

Sacharidy

Základní látky pro všechny živé buňky – základem je uhlík, vodík a kyslík¹ ($H:O=2:1$) – $C_n(H_2O)_n$

Oxidované vícesytné alkoholy (chemicky)

- Zelené rostliny – fotosyntézou
- Živočichové – z potravy, nouzově krátkodobé mechanismy syntézy

Funkce:

- Stavební materiál (celulóza, chitin...)
- Zdroj energie ($\leftarrow$ oxidací)
- Zásobní látka (glykogen, škroby...)
- Součást jiných bioaktivních látek (nukleové kyseliny, enzymy, hormony...)

Dle počtu monosacharidových jednotek:

- Cukry
 - **Monosacharidy** – 1 jednotka
 - **Oligosacharidy** – 2-10 jednotek
- **Polysacharidy** -- >10 jednotek

Monosacharidové jednotky pospojovány tzv. glykosidovou vazbou (=kondenzace za odštěpení H_2O)² – kondenzace dvou $-OH$ skupin $\rightarrow$ vazba přes $-O-$

Optické izomery: 2^n n =počet chirálních center (uhlíků C^*)

Struktura

Ekvilibrium 2 forem:

- Cyklická (většina) – aldehydová (ketonová) skupina se intramolekulárně aduje na sekundární hydroxylovou skupinu $\rightarrow$ vnitřní poloacetal
- Lineární

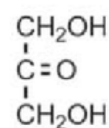
Vzorce:

- **Fisherův** vzorec – lineární (zjednodušení cyklických forem)

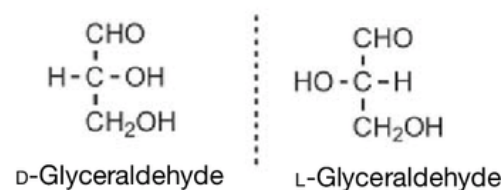
2 nejjednodušší sacharidy (odvozené od glycerolu):

- **Dihydroxyaceton** – základní ketóza
- **Glyceraldehyd** – základní aldóza- 2 enantiomery:
 - **D-glyceraldehyd**
 - **L-glyceraldehyd**

*D (+, pravotočivá)/L (-, levotočivá) enantimerie se u vyšších sacharidů určí podle konfigurace uhlíku s nejvyšším pořadovým číslem (nejvíce vzdáleného od karbonylové skupiny)



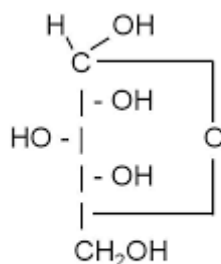
Dihydroxyacetone



¹ Deriváty sacharidů: aminocukry (dusík), fosforečné estery sacharidů (fosfor), sirné glykosidy (síra)

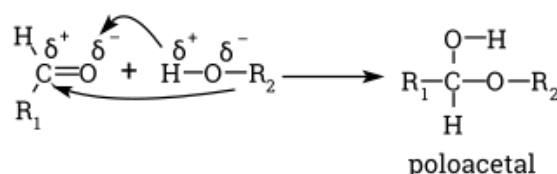
² Opakem hydrolýza

- **Tollensův** vzorec – vyjadřuje poloacetalovou vnitřní vazbu



D-glukopyranosa

- **Haworthův** vzorec – cyklický (přesnější)
 - Kyslíkový atom
 - **Pyranózy** – vpravo nahoře
 - **Furanózy** – nahoře
 - Aldehydový/ketonový (C₁/C₂) uhlík vpravo od kyslíku
 - Uhlíkový skelet stočen po směru hodinových ručiček
 - Substituenty (dle umístění v Tollensových vzorcích)
 - Vpravo → směrem dolů
 - Vlevo → směrem nahoru
 - 2 anomery (dle poloacetalové –OH) ← nové chirální centrum na karbonylovém uhlíku:
 - **α-anomery**
 - D-sacharidy – dolů
 - L-sacharidy – nahoru
 - **β-anomery**
 - D-sacharidy – nahoru
 - L-sacharidy – dolů



*ani Haworthovy vzorce nejsou přesné – u cyklických forem konformace → nejsou v jedné rovině

Monosacharidy

=monosacharidové jednotky (→ základní stavební látky vyšších sacharidů)

- Polyhydroxyketony = **ketózy**
 - Hydroxylové skupiny (–OH)
 - Ketonová skupina ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{R}'$)
- Polyhydroxyaldehydy = **aldózy**
 - Hydroxylové skupiny (–OH)
 - Aldehydová skupina ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{H}$)

3-7 uhlíků – předpona aldo-/keto-:

- Triózy
- Tetrózy

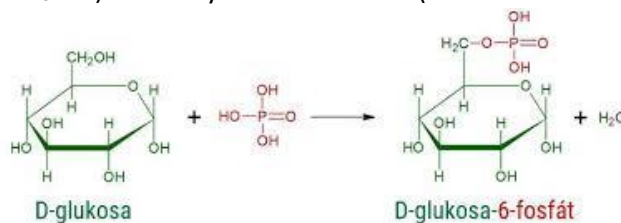
- Pentózy (časté)
 - **Furanózy** (cyklické)
- Hexózy (časté)
 - **Pyranózy** (cyklické)
- Heptózy

Vlastnosti:

- Bezbarvé, krystalické, rozpustné ve vodě (→sladké roztoky)
- Zahřívání → tají → karamelizují (štěpení + oxidace)
- Cirkulární polarizace světla (←roztoky)
- Chirální centra – všechny (kromě dihydroxyacetonu) → opticky aktivní
- U cyklických forem konformace
- Mutarotace – v roztoku se ustavuje ekvilibrium mezi anomery → optická polarizace se mění v čase

Reakce – hydroxylové + karbonylové skupiny:

- Aldehydové³
 - Redukce → alditoly (acyklické alkoholy) – „cukerné alkoholy“
 - D-glukóza → D-glucitol (sorbitol=sladidlo pro diabetiky)
 - Oxidace aldóz → aldonové kyseliny – „cukerné kyseliny“
 - D-glukóza → D-glukonová kyselina
- Hydroxylové
 - Esterifikace (zvl. s H_3PO_4) → estery monosacharidů (součást metabolismu)



- Glykosidy ← –OH poloacetalové skupiny + alkohol/monosacharid/dusíkaté báze – glykosidová vazba
 - O-glykosidová vazba
 - –H hydroxyly nahrazen arylem/alkylem
 - N-glykosidová vazba
 - Vazba přes –N– (s dusíkatými látkami) → např. nukleosidy
- Ethanolové kvašení (←mikroorganismy): $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CO_2 + 2C_2H_5OH$
 - Vedlejší produkty: kyselina mléčná (→kvašení zelí), aceton, glycerol...

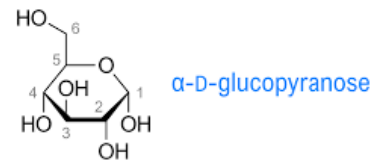
Zástupci

*v přírodě nejčastěji D-enantiomer

- D-ribóza – aldopentóza- součást RNA
 - 2-deoxy-D-ribóza – součást DNA (nukleotidy, vč. ATP)

³ Poloacetalová struktura snižuje reaktivitu

- Glukóza (hroznový cukr)
 - Aldohexóza
 - Bílá látka sladké chuti, rozpustná ve vodě
 - Zdroj energie pro organismy (ovoce, včelí med, glykemie v krvi...) – snadná vstřebatelnost
 - Glukany (glukózové sacharidy): sacharóza, laktóza, škrob, glykogen...
 - Využití – umělá výživa, výroba ethanolu, glycerolu, acetonu, kyseliny mléčné...
- Fruktóza (ovocný cukr) – ketohexóza- nejsladší cukr- součást sacharózy- v ovoci, včelím medu...
- Galaktóza – aldohexóza- součást laktózy (disacharid), agaru (polysacharid) a glykolipidů



Oligosacharidy

Monosacharidy spojené glykosidovou vazbou – 2-10 monosacharidových podjednotek (nejčastěji disacharidy)

Vazba:

- Redukující disacharid – poloacetalový hydroxyl se spojí s hydroxylem na druhé molekuly, který není poloacetalový (alkoholový –OH)
 - Volný poloacetalový hydroxyl → redukční vlastnosti
 - Vazba 1→4
- Neredukující disacharid – poloacetalový hydroxyl se spojí s poloacetalovým hydroxylem druhé molekuly
 - s aldózou – vazba 1→1
 - s ketózou – vazba 1→2

Zástupci

Neredukující:

- Sacharóza (řepný/třetinový cukr) = D-fruktóza + D-glukóza
 - Neredukující disacharid
 - Výroba – cukrová třtina/řepa- vyluhování horkou vodou → čištění a rafinace roztoku → krystalizace
 - Kyselá hydrolýza → glukóza + fruktóza (směs=invertní cukr) ← změni se směr otáčivosti světla (levotočivá)
 - Včely dokáží cukr invertovat enzymaticky
- Trehalóza – součástí některých jednodušších organismů (houby, bakterie, želvušky, hmyz...)
- Rafinóza – trisacharid (glukóza + fruktóza + galaktóza)
 - V některých rostlinách (zelí, fazole, sójové boby) – lidé nemají enzym pro štěpení → trávení až bakteriemi v tlustém střevě → plynatost

Redukující (← volný poloacetalový hydroxyl):

- Laktóza (mléčný cukr) = D-galaktóza + D-glukóza
 - V mléce savců
 - mléčným kvašením → kyselina mléčná + ethanol

- Maltóza (sladový cukr) = 2x D-glukóza
 - Výroba- enzymatická hydrolýza škrobů, klíčení ječmene
 - Enzymatická štěpení (maltázou) → glukóza (→ kvašení v pivu)

Polysacharidy

Biopolymery – >10 spojených monosacharidových jednotek (zpravidla stovky, tisíce) – nejrozšířenější sacharidy

Dle monosacharidových jednotek:

- Homopolysacharidy – stejné
 - D-glukany – monomerem pouze D-glukóza
- Heteropolysacharidy – různé

Dle struktury řetězce:

- Lineární (celulóza...) – vazby 1→4
- Větvené (glykogen...) – hlavní řetězec 1→4, vedlejší řetězce připojeny 1→6

Vlastnosti:

- Různá rozpustnost ve vodě
 - Rozpustné/bobtnající (→viskózní roztoky)/nerozpustné
- Neredukující ← glykosidové vazby pouze mezi poloacetalovými hydroxyly
- Nejsou sladké
- Kyselá/enzymatická hydrolýza → rozklad na oligosacharidy/monosacharidy

Zástupci

Stavební:

- Celulóza – buněčné stěny rostlin
 - Lineární polysacharid – D-glukóza spojená β-glykosidovými vazbami (1→4)
 - Nerozpustná ve vodě
 - Pro člověka nestravitelná = vláknina
 - Přes 50 % uhlíku v biosféře
 - Využití: papíry, celofán, textilie (bavlna), dřevo (+hemicelulózy, lignin)
 - Esterifikace → acetát (acetátové/viskózní hedvábí)
 - Buničina, bavlna – surová celulóza
 - Nitrace → nitrocelulóza (trhaviny, laky, lepidla...)
- Hemicelulóza – heteropolysacharidy vyskytující se spolu s celulózou
- Chitin – exoskelet členovců, buněčné stěny hub- z dusíkatých derivátů glukózy (oproti celulóze se liší o acetamidovou skupinu)

Zásobní:

- Škrob – zásobní látka rostlin
 - 2 součásti:

- Amylóza⁴ – lineární- D-glukóza spojená α -glykosidovými vazbami (1→4)- rozpustná ve vodě
- Amylopektin – větvený- D-glukóza spojená α -glykosidovými vazbami (1→4 + 1→6)- bobtná ve vodě
 - Ve vodě koloidní roztok
 - Výroba- z brambor a obilí
 - Škrobová zrna v leukoplastech rostlinných buněk
- Glykogen⁵ – zásobní látka živočichů (zvl. játra a svaly)- podobný amylopektinu (ale více rozvětvený)- rozpustný ve vodě
- Pektiny – zásobní látky (jablka, citrusy...)- v ovocných slupkách- tvoří gely (→ marmelády)

Ostatní:

- Agaróza – součást některých mořských řas- tvoří gely- potravinářské i laboratorní využití (elektroforéza, agarové živné půdy...)
- Dextriny – výroba částečnou hydrolýzou škrobu (→ nižší polysacharidy) – technická lepidla
- Klovatina (rostlinná guma) – míza po poranění některých rostlin- lepidlo, emulgátor, zahušťovadlo
- Heparin – mukopolysacharid- antikoagulační faktor

⁴ Strukturou šroubovice s vnitřní dutinou o velikosti atomu jódu → modré zbarvení Lugolovým roztokem ($I_2 + KI$)

⁵ Červené zbarvení Lugolovým roztokem