

Sacharidy

Kvantitativně největší zastoupení v živé přírodě

Monosacharidy, di- a oligosacharidy

Zásobní polysacharidy

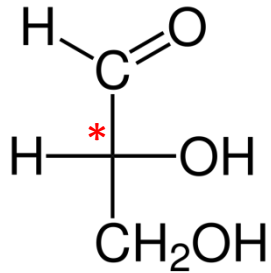
Strukturní polysacharidy

Glykoproteiny a proteoglykany

Glykolipidy

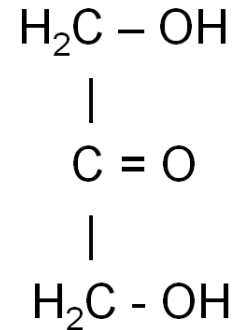
Struktura, názvosloví, vlastnosti

Polyhydroxyaldehydy - **aldosy**



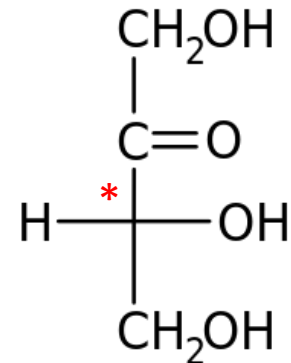
D - glyceraldehyd

Polyhydroxyketony - **ketosy**



dihydroxyaceton

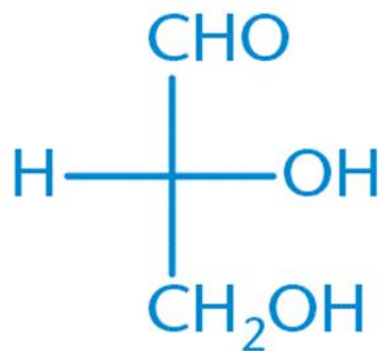
triosy



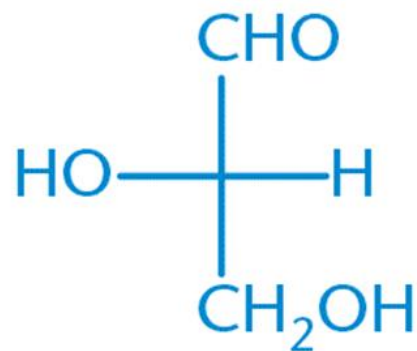
D - erutrulosa

tetrosy

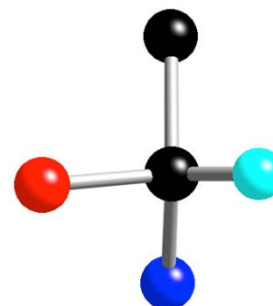
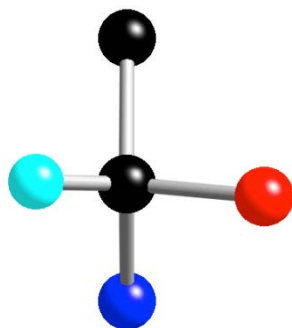
mirror

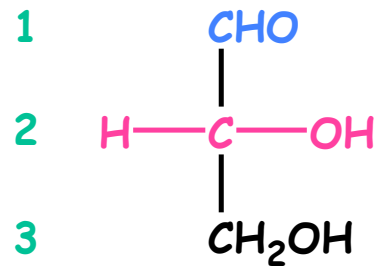


D-glyceraldehyde

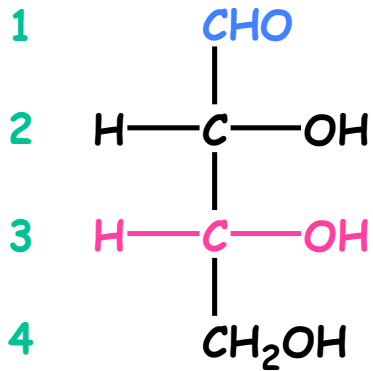


L-glyceraldehyde

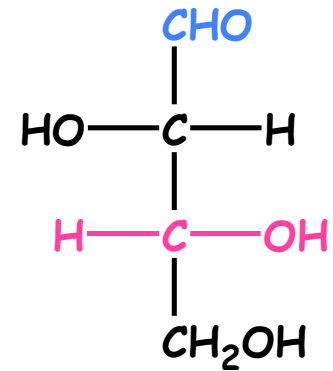




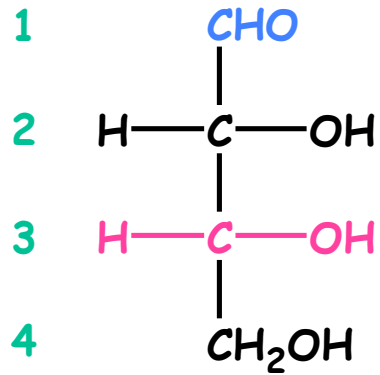
D-Glyceraldehyd



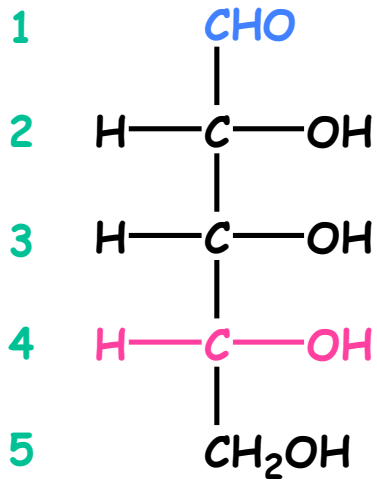
D-Erythrosa



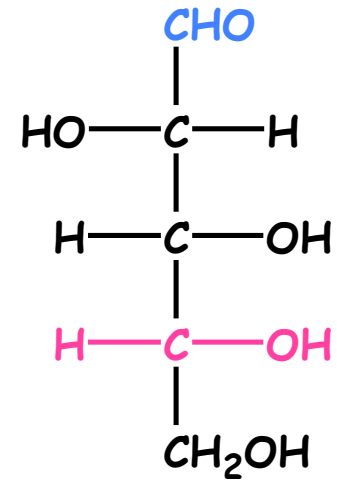
D-Threosa



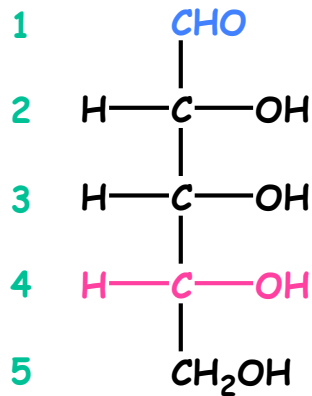
D-Erythrosa



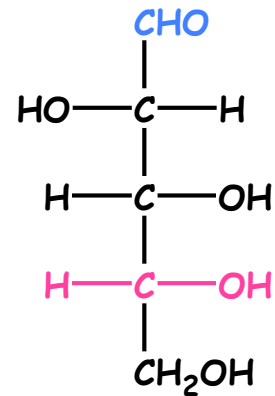
D-Ribosa



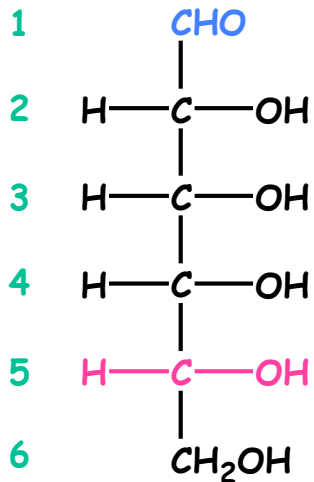
D-Arabinosa



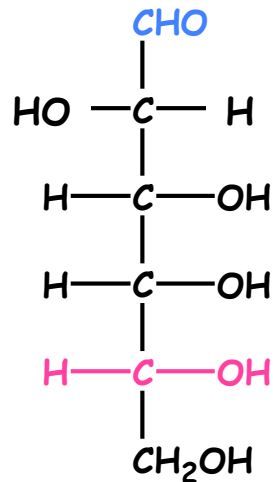
D-Ribosa



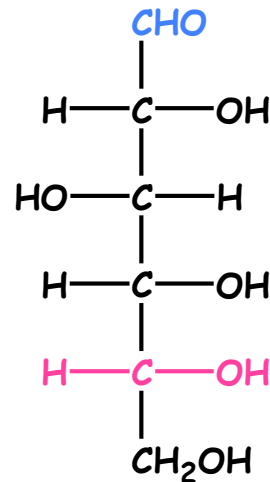
D-Arabinosa



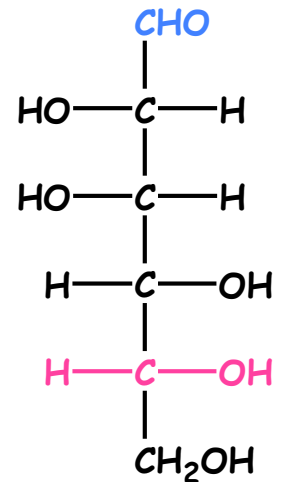
D-Allosa



D-Altrosa

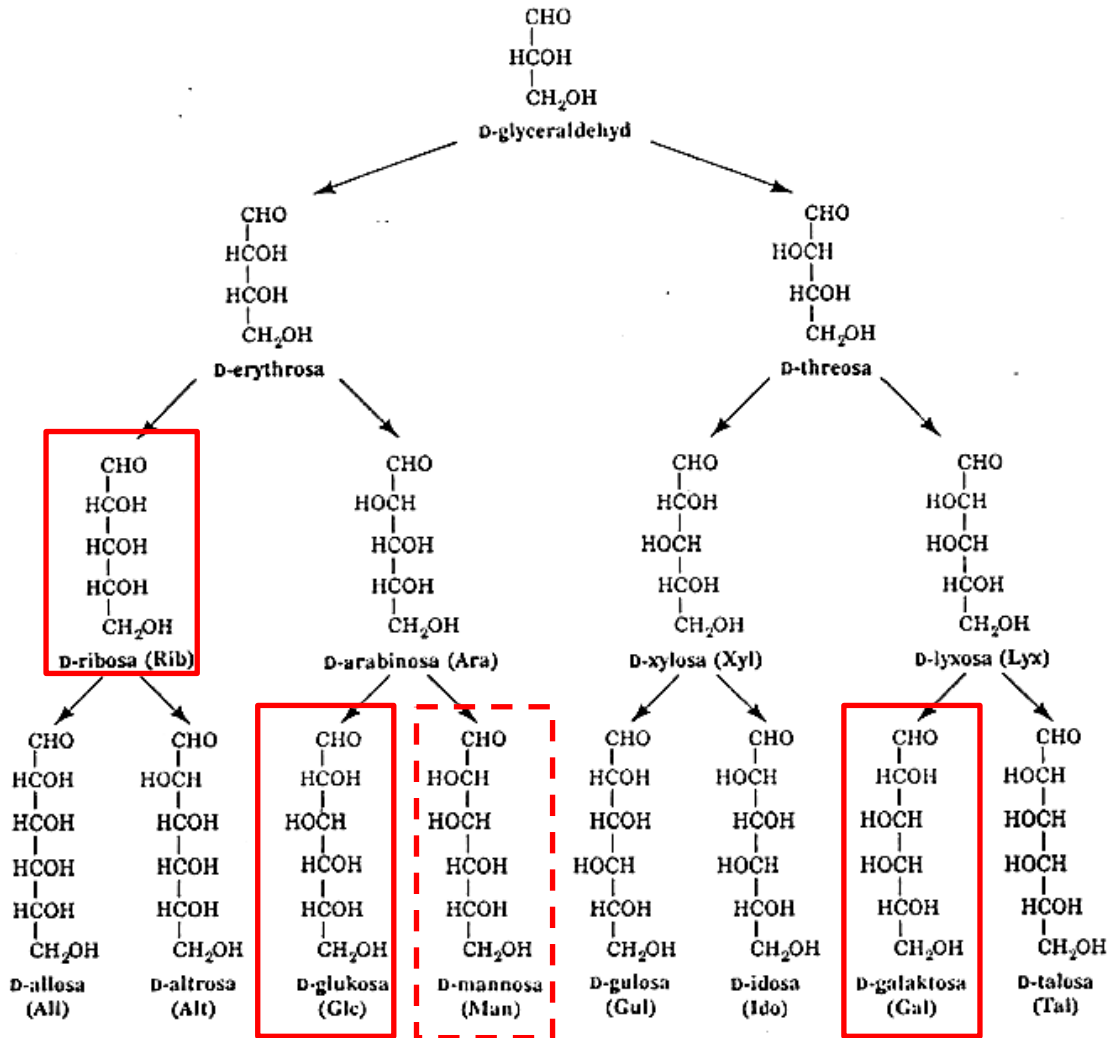


D-Glukosa

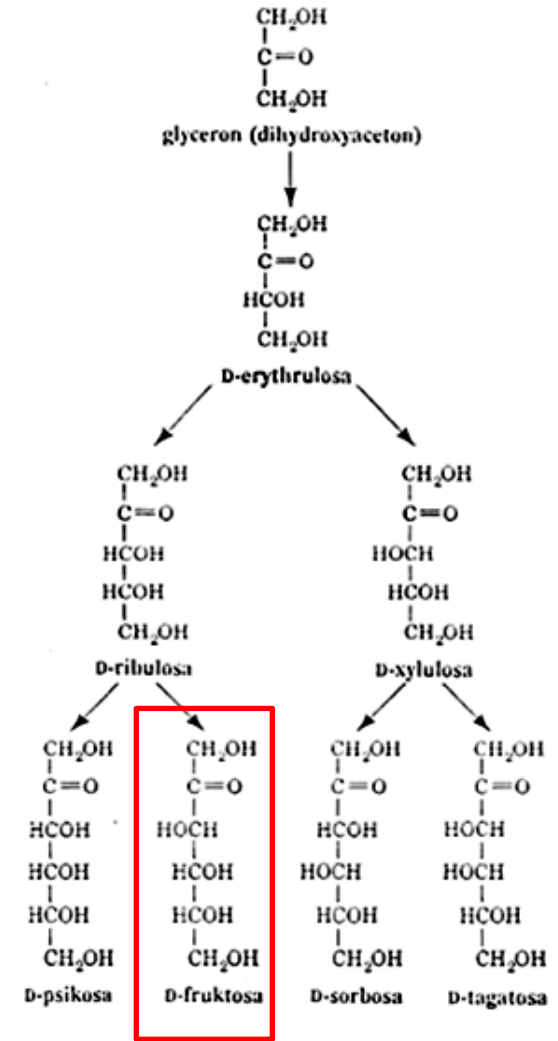


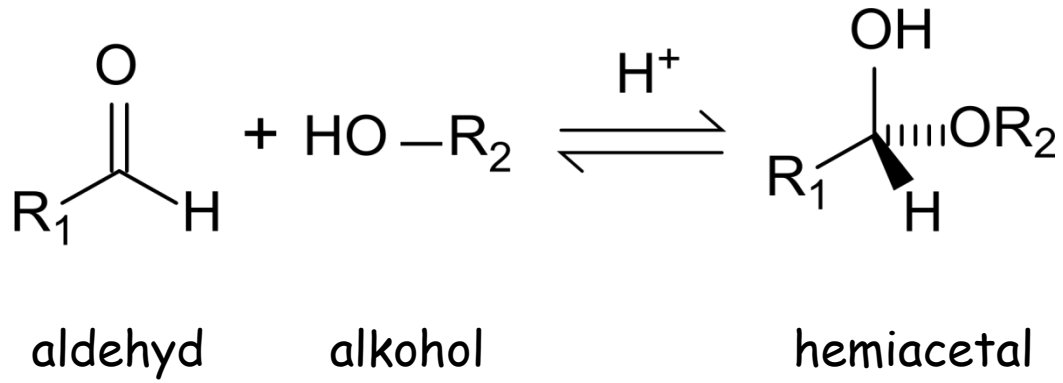
D-Mannosa

Aldosy

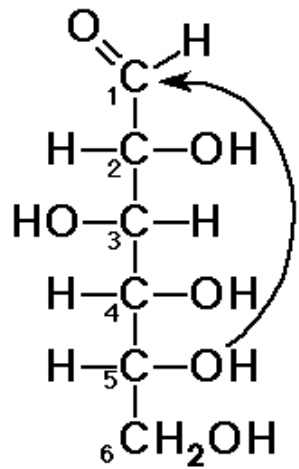


Ketosy



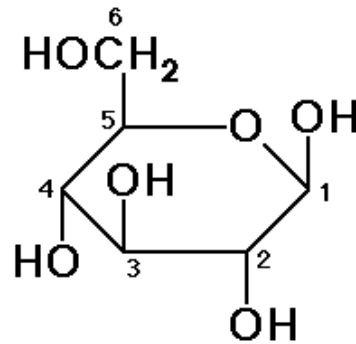


Fischer

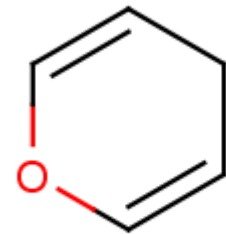


D-glucose

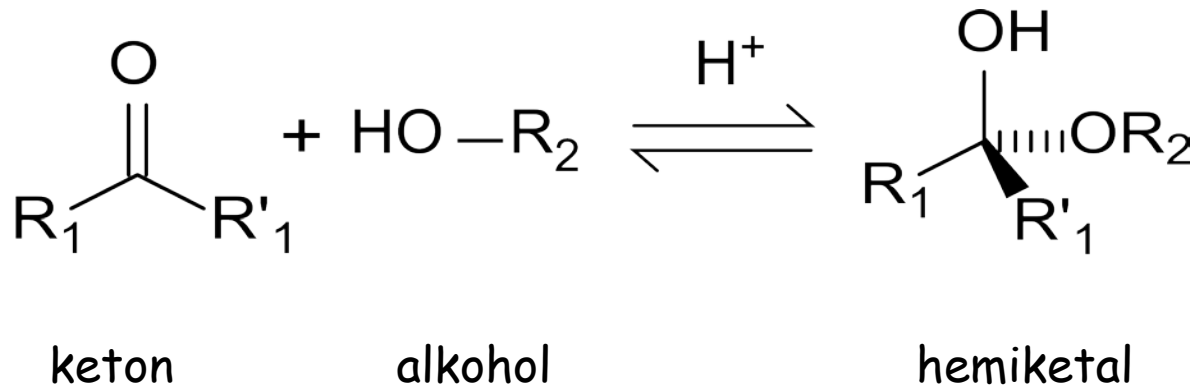
Haworth



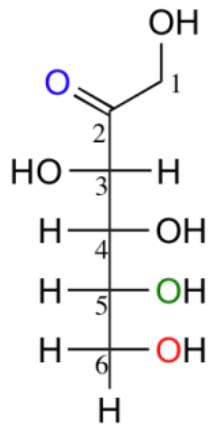
β -D-glucopyranose



pyran

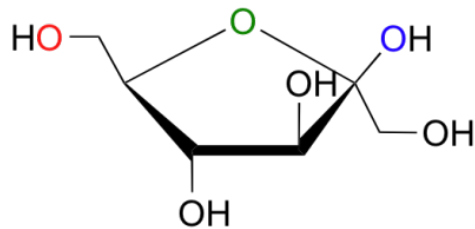


Fischer

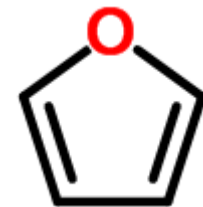


D - fructosa

Haworth



β - D - fructofuranosa



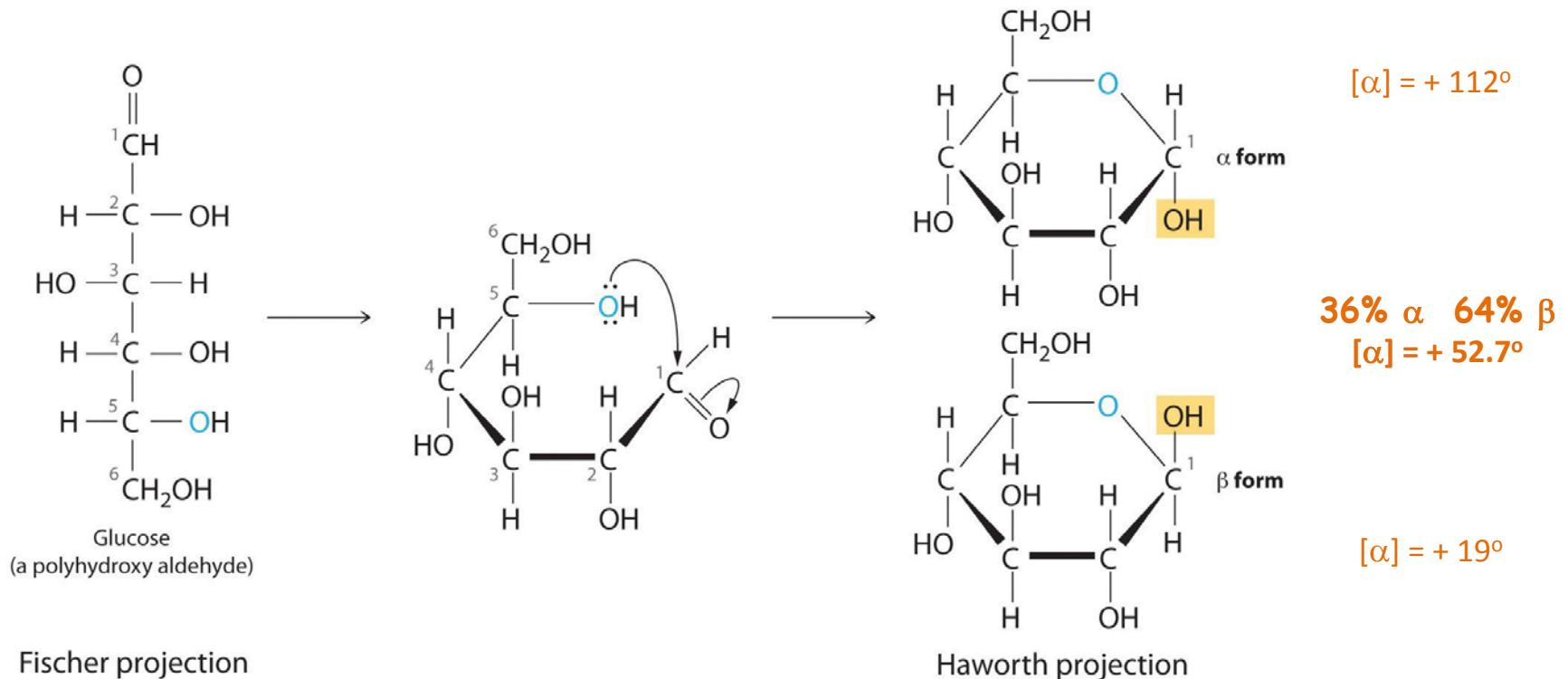
furan

Mutarotace

cyklizací monosacharidu vzniká další chirální centrum

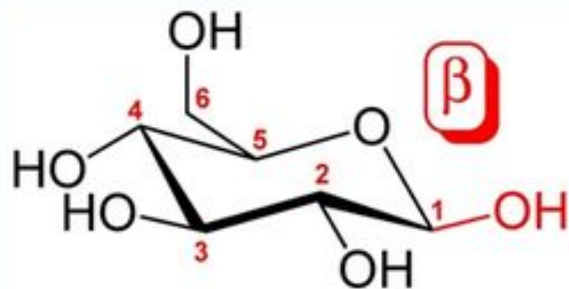
izomery (anomery) značíme α , β

mutarotace je proces ustavení rovnováhy α - β (po rozpuštění)

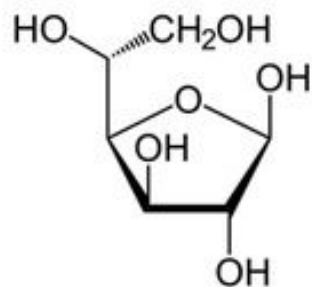
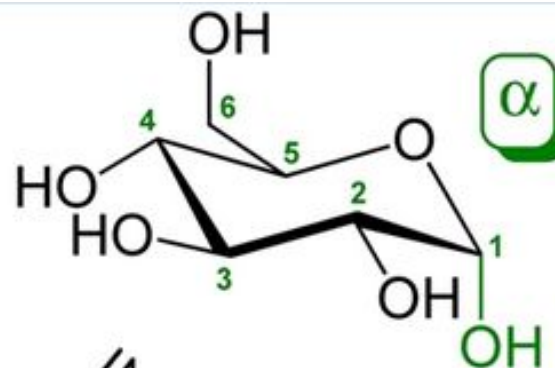


Rovnovážné formy glukózy

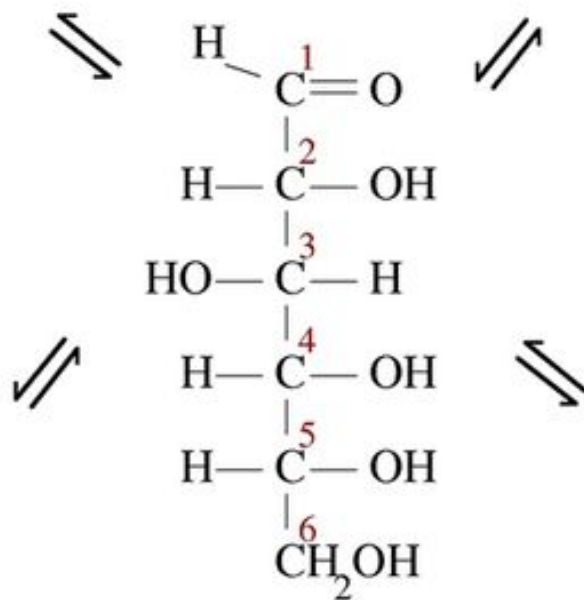
63%



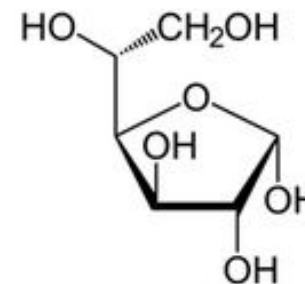
36%



< 1%



< 0.1%



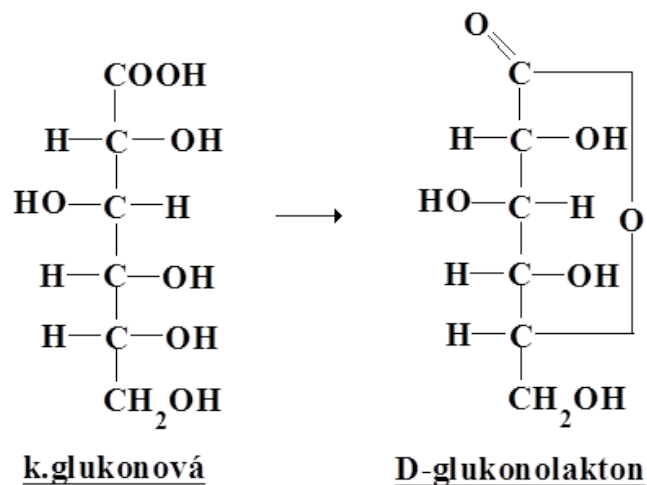
< 1%

Biologicky významné monosacharidy

- Triosy - glyceraldehyd, dihydroxyaceton
- Tetrosy - threosa, erythroza
- Pentosy - **ribosa, deoxyribosa, arabinosa**
- Hexosy - **glukosa, manosa, galaktosa, fruktosa**
- Heptosa - sedoheptulosa

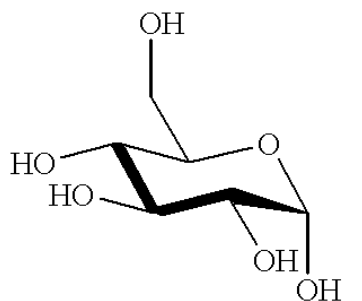
Deriváty monosacharidů - oxidace

- **mírná oxidace** (bromem) - oxidace na C1 aldos
- vznikají **aldonové kyseliny**
- aldonové kyseliny snadno přecházejí na laktony
- z glukosy vzniká kyselina glukonová



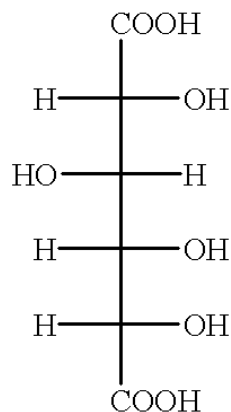
Deriváty monosacharidů - oxidace

- **silná oxidace** (HNO_3) - oxidace na C1 i C6 aldohexos
- vznikají **aldarové kyseliny**
- z glukosy vzniká kyselina glukarová



α -D-Glucose
 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6/\text{MW} = 180.16$

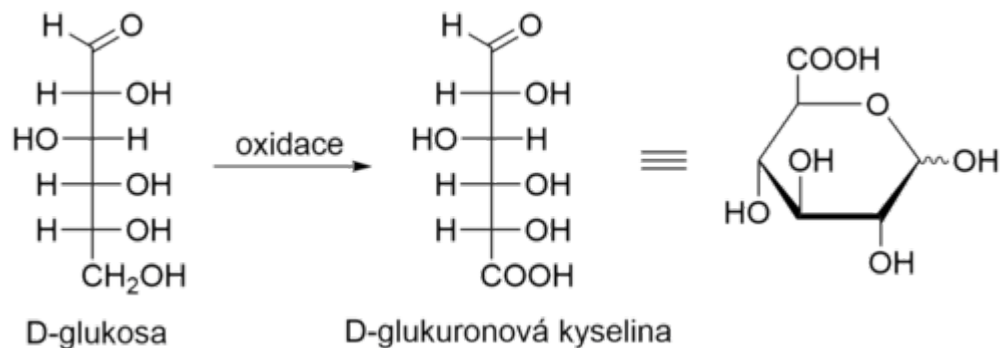
oxidation \longrightarrow



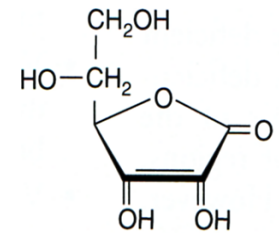
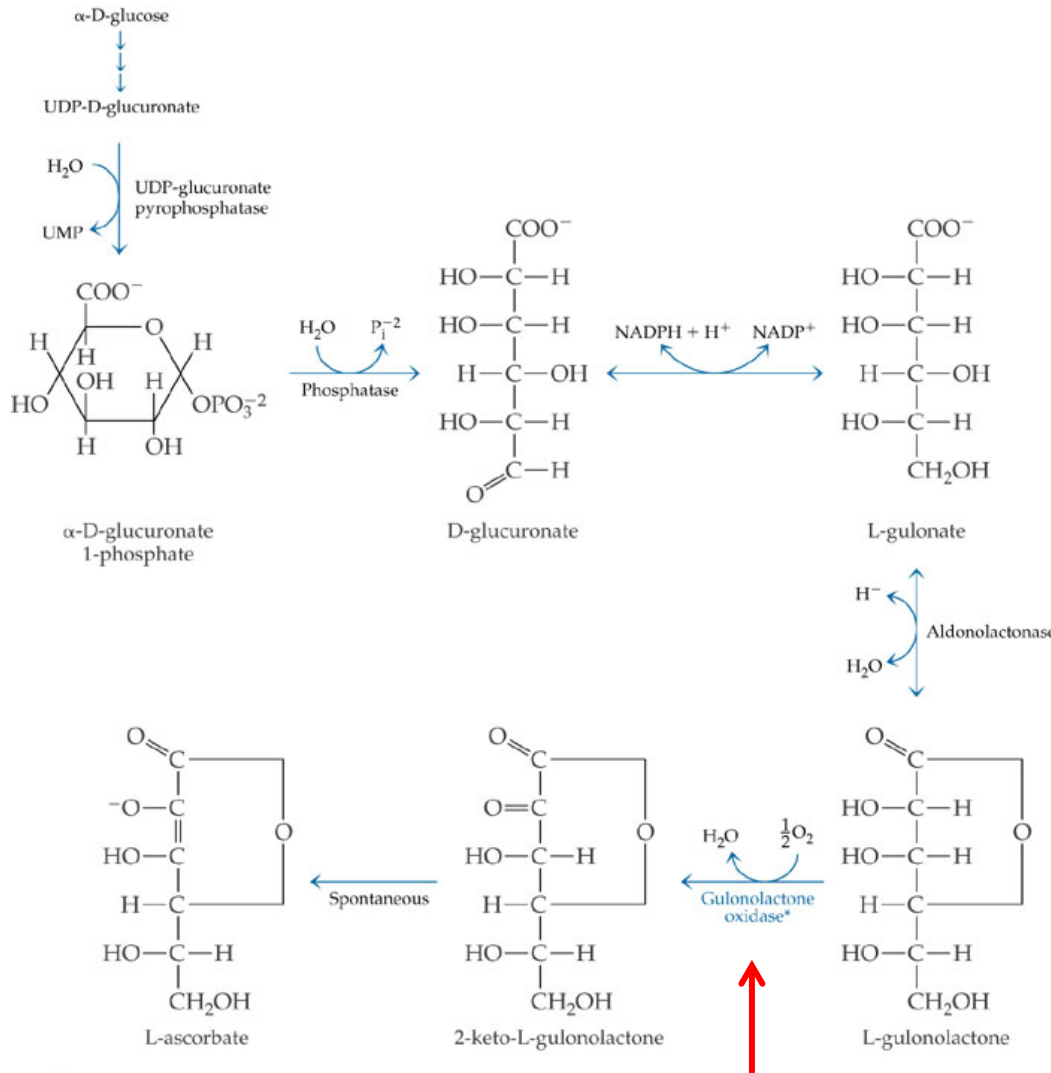
Glucaric acid
 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8/\text{MW} = 210.14$

Deriváty monosacharidů - oxidace

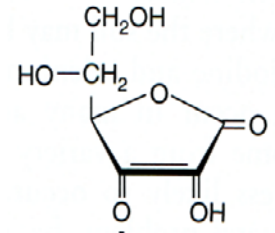
- **specifická oxidace** (stínění C1 nebo enzymaticky) - oxidace na C6 aldohexos
- vznikají **alduronové kyseliny**
- z glukosy vzniká kyselina glukurová



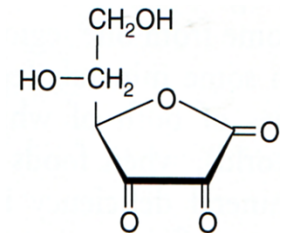
kyselina askorbová



Askorbát



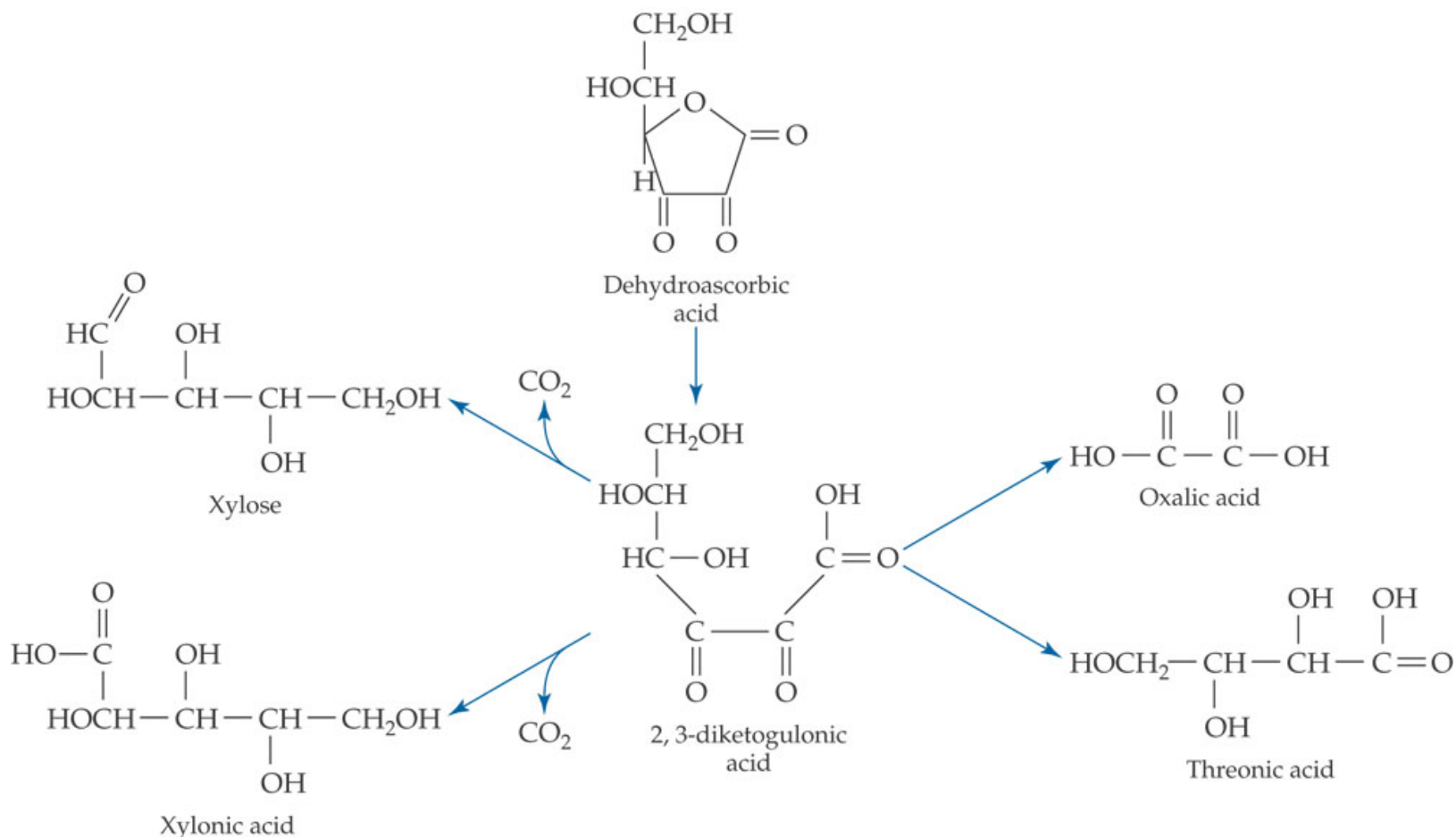
Monodehydroaskorbát
(semidehydroaskorbát)



Dehydroaskorbát

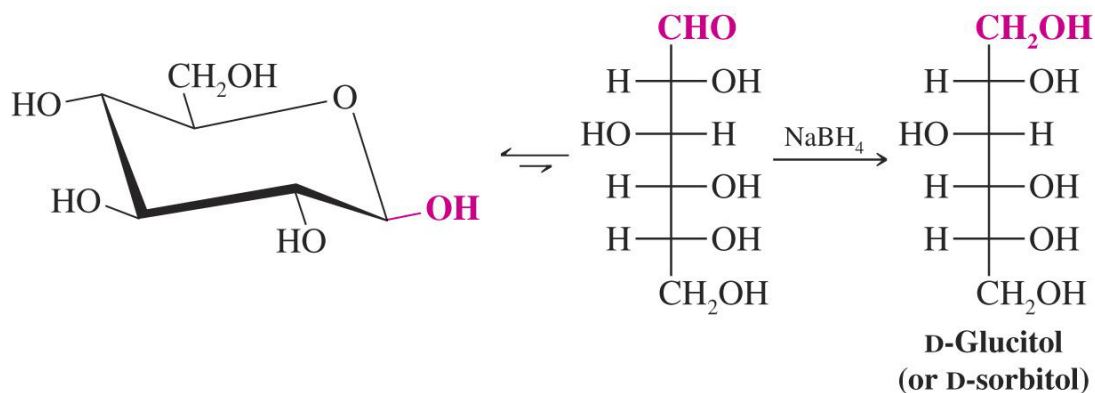
u primátů vitamín

doporučená dávka: 60 mg/den
maximální dávka: 2g/den



Deriváty monosacharidů - redukce

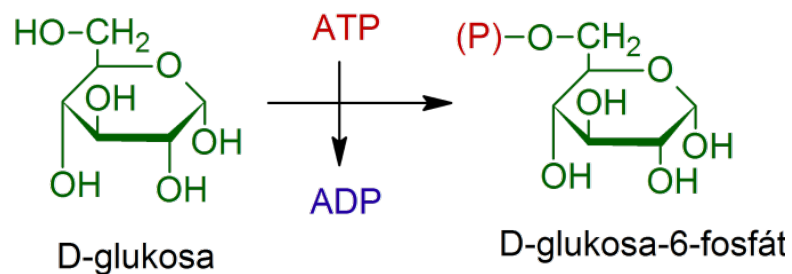
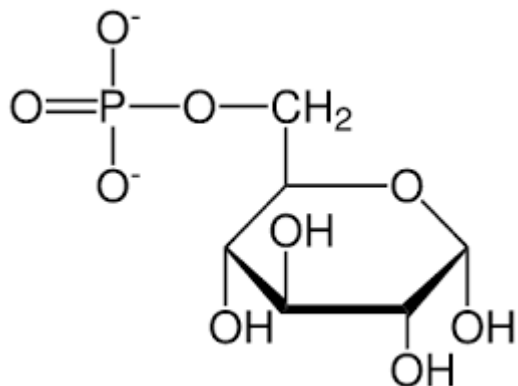
- **mírná redukce** (borhydridem) - aldehydická skupina na C1
- vznikají **polyalkoholy**
- z glukosy vzniká **glucitol** (sorbitol)



Deriváty monosacharidů - estery

fosforečné estery

velice významné metabolické formy monosacharidů



sulfoestery

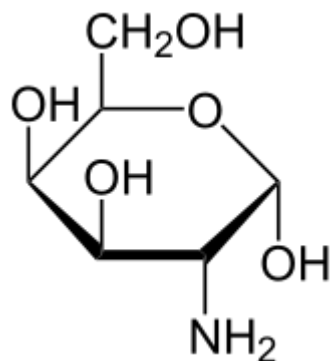
složky heteropolysacharidů

Deriváty monosacharidů - aminy

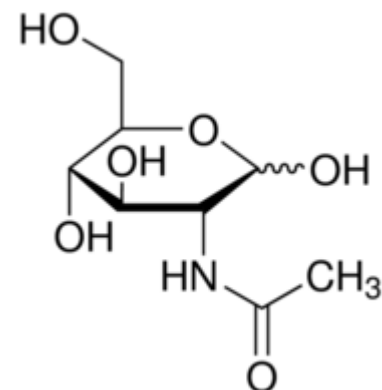
náhrada nepolyacetalového hydroxyly aminoskupinou
součásti antigenních determinantů a glykolipidů (glukosamin, galaktosamin)

často dochází k acetylaci (acylaci)
součásti polysacharidů

- N-acetyl-D-glukosamin - chitin
- N-acetyl-D-galaktosamin - chondroitinsulfát



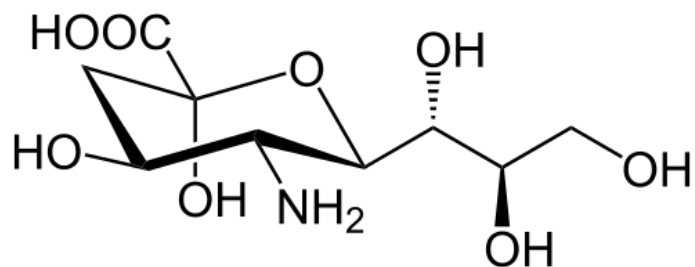
2-deoxy-2-amino-D-galaktosa



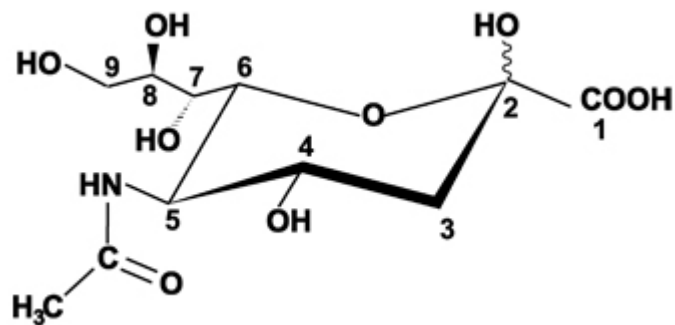
N-acetyl-D-glukosamin

Deriváty monosacharidů - sialové kyseliny

deriváty kyseliny neuraminové (5-amino-3,5-dideoxy- α -D-glycero-D-galakto-2-nonulopyranosová)



výskyt ve formě derivátů (N-acetylových, O-acetylových a N-glykolylových)



sialová kyselina

součást glykoproteinů, glykolipidů
a antigenních determinantů

Glykosidy

- deriváty (acetaly) monosacharidů
- reakce přes poloacetalový hydroxid
- vazba se nazývá **glykosidová**

homoglykosidy

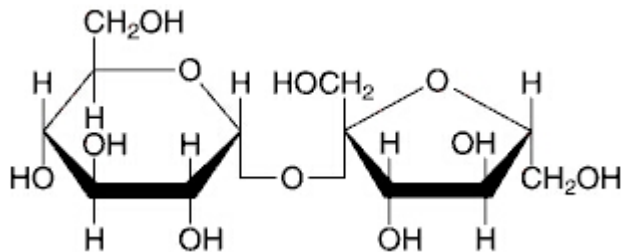
monosacharid - monosacharid
vznikají oligo až polysacharidy

heteroglykosidy

monosacharid - **aglykon**
aglykon alkohol, karboxylová kyselina, thiol, amin
velmi různorodá skupina

Disacharidy

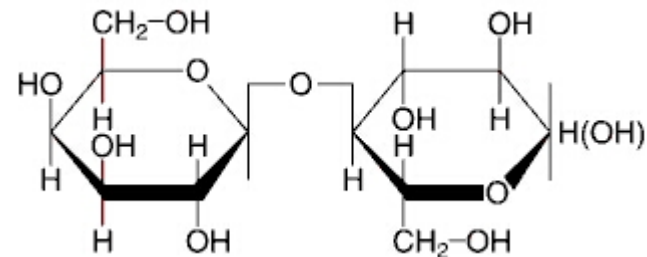
- stejné nebo různé monosacharidy (homoglykosidy)
- redukující x neredukující (poloacetal)



sacharosa

α -D-Glc-(1 \rightarrow 2)- β -D-Fru

O - α - D - glukopyranosyl (1 \rightarrow 2) - β - D - fruktofuranosid
neredukující



laktosa

β -D-Gal-(1 \rightarrow 4)-D-Glc

O - β - D - galaktopyranosyl (1 \rightarrow 4) - D - glukopyranosa
redukující

maltosa

α -D-Glc-(1 \rightarrow 4)-D-Glc

Fehlingova reakce - důkaz redukujících sacharidů



Složka I.

roztok CuSO_4

Složka II.

NaOH

alkalické prostředí

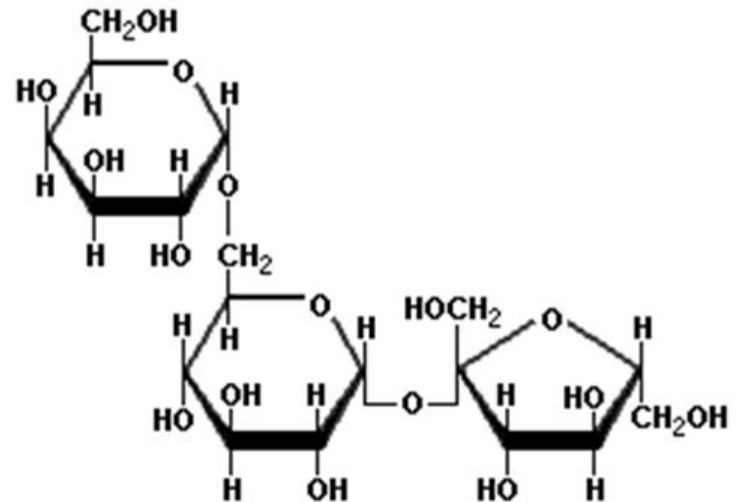
vinan sodno draselný

zabránění vysrážení $\text{Cu}(\text{OH})_2$

Oligocharidy

Rafinosa (Gal-Glc-Fru)

v zelenině (fazole, zelí ..)
u rostlin transportní sacharid
nemáme enzym pro štěpení
(až bakterie v tlustém střevě)



Polysacharidy

Zásobní

Typicky jednoduché (homopolysacharidy - složeny z jednoho monosacharidu)

- rostliny **škrob**, inulin
- živočichové **glykogen**

Ize využívat i z jiných organismů

Strukturní

výskyt u rostlin

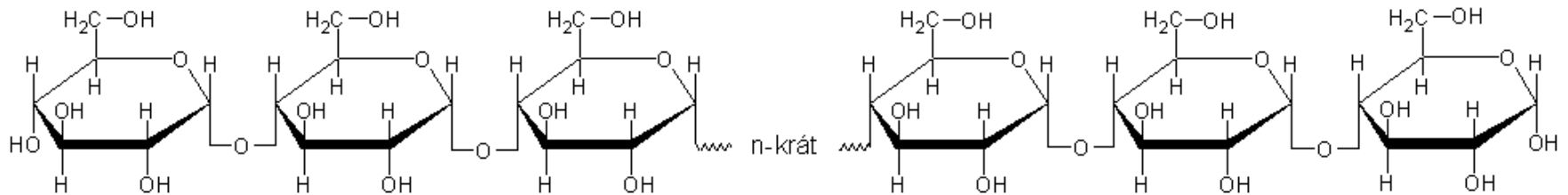
celulosa, chitin - homopolysacharidy

pektiny, algináty, agary - heteropolysacharidy („polymery disacharidů“)

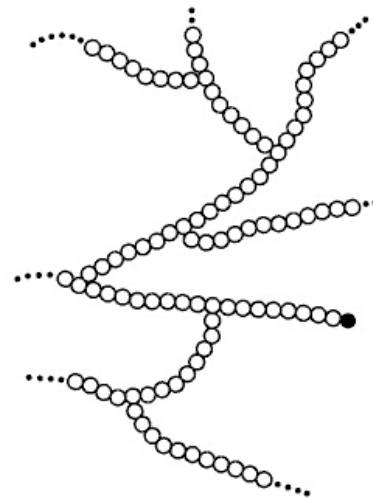
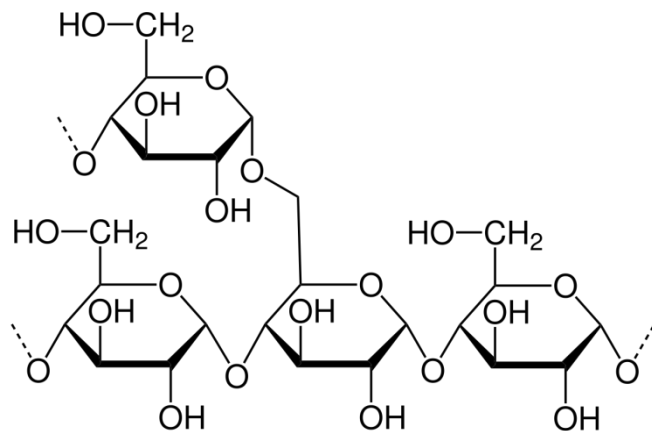
bobtnání (až 98% vody)

Škrob zásobní jednoduchý polysacharid u rostlin

amylosa 20 - 30 %, rozpustná ve vodném prostředí
lineární řetězce glukosy α (1-4)

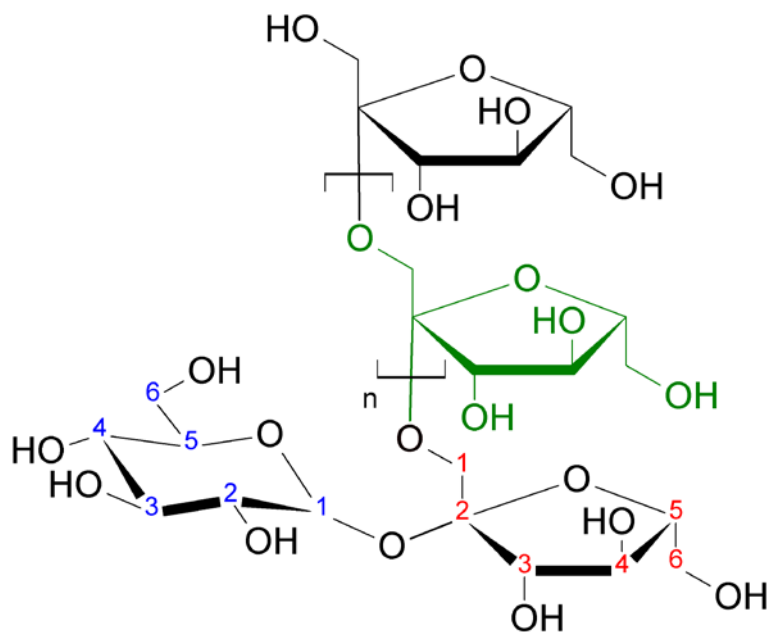


amylopektin nerozpustný ve vodném prostředí
lineární řetězce glukosy α (1-4), větvení po cca 20 monomerech



Inulin zásobní jednoduchý polysacharid u některých rostlin

čekanka, topinambur, artyčok, pampeliška, česnek, cibule
chutná sladce, neštěpí se amylasou, chová se jako vláknina

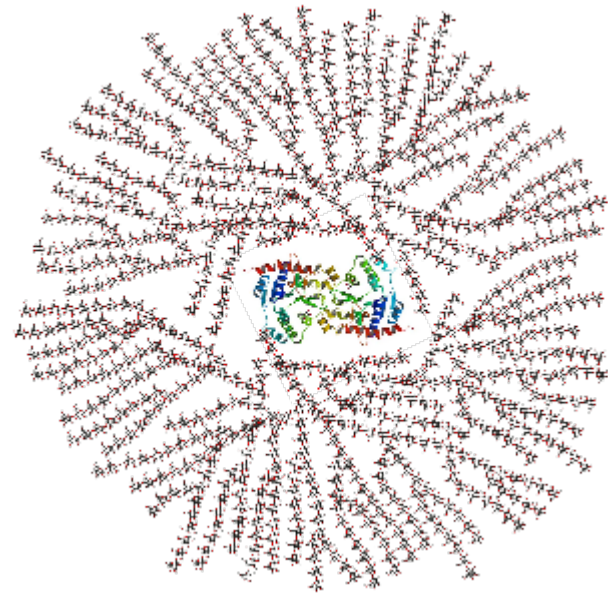
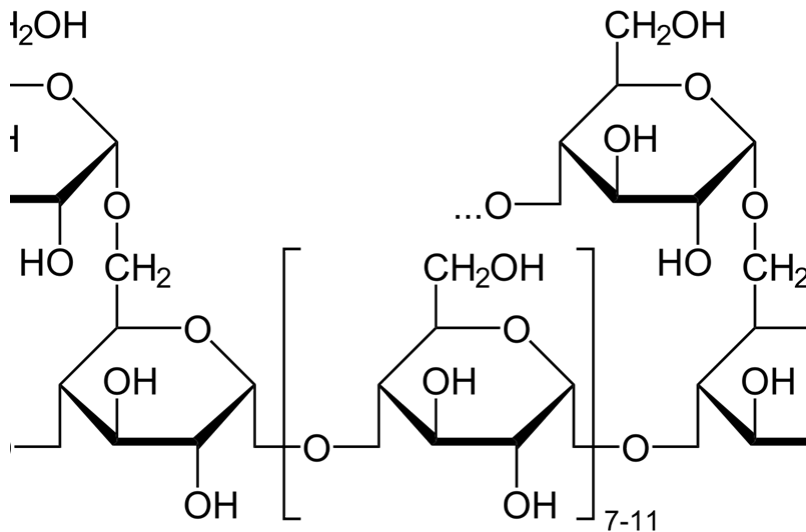


topinambur

cca 30 D-fruktofuranosových jednotek β (2-1)
koncový monosacharid bývá glukosa

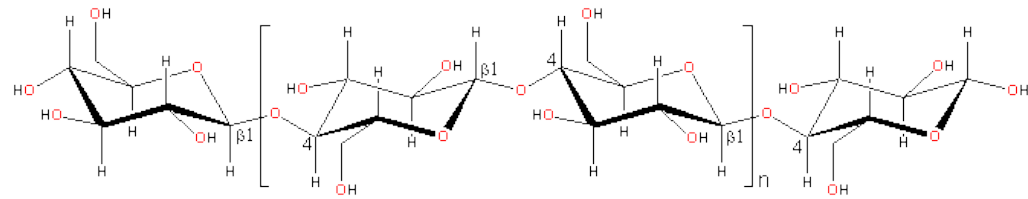
Glykogen zásobní jednoduchý polysacharid živočichů a mikroorganismů

strukturně podobný amylopektinu, hustější větvení (po cca 12 monomerech)
ukládá se ve formě granulí v cytoplasmě
 lidská játra až 20%
 svalová buňka až 1%
v centru glykogenu je protein glykogenin

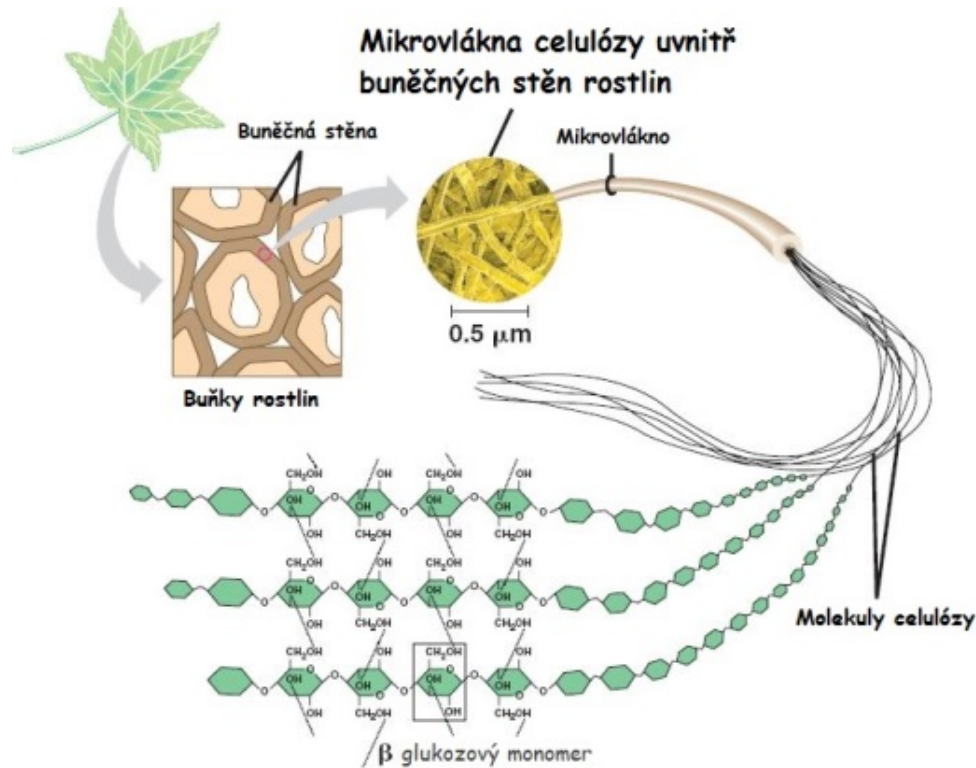


lineární řetězce glukosy $\alpha(1-4)$, větvení $(1-6)$

Celulosa strukturní jednoduchý polysacharid u rostlin

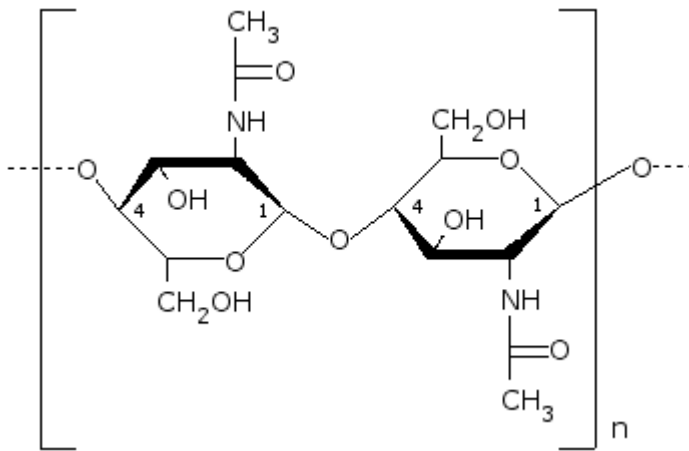


nejrozšířenější organická sloučenina biosféry
vláknitá struktura, 1500 - 10000 monomerů, D-glukosa β (1-4)
celulosové řetězce se stabilizují vodíkovými vazbami a tmelí hemicelulozami
celulosové fibrily spojeny pektiny a ligninem - **lignocelulosový komplex**

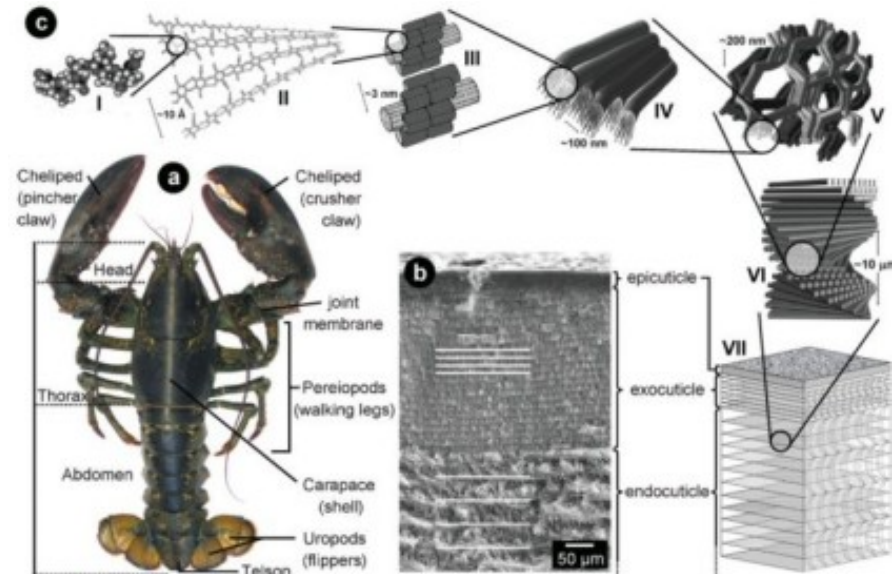


Chitin strukturální jednoduchý polysacharid bezobratlých

vedle celulosy nejrozšířenější polysacharid
hlavní složka kutikuly členovců (často inkrustována pomocí minerálních látek)
součást buněčné stěny hub



řetězce N-acetyl-D-glukosaminu β (1-4)



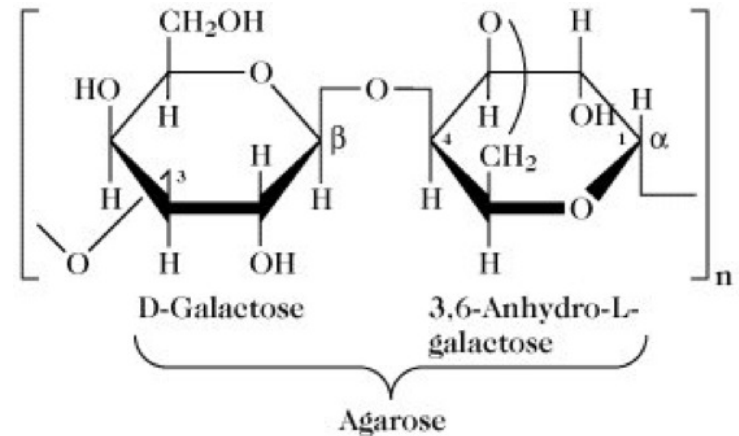
Agar strukturální složený polysacharid u rostlin

Izolace z červených mořských řas

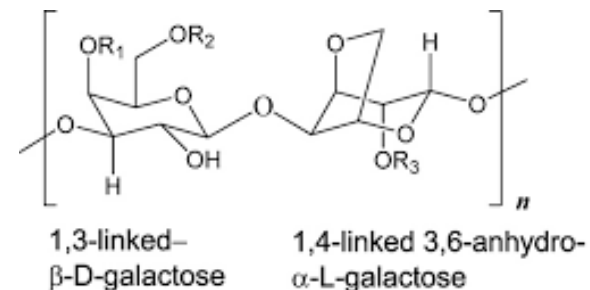
Směs agarosy (lineární) a agaropektinu (větvený)

Agarosa - polymer β -D-galaktosy a 3,6-anhydro- α -L-galaktosy

Taje při 96 °C a tuhne při 40 °C



Agaropektin další substituce
pyruvát, sulfát - dodávají kyselý charakter
metyl



$R_1 = H$; 4,6-O-carboxyethylidene; 2-hydroxyethyl

$R_2 = H$; 4,6-O-carboxyethylidene; CH_3 ; SO_3^- ; 2-hydroxyethyl

$R_3 = H$; CH_3 ; SO_3^- ; 2-hydroxyethyl

agar funkce a využití

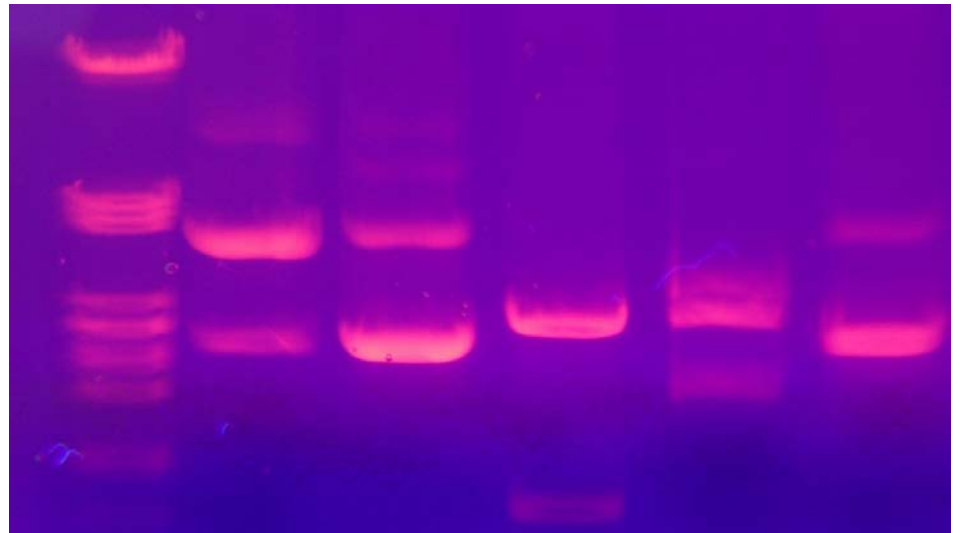
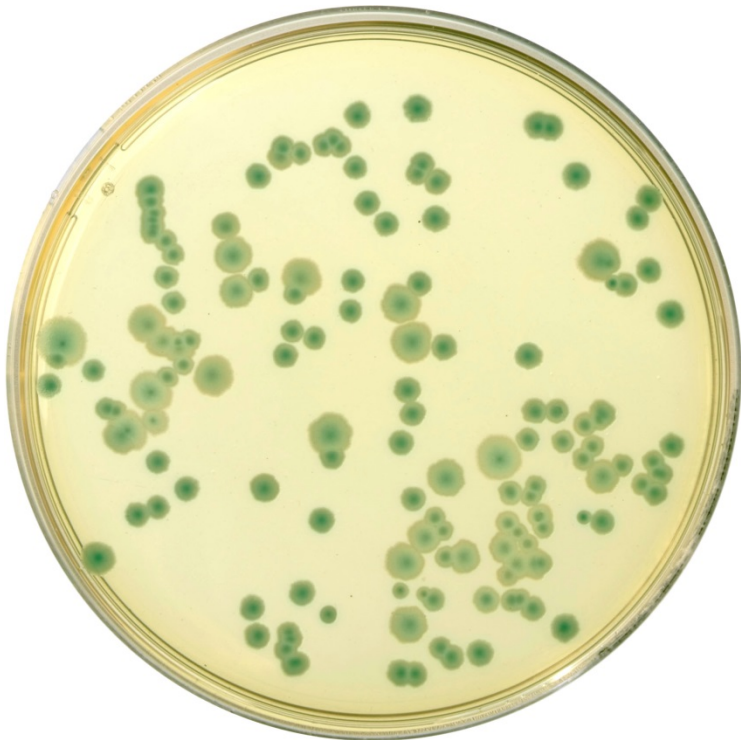
součást pletiv

zahušť'ovadlo v potravinářství

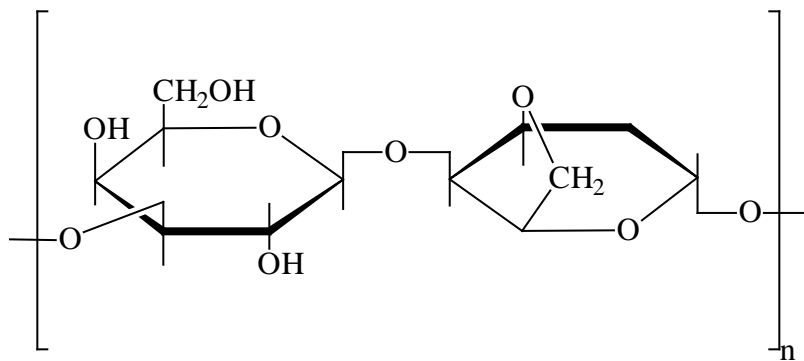
kultivace mikroorganismů

příprava gelů o různé hustotě pro elektroforézu

matrice chromatografických sorbentů



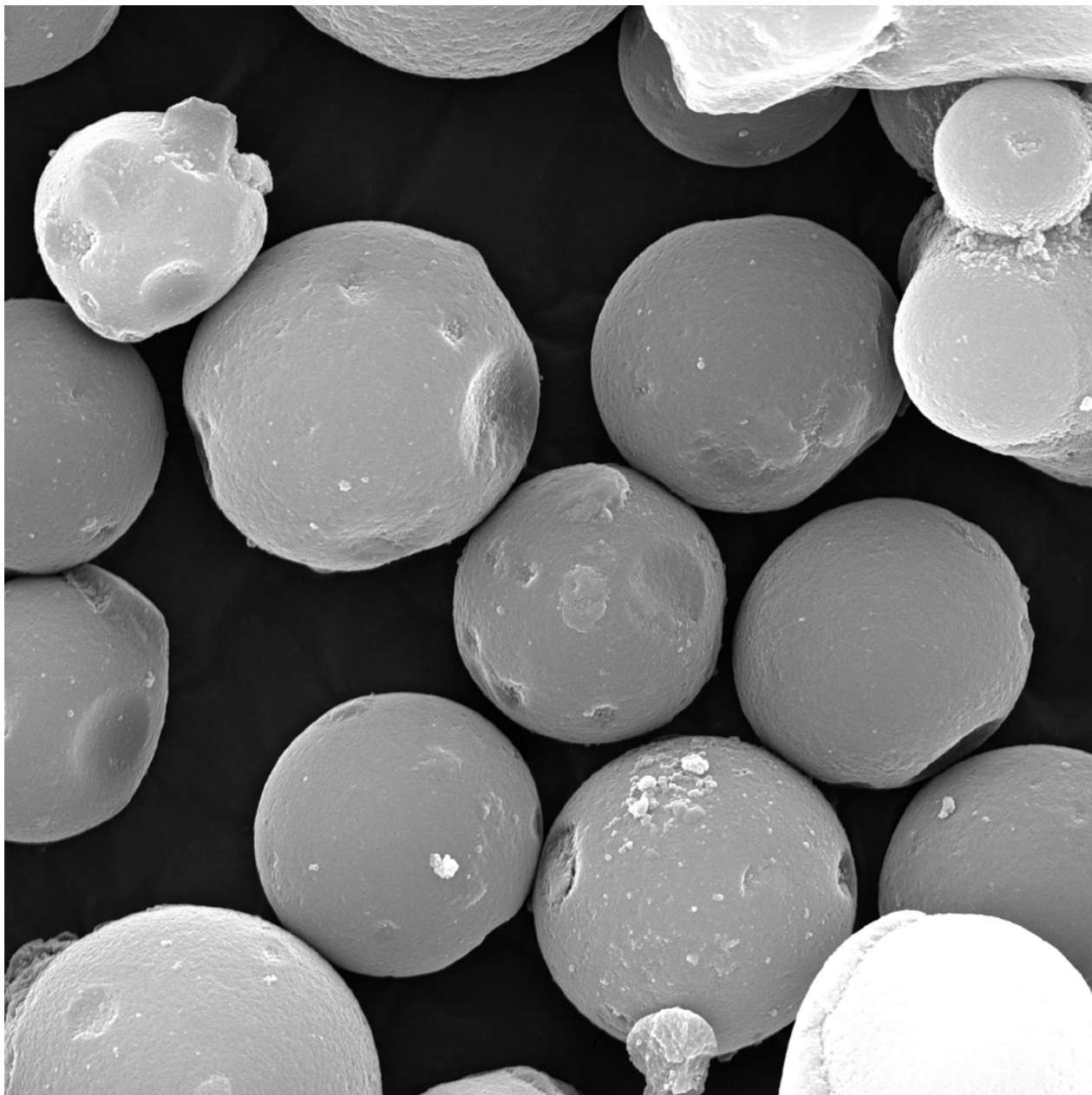
agarosa



D-galaktosa 3,6-anhydrogalaktosa

Vyšší teploty (nad 40 °C) a vysoké koncentrace látek
rušících vodíkové můstky (močovina, guanidin)

↘ gel „taje“



SEM MAG: 20.00 kx

DET: SE Detector

HV: 30.0 kV

DATE: 05/09/02

VAC: HiVac



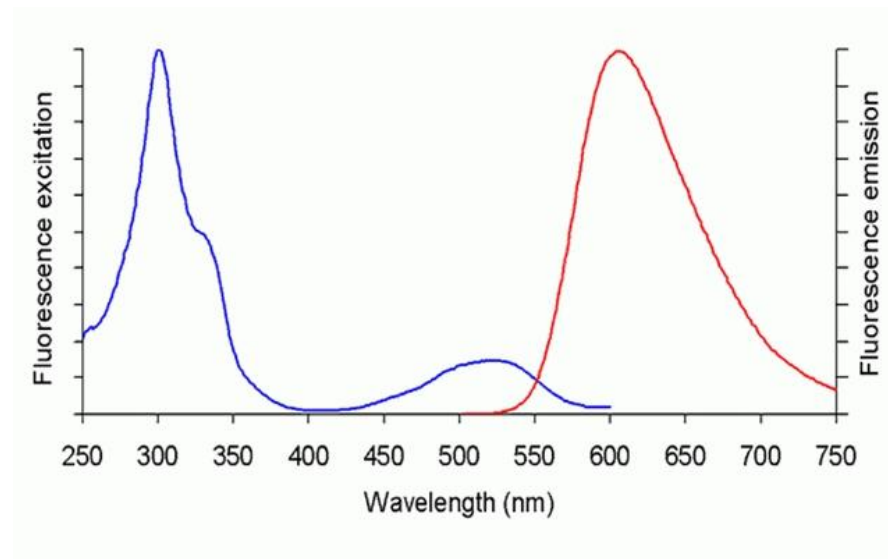
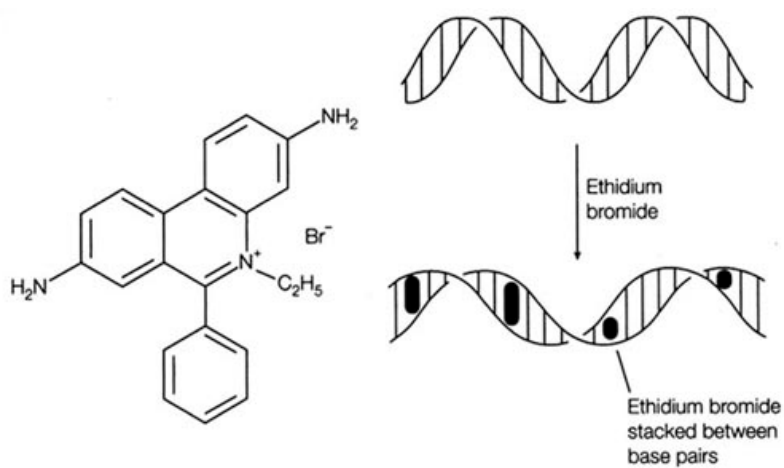
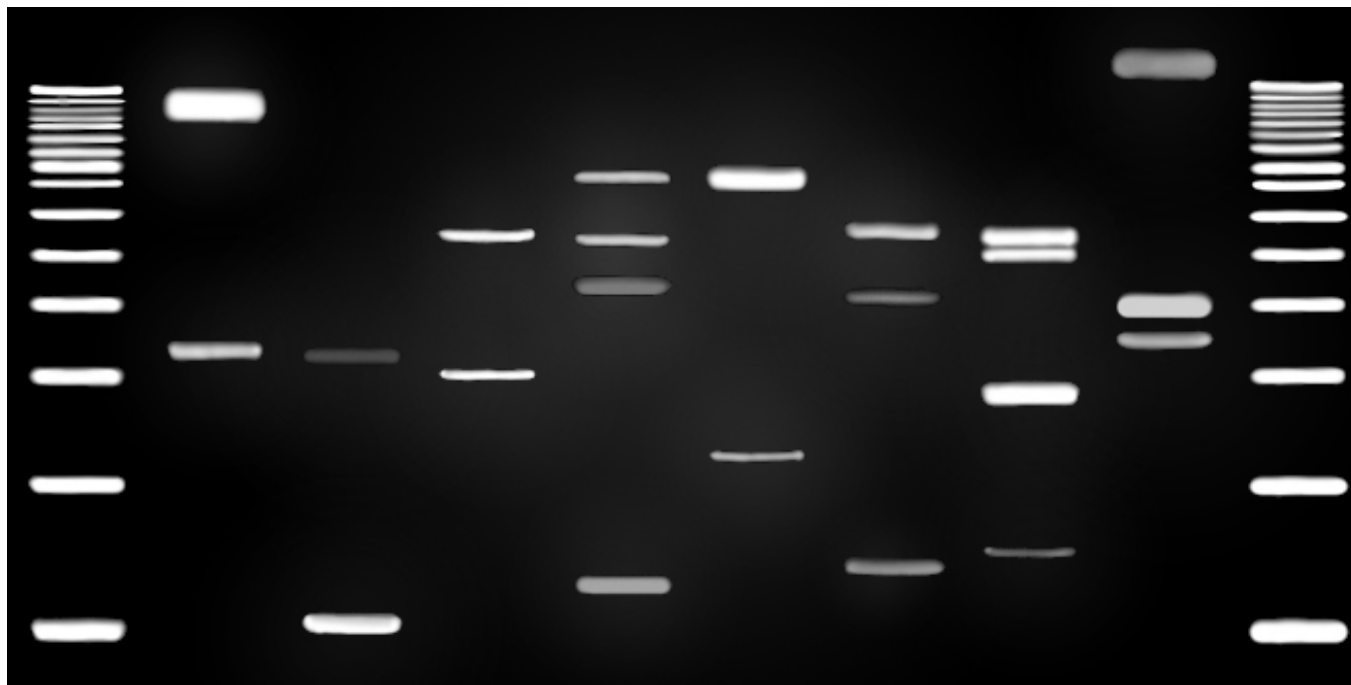
10 μ m

Vega ©Tescan
Digital Microscopy Imaging

Využití agaru - agarosová elektroforesa



Agarosová elektroforesa barvení a vyhodnocení



Pektiny strukturní složený polysacharid u rostlin

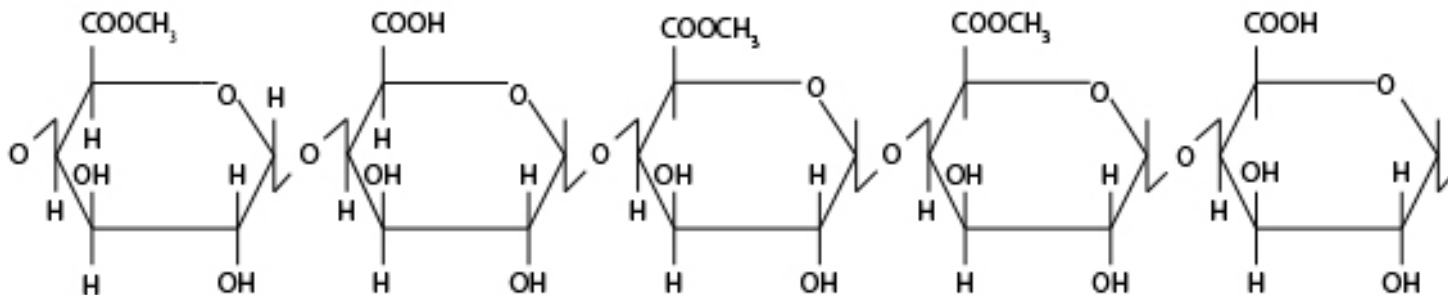
pojivo rostlinných buněk (ovoce)

lineární polymery kyseliny galakturonové a esteru kyseliny galakturonové vznikají polymery (50-100 kDa) , agregáty (až 1MDa)

řetězce bývají částečně metylované

využití

- v konzervařenském průmyslu - zahušťovadla
- imobilizace enzymů a buněk - stabilizace



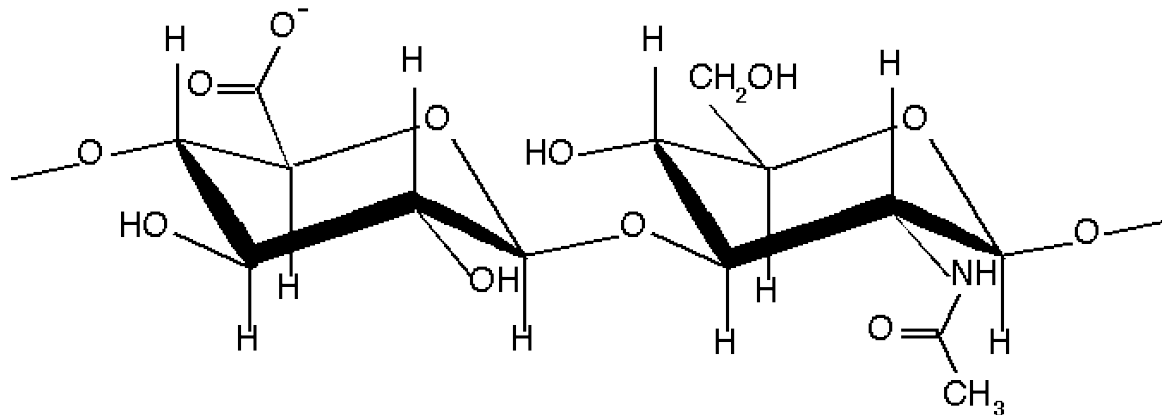
Mukopolysacharidy - „kyselé polysacharidy“

Nevětvené polysacharidy derivátů uronových kyselin a hexaminových zbytků
Vysoká elasticita a viskozita
Spojovací hmota pojivových tkání (chrupavky, šlachy, cévní stěny, pokožka)

Kyselina hyaluronová

Kloubní mazadlo, součást očního sklivce

Viskozita klesá se vzrůstajícím střižným napětím



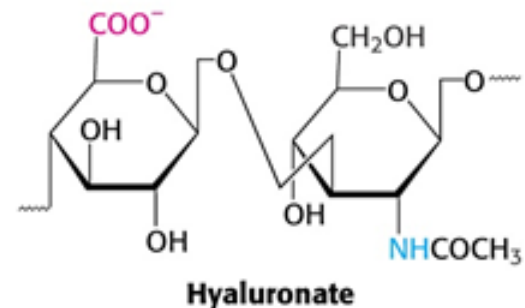
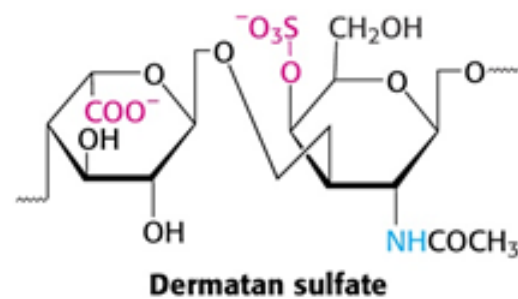
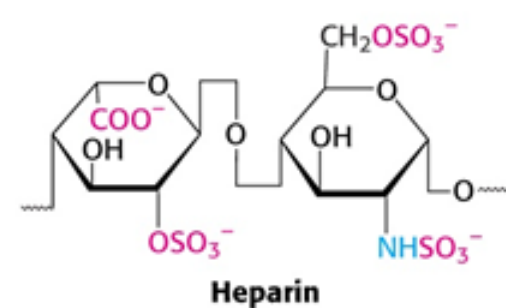
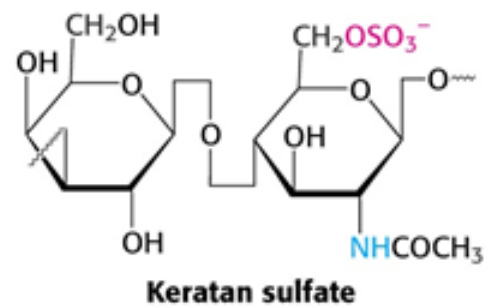
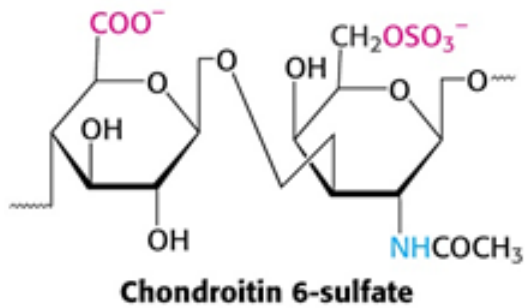
Glucuronic acid

N-acetyl-glucosamine

heparin - antikoagulační účinky, tvoří se v žírných buňkách

chondroitin sulfát - zvyšuje pružnost chrupavky

dermatan sulfát - antikoagulační a antitrombotické účinky



Glykoproteiny, proteoglykany

proteoglykany

převládá (až 95%) polysacharidová složka (glykosaminoglykany)
proteinová část dává možnost dalších interakcí
(vazba buněk, imobilizace rozpustných látek)
součásti pojivových tkání

peptidoglykany - mureiny

tvoří vnitřní vrstvu buněčné stěny bakterií

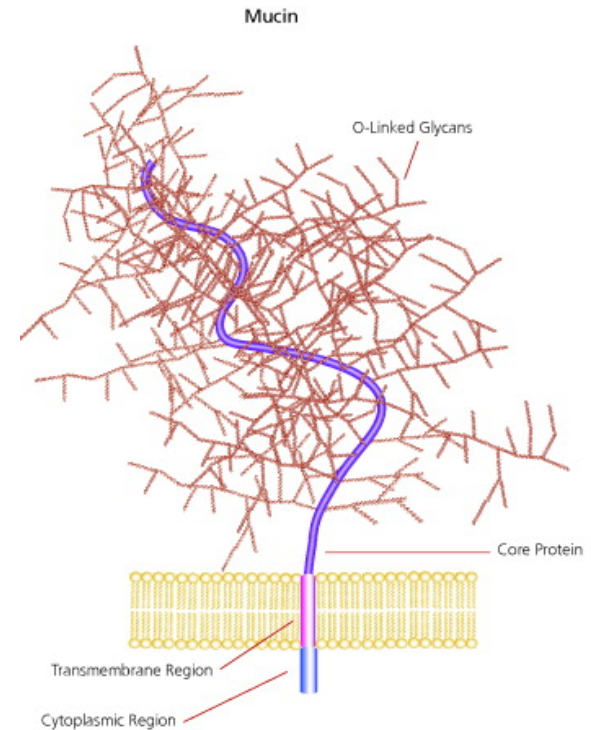
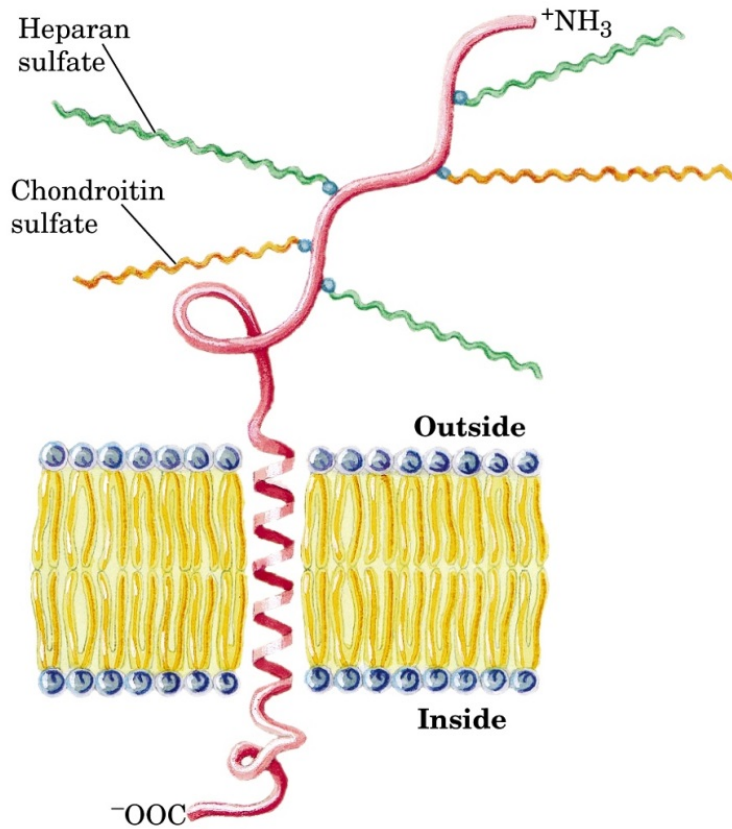
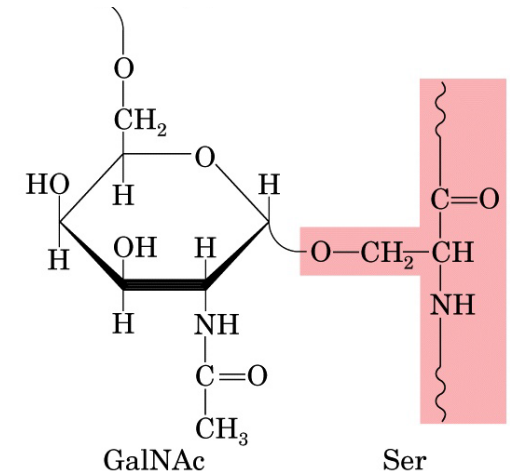
glykoproteiny

proteiny, na které jsou navázány krátké (často větvené) oligosacharidy
pokud převyšuje obsah sacharidu 10% hmotnosti
podle vazby protein - sacharid dělíme na

- O-glykoproteiny
- N-glykoproteiny
- C-glykoproteiny

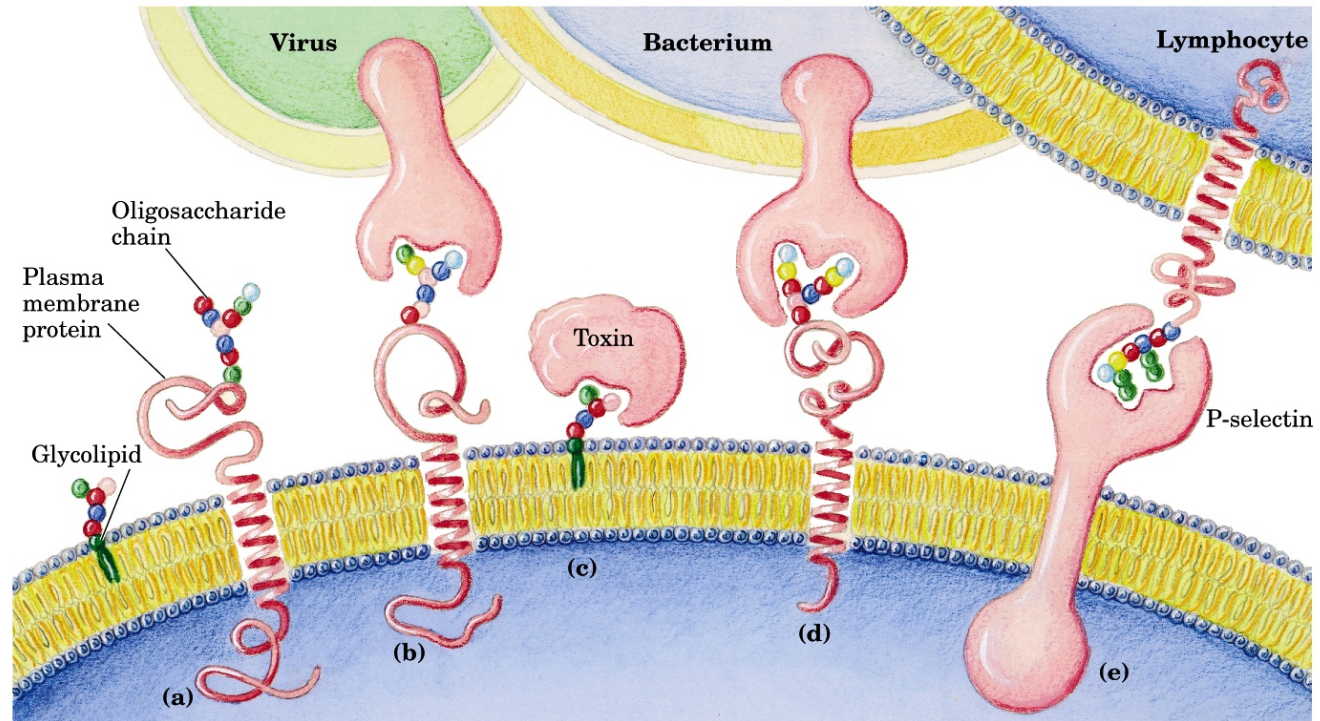
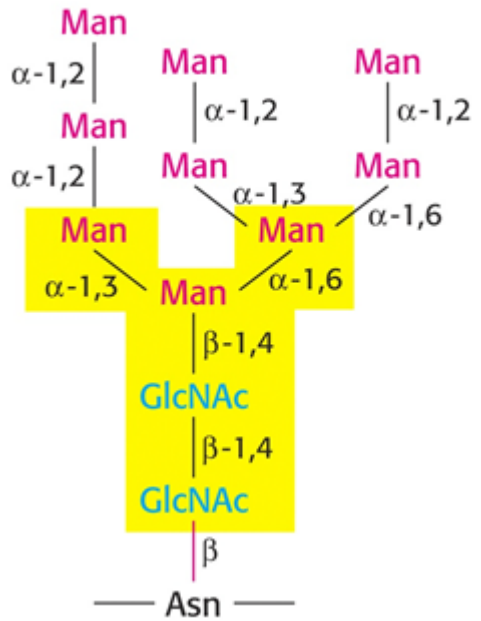
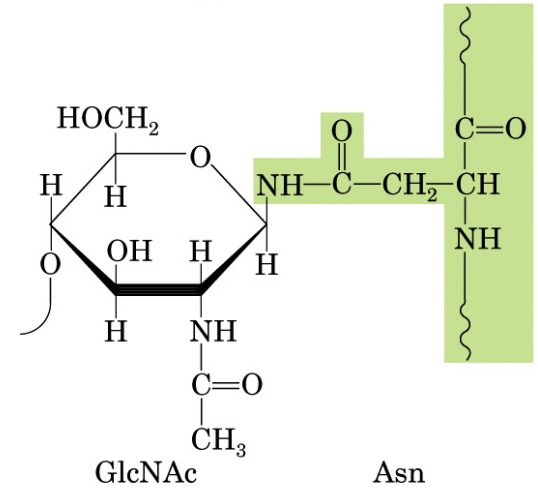
O-glykoproteiny - muciny

vazba sacharidu přes Ser a Thr
rozvětvené galaktosamin-glykany
vazkost sliznic dýchacího a trávicího traktu
- ochrana jejich povrchu proti proteolytickým enzymům



N-glykoproteiny

vazba sacharidu přes Asn
základ struktury konstantní - variace v nadstavbě
signální a rozpoznávací funkce

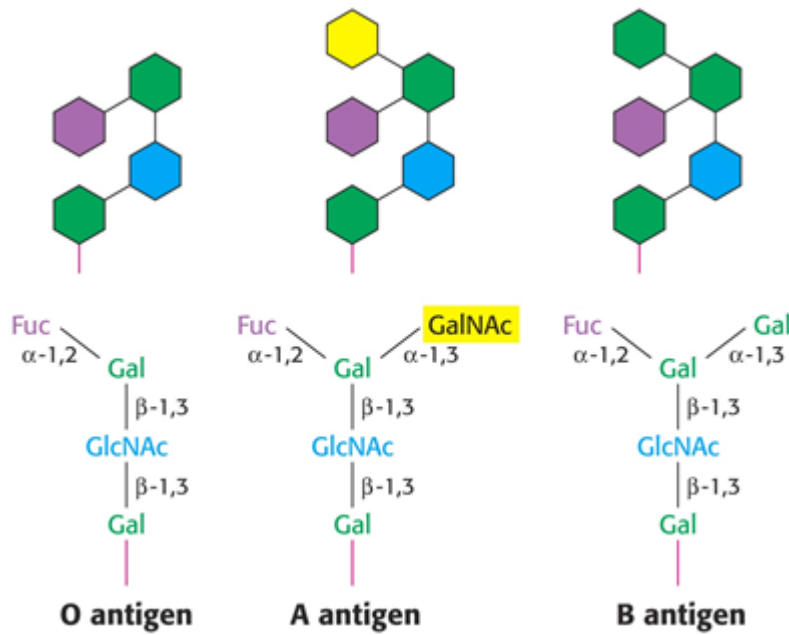


Poly- a oligosacharidy v buněčné komunikaci

epitopy - povrchové struktury

Velké množství kombinací, stačí malé rozdíly pro rozpoznání

krevní skupiny vliv glykoproteinů na povrchu erytrocytů



	SKUPINA A	SKUPINA B	SKUPINA AB	SKUPINA 0
erytrocyty				
protilátky			žádné	
antigeny	A antigen	B antigen	A a B antigeny	žádné

Srdeční glykosidy

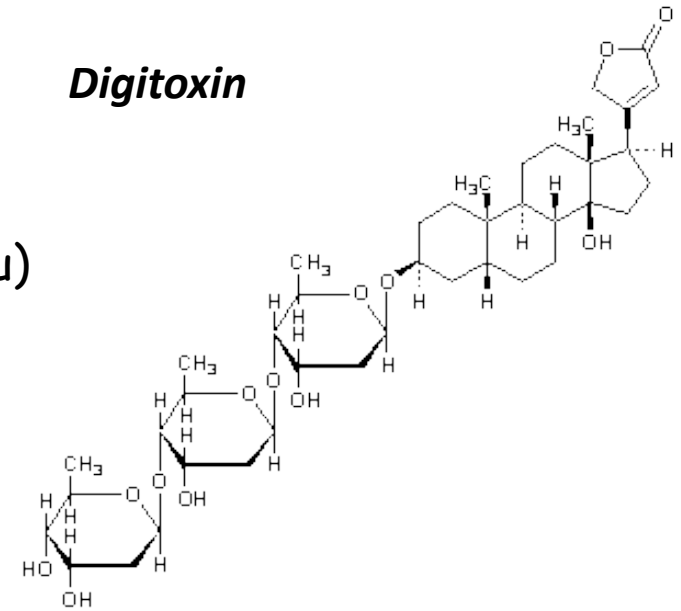
Vliv na transport iontů - Na, K, Ca

ovlivnění tepu (zpomalení kontrakce srdečního svalu)

steroidní jádro s laktonem - aglykon

sacharid vázaný glykosidovou vazbou

Digitoxin



3β -[O-2,6-Dideoxy- β -D-ribo-hexopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-O-2,6-dideoxy- β -D-ribo-hexopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-2,6-dideoxy- β -D-ribo-hexopyranosyloxy]-14-hydroxy-5 β ,14 β -card-20(22)-enolide



Náprstník červený - digitoxin

Náprstník vlnatý - digoxin

Hlaváček jarní - adoninin

Konvalinka vonná - konvallamarin

Čemeřice zelená - hellobeorin

Acocanthera ouabaio -ouabain (šípový jed)

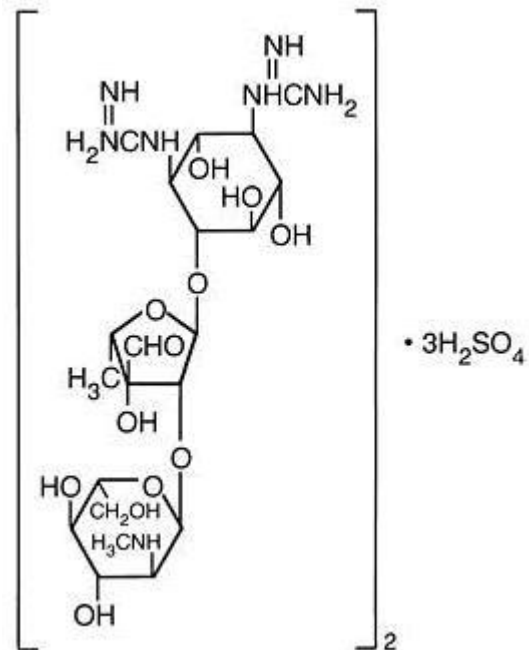
Aminoglykosidy - baktericidní antibiotika

Streptomycin - produkován *Streptomyces griseus*.

- rozpustný ve vodě jako sulfát
- baktericidní (působí na proteosyntézu)
váže se na ribosom - záměna AMK



plíseň *Streptomyces griseus*



D-Streptamin- O-2-deoxy-2-(methylamino)-α-L-glukopyranosyl-(1→2)-O-5-deoxy-3-C-formyl-α-L-lyxofuranosyl-(1→4)-N,N1-bis(aminoiminomethyl)-sulfát (2:3).

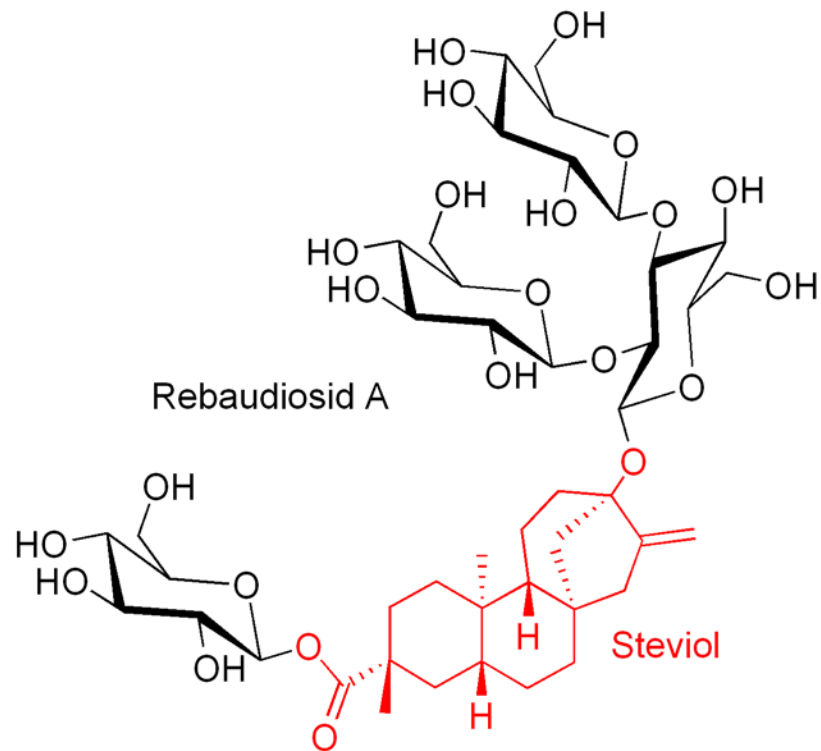
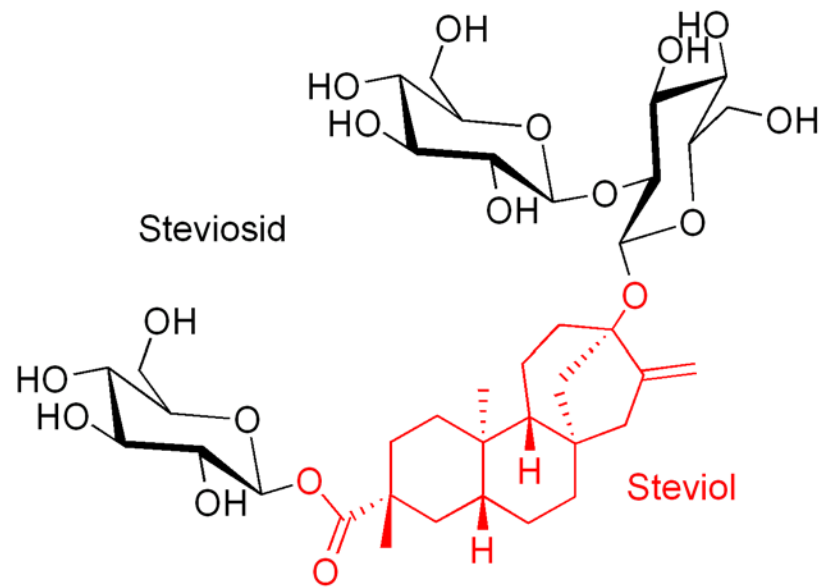
Stévie

steviol-glykosidy

rebaudiosid C je 50-120x sladší než cukr

rebaudiosid D 250-450x

steviosid 250-300x (nejvyšší zastoupení)



amygdalin - mandle, střemcha pozdní



střemcha pozdní

amygdalin

