glukosy vznikne kyselina glukarová.



glukarová kyselina

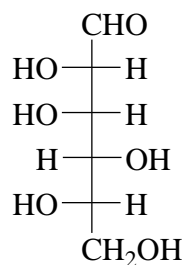
Redukcí aldós nebo ketos NaBH_4 vznikají **cukerné alkoholy**. **D-glucitol**, který vzniká redukcí D-glukosy, je přítomen v některých druzích ovoce a bobulí, zejména v třešních a hruškách. Přidává se do různých potravin – cukrovinek, žvýkaček, pod názvem **sorbit** jako umělé sladidlo. Slouží také jako výchozí surovina pro syntézu **kyseliny L-askorbové** (vitamin C).

Redukce



Otázka k zamyšlení:

Proč vzniká redukcí L-gulosy NaBH_4 stejný alditol (D-glucitol) jako redukcí D-glukosy?



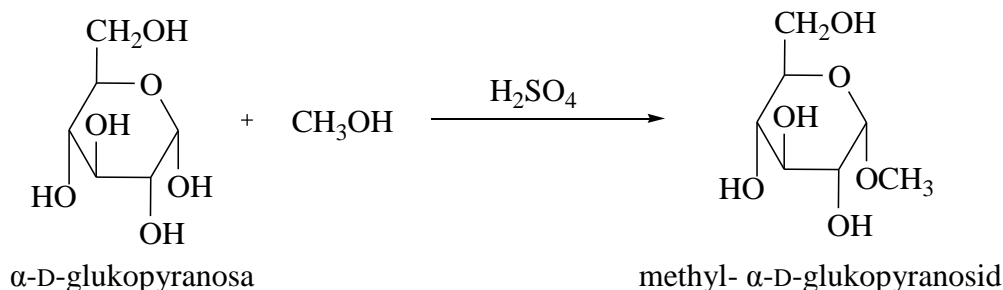
L-gulosa

➤ Tvorba glykosidů

Cyklické formy monosacharidů s **poloacetalovou skupinou** reagují s **alkoholy** za kyselých katalýz. Při reakci alkohol nahrazuje poloacetalovou -OH skupinu, uvolňuje se molekula vody. Reagující molekuly se spojují tzv. glykosidickou vazbou a vytvářejí se sloučeniny zvané **glykosidy**. Glykosidy jsou po chemické stránce **acetal**, které nemají volný poloacetalový hydroxyl, a proto neredukují Fehlingovo činidlo. Nadbytkem vody se glykosidy hydrolyzují zpět na monosacharid a alkohol. Reakce probíhají opět za **kyselých katalýz**.

Vznik glykosidů

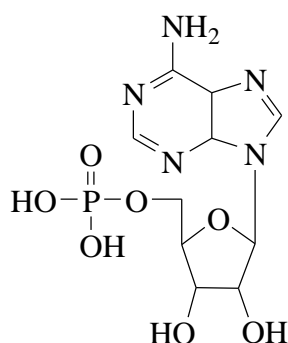
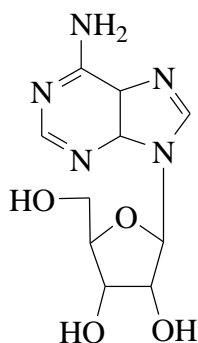
Glykosidy jsou v přírodě značně rozšířeny. Například rostliny kokořík nebo krtičník obsahují kardioaktivní glykosidy, které se užívají při srdečních onemocněních. Mnoho biologicky významných molekul obsahuje také glykosidickou vazbu (např. DNA, RNA)



Mezi O-glykosidy patří například digitoxin z rostliny náprstníku vlnatého. Používá se při léčbě srdečních onemocnění.

Kromě těchto glykosidů povahy acetalů, nazývaných **O-glykosidy**, existují ještě **N-glykosidy**, které vznikají tak, že poloacetalová OH skupina je za kyselých katalýz nahrazena dusíkatým nukleofilem (aminem). Mezi nejběžnější N-glykosidy patří **nukleosidy**, v nichž jsou k monosacharidové části připojeny purinové (adenin, guanin) nebo pyrimidinové (cytosin, uracil, thymin) báze. Nukleosidy a jejich fosforečné estery, **nukleotidy**, mají významnou úlohu v metabolických dějích a jsou základem struktury nukleových kyselin.

N-glykosidy

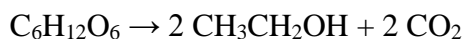


Cukr (pentosa) + báze = **nukleosid**

Cukr (pentosa) + báze + fosfát = **nukleotid**

➤ Alkoholové kvašení

Monosacharidy podléhají přeměnám, které způsobují různé mikroorganismy. Například účinkem **kvasinek** na D-glukosu bez přístupu vzduchu **vzniká ethanol a oxid uhličitý**.



Zástupci

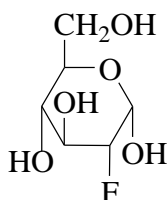
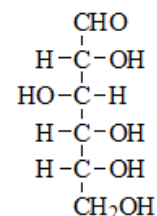
K nejvýznamnějším monosacharidům patří hexosy a pentosy, vyskytující se v rostlinných i živočišných organismech.

➤ D-glukosa

Aldohexosa, běžně nazývaná pouze glukosa, protože L-glukosa se v přírodě prakticky nevyskytuje. Jedná se o bílou, krystalickou látku, která je dobře rozpustná ve vodě. Je přítomna zejména v ovoci a rostlinných šťávách. Proto je známá také pod názvem **hroznový cukr**. Volná glukosa je obsažená také v krvi savců. Je velmi důležitým zdrojem energie a její koncentrace v krvi je hormonálně regulována. Je snadno stravitelná a používá se v lékařství jako umělá výživa. Zahřátím na 200 °C se mění na tmavě hnědý karamel, který se používá v potravinářském průmyslu k barvení lihovin a octa.

Průmyslově se glukosa vyrábí hydrolýzou škrobu. Kvašením se z ní pak získávají různé chemikálie, např. ethanol, butan-1-ol, aceton a kyselina citronová.

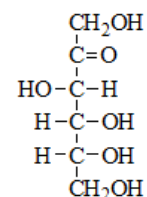
Fluorovaný derivát D-glukosy, **2-fluor-2-deoxy-D-glukosa**, proniká podobně jako D-glukosa buněčnou membránou, ale na rozdíl od ní je více vychytávána v místech s aktivnějším metabolismem – např. nádorové buňky. Tato látka se stala chemickým základem **pozitronové emisní tomografie** (PET), která patří k nejúspěšnějším metodám při zjišťování nádorových onemocnění. Radiofarmakum, které je podávané pacientovi se rozpadá a tím produkuje pozitrony, které se spojují s elektrony a vzniká záření gama. Zářičem je ^{18}F z 2-fluor-2-deoxy-D-glukosy, který se přeměňuje na kyslík. Fluordeoxyglukosa se pak přeměňuje na glukosu.



2-fluor-2-deoxy-D-glukosa

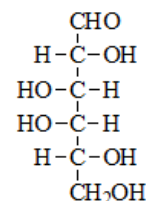
➤ D-fruktosa

Ketohexosa, která je v přírodě velmi rozšířená, nalezneme ji v ovoci a medu, kde se vyskytuje společně s D-glukosou. Proto byla dříve nazývána **ovocným cukrem**. Je nejsladším cukrem vůbec. Na rozdíl od většiny D-cukrů (D-glukosy, D-mannosy nebo D-galaktosy) otáčí rovinu polarizovaného světla vlevo, proto se dříve nazývala také levulosa.



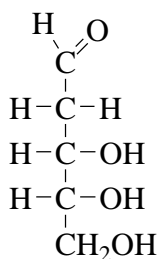
➤ D-galaktosa

Aldohexosa, jejíž název je odvozen z řeckého galaktos, „z mléka“, protože přírodním zdrojem galaktosy je disacharid laktosa. Je součástí krevních polysacharidů a hemicelulos.



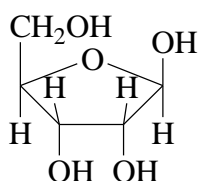
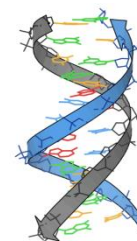
➤ D-ribofuranosa

Aldopentosa, která je významnou součástí nukleových kyselin, stejně jako její derivát **2-deoxy-D-ribosa**, vznikající náhradou jedné hydroxylové skupiny v molekule D-ribosy atomem vodíku.

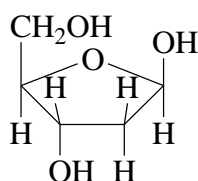


2-deoxy-D-ribosa

2-deoxy-D-ribosa je součástí DNA

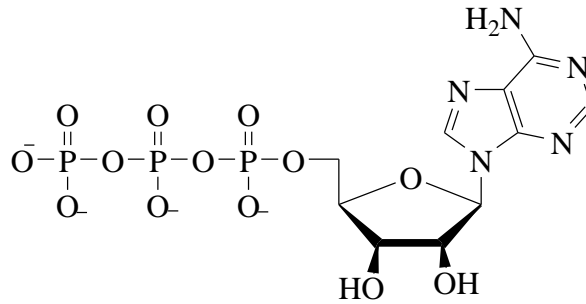


β-D-ribofuranosa



2-deoxy-β-D-ribofuranosa

Od D-ribosy jsou odvozeny také jiné biologicky významné sloučeniny, jako například nukleotid **adenosintrifosfát (ATP)**, jedna z nejvýznamnějších sloučenin podílejících se na přenosu energie v buňkách.

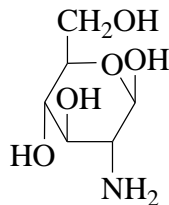


adenosintrifosfát

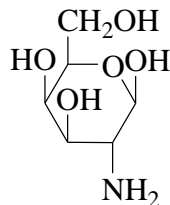
➤ Deriváty monosacharidů

V přírodě se kromě monosacharidů vyskytují také jejich deriváty. Vznikají chemickou **modifikací nebo nahrazením funkční skupiny** sacharidů skupinou – **COOH, -NH₂, -SO₃H** aj. V **aminocukrech** je jedna nebo více hydroxylových skupin nahrazena aminoskupinou. Mezi aminocukry patří například D-glukosamin a D-galaktosamin.

Aminocukry



D-glukosamin



D-galaktosamin



Glukosamin se používá jako léčivo při artróze. Označuje se jako kloubní výživa.

Fosforečné estery sacharidů vznikají přenosem jednoho nebo dvou zbytků kyseliny fosforečné např. z ATP. Jde o esterifikaci OH skupin kyselinou fosforečnou. V této podobě vstupují sacharidy do metabolických reakcí.

Fosforylované cukry

Oligosacharidy

Sacharidy složené ze **dvou až deseti** molekul monosacharidů se nazývají **oligosacharidy**. Existuje v nich **glykosidická vazba** mezi poloacetalovým atomem uhlíku jednoho monosacharidu a libovolnou hydroxylovou skupinou druhého monosacharidu. Dělíme je podle počtu monosacharidových jednotek na disacharidy, trisacharidy až dekasacharidy. Nejvýznamnější jsou **disacharidy**.

Charakteristika oligosacharidů

Vazebné poměry oligosacharidů

Monosacharidové jednotky mohou být vázány dvojím způsobem. Poloacetalový hydroxyl jednoho monosacharidu má možnost reagovat s poloacetalovým hydroxylem druhého cukru. V takovém případě vzniká **disacharid neredukující**, protože neobsahuje poloacetalové hydroxyly, které by mu udělovaly redukující vlastnosti při reakci se slabými oxidačními činidly, jako je Fehlingovo nebo Tollensovo.

Neredukující disacharidy

Pokud poloacetalový hydroxyl reaguje s alkoholovým hydroxylem druhého monosacharidu, zbývá v molekule disacharidu jeden poloacetalový hydroxyl, který jí uděluje redukující vlastnosti. Vzniká **disacharid redukující**.

*Redukující
disacharidy*

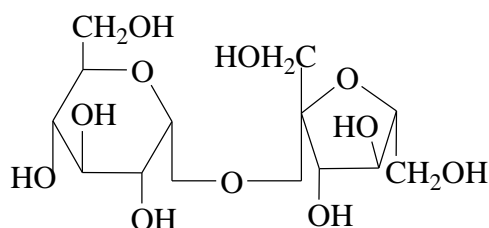
Běžná je vazba mezi atomy C₁ prvního monosacharidu a C₄ druhého monosacharidu. Ta je označována jako **vazba (1→4)**. Vazba spojující C₁ jedné molekuly s C₂ druhého monosacharidu se označuje symbolem **(1→2)**.

Zástupci

➤ Sacharosa

Sacharosa, známá jako **řepný** nebo **třtinový cukr**, patří mezi **neredukující disacharidy**, vznikající spojením molekuly **α-D-glukopyranosy** a **β-D-fruktofuranosy**. Jedná se o jeden z nejrozšířenějších disacharidů, který je podstatnou složkou výživy. Sacharosa tvoří bezbarvé, ve vodě dobře rozpustné krystalky, které se zahříváním mění v karamel. V kyselém prostředí se hydrolyzuje na glukosu a fruktosu. Hydrolýza je provázena změnou optické otáčivosti z pravotočivé na levotočivou. Směs obou monosacharidů se proto označuje jako **invertní cukr**. Určité druhy hmyzu, např. včela, mají enzym zvaný invertasa, který katalyzuje hydrolýzu sacharosy na směs D-glukosy a D-fruktosy, které tvoří hlavní složku medu. Enzym invertasa je zodpovědný také za okamžité vstřebávání medu v našem organismu.

Vlastnosti sacharosy



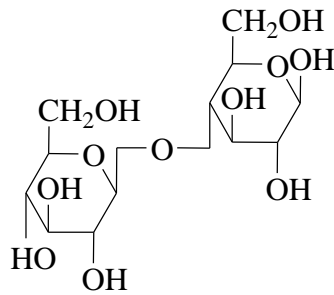
sacharosa

Sacharosa se průmyslově získává z cukrové **řepy**. Od 18. století se dostávala do evropského jídelníčku. V tropech je jejím zdrojem **cukrová třtina**, která se pěstovala již v 6. tisíciletí př. n. l. v Indii. Později se rozšířila do arabských států a odtud prostřednictvím křížových cest do Evropy.

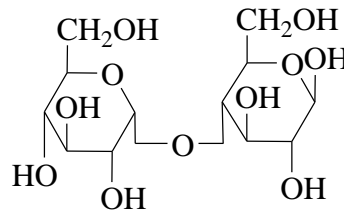
*Průmyslová výroba
sacharosy*

➤ Cellobiosa a maltosa

Maltosa i cellobiosa vznikají spojením **dvou molekul glukosy**. Patří mezi disacharidy **redukující**. Ve sladovém cukru **maltose**, která se získává enzymatickým štěpením škrobu, jsou molekuly D-glukopyranosy vázány **(1→4)-α-glykosidickou vazbou**. Disacharid **cellobiosa**, který se získává částečnou hydrolýzou celulosy, obsahuje dvě D-glukopyranosy spojené **(1→4)-β-glykosidickou vazbou**.



cellobiosa



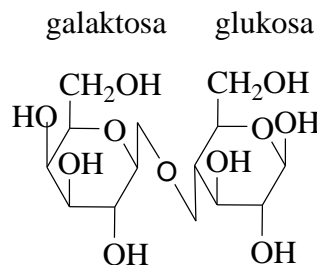
maltosa

Maltosa se získává tzv. sladováním ječmene, kdy dochází ke štěpení škrobu na maltosu. Slad se přidává do piva.



➤ Laktosa

Disacharid, který se nachází v kravském nebo lidském mléku se nazývá **laktosa**, též **mléčný cukr**. Patří mezi disacharidu **redukující** a je složen z dvou různých monosacharidů, **D-glukosy** a **D-galaktosy**.



laktosa

Děti mají v trávicím traktu přítomný enzym laktasu, který hydrolyzuje laktosu na její monosacharidové složky, absorbovatelné do krevního oběhu. Mnozí dospělí mají velmi nízkou hladinu tohoto enzymu, proto většina laktosy z mléka, které vypijí, prochází jejich zaživacím traktem do tlustého střeva, kde v důsledku fermentačních procesů vznikají velká množství oxidu uhličitého, vodíku a dráždivých organických kyselin. To má za následek trávicí obtíže, označované jako nesnášenlivost mléka.

Trávení mléka

Polysacharidy

Polysacharidy jsou sacharidy, ve kterých jsou **desítky, stovky či tisíce monosacharidů** vzájemně vázané glykosidickými vazbami. Základní jednotky mohou být stejného typu, potom hovoříme o **homopolysacharidech** nebo jsou různých typů a jde o **heteropolysacharidy**. Protože mají pouze jednu volnou anomerní hydroxylovou skupinu na konci velmi dlouhého řetězce, **nepatří mezi redukující** sacharidy. Kyselou nebo enzymatickou hydrolýzou poskytují oligosacharidy nebo až mono sacharidy. Na rozdíl od cukrů se polysacharidy ve vodě rozpouštějí poměrně špatně.

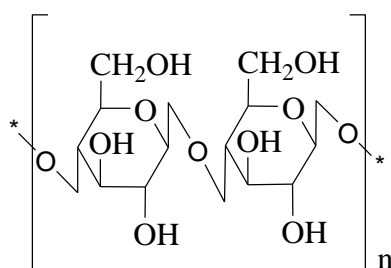
Charakteristika polysacharidů

Zástupci

➤ Celulosa

Celulosa je základní stavebním materiálem buněčných stěn rostlin. Je to nejrozšířenější organická sloučenina na světě a ročně jí fotosyntézou vzniká odhadem 10^{11} tun. Váží více než polovinu uhlíku přítomného v biosféře. Ve dřevě je doprovázena dalšími látkami, ligninem a hemicelulosami. Po odstranění většiny hemicelulosity a ligninu ze dřeva vzniká hmota zvaná **buničina**, která se používá v papírenském a textilním průmyslu. Z bavlníku se získává čistá forma celulosy.

Celulosa patří mezi **lineární polysacharidy**. Tvoří ji **β -D-glukopyranosové zbytky** spojené **(1→4)- β -glykosidickými vazbami**, stejně jako u cellobiosy. Řetězce celulosy jsou bočně seřazeny. Glukosové zbytky v sousedních řetězcích poutají **vodíkové můstky**. Úplnou kyselou hydrolyzou poskytuje celulosa D-glukosu.



Z celulosy se vyrábí řada průmyslově významných derivátů. Její **acetáty** jsou podstatou celulosového hedvábí a **nitráty celulosy**, v němž jsou -OH skupiny esterifikovány kyselinou dusičnou, se používají jako výbušniny (střelná bavlna). Smísením nitrocelulosy s kafrem vzniká **celuloid**, první vyrobený termoplast. Z celulosy se připravuje xantogenátovým procesem také **viskóznové hedvábí** nebo **celofán**.

➤ Hemicelulosy

Hemicelulosy mají mnohem menší relativní molekulovou hmotnost než celulosa, kterou provázejí v rostlinných tkáních. Z chemického hlediska se jedná o **směs polysacharidů**, v nichž se různé stavební jednotky (D-glukosa, D-mannosa, D-galaktosa, D-arabiosa) mohou i nepravidelně střídát.

➤ Škrob

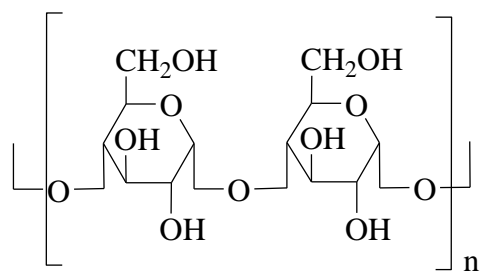
Škrob je složen z **α -D-glukopyranosových jednotek** spojených do dlouhých řetězců. Základem struktury škrobu jsou dvě složky: nevětvená **amylosa**, ve které jsou glukosové jednotky spojeny (1→4)- β -glykosidickou vazbou, a rozvětvený **amylopektin**, ve kterém dochází k větvení díky (1→4)- β - a (1→6)- β -glykosidickým vazbám. Amylosa tvoří asi 20 % hmotnosti škrobu, amylopektin zbývajících 80 %.

Struktura celulosy

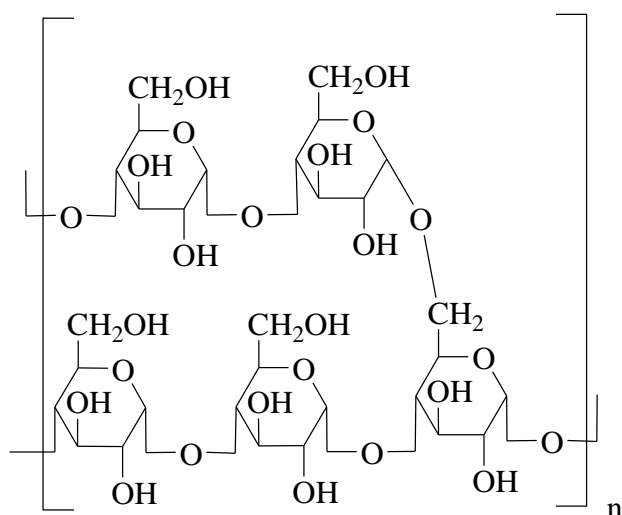
Deriváty celulosy



Z celuloidu se stále vyrábějí například míčky na stolní tenis nebo trsátka na strunné hudební nástroje



amylosa



amylopektin

Škrob je ve vodě částečně rozpustný a je méně stálý vůči hydrolyze než celuloza. V lidském zažívacím traktu i ústech se hydrolyzuje na D-glukosu, a proto tvoří důležitou součást naší potravy (obiloviny, brambory, atd.) Škrob tvoří s jodem charakteristicky modře zbarvený komplex, čehož se využívá v analytické chemii při důkazových reakcích.

➤ Glykogen

Glykogen je **zásobní polysacharid** živočichů přítomný ve **všech buňkách**. Ukládá se v játrech, kde se v případě potřeby přeměňuje na glukosu. Strukturně se podobá amylopektinu, ale je větší (složen až z 100 000 α -D-glukopyranosových jednotek) a rozvětvenější. K větvení dochází na každém osmém a dvanáctém glukosovém zbytku.

Domácí pokusy

1) Izolace škrobu z brambor

Pomůcky:

- Syrová brambora
- Jemné struhadlo
- Plátno
- Voda



Postup:

Oloupanou syrovou bramboru nastrouhej na jemném struhadle a přidej 100 ml studené vody. Směs promíchej a přefiltruj přes plátno. Poté k bramborové drti znovu přidej 100 ml studené vody a znovu přefiltruj. Škrob se usadí na dně nádoby, ze které je potřeba vylít vodu tak, aby se škrob nevytlil také.

2) Důkaz škrobu v potravinách

Pomůcky:

- Brambora
- Banán
- Méně kvalitní uzeniny
- Jodová tinktura

Postup:

Rozkroj brambor, ukroj plátek banánu a na řeznou plochu kápní trošku jodové tinktury. Pozoruj zbarvení.

Tmavé zbarvení dokazuje přítomnost škrobu.

Škrob funguje jako velmi levná náhražka a tak na něj narazíme i v uzeninách nebo mléčných výrobcích, kam nepatří.

3) Faraonovi hadi

Pomůcky:

- Písek
- Cukr krupice (sacharosa)
- Jedlá soda (hydrogenuhličitan sodný)
- Ethanol (líh)
- Cigaretový popel

Postup:

Do porcelánové misky nasyp písek a uprostřed udělej důlek. Na papíru promíchej cukr a jedlou sodu v poměru 9:1 (dávkuj po lžičkách) a přidejte trochu cigaretového popela (slouží jako katalyzátor) a směs vsyp do důlku. Písek kolem směsi lehce, rovnoměrně navlhči etanolem a směs hořící špejlí zapal. Pozoruj průběh reakce.

Otázka k zamyšlení:

Který prvek tvoří černou složku těla hada?



Shrnutí

Sacharidy jsou **polyhydroxyaldehydy a polyhydroxyketony**, které mají více než tři atomy uhlíku. Mohou být klasifikovány podle počtu uhlíků a typu karbonylové skupiny. Rozlišujeme tak **aldosy a ketosy**. Podle počtu uhlíkových atomů

v molekule pak rozlišujeme aldo- nebo keto- **tetrosy, pentosy, hexosy, heptosy** atd. Tvoří mnoho stereoizomerů. Jednotlivé monosacharidy mají triviální názvy. Sacharidy dělíme na **jednoduché a složené**. Jednoduché sacharidy, též **monosacharidy**, jsou stavebními články složených sacharidů. Složené sacharidy dělíme na **oligosacharidy a polysacharidy**. Mono- a oligosacharidy označujeme jako **cukry**.

Monosacharidy se podle konfigurace stereogenního centra nejvíce vzdáleného od karbonylové skupiny dělí na D- a L-cukry. V přírodě dominuje řada D-cukrů. Prostorové uspořádání stereogenních center se často vyjadřují pomocí **Fischerovy projekce**. Monosacharidy jsou v rovnováze s **cyklickými poloacetal**y. Pro znázornění cyklických forem se používají **Haworthovy vzorce**. Sacharidy v nich označujeme podle podobnosti s heterocykly – tetrahydropyranem a tetrahydrofuranem – jako **pyranosy a furanosy**. Podstatou **cyklizace** je adice jedné z OH skupin v řetězci na karbonyl a vznik hemiacetalu. Tvoří se tak nové stereogenní centrum a vznikají dva diastereomerní **hemiacetaly** nazývané **anomery α a β** .

Chemie monosacharidů zahrnuje řadu reakcí typických pro aldehydy, ketony a alkoholy. Například hydroxylové skupiny sacharidů tvoří **estery a ethery**. Karbonylové skupiny lze **redukovat** za vzniku cukerných alkoholů, **alditolů**. **Oxidací** aldosa na prvním uhlíkovém atomu vznikají karboxylové kyseliny, **aldonové kyseliny**, oxidací primární hydroxylové skupiny na karboxylovou skupinu na posledním atomu **uhlíku** v molekule cukru vznikají **kyseliny uronové**. Při oxidaci na hydroxylové skupiny na **prvním i posledním atomu uhlíku** aldosa vzniká **aldarová kyselina**. Působením alkoholů na monosacharidy v přítomnosti kyselin vznikají **O-glykosidy**, jsou to **acetaly**, kde alkohol nahradí poloacetalový hydroxyl. **N-glykosidy**, vznikají tak, že poloacetalová OH skupina je za kyselých katalýzy nahrazena dusíkatým nukleofilem (aminem).

Mezi významné monosacharidy patří **glukosa, fruktosa, deoxyribosa, galaktosa** aj.

Oligosacharidy jsou složené z dvou až deseti molekul monosacharidů vázaných **glykosidickou vazbou**. Dělíme je na **neredukující a redukující** podle přítomnosti poloacetalového hydroxylu v molekule. **Disacharidy neredukující** neobsahují poloacetalové hydroxyly, které by jim udělovaly redukující vlastnosti při reakci se slabými oxidačními činidly. U **disacharidů redukujících** je přítomen poloacetalový hydroxyl, který způsobuje redukující vlastnosti.

Maltosa a cellobiosa jsou složeny z glukosy a patří mezi cukry redukující, stejně jako **laktosa** složená z galaktosy a glukosy. Mezi sacharidy neredukující patří **sacharosa** složená z glukosy a fruktosy.

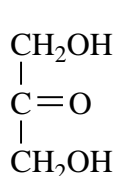
Polysacharidy vznikají spojením více než deseti monosacharidových jednotek. Jsou to důležité stavební materiály a dlouhodobé zásobní látky živých organismů. Patří sem **celulosa**, která je tvořena β -D-glukopyranosovými jednotkami a podílí se na stavbě stěn rostlinných buněk. **Škrob** se skládá ze **α -D-glukopyranosových jednotek**, a je složen ze dvou strukturních složek - **lineární amylosy** a

rozvětveného amylopektinu. Škrob je důležitým rezervním polysacharidem stejně jako **glykogen**, který se strukturně podobá amylopektinu.

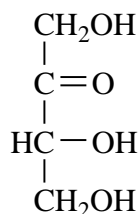
V přírodě se kromě monosacharidů vyskytují také jejich **deriváty**. Vznikají chemickou modifikací nebo nahrazením funkční skupiny sacharidů. Patří sem například **aminocukry** nebo **fosforečné estery sacharidů**.

Přehled monosacharidů

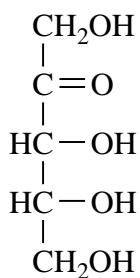
Ketosy



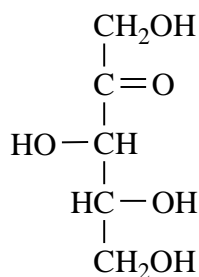
dihydroxyaceton



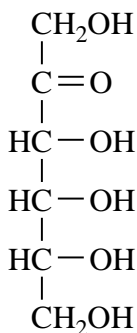
D-erythrulosa



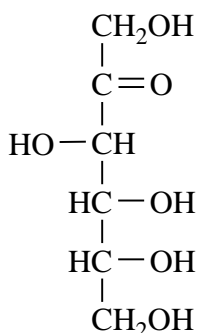
D-ribulosa



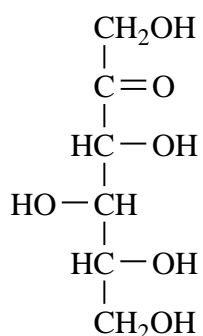
D-xylulosa



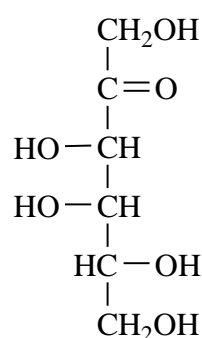
D-psikosa



D-fruktosa

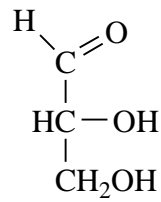


D-sorbosa

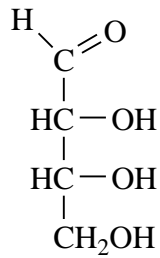


D-tagatosa

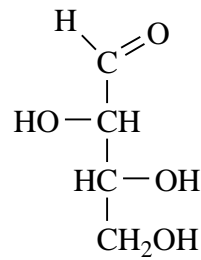
Aldosy



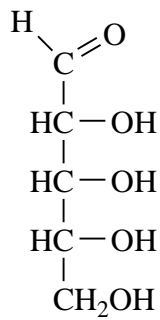
D-glyceraldehyd



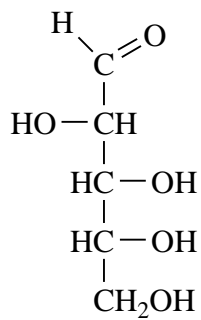
D-erythrosa



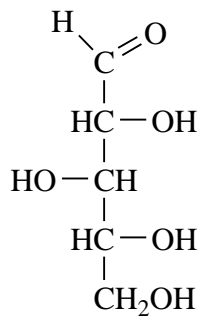
D-threosa



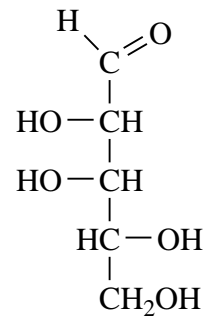
D-ribose



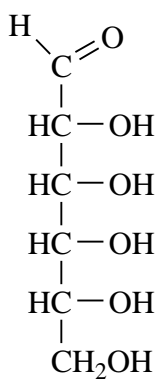
D-arabinosa



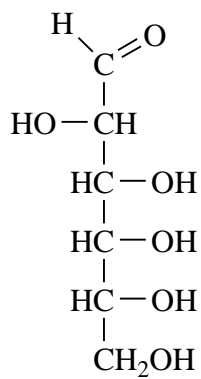
D-xylosa



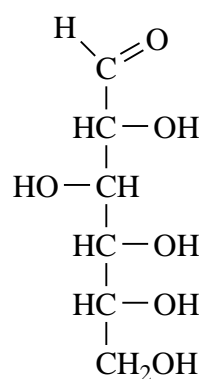
D-lyxosa



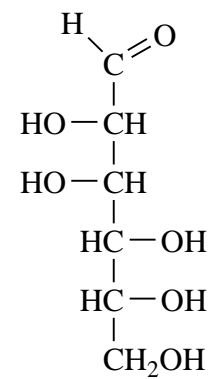
D-allosa



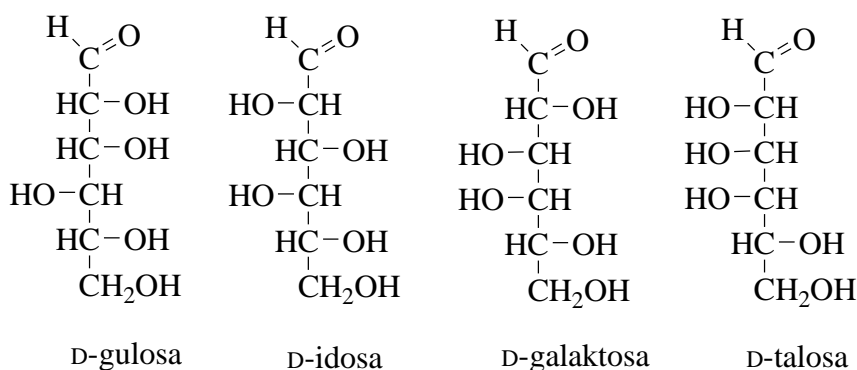
D-altrosa



D-glukosa



D-mannosa



Opakování

1. Dopln následující text:

Sacharidy dělíme na, a Vztah těchto tří skupin se podobá vztahu aminokyselin, peptidů a bílkovin. Monosacharidy bývají označovány jako hydroxyderiváty aldehydů nebo ketonů, podle druhu karbonylu se nazývají nebo..... Sacharidy jsou až na výjimky chirální a mají obvykle vícecenter. Vzorce monosacharidů se často znázorňují pomocí lineárníchvzorců (projekcí). Přesnější znázornění struktury však umožňují cyklické vzorce.

2. Dopln tabulku:

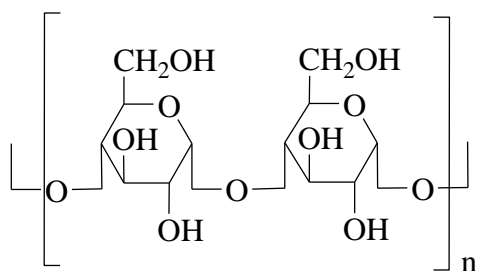
	Glukosa	Fruktosa	Galaktosa
Vzorec			
Výskyt			

3. Urči, zda uvedené disacharidy patří mezi cukry redukující nebo neredukující. Čím se tyto dvě skupiny liší?

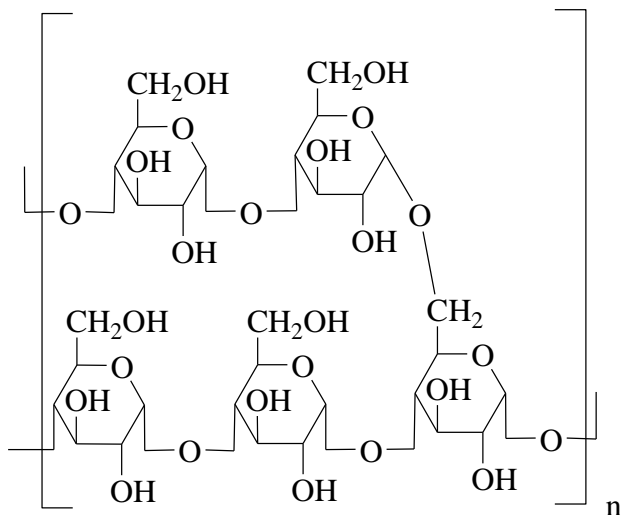
sacharosa, maltosa, cellobiosa, laktosa

4. Škrob se skládá z α -D-glukosových jednotek, které mají dvě strukturní složky. Pojmenuj je:

a)



b)



5. Dopln' k následujícím oligo- a polysacharidům monosacharidy, ze kterých jsou složeny.

- a) Sacharosa:
- b) Maltosa:
- c) Laktosa:
- d) Cellobiosa:
- e) Škrob:
- f) Celulosa:
- g) Glykogen:

Odovědi na otázky k zamyšlení:

1. Proč se cyklizací sacharidů netvoří větší nebo menší cykly než pěti- nebo šestičlenné?

Šestičlenné cykly jsou nejstabilnější s minimálním pnutím v molekule. Pětičlenný je méně stabilní, ale obvykle rychle vzniká.

2. Jaká bude rozpustnost plně acetylované glukosy ve vodě?

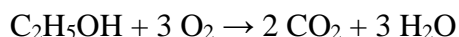
Plně acetylovaná glukosa je ve vodě špatně rozpustná. Acetylované skupiny nemohou tvořit vodíkové vazby, protože nemají OH skupiny, jako v případě glukosy. Mohou být jen akceptory vodíkové vazby.

3. Proč vzniká redukcí L-gulose NaBH_4 stejný alditol (D-glucitol) jako redukcí D-glukosy?

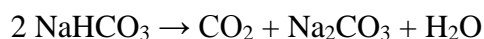
Skupina $-\text{CHO}$ v L-gulose odpovídá po redukcí skupině $-\text{CH}_2\text{OH}$ v D-glukose. První a poslední atom uhlíku v glucitolu nejsou stereogenní centra. Gulosa i glukosa mají stejnou konfiguraci na uhlících C_2 až C_5 , liší se jen tím, na kterém uhlíku je aldehyd. Po redukcí na koncích získáme stejné CH_2OH skupiny.

4. Pokus Faraonovi hadi: který prvek tvoří černou složku těla hada?

Při pokusu faraonovi hadi z cukru používáme ethanol, sacharosu a jedlou sodu. Ethanol se spaluje na CO_2 a H_2O za uvolnění tepla.



Jedlá soda se za vzniklého tepla rozkládá:



Sacharosa se rozkládá, vzniká uhlík a vznikající oxid uhličitý jej vyplňuje, a tím se tvoří těla hadů:

