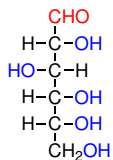
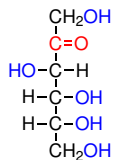


Sacharidy

Polyhydroxyaldehydy (**aldosy**) nebo polyhydroxyketony (**ketosy**).

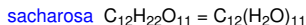
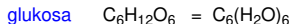


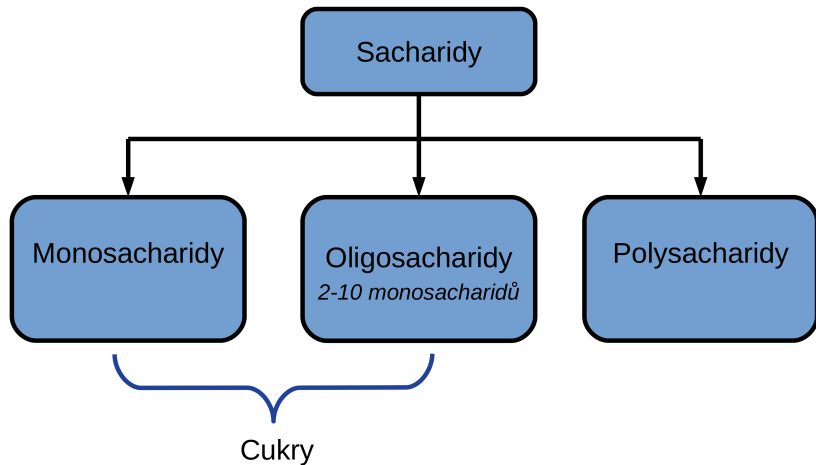
D-glukosa



D-fruktosa

Nejjednoduššími sacharidy jsou **dihydroxyaceton** a **glyceraldehyd** ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), monosacharidy obsahující **více než 7 atomů uhlíku** jsou **nestálé**.
Dříve také **uhlovodany**.

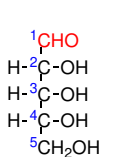




Saccharum – *lat. cukr*

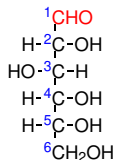
Označení monosacharidů

	-tri-	
aldo-	-tetr-	
	-pent-	-osa
keto-	-hex-	
	-hept-	



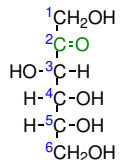
aldopentosa

D-ribosa



aldohexosa

D-glukosa



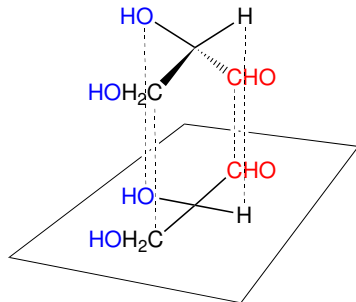
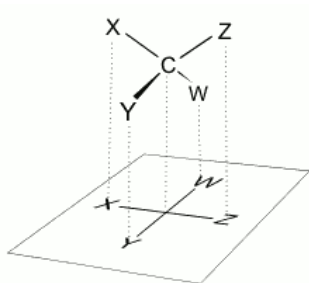
ketohexosa

D-fruktosa

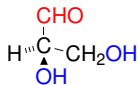
Sacharidy

Sacharidy obsahují řadu **center chirality** a až na výjimky jsou **chirální**.

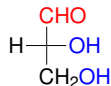
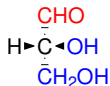
Ke znázornění prostorového uspořádání cukrů se historicky používá **Fischerova projekce**:



Fischerova projekce

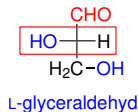
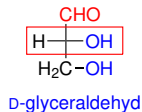


D-glyceraldehyd



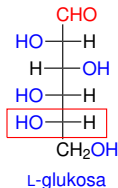
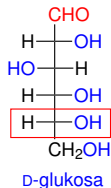
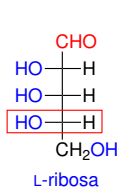
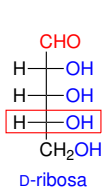
Sacharidy

Podle konfigurace centra chiralit nejvzdálenějšího od karbonylu dělíme monosacharidy na D- a L-monosacharidy (cukry).



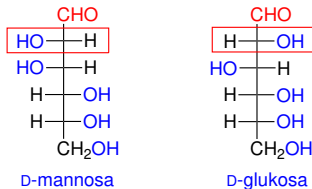
V živé přírodě dominují D-cukry.

D- a L-sacharidy nesoucí stejný název jsou enantiomery:

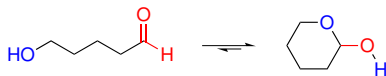


Sacharidy

Epimery – sacharidy, které se liší pouze konfigurací na jednom stereogenním centru.



Monosacharidy mohou tvořit **pěti-** nebo **šestičlenné cyklické poloacetalu**:



Rovnováha je posunuta ve prospěch poloacetalu.

Cyklické formy monosacharidů můžeme považovat za deriváty tetrahydrofuranu (**furanosy**) a tetrahydropyranu (**pyranosy**).



tetrahydropyran

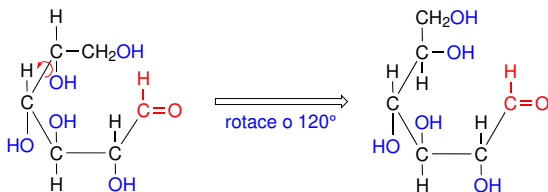
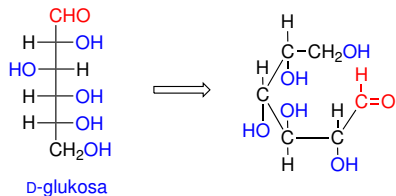


tetrahydrofuran

Haworthovy vzorce – perspektivní vzorce užívané pro znázornění sacharidů.

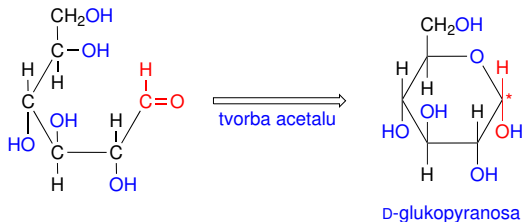
U pyranos umístíme atom kyslíku v cyklu vždy vpravo nahoru (furanosy nahoru), atomy řetězce jsou pak uspořádány v cyklu po směru pohybu hodinových ručiček podle stoupajících pořadových čísel.

Odvození Haworthova vzorce ze vzorce otevřené formy aldosy:

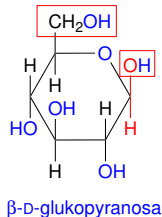
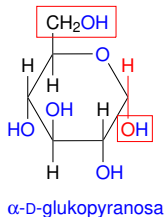


Sacharidy

Odvození Haworthova vzorce ze vzorce otevřené formy aldosy:

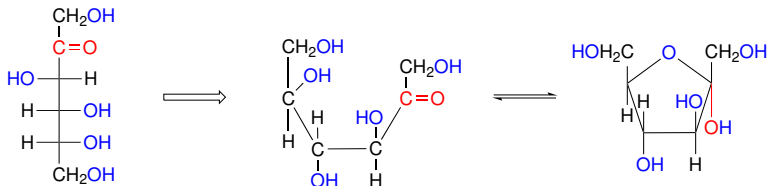


Adicí -OH skupiny na karbonyl mohou vzniknout dva **anomery** – stereoisomery, které se liší orientací nově vzniklé poloacetalové -OH skupiny:

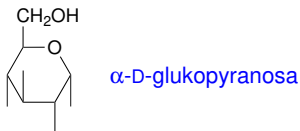


Sacharidy

Odvození Haworthova vzorce ze vzorce otevřené formy ketosy:



Zjednodušený zápis:

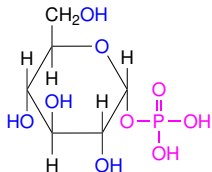


Mutarotace – změna zastoupení anomerů ve směsi, která je doprovázena změnou optické otáčivosti.

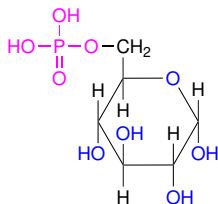
Vlastnosti monosacharidů:

- Krystalické látky dobře rozpustné vodě, špatně rozpustné v organických rozpouštědlech.
- Vykazují reaktivitu alkoholů i aldehydů a ketonů (některé reakce aldehydové skupiny mohou být ale velmi pomalé).

Estery monosacharidů:

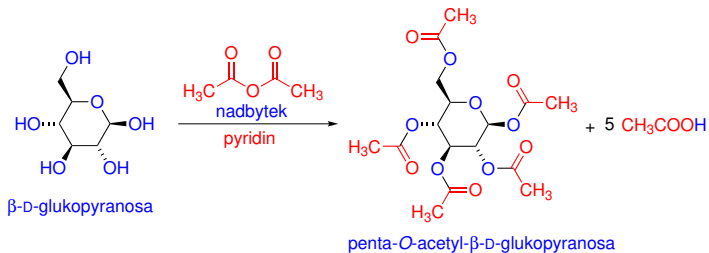


α -D-glukopyranosa-1-fosfát



α -D-glukopyranosa-6-fosfát

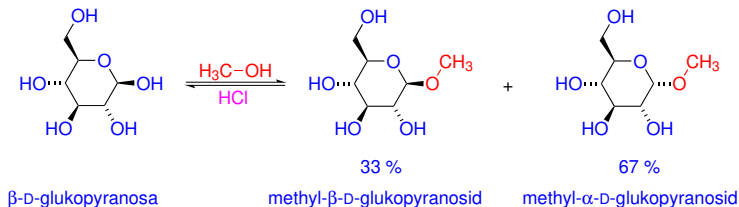
Estery monosacharidů:



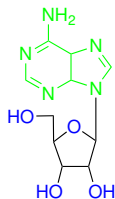
Sacharidy

Tvorba glykosidů:

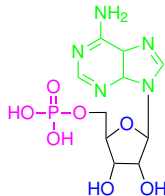
Glykosidy vznikají substitucí poloacetalové -OH skupiny nukleofilem.



Také *N*-glykosidy:



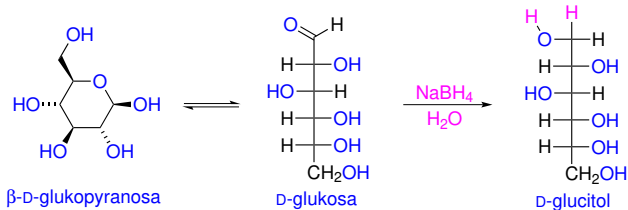
Cukr (pentosa) + **báze** = nukleosid



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

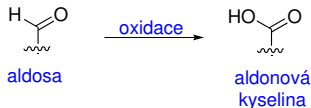
Redukce sacharidů:

Redukcí aldosa a ketosa vznikají **cukerné alkoholy**.

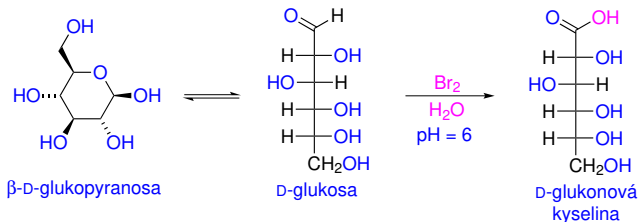


Oxidace sacharidů:

Oxidací aldehydové skupiny u aldosa vznikají **aldonové kyseliny**.



Oxidace sacharidů:



Některá činidla jsou schopná oxidovat aldosity i ketosy:

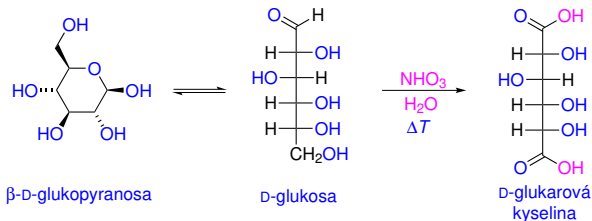
- Tollensovo činidlo – $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.
- Fehlingovo činidlo – vodný roztok Cu^{2+} a vinanu sodného.
- Benedictovo činidlo – vodný roztok Cu^{2+} a citrátu sodného.

Reakce s těmito činidly vede k precipitaci Ag nebo Cu_2O – odlišení redukujících aldosa a ketosů od glykosidů a neredukujících oligo- a polysacharidů.

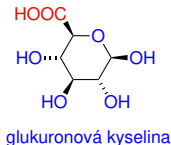
Sacharidy

Oxidace sacharidů:

Oxidace silnými oxidačními činidly (HNO_3) vede k oxidaci primární -OH skupiny – z aldosa vznikají **aldarové kyseliny**.

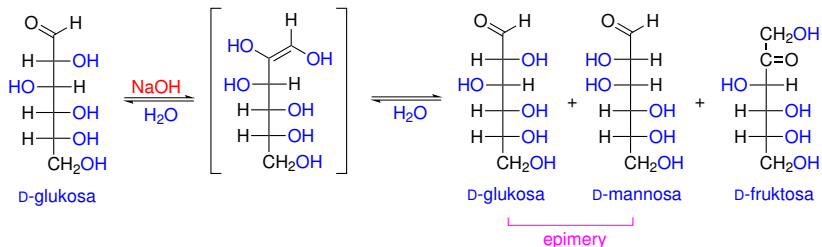


Selektivní oxidací primární -OH skupiny vznikají **uronové kyseliny**.



Konjugace s produkty metabolismu cizorodých látek, součást hyaluronové kyseliny.

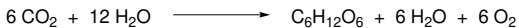
Epimerace:



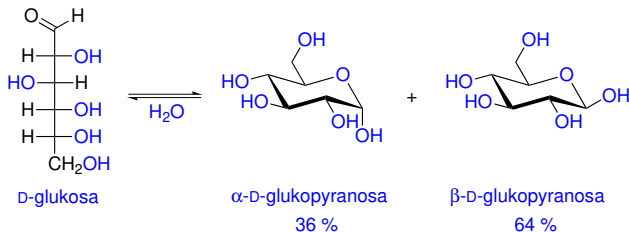
Sacharidy

D-Glukosa – dextrosa, hroznový cukr.

Primární produkt **fotosyntézy**:

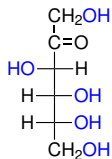


V roztoku **99 % jako pyranosa**, necyklická molekula se podílí **0,25 %** a furanosy vytvářejí zbytek.

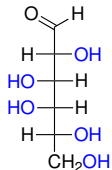


Sacharidy

D-Fruktosa – levulosa, ovocný cukr.

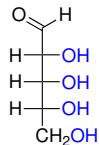


D-Galaktosa – gálaktos – řecký mléko.

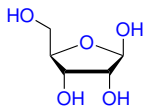


Sacharidy

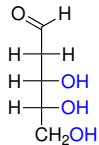
D-Ribosa a 2-deoxy-D-ribosa



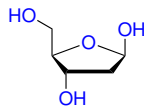
D-ribose



β -D-ribofuranosa

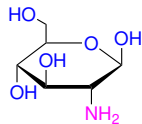


2-deoxy-D-ribose

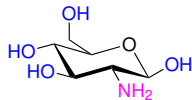


2-deoxy- β -D-ribofuranosa

D-Glukosamin



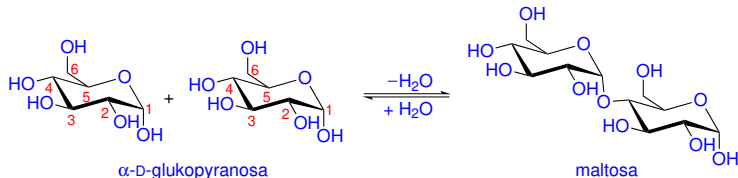
D-glukosamin



Sacharidy

Disacharidy, oligo- a polysacharidy vznikají spojením monosacharidů **glykosidickou vazbou** (poloacetalová -OH jednoho sacharidu nahrazena kyslíkem -OH skupiny druhého sacharidu – vzniká acetal).

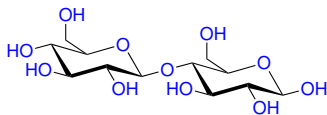
Maltosa – sladový cukr, disacharid vznikající hydrolýzou šrobu.



Spojení dvou $\alpha\text{-D-glukopyranos}$ **1→4** glykosidovou vazbou.



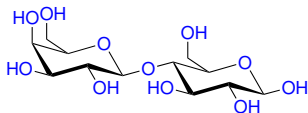
Celobiosa – disacharid vznikající hydrolýzou celulosy.



β -D-glukopyranosa + β -D-glukopyranosa
celobiosa

Spojení dvou β -D-glukopyranos **1→4** glykosidovou vazbou.

Laktosa – mléčný cukr.

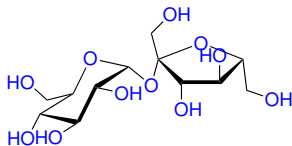


β -D-galaktopyranosa + β -D-glukopyranosa
laktosa

Spojení β -D-galaktopyranosy a β -D-glukopyranosy **1→4** glykosidovou vazbou.

Sacharidy

Sacharosa – řepný (třtinový) cukr.



α -D-glukopyranosa + β -D-fruktofuranosa
sacharosa

Sacharosa je **neredukující cukr**, také **nepodléhá mutarotaci**.

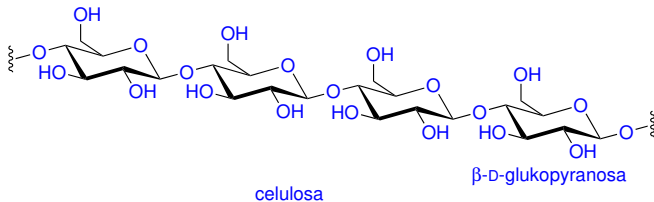


Sacharidy

Celulosa – lineární homopolymer složený z β -D-glukopyranos spojených 1→4 glykosidovou vazbou.

V řetězci 7 000 až 12 000 glukosových jednotek.

Mezi řetězci celulosy vznikají **silné vodíkové vazby** – **strukturní funkce** celulosy.

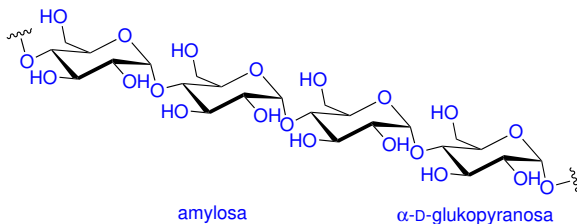


Škrob – větvený homopolymer složený z α -D-glukopyranos.

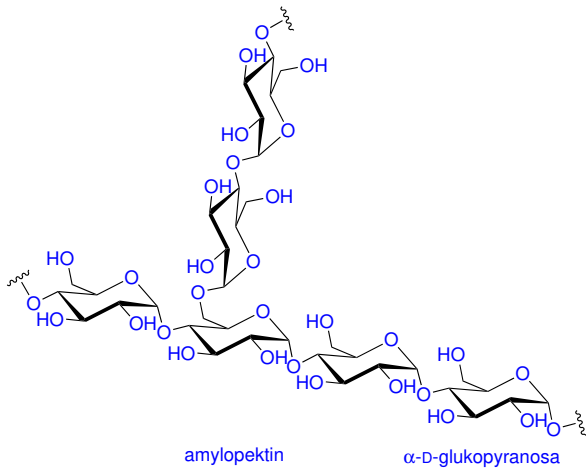
Zásobní polysacharid rostlin.

Skládá se z:

- **Amylozy** – lineární část (1 \rightarrow 4 vazby), tvoří asi 20 % škrobu. Nerozpustná ve studené vodě.
- **Amylopektinu** – větvená část (1 \rightarrow 4 a 1 \rightarrow 6 vazby). Větvení každých cca 25 glukosových jednotek.



Škrob



Sacharidy

Glykogen – větvený homopolymer složený z až 100 000 α -D-glukopyranosových jednotek.

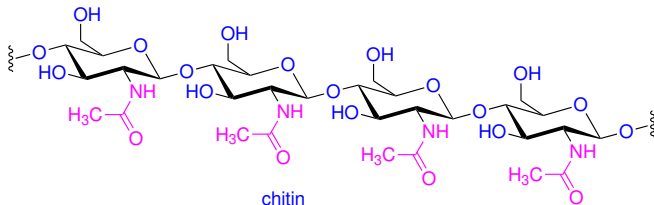
Zásobní polysacharid živočichů.

Strukturou podobný amylopektinu (1 \rightarrow 4 a 1 \rightarrow 6 vazby), větvení co 8–12 jednotek.

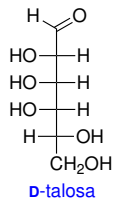
Chitin – strukturní polymer některých živočichů.

Složen z *N*-acetyl-D-glukosaminových jednotek spojených β -(1 \rightarrow 4) glykosidovými vazbami.

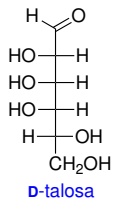
Strukturou podobný celulóse.



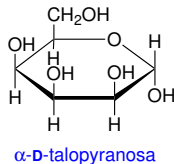
Nakreslete vzorec α -D-talopyranosy v Haworthově projekci.



Nakreslete vzorec α -D-talopyranosy v Haworthově projekci.



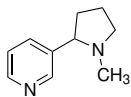
Řešení:



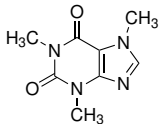
Heterocyklické sloučeniny

Sloučeniny, jejichž základem je uhlovodíkový cyklus, v němž jeden nebo více atomů uhlíku je nahrazeno **heteroatomem**.

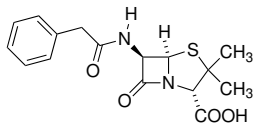
Mnoho **přírodních látek**:



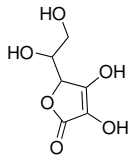
nikotin



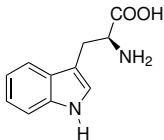
kofein



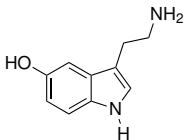
penicilin G



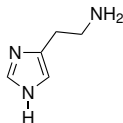
kyselina askorbová



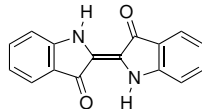
tryptofan



serotonin



histamin



indigo

Heterocyklické sloučeniny

Heterocykly často nesou historické **triviální názvy**:



pyrrol



furan



thiofen



imidazol



pyrrolidin



pyridin



piperidin



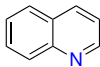
pyrimidin



4H-pyran



indol



chinolin



purin

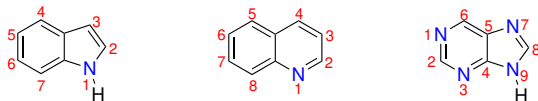
Heterocyklické sloučeniny

Při číslování heterocyklu se obecně snažíme **nejnižší lokanty přidělit heteroatomům**.

Pořadí priorit mezi heteroatomy: $O > S > N$.



Některé heterocykly mají **stanovené číslování**:



Heterocyklické sloučeniny

Hantzschův-Widmanův systém – tvorba systematických názvů monocyklických heterocyklů. Název heterocyklu se tvoří z **předpony**, která udává druh heteroatomu (pro dusík aza-, pro kyslík oxa-, pro síru thia-) a z **kmene názvu**, který vyjadřuje počet atomů v cyklu a stupeň nasycenosti sloučeniny.

Počet atomů v cyklu	Heterocykly obsahující atom dusíku		Heterocykly neobsahující atom dusíku	
	Nenasycené	Nasycené	Nenasycené	Nasycené
3	-irin	-iridin	-iren	-iran
4	-et	-etidin	-et	-etan
5	-ol	-olidin	-ol	-olan
6	-in	-inan	-in	-an
7	-epin	-epan	-epin	-epan
8	-ocin	-okan	-ocin	-okan
9	-onin	-onan	-onin	-onan
10	-ecin	-ekan	-ecin	-ekan

Heterocyklické sloučeniny

Hantzschův-Widmanův systém

Nenasycené heterocyklické sloučeniny mají ve svém cyklu maximální počet nekumulovaných dvojných vazeb. Například dvě dvojně vazby v pětičlenném cyklu nebo tři dvojně vazby v cyklu šestičlenném.

Příklady:



furan (oxol)



pyrrol (azol)



pyridin (azin)



pyrazin (1,4-diazin)



oxiran



aziridin



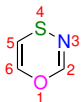
azetidin



oxolan



1,2,4-triazin



1,4,3-oxathiazin



1,2,4-thiadiazol



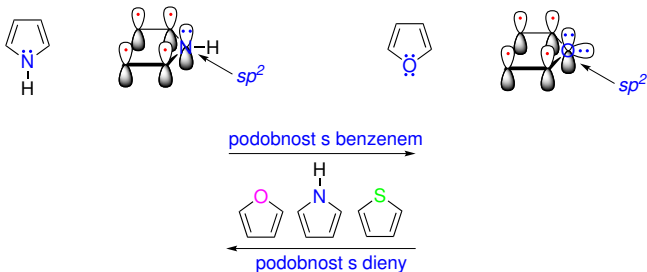
1,3-oxathiolan

Heterocyklické sloučeniny

Vlastnosti a reaktivita heterocyklů



Pětičlenné aromatické heterocykly

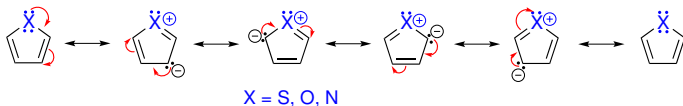


Heterocyklické sloučeniny

Pětičlenné aromatické heterocykly

Aromatická sloučenina	Delokalizační energie/(kJ mol ⁻¹)
Benzen	151
Thiofen	121
Pyrrol	92
Furan	67

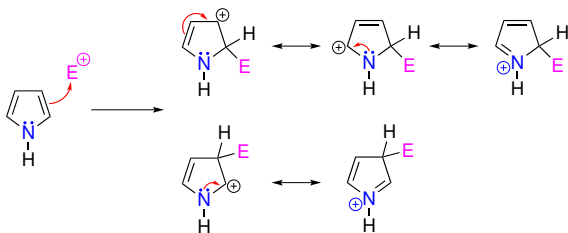
Rezonanční struktury thiofenu, pyrrolu a furanu:



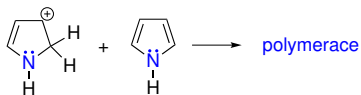
Heterocyklické sloučeniny

Pětičlenné aromatické heterocykly

Při elektrofilní aromatické substituci elektrofil vstupuje přednostně do pozic 2 a 5.

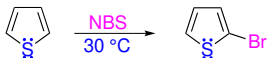
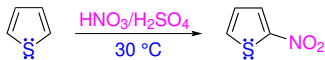
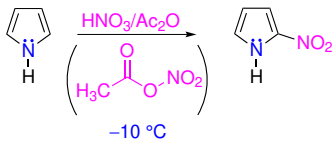
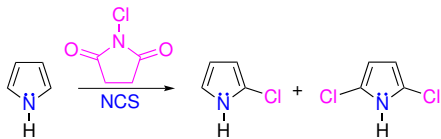


Pyrrol (a další pětičlenné aromatické heterocykly) je nestabilní v přítomnosti kyselin – dochází k polymeraci.



Heterocyklické sloučeniny

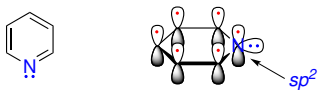
Pro elektrofilní substituce se používají nekyselá činidla.



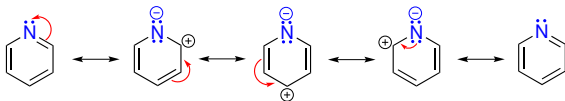
Heterocyklické sloučeniny

Pyridin – šestičlenný aromatický heterocyklus.

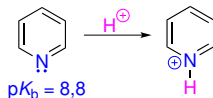
Elektronový pár atomu dusíku **není v konjugaci**.



Atom dusíku **odčerpává elektronovou hustotu z atomů uhlíku**:

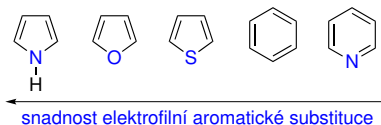
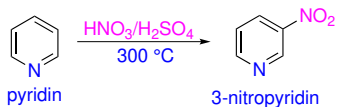


Pyridin je **zásadou**:



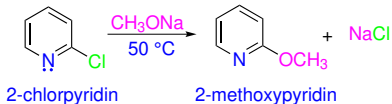
Heterocyklické sloučeniny

Pyridin podstupuje **neochotně elektrofilní aromatické substituce**, elektrofil vstupuje do **pozice 3**.

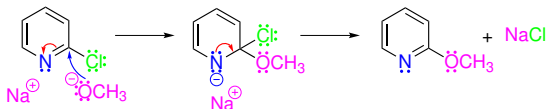


Heterocyklické sloučeniny

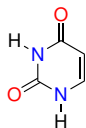
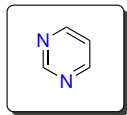
Pokud je na jádře potenciální odstupující skupina, může proběhnout nukleofilní aromatická substituce:



mechanismus:



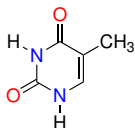
Pyrimidin a jeho deriváty



uracil



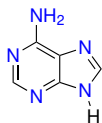
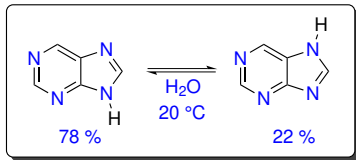
cytosin



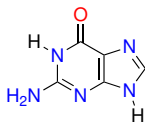
thymin

Heterocyklické sloučeniny

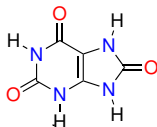
Purin a jeho deriváty



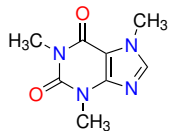
adenin



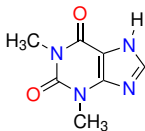
guanin



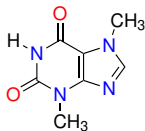
mocová kyselina



kofein



teofilin

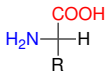


teobromin

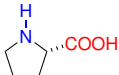
Aminokyseliny

Substituční deriváty karboxylových kyselin s $-\text{COOH}$ i $-\text{NH}_2$ skupinami.

Bílkoviny obsahují α -aminokyseliny (22, z nich 20 standardně kódovaných).
Téměř výhradně L-aminokyseliny.



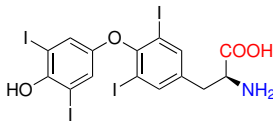
Prolin je sekundární amin.



Další biologicky významné aminokyseliny:



γ -aminomáselná kyselina
(γ -aminobutanová kyselina)



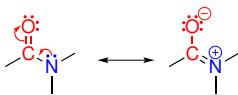
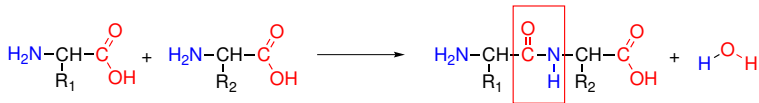
thyroxin

Acidobazické chování aminokyselin



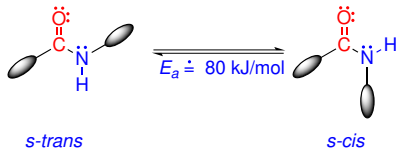
Aminokyseliny

Peptidová vazba



Amidová vazba – planární uspořádání atomů NCO.

Konformery:



s-trans je stabilnější, v peptidech ale obvykle převládá *s-cis*.

Sekvenování peptidů

- Instrumentální (MS. . .)
- Chemické metody.

Delší řetězce je potřeba **selektivně rozštěpit na menší fragmenty**:

- Enzymaticky – trypsin (karboxyl Arg a Lys), chymotrypsin (karboxyl Phe, Tyr a Trp). . .
- Chemicky – BrCN (karboxyl Met).

Sekvenování peptidů

Val-Gly-Ala-Phe-Thr-Cys-Arg-Pro-Asn-Met-Tyr-Gly-Ser-Trp-Gly-Lys-Leu-His

trypsin:

Leu-His

Pro-Asn-Met-Tyr-Gly-Ser-Trp-Gly-Lys

Val-Gly-Ala-Phe-Thr-Cys-Arg

chymotrypsin:

Gly-Ser-Trp

Gly-Lys-Leu-His

Val-Gly-Ala-Phe

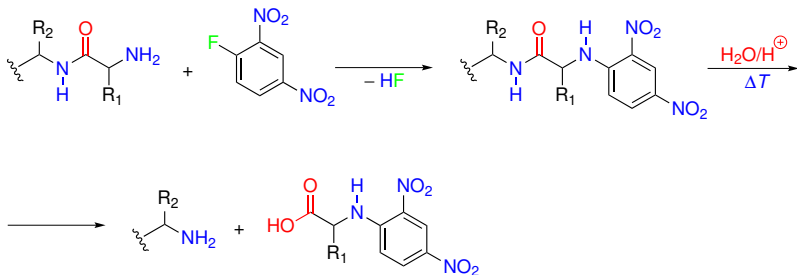
Thr-Cys-Arg-Pro-Asn-Met-Tyr

stanovení sekvence:

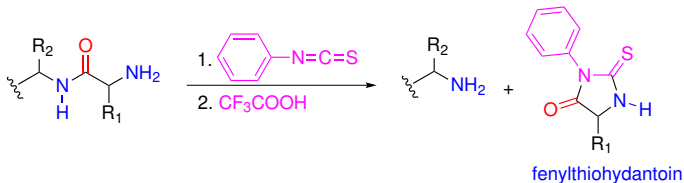
Val-Gly-Ala-Phe-Thr-Cys-Arg Pro-Asn-Met-Tyr-Gly-Ser-Trp-Gly-Lys Leu-His

Val-Gly-Ala-Phe Thr-Cys-Arg-Pro-Asn-Met-Tyr Gly-Ser-Trp Gly-Lys-Leu-His

Označení aminokyseliny na N-konci pomocí Sangerova činidla:



Edmanovo odbourávání pomocí fenylisothiokyanátu:



Sekvenátor

