

Sacharidy

- dříve se jim říkalo také uhlovodany nebo karbohydráty
- jsou to alifatické polyhydroxykarbonyly (polyhydroxyaldehydy a polyhydroxyketony)
- jedna se biologicky významné látky
 - ↳ mohou představovat rychlý zdroj energie (glukóza, fruktóza...)
 - ↳ mohou sloužit jako zásobárna energie (škrob, glykogen)
 - ↳ mohou sloužit jako stavební materiál (celulóza)
 - ↳ mohou být součástí nukleových kyselin (ribóza, deoxyribóza)

- ve fotosyntetizujících rostlinách vznikají fotosyntézou



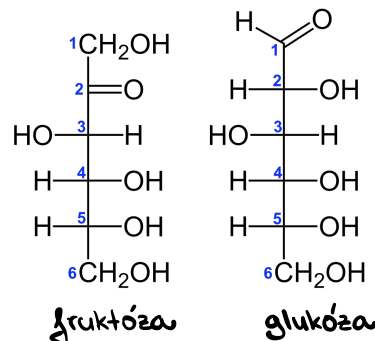
Jak sacharidy dělíme?

- monosacharidy = skládají se z jedné sacharidové jednotky
- oligosacharidy = skládají se ze 2-10 monosacharidových jednotek, které mohou být stejné nebo rozdílné
- polysacharidy = skládají se z více než 10 monosacharidových jednotek, které mohou být stejné nebo rozdílné

} cukry

Monosacharidy

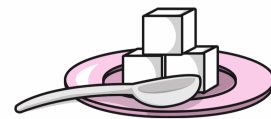
- skládají se z 3 až 7 atomů uhlíků
 - ↳ triosy = 3 atomy uhlíku
 - ↳ tetrosy = 4 atomy uhlíku
 - ↳ pentosy = 5 atomů uhlíku
 - ↳ hexosy = 6 atomů uhlíku
 - ↳ heptosy = 7 atomů uhlíku



- fruktóza $\Rightarrow$ 6 uhlíků (hexosa) a keto skupina (ketóza)
- glukóza $\Rightarrow$ 6 uhlíků (hexosa) a aldehydická (aldóza)



- pokud obsahují aldehydickou skupinu $\Rightarrow$ aldózy (polyhydroxyaldehydy), pokud obsahují keto skupinu $\Rightarrow$ ketózy (polyhydroxyketony)



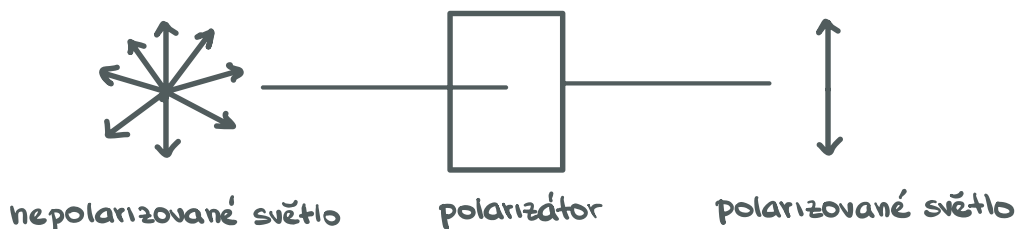
Fyzikální vlastnosti

- pevné látky
- mono a disacharidy jsou dobře rozpustné ve vodě (polysacharidy téměř nerozpustné)
- jsou to opticky aktivní látky - stáčí rovinu polarizovaného světla, jsou chirální
 - ↳ obsahují jedno nebo více chirálních center (výjimka je dihydroxyaceton - nemá chirální centrum)

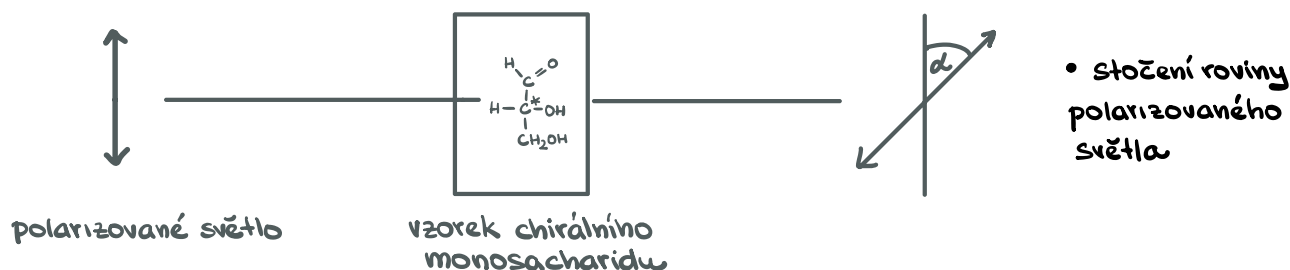
Co znamená že látka stáčí rovinu polarizovaného světla?

- světlo je elektromagnetické vlnění - pokud není polarizované, jeho elektrická i magnetická složka je náhodně orientována všemi směry.

Pokud bychom nechali světlo projít polarizačním filtrem, orientuje se pouze jedním směrem

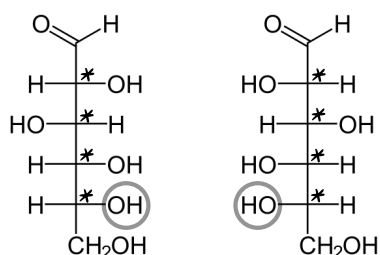


Pokud bychom skrze chirální monosacharid nechali projít polarizované světlo, stočí se rovina tohoto polarizovaného světla o určitý úhel (α)



Co je to chirální centrum?

- ↳ chirální centrum představuje tzv. asymetrický (chirální) uhlík, což je uhlík nesoucí 4 různé (navzájem odlišné) substituenty
- ↳ podle umístění hydroxylové (OH) skupiny na posledním chirálním uhlíku rozlišujeme konfiguraci L či D.



D-glukóza

L-glukóza

- D-glukóza a L-glukóza se liší umístěním OH skupiny na posledním chirálním uhlíku. D-glukóza a L-glukóza nejsou totožné molekuly a lze o nich říct že jsou svými zrcadlovými obrazy $\Rightarrow$ jsou to **enantiomery**

* ... chirální uhlík

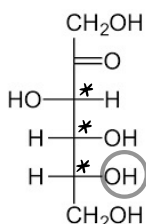
- D-enantiomer má ve fisherově vzorci (ten co vidíme na obrázku výše) OH skupinu umístěnou napravo
- L-enantiomer má ve fisherově vzorci (ten co vidíme na obrázku výše) OH skupinu umístěnou nalevo

Další příklady

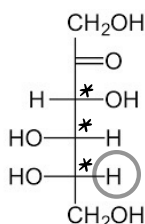
Tips



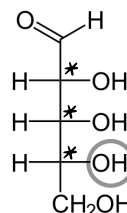
Věnuj pozornost počtu chirálních center



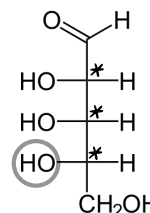
D-fruktóza



L-fruktóza



D-ribóza



L-ribóza

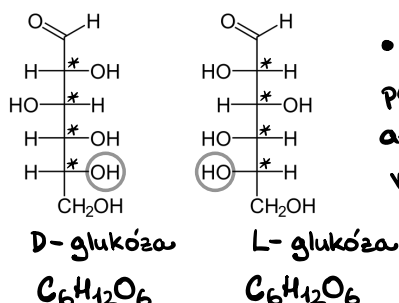
Co je to racemická směs? Ekvimolární směs párů enantiomerů (např. L-glukózy a D-glukózy), nemá optickou aktivitu. Ten ve směsi by bylo stejné množství např. L-glukózy a D-glukózy

• Enantiomery patří mezi tzv. STEREOIZOMERY

=> stereoizomery jsou látky, které mají shodný sumární a konstituční vzorec ale liší se prostorovým uspořádáním (konfigurací)

↳ např. u enantiomerů glukózy jsme si všimli, že obě látky jsou složeny ze stejného počtu atomů, stejných atomů a taky, že když obě látky srovnáme, budou mít atomy spojeny stejnými vazbami.

Jediné v čem se liší je prostorové uspořádání aneb konfigurace a to tak, že jsou svými zrcadlovými obrazy → enantiomery

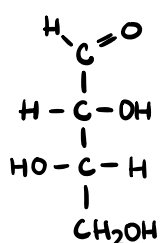


• Všimněte si, že počet atomů i druh atomů je stejný... vazby taky...

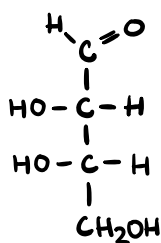
• mezi STEREOIZOMERY patří také diastereoizomery

↳ diastereoizomery jsou látky, které mají alespoň na jednom chirálním centru opačnou konfiguraci ale nejsou svými zrcadlovými obrazy (nejsou to enantiomery)

↳ čili i pro diastereoizomery platí, že mají shodný sumární i strukturální vzorec a liší se jen prostorovým uspořádáním (konfigurací) - od enantiomerů se ale odlišují tím že nejsou svými zrcadlovými obrazy



L-thréóza



L-erythróza

Čili shrnutí = mezi stereoizomery řadíme enantiomery a diastereoizomery. Enantiomery jsou narození od diastereoizomerů svými zrcadlovými obrazy

Tips

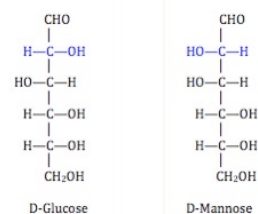


Doporučuju si pustit lekci izomerie sloučenin, kterou najdete v samostudiu, v sekci "něco navíc"

Vešmě jeden pojem: Co jsou to epimery? Jsou to dva diastereoizomery, které mají opačnou konfiguraci pouze na jednom chirálním centru. Příkladem může být výše zmíněná L-erythróza a L-thréóza nebo třeba D-glukóza a D-manóza.

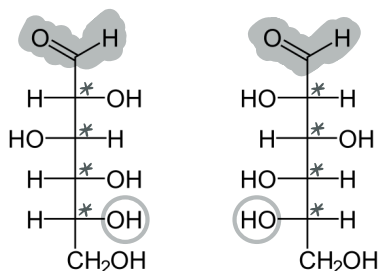
Už jsme si ukázali jak vypadá Fisherův vzorec, jaké typy vzorců tedy známe?

- ↳ Fisherův vzorec
- ↳ Tollensův vzorec
- ↳ Haworthův vzorec



1. Fisherův vzorec

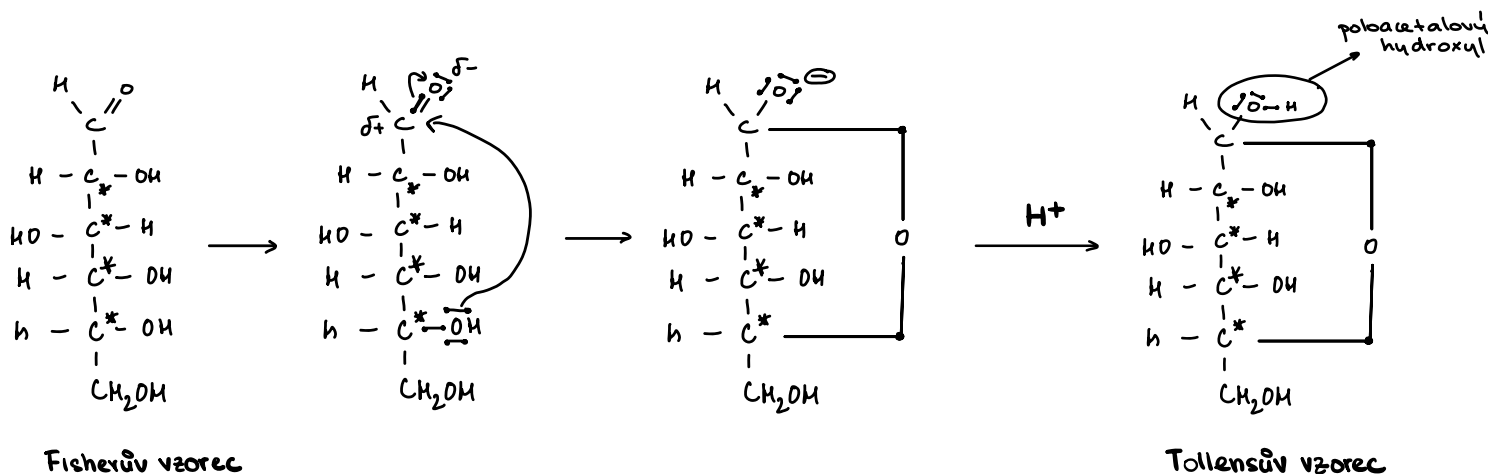
- lineární vzorec
- nahoru vzorec se umístí skupina s nejvyšším oxidačním stupněm



2. Tollensův vzorec

- popisuje tvorbu cyklické struktury z Fisherova vzorce - ukazuje reakci hydroxylu a karbonylové skupiny za vzniku poliacetalové (hemiacetalové) struktury

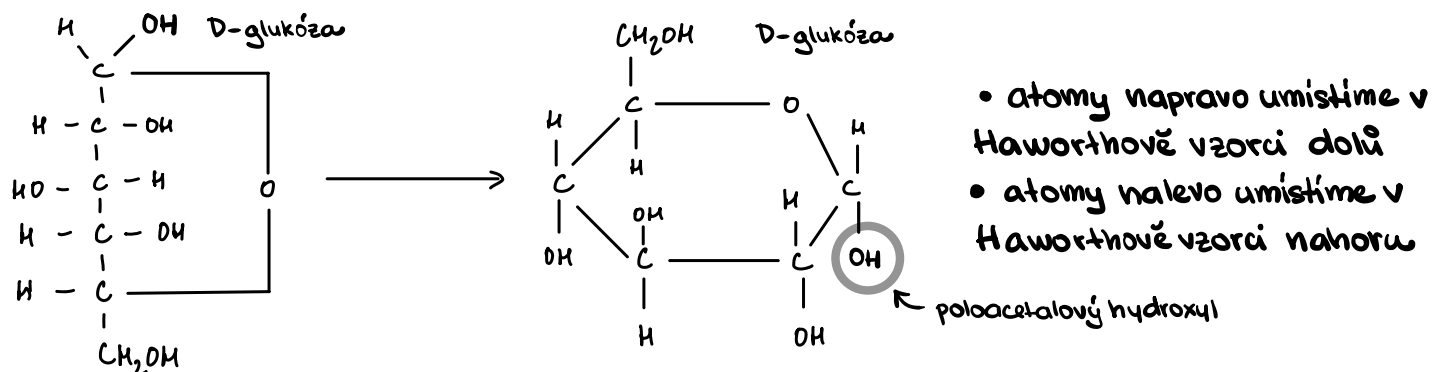
Jak tedy udělat z Fisherova vzorce Tollensův vzorec?



3. Haworthův vzorec

- cyklický vzorec, který vzniká vytvořením heterocyklické struktury

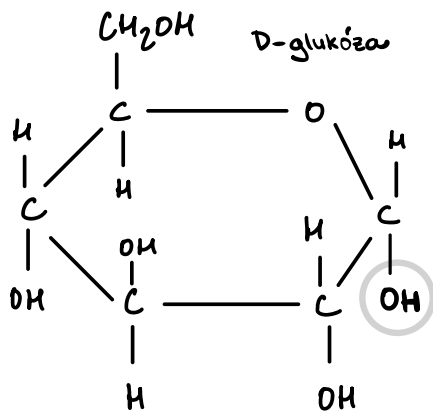
Jak tedy udělat z Tollensova vzorce Haworthův vzorec?



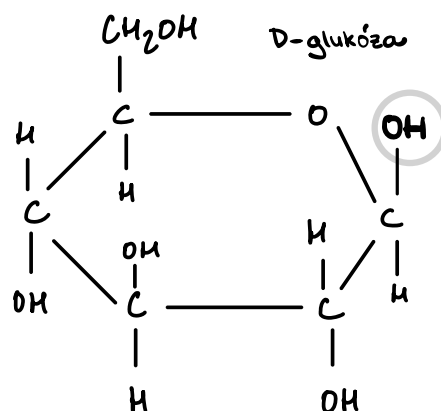
- Skupinu -CH₂OH umístíme u D-cukrů nahoru (u L-cukrů dolů)
- Poliacetalový hydroxyl (-OH) se může nacházet v Haworthově vzorci u D-cukrů dole (α-anomer) nebo nahoře (β-anomer). U L-cukrů je tomu naopak.

Co jsou to anomery?

= jedná se optické izomery, které se liší konfigurací poloacetalového hydroxylu



-OH dole $\rightarrow \alpha$ -anomer



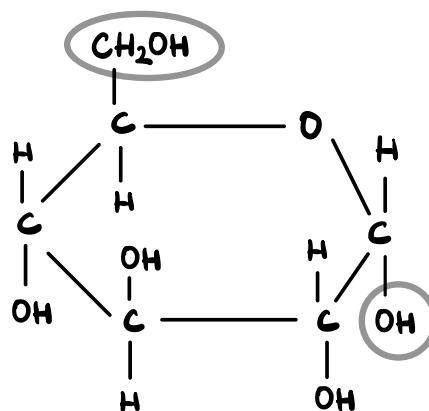
-OH nahore $\rightarrow \beta$ -anomer

Reaktivita monosacharidů

↳ Jaké části sacharidu často reagují?

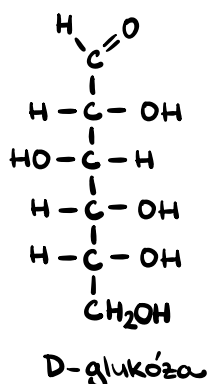
- poloacetylový hydroxyl (nejreaktivnější)
- primární -OH skupina mimo cyklus

- pokud bychom vzorec nakreslili ve fisherově projekci, bude nejreaktivnější karbonylová skupina

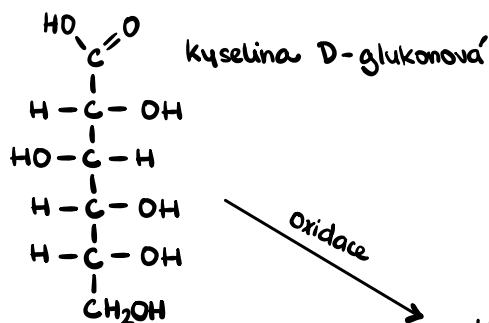


1. Oxidace a redukce

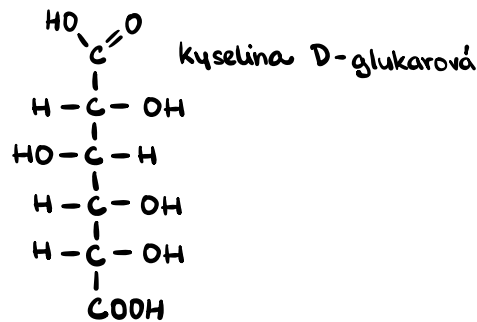
- oxidací aldehydové skupiny vznikají aldonové kyseliny
- oxidací hydroxylové skupiny na posledním uhlíku vznikají uronové kyseliny
- oxidací aldehydové skupiny a zároveň hydroxylové skupiny na posledním uhlíku vznikají aldarové kyseliny



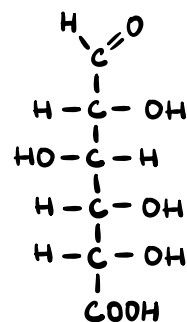
oxidace



oxidace

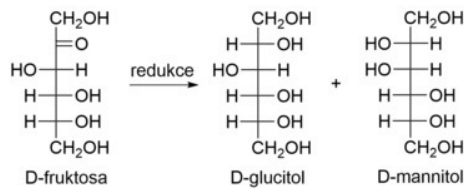
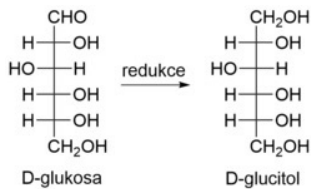


oxidace



oxidace

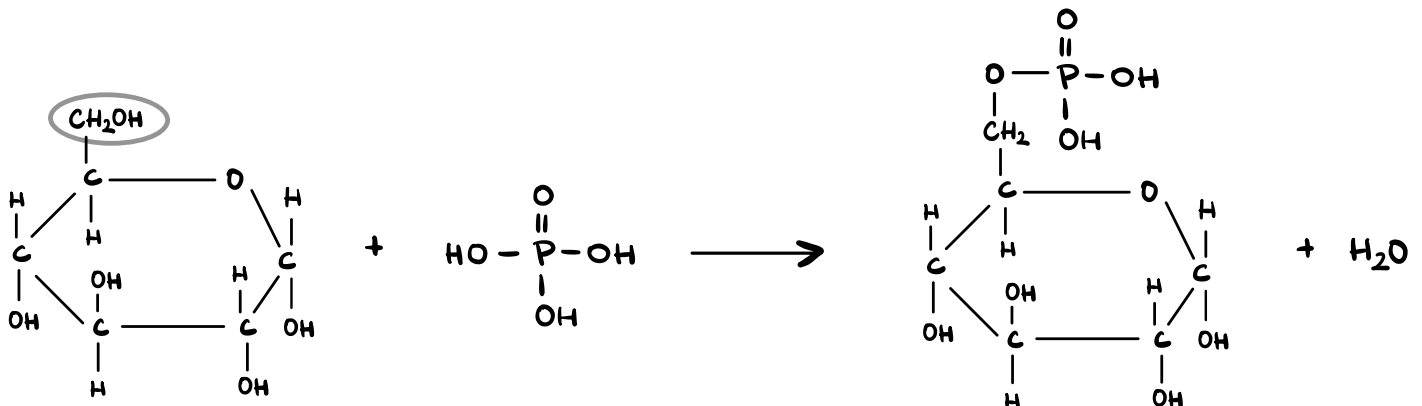
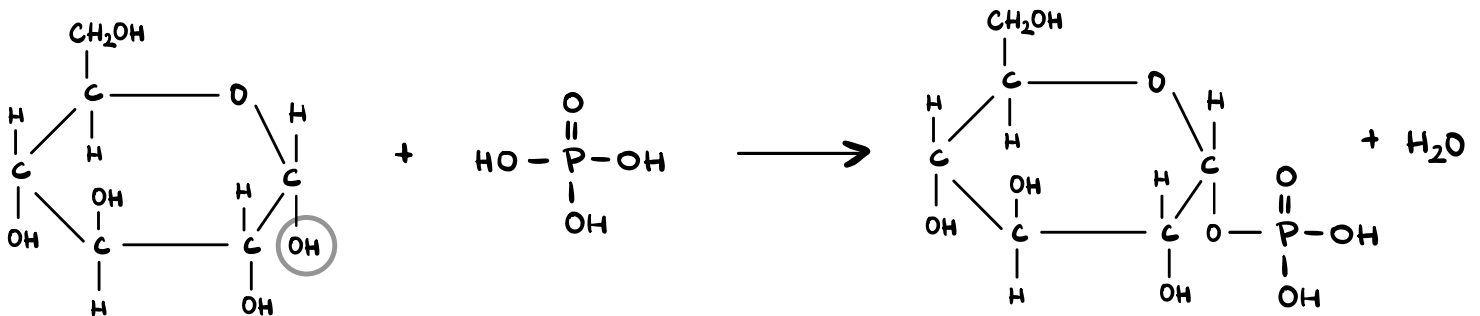
- redukci monosacharidů vznikají cukerné alkoholy (polyoly = alkoholické cukry)
↳ mají koncovku -itol



- dochází k redukci v místě aldehydové skupiny (u aldóz) nebo keto skupiny (u ketóz)

2. Esterifikace

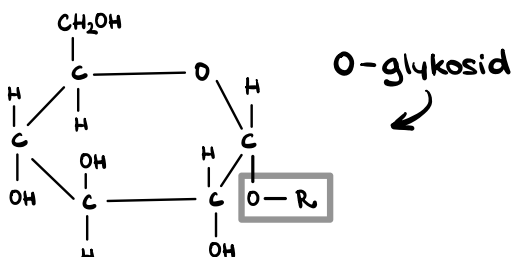
- monosacharid reaguje s kyselinou (CH_3COOH , H_3PO_4) → vzniká esterová vazba
- snadno reaguje poloacetalový hydroxyl nebo primární hydroxylová skupina mimo cyklus sacharidu



- biologicky nejvýznamější jsou estery s H_3PO_4 - představují aktivované formy sacharidů a jsou důležitými meziprodukty metabolických drah jako je např. glykolýza (glycinaldehyd-3-fosfát, dihydroxyacetonfosfát...)

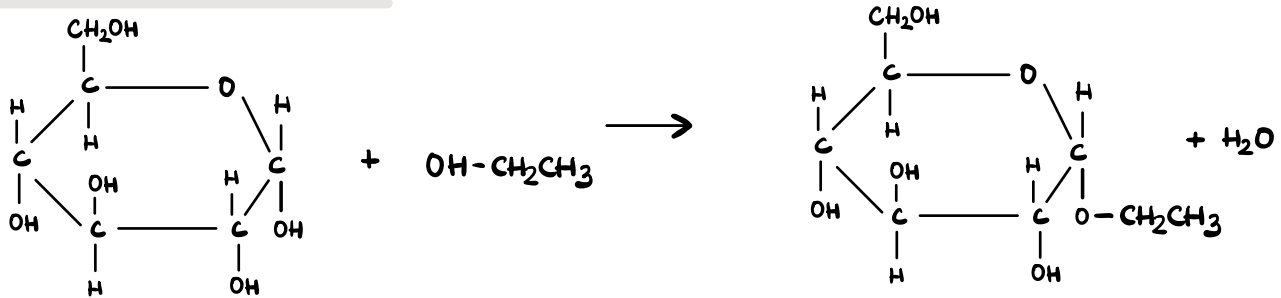
3. Tvorba O-glykosidů

O co jde? poloacetalový hydroxyl sacharidu reaguje s alkoholem nebo druhým sacharidem ⇒ vzniká O-glykosidová vazba

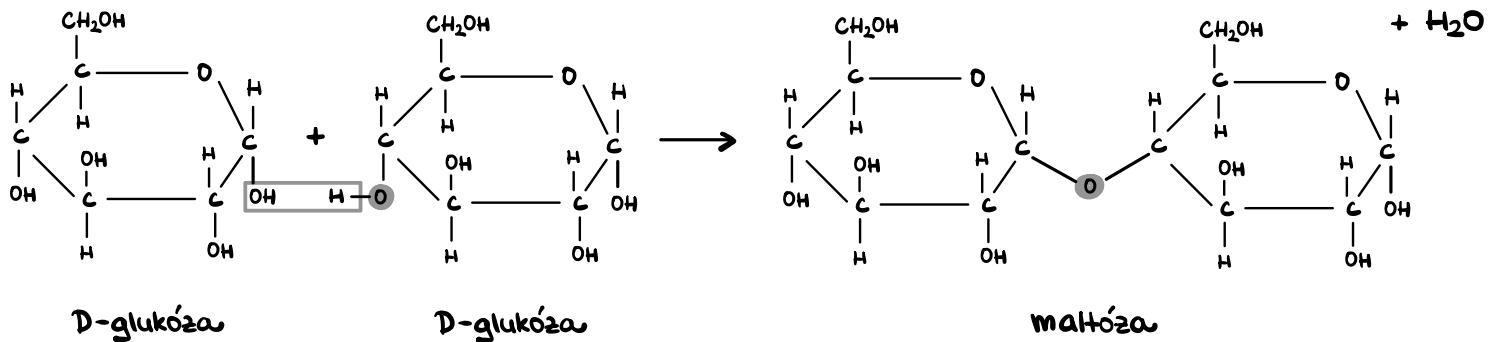


- v případě reakcí dvou sacharidů vznikají disacharidy - sacharidové jednotky jsou tedy poutány O-glykosidovou vazbou

Reakce sacharidu s alkoholem :



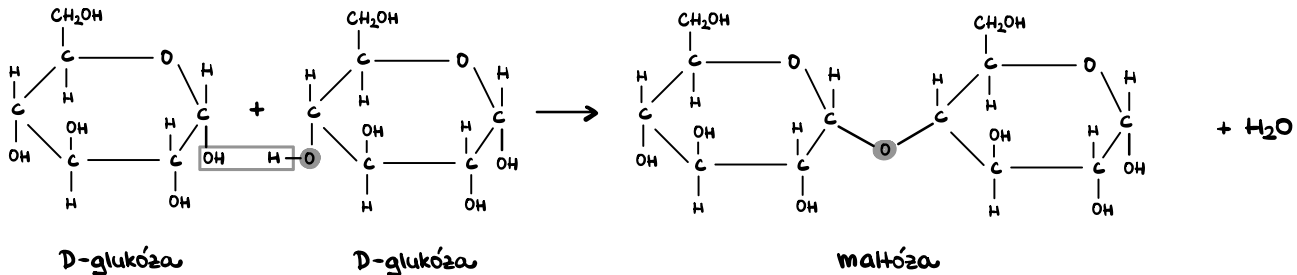
Reakce sacharidu s dalším sacharidem



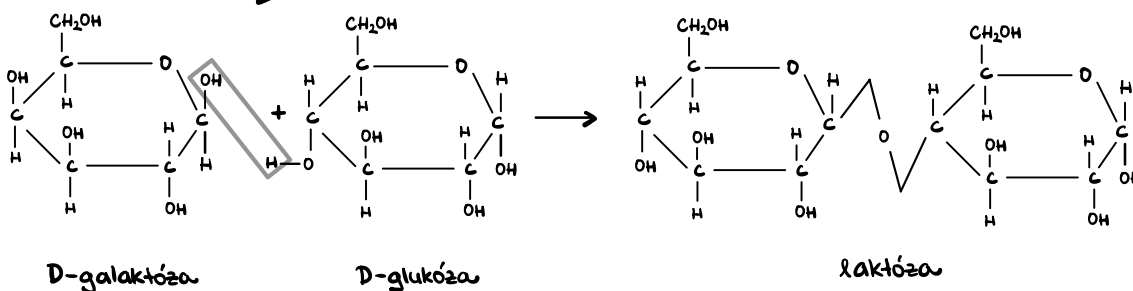
glykosidové vazby v disacharidech lze dělit na :

- α - glykosidové či β - glykosidové

α - glykosidová



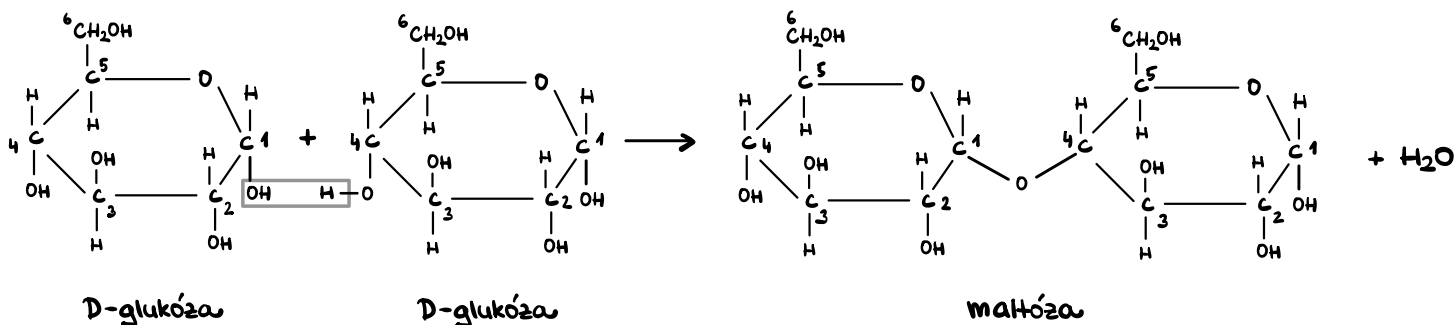
β - glykosidová



glykosidové vazby lze dále dělit na :

- ↳ α - (1→1) glykosidové, β - (1→1) glykosidové
- α - (1→2) glykosidové, β - (1→2) glykosidové
- α - (1→4) glykosidové, β - (1→4) glykosidové
- α - (1→6) glykosidové, β - (1→6) glykosidové

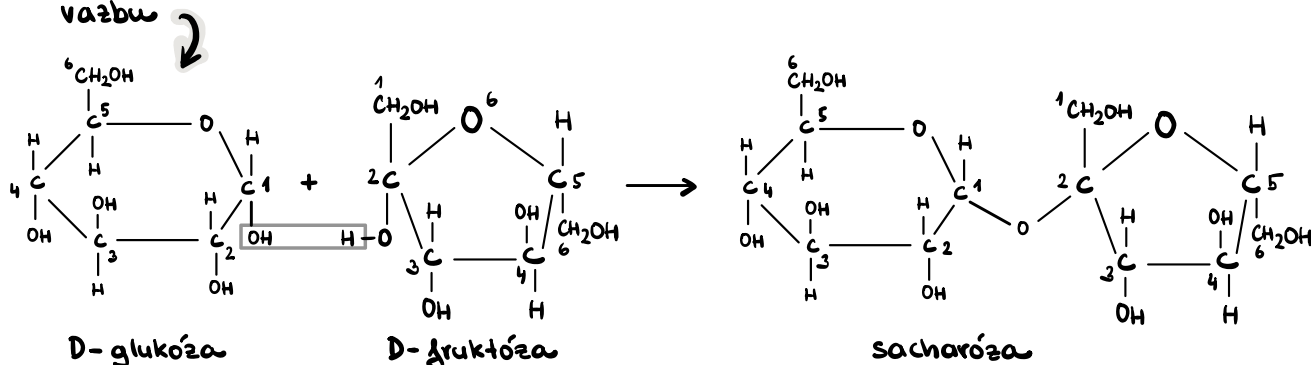
o jakou vazbu jde poznáme podle čísel uhlíků mezi kterými je O-glykosidová vazba přítomná



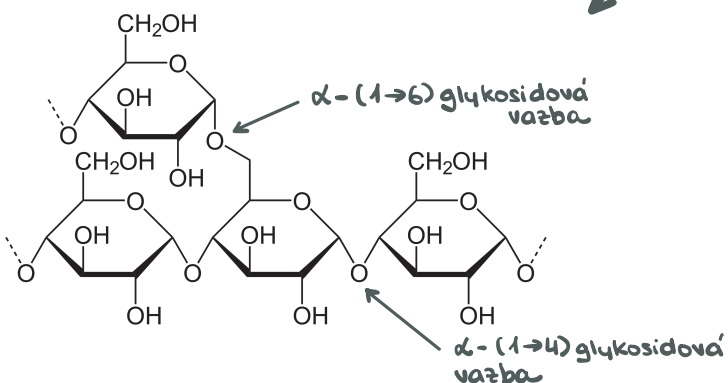
- např. v případě maltózy je vazba vytvořená mezi uhlíkem 1 a 4 → je to α - (1→4) glykosidová vazba

Otázka na vás: Jaký typ vazby najdeme u laktózy?

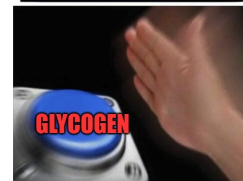
- V případě jmeného disacharidu, sacharózy najdeme α - (1→2) glykosidovou vazbu



- U polysacharidu amylopektinu nacházíme α - (1→4) glykosidové vazby a také α - (1→6) glykosidové vazby



- amylopektin je součást škrobu, což je zásobní polysacharid rostlin

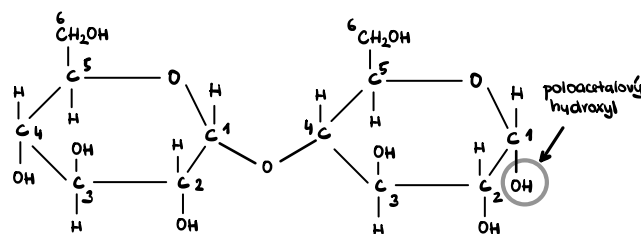


⇒ Disacharidy lze dělit na redukující a neredučující

- redukující disacharidy vznikají spojením poloacetalového hydroxylu jedné molekuly monosacharidu s některým alkoholovým hydroxylem (ne poloacetalovým) druhého monosacharidu (redukující disacharid je maltóza, celobióza, laktóza)

↳ redukující sacharidy dokážou redukovat Fehlingovo a Tollensovo činidlo

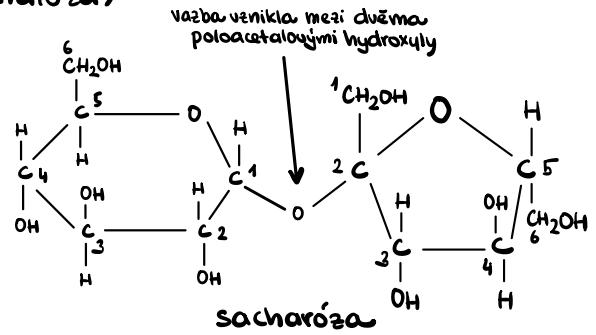
↳ poznáme je tak že mají volný poloacetalový hydroxyl



- **neredukující disacharidy** vznikají spojením poloacetalového hydroxylu jedné molekuly monosacharidu s poloacetalovým hydroxylem druhého monosacharidu (neredukující disacharid je sacharóza a trehalóza)

↳ neredukující sacharidy nedokážou redukovat Fehlingovo a Tollensovo činidlo

↳ poznáme je tak, že nemají volný poloacetalový hydroxyl

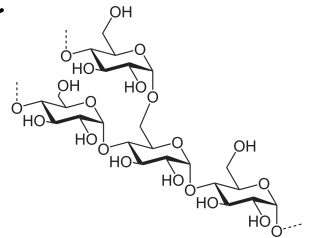


Čili jakýkoliv monosacharid či disacharid obsahující volný poloacetalový hydroxyl má redukční vlastnosti



Co z toho vyplývá? Všechny monosacharidy mají redukční vlastnosti a pouze ty disacharidy, které mají volný poloacetalový hydroxyl mají redukční vlastnosti

Pozn.: polysacharidy (škrob, celulóza...) jsou neredukující. Proč? Polysacharidy obsahují stovky, tisíce, desetitisíce... monosacharidových jednotek, které jsou propojeny glykosidovými vazbami. Pouze jedna monosacharidová jednotka z obrovského množství jednotek, nese volný poloacetalový hydroxyl → neprojeví se to → neredukující

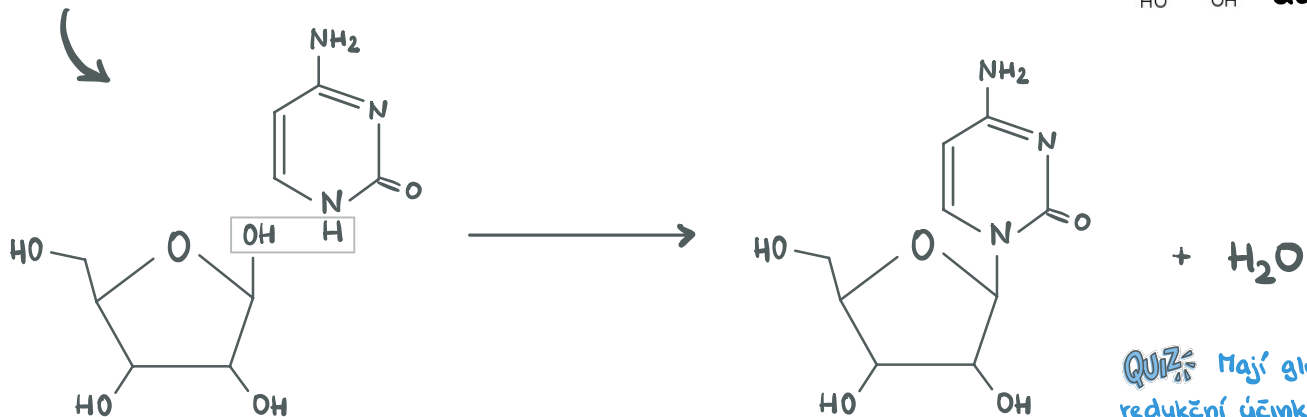


4. Tvorba N-glykosidů

O co jde? poloacetalový hydroxyl sacharidu reaguje se skupinou $-NH_2$ či $-NH$ ⇒ vzniká N-glykosidová vazba

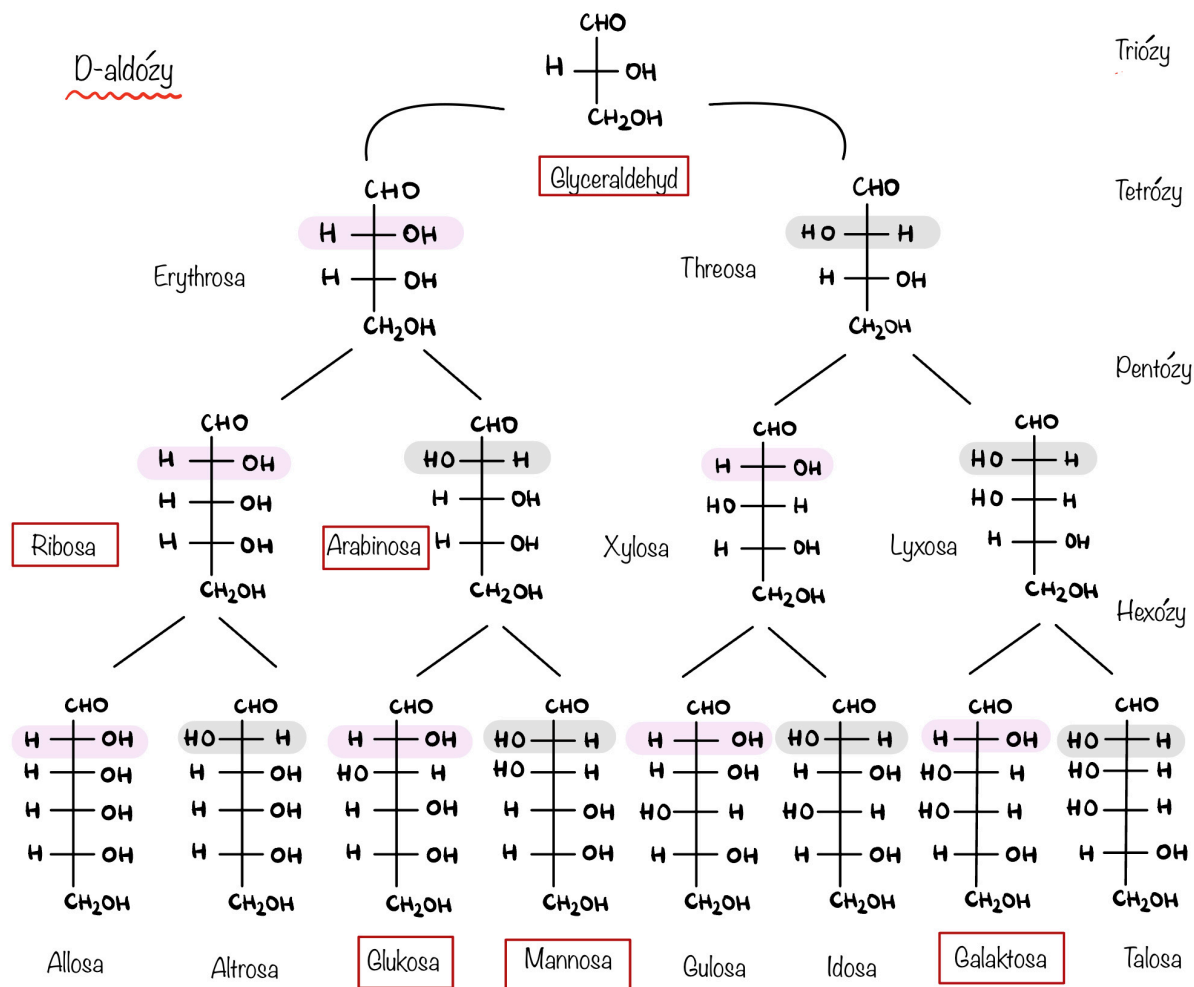
- biologicky důležitá je reakce mezi monosacharidy a nukleovými bázemi (purinovými či pyrimidinovými) ⇒ vznikají nukleosidy

Jak vypadá reakce mezi monosacharidem a nukleovou bází?

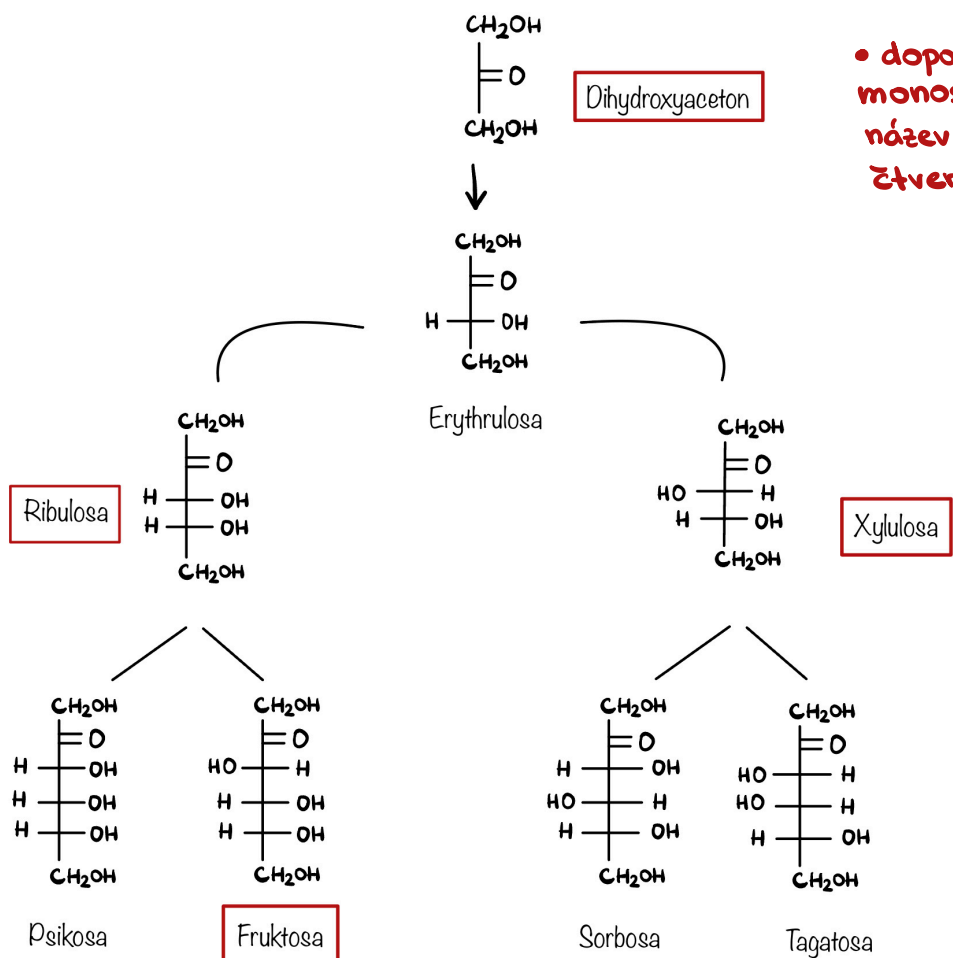


QUIZ: Mají glykosidy redukční účinky? Proč ne?

Záslucci monosacharidi



D-ketózy



• doporučuju se naučit monosacharidy jejichž název je ohraničený žtverečkem

Oligosacharidy

- jsou složeny z 2-10 monosacharidových jednotek, které jsou vzájemně vázány O-glykosidovými vazbami
- ↳ 2 monosacharidové jednotky = disacharidy, 3 monosacharidové jednotky = trisacharidy ...
- v přírodě se často vyskytují jako složky glykolipidů nebo glykoproteinů
- bezbarvé, krystalické, sladké látky

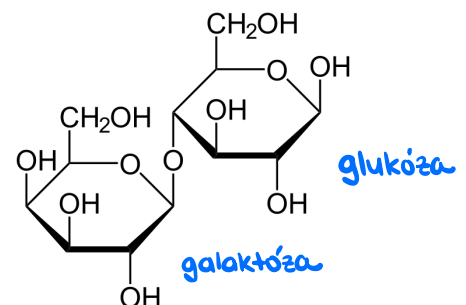
Disacharidy

- vznikají kondenzací dvou monosacharidových jednotek
- můžeme je hydrolýzou rozeštvít opět na dva monosacharidy (v těle to dělají hydrolytické enzymy ve střevě - např. sacharáza štěpí sacharózu na glukózu a fruktózu, maltáza štěpí maltózu na dvě molekuly glukózy, laktáza štěpí laktózu na glukózu a galaktózu)
- mezi monosacharidovými jednotkami je α -glykosidová nebo β -glykosidová vazba (viz. strany 7,8)
- dělíme je na redukující a neredukující (viz. strany 8,9)

Zástupci disacharidů

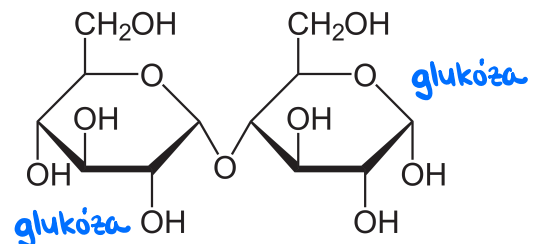
Laktóza - redukující disacharid, který tvoří součást mléka, ve střevě štěpené enzymem laktázou (aktivita laktázy s věkem klesá, může to vést až k laktózové intoleranci)

- skládá se z β -galaktózy a α nebo β -glukózy
- podjednotky jsou spojeny β -(1 $\rightarrow$ 4) glykosidovou vazbou



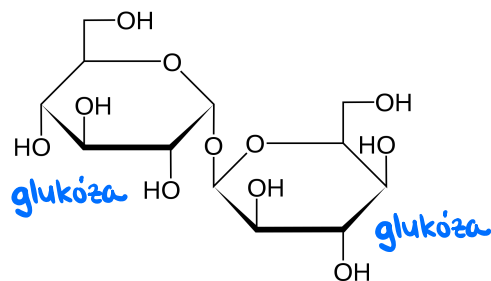
Maltóza - redukující disacharid, který vzniká štěpením škrobu, přirozeně vzniká hydrolýzou škrobu během klíčení ječmene $\rightarrow$ je obsažena ve sladu $\rightarrow$ říká se jí sladový cukr

- štěpí ji enzym maltáza
- skládá se z α -D-glukózy a druhé molekuly α -D-glukózy
- podjednotky jsou spojeny α -(1 $\rightarrow$ 4) glykosidovou vazbou



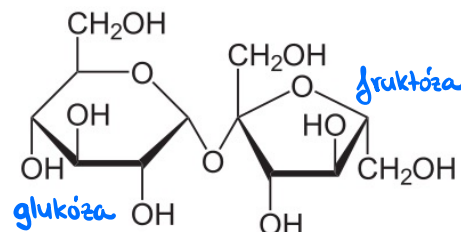
Zkuste si
uhlíky očíslovat

Trehalóza – neredukující cukr, který se vyskytuje v hemolymfě hmyzu (jako zdroj energie pro létání), vyskytuje se také např. v bakteriích a kvasinkách, štěpí ji enzym trehaláza



- skládá se z α -D-glukózy a druhé molekuly α -D-glukózy
- podjednotky jsou spojeny α -(1 $\rightarrow$ 1) glykosidovou vazbou

Sacharóza – neredukující cukr, říká se jí řepný/třtinový cukr, štěpí ji enzym sacharáza, jeden z nejrozšířenějších cukrů (zdravotní riziko)



- skládá se z α -D-glukózy a β -D-fruktózy
- podjednotky jsou spojeny α -(1 $\rightarrow$ 2) glykosidovou vazbou

Polysacharidy

= jedná se o molekuly složené z více než 10 monosacharidových jednotek, které jsou propojeny O-glykosidovými vazbami

Polysacharidy dělíme :

1. Dle zastoupení monosacharidů

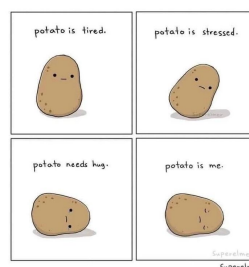
- ↳ homopolysacharidy (jsou tvořeny stejnými monosacharidy) - např. glykogen, škrob, celulóza
- ↳ heteropolysacharidy (jsou tvořeny různými monosacharidy) - např. hemicelulóza, která je tvořena glukózou, galaktózou, arabinózou...

2. Dle struktury

- ↳ lineární (nevětvené) - jednotky jsou spojeny (1 $\rightarrow$ 4) glykosidickými vazbami, např. celulóza
- ↳ větvené (obsahují hlavní řetězec a boční řetězce) - jednotky v hlavní řetězci jsou spojeny (1 $\rightarrow$ 4) glykosidickými vazbami a na hlavní řetězec se vážou (1 $\rightarrow$ 6) glykosidickými vazbami boční řetězce, např. glykogen

3. Dle funkce

- ↳ stavební - např. celulóza, chitin...
- ↳ zásobní - např. glykogen, škrob, inulin...



Bohatým zdrojem škrobu jsou brambory

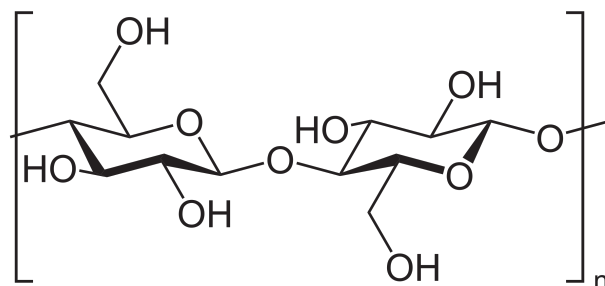
4. Dle jejich výskytu

- ↳ zoopolysacharidy - např. chitin, glykogen ...
- ↳ fytopolysacharidy - např. celulóza, pektinové látky ...
- ↳ polysacharidy mikroorganismů - např. dextrany ...



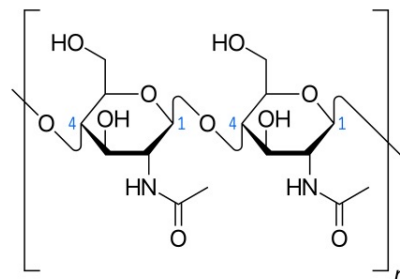
Zástupci polysacharidů

Celulóza - základní stavební polysacharid rostlin, hlavní složka rostlinných vláken (bavlna, len), polymery celulózy v buněčných stěnách rostlin vytváří pevná vlákna - mikrofibrily, je součástí vlákniny (společně např. s ligninem, pektinem, hemicelulózou), pro člověka nestravitelná (nemáme enzym který by štěpil β -(1 $\rightarrow$ 4) vazby)



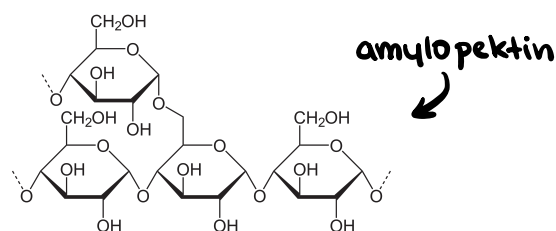
- složena z molekul β -D-glukózy
- monosacharidové jednotky spojeny β -(1 $\rightarrow$ 4) glykosidovou vazbou

Chitin - stavební polysacharid, stavební složka skeletu členovců (korýši, hmyz, pavouci), součást buněčné stěny hub a řas



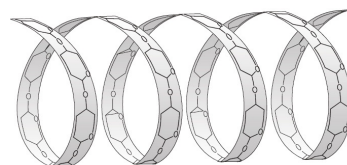
- složen z molekul N-acetyl-D-glukosaminu
- monosacharidové jednotky spojeny β -(1 $\rightarrow$ 4) glykosidovou vazbou

Škrob - zásobní polysacharid rostlin (výjimka je čeled' hvězdčovitých, kde jeho roli zastává inulin - polymer složený z jednotek fruktózy spojených β -(1 $\rightarrow$ 2) glykosidickou vazbou)

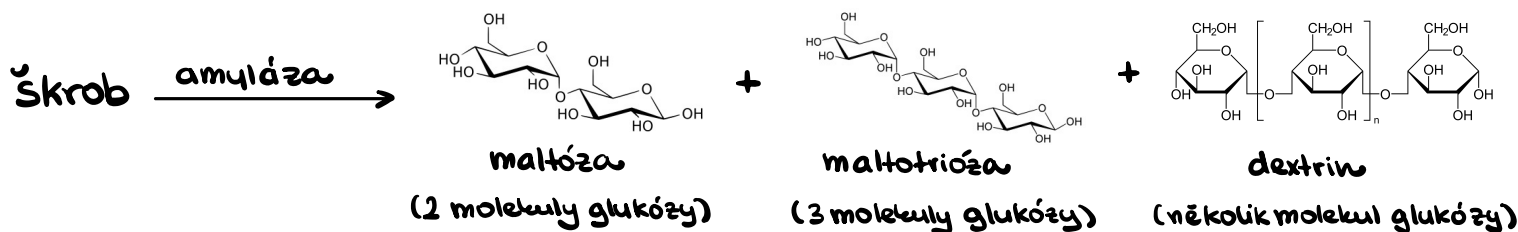


amylopektin

- škrob štěpí enzym amyláza (u člověka je produkována buňkami pankreatu nebo slinných žláz, štěpí škrob na maltózu, maltotriózu a dextriny)



amyulóza



Škrob se skládá z amylózy a amylopektinu

↳ Amylóza

- tvořena molekulami α -D-glukózy spojenými $\alpha(1\rightarrow4)$ glykosidickými vazbami
- nevětvená, dlouhá, lineární molekula
- vytváří helikální strukturu - špatně rozpustná ve vodě; tato struktura je hodně pevná a kompaktní $\rightarrow$ pomalu zpracována trávicími enzymy (amylázou) a je tak trávena pomaleji než amylopektin

↳ Amylopektin

- tvořen molekulami α -D-glukózy spojenými $\alpha(1\rightarrow4)$ glykosidickými vazbami v hlavním řetězci, boční řetězce jsou k hlavnímu řetězci připojeny $\alpha(1\rightarrow6)$ glykosidickými vazbami
- hodně rozvětvená molekula - lépe rozpustný ve vodě než amylóza + rychleji zpracován enzymy

Glykogen - zásobní polysacharid živočichů (hlavně v játrech a svaloch), syntetizován z glukózy, pokud se sníží hladina krevní glukózy dochází ke štěpení glykogenu a uvolnění glukózy do krve (hladina glukózy se tím opět zvýší). Svalový glykogen funguje spíše jako zásobárna energie při konání svalové práce pro svaly, jaterní glykogen slouží k udržování stále hladiny glukózy v krvi (glykémie)

- glykogen je ještě více větvený než amylopektin $\rightarrow$ rozpustnější ve vodě než amylopektin
- složen z molekul α -D-glukózy spojenými $\alpha(1\rightarrow4)$ glykosidickými vazbami v hlavním řetězci, boční řetězce jsou k hlavnímu řetězci připojeny $\alpha(1\rightarrow6)$ glykosidickými vazbami



nedostatek enzymů zajišťujících metabolismus glykogenu se může projevit jako glykogenóza - nadměrné ukládání glykogenu v těle - např. v srdci a játrech $\rightarrow$ narušení funkce těchto orgánů (genetické onemocnění)

