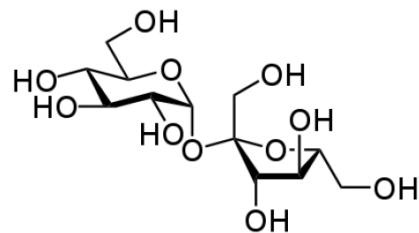
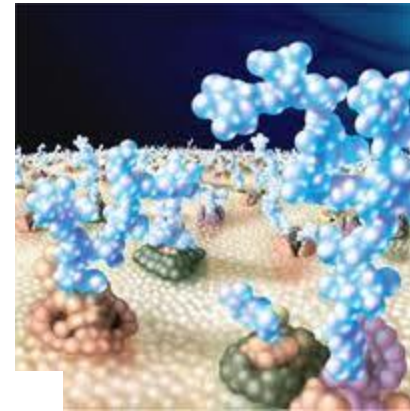
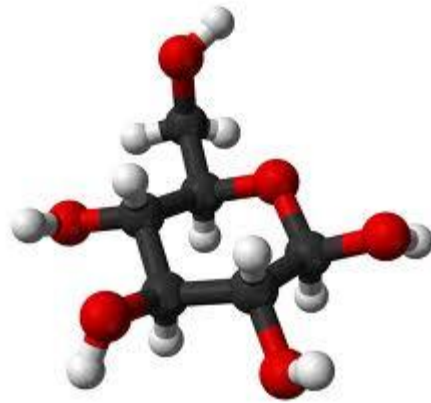
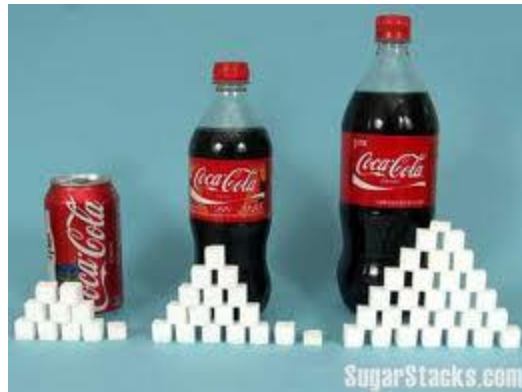


Sacharidy



Definice a klasifikace sacharidů

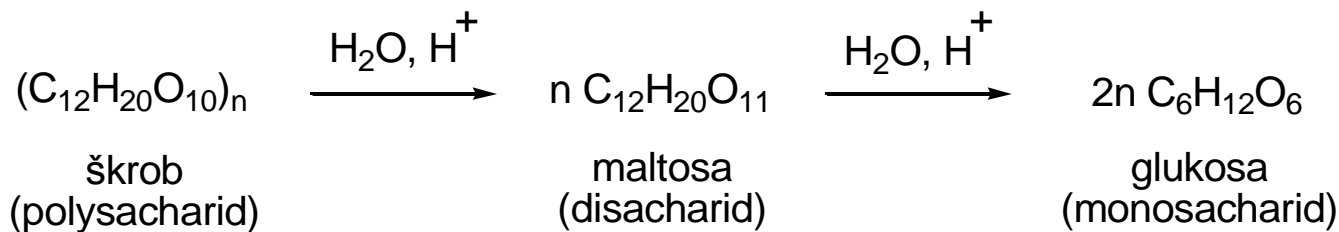
Výraz karbohydráty (uhlovodany, atd.) vznikl na základě molekulového složení těchto sloučenin, neboť to může být vyjádřeno vzorcem $C_n(H_2O)_n$, tedy jako hydráty uhlíku. Například molekulové složení glukosy je $C_6H_{12}O_6$, což může být zapsáno jako $C_6(H_2O)_6$.

Sacharidy jsou v podstatě **polyhydroxyaldehydy**, **polyhydroxyketony** nebo látky, které tyto sloučeniny poskytují po hydrolýze.

Postupnou hydrolýzou z polysacharidů vznikají oligosacharidy a ty se pak rozkládají na monosacharidy.



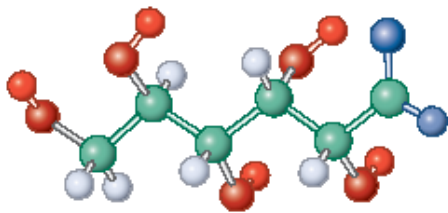
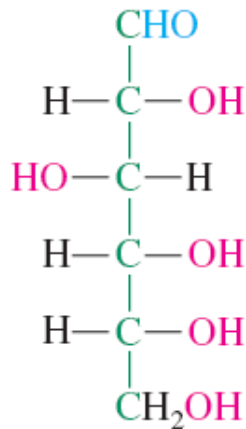
Příklad: hydrolýza škrobu (polysacharid) přes maltosu (disacharid) na glukosu (monosacharid).



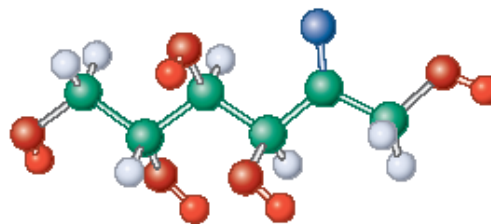
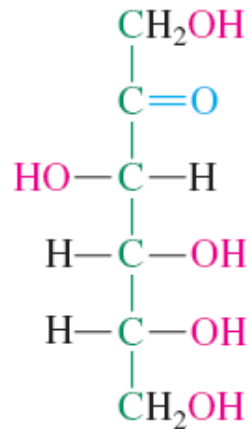
Glukosa, hroznový cukr, patří mezi aldohexosy. Glukosa se vyskytuje se v ovocných šťávách a v krvi (0.08-0.1%).

Fruktosa je isomer glukosy, ale patří mezi ketohexosy. Je to nejsladší přírodní cukr a je obsažen v mnoha ovocných šťávách a medu.

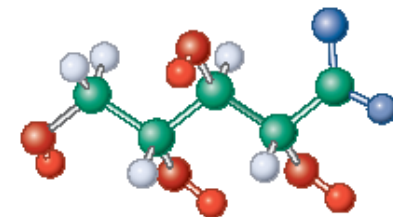
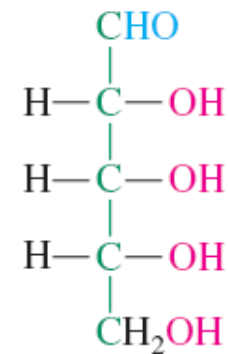
Ribosa je aldopentosa, jenž je stavebním kamenem pro ribonukleové kyseliny.



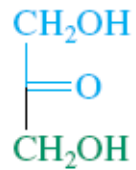
Glucose
(An aldohexose)



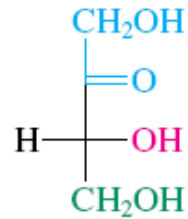
Fructose
(A ketohexose)



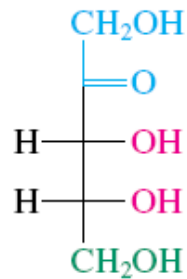
Ribose
(An aldopentose)



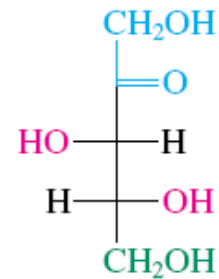
1,3-Dihydroxyacetone



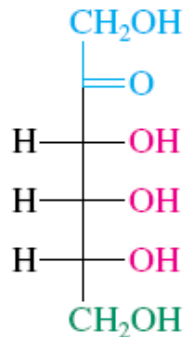
D-(-)-Erythrulose



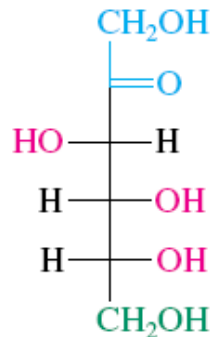
D-(+)-Ribulose



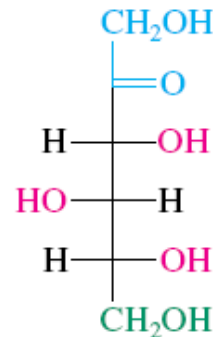
D-(+)-Xylulose



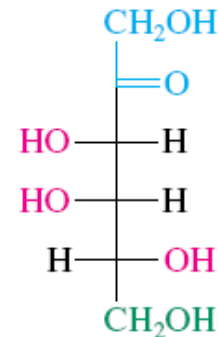
D-(+)-Psicose



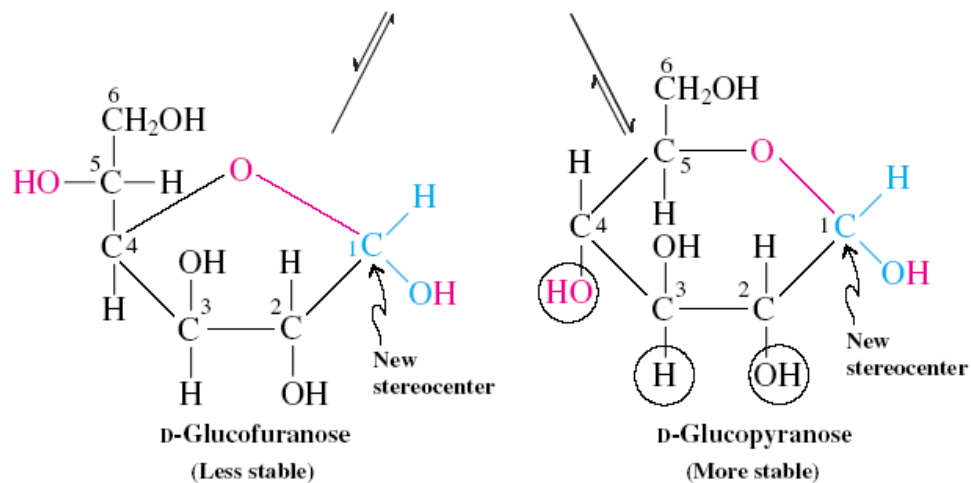
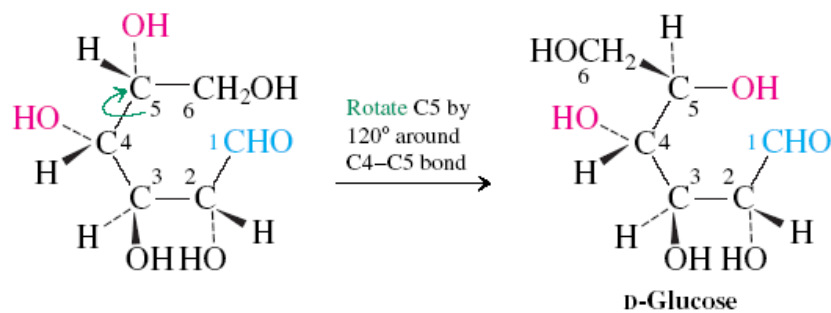
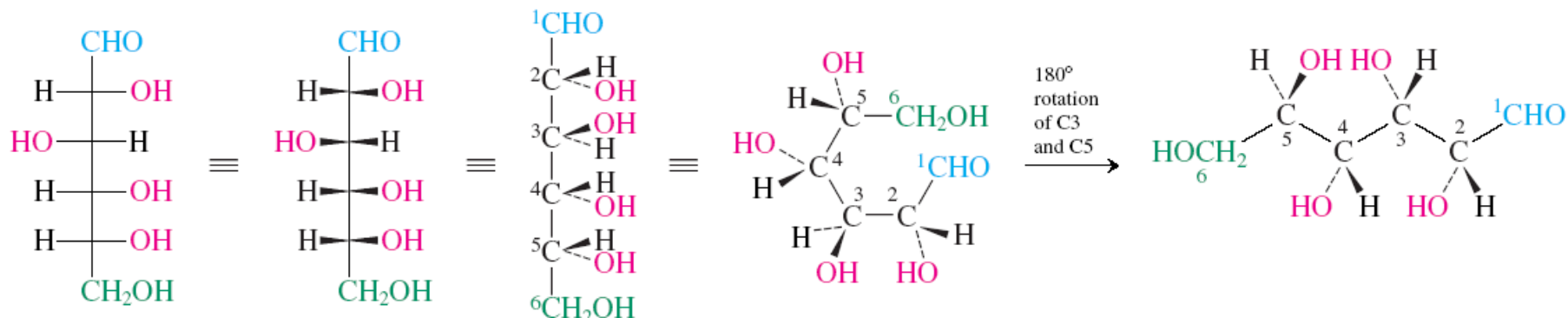
D-(-)-Fructose



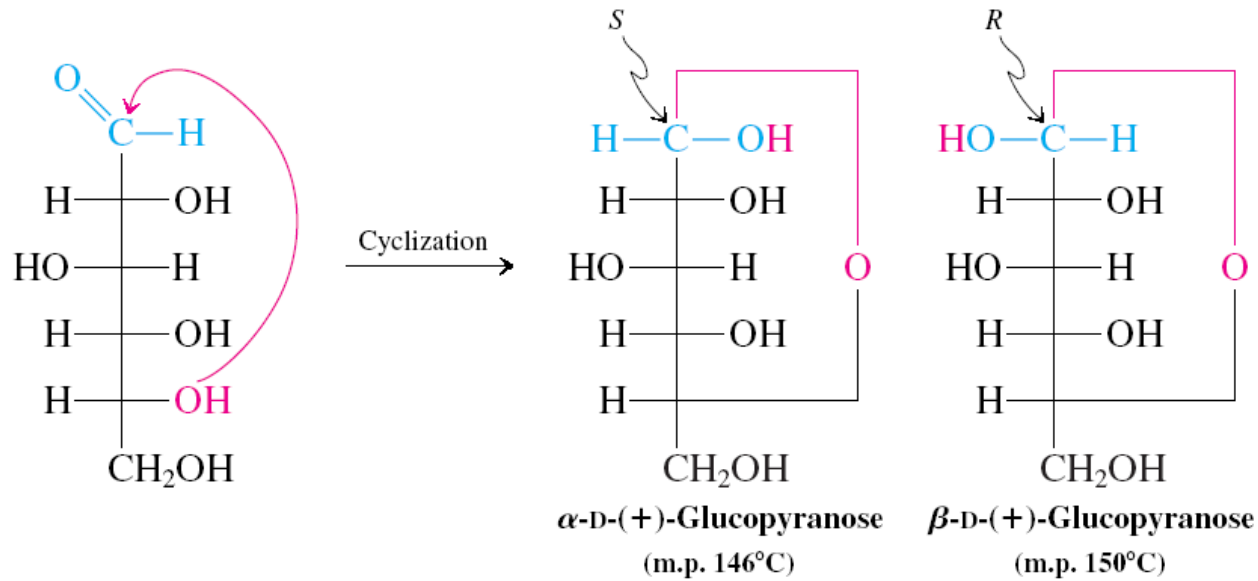
D-(+)-Sorbitose



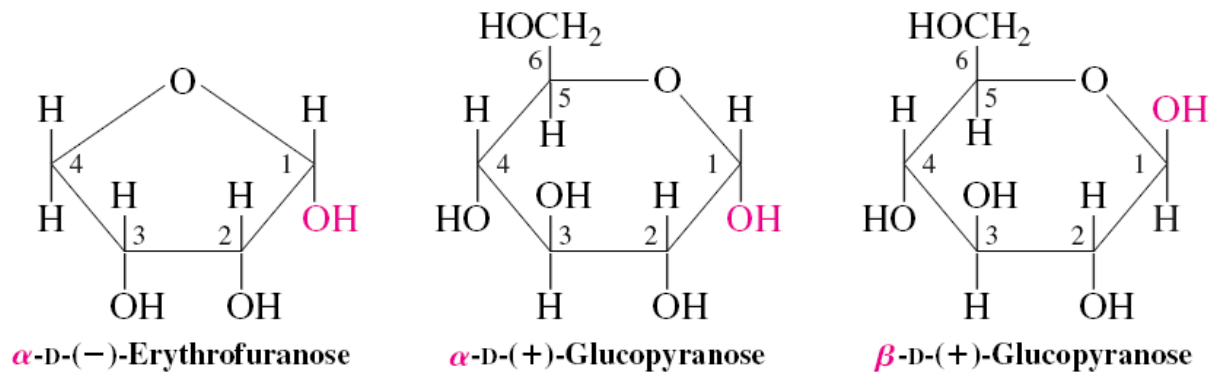
D-(-)-Tagatose



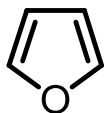
Adapted Fischer Projections of Glucopyranoses



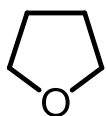
Haworth Projections



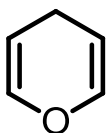
Furanosy a pyranosy



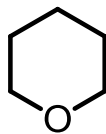
furan



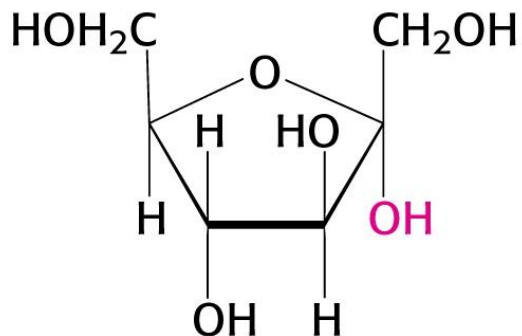
tetrahydrofuran



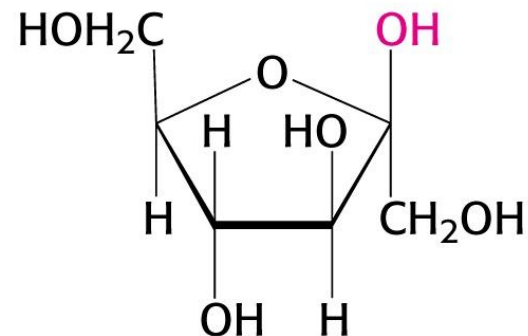
pyran



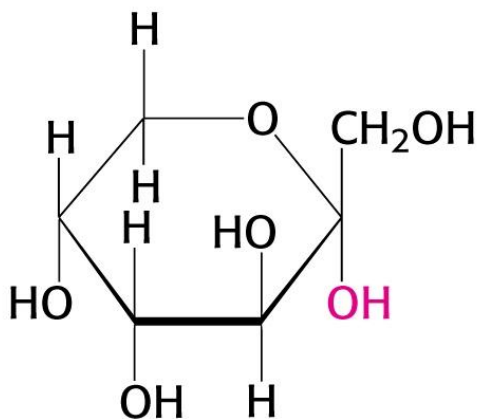
tetrahydropyran



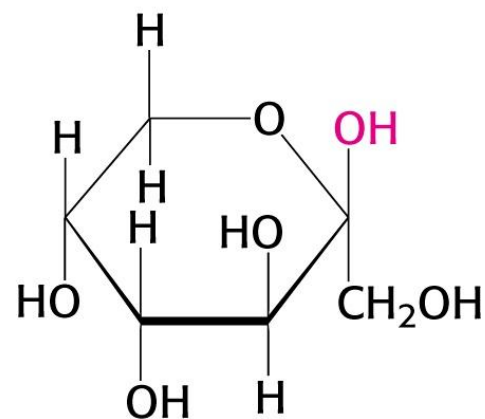
α -D-Fructofuranose



β -D-Fructofuranose

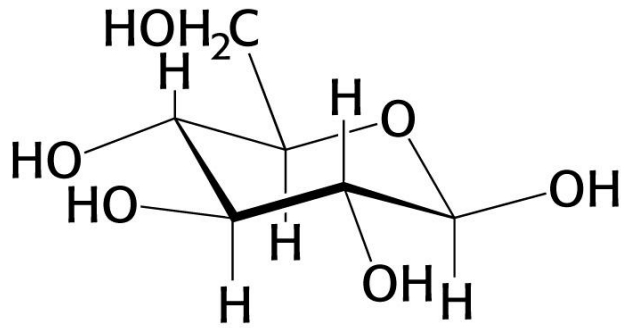


α -D-Fructopyranose

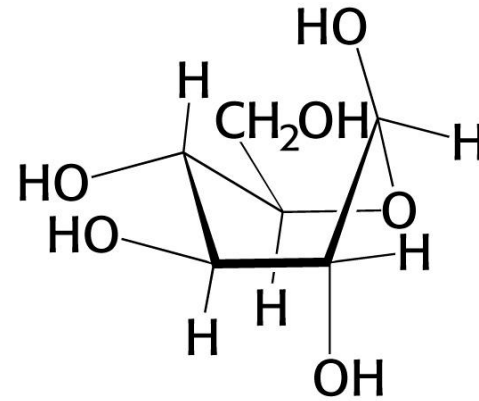


β -D-Fructopyranose

Konformace pyranos

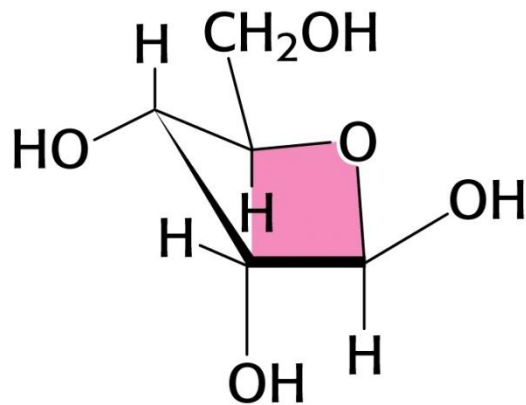


Chair form

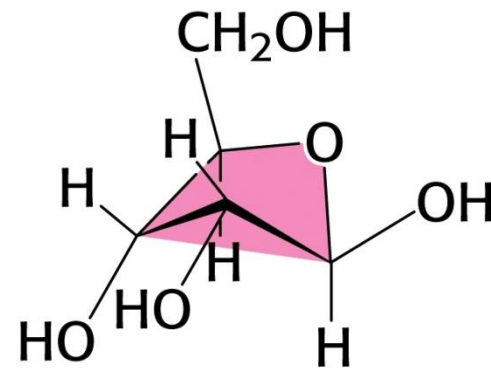


Boat form

Konformace furanos

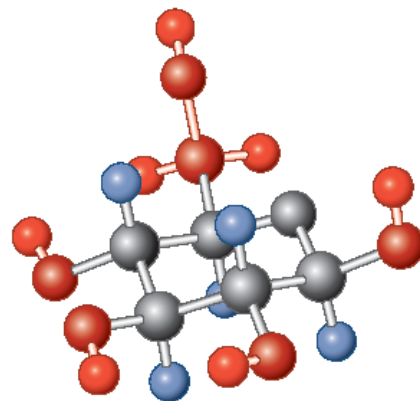
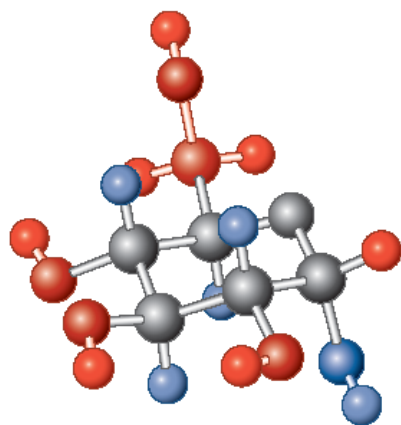
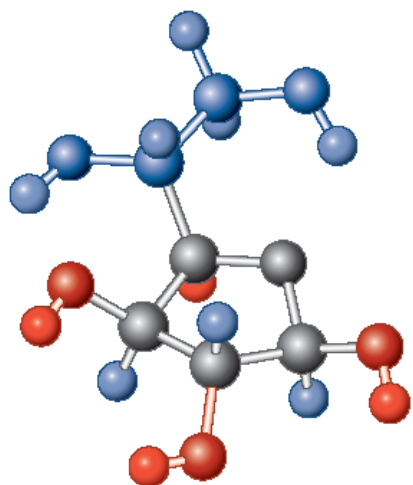
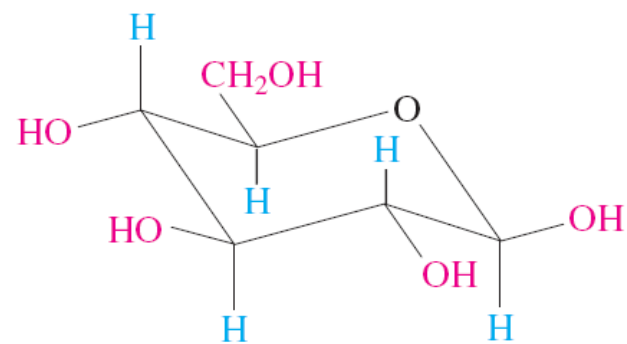
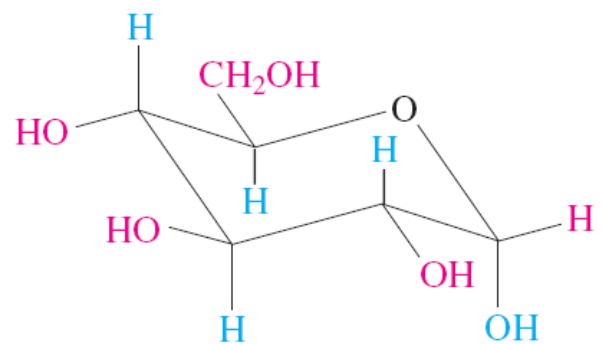
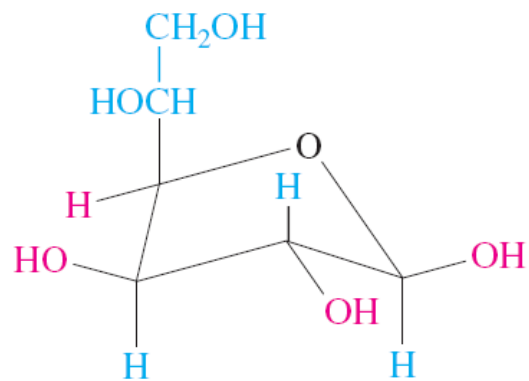


C₃-endo



C₂-endo

Conformational Pictures of Glucofuranose and -pyranose



Mutarotace

Krystalizací D-glukosy z methanolu se získá čistý α -anomer.

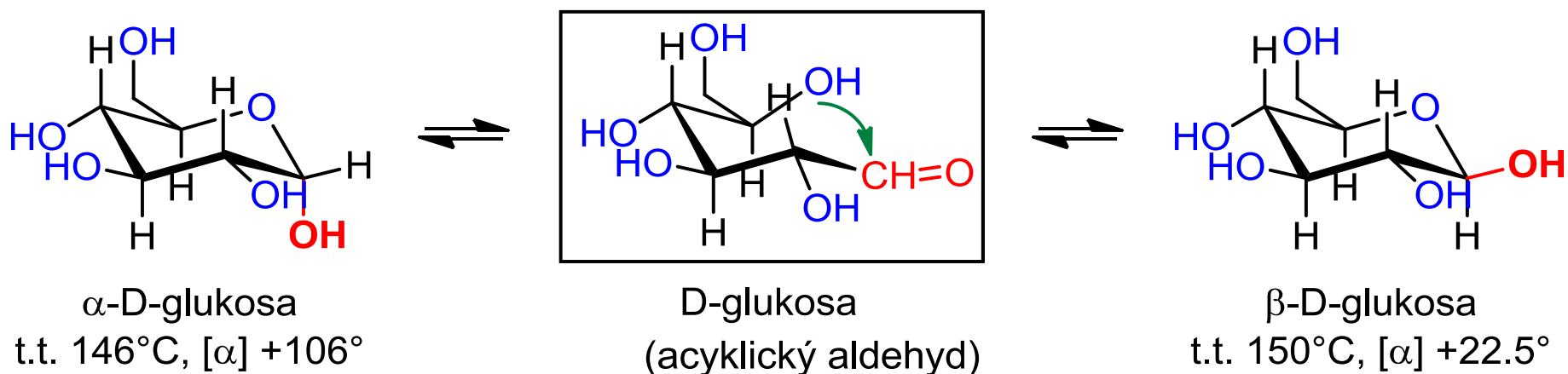
Krystalizací D-glukosy z kyseliny octové se získá čistý β -anomer.

Rozpuštěním krystalické α -D-glukosy ve vodě se získá roztok jehož specifická optická otáčivost se postupně změní z počáteční hodnoty $+106^\circ$ na hodnotu $+52.5^\circ$.

Rozpuštěním krystalické β -D-glukosy ve vodě se získá roztok jehož specifická optická otáčivost se postupně změní z počáteční hodnoty $+22^\circ$ na hodnotu $+52.5^\circ$.

Tato změna v optické otáčivosti se nazývá mutarotace a může být vysvětlena pomocí rovnovážné rovnice.

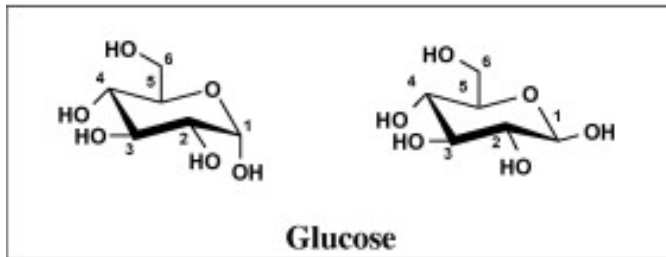
V rovnovážném stavu obsahuje vodný roztok D-glukosy 36% α -anomer a 64% β -anomeru. Volný acyklický aldehyd je přítomen v zanedbatelném množství 0.003%.



Nejdůležitější monosacharidy, jako složky oligo-/polysacharidů

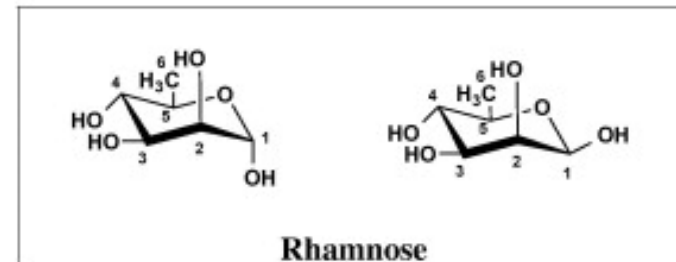
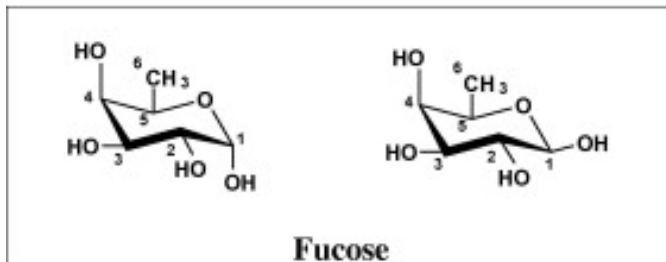
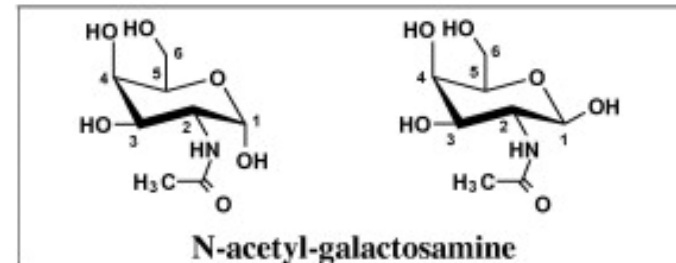
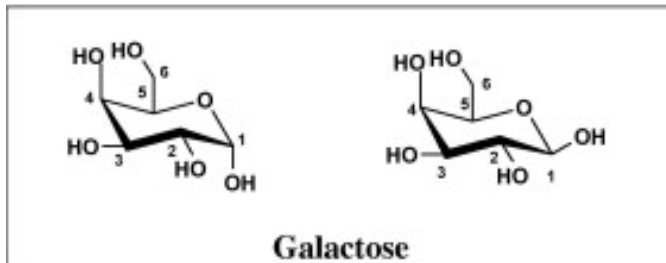
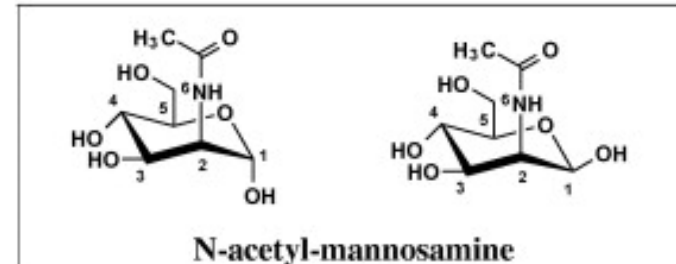
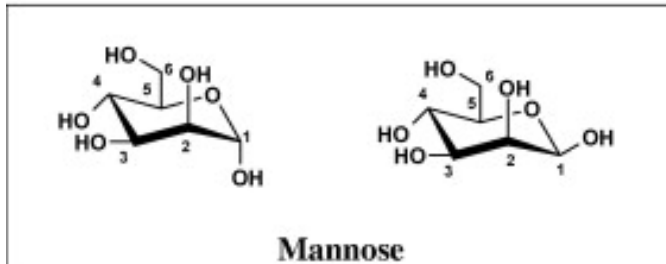
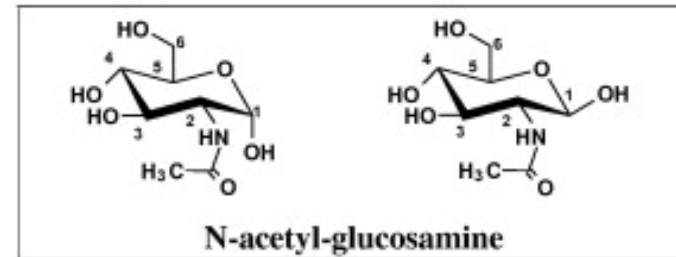
α

β



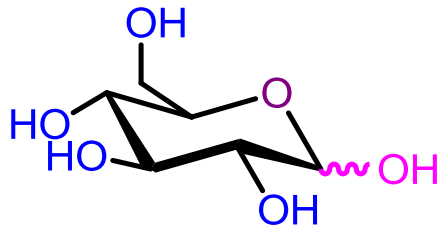
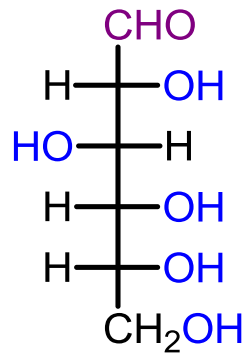
α

β

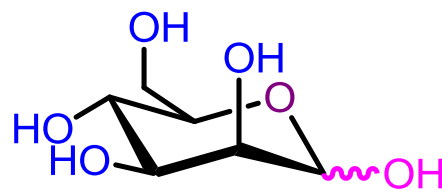
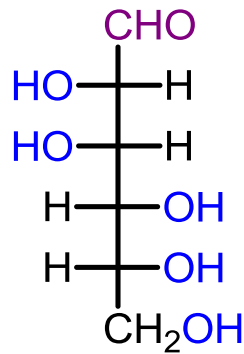


Nutno znát a umět nakreslit ve všech projekcích

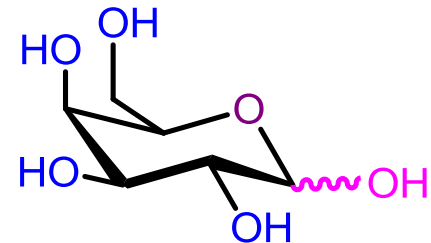
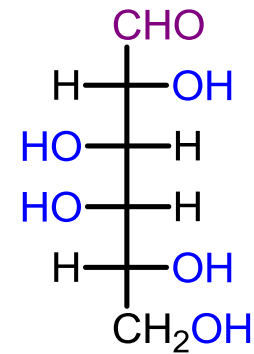
D-Glukosa



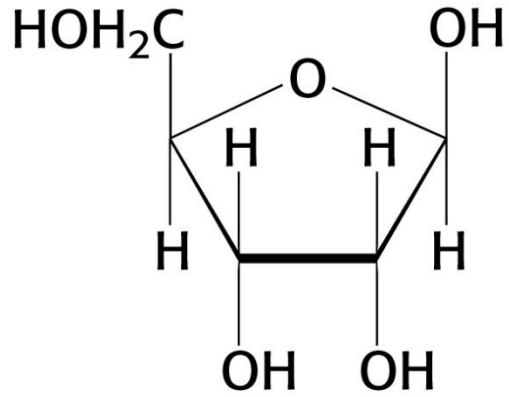
D-Mannosa



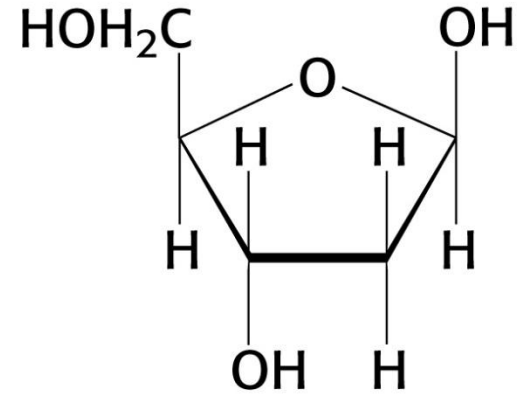
D-Galaktosa



Nejdůležitější pentosy, jako složky nukleových kyselin

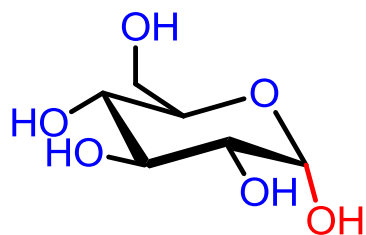


D-Ribose

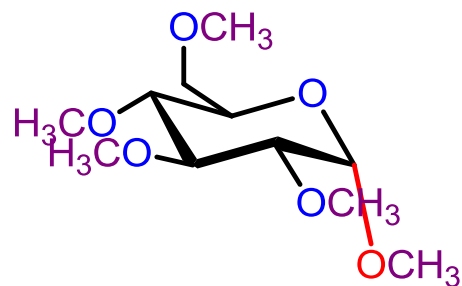
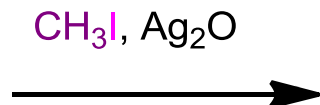


2-Deoxy-D-ribose

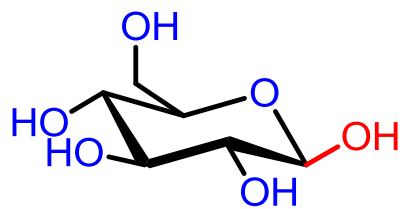
Reakce sacharidů – alkylace a acylace OH skupin



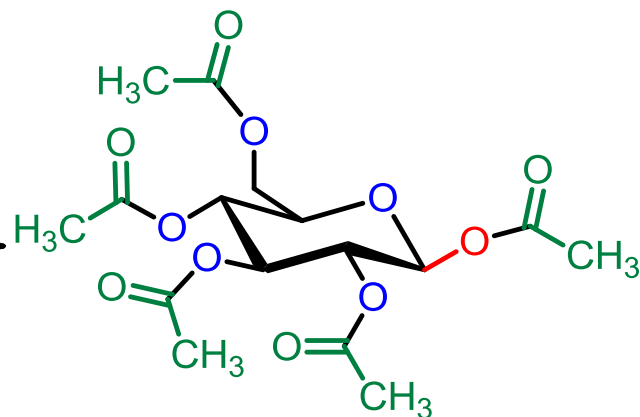
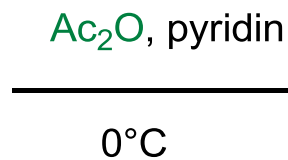
α -D-glukopyranosa



methyl-2,3,4,6-tetra-O-methyl- α -D-glukopyranosid

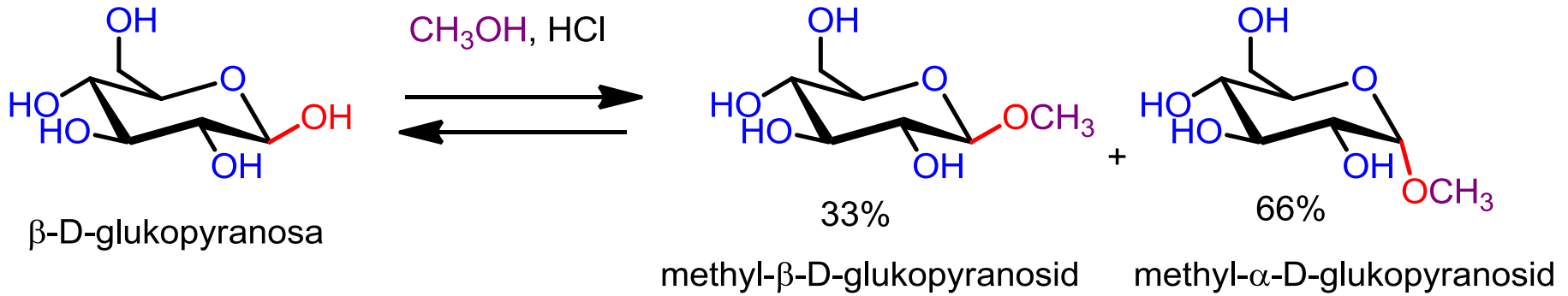


β -D-glukopyranosa

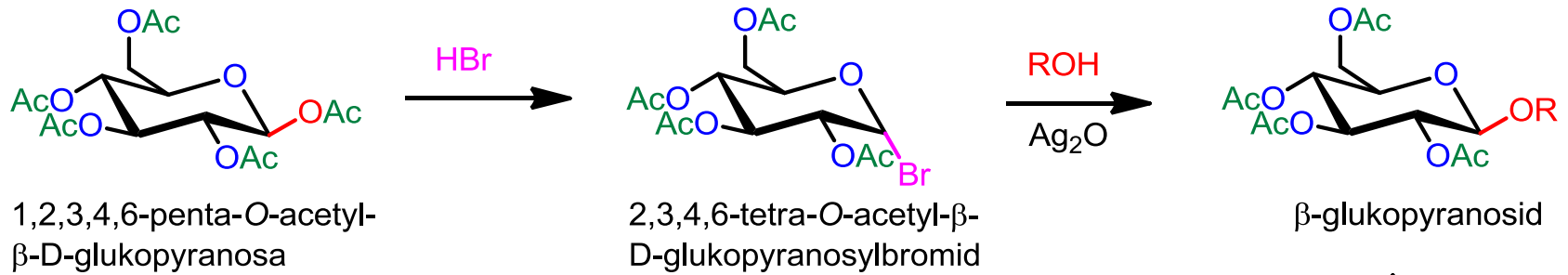


1,2,3,4,6-penta-O-acetyl- β -D-glukopyranosa

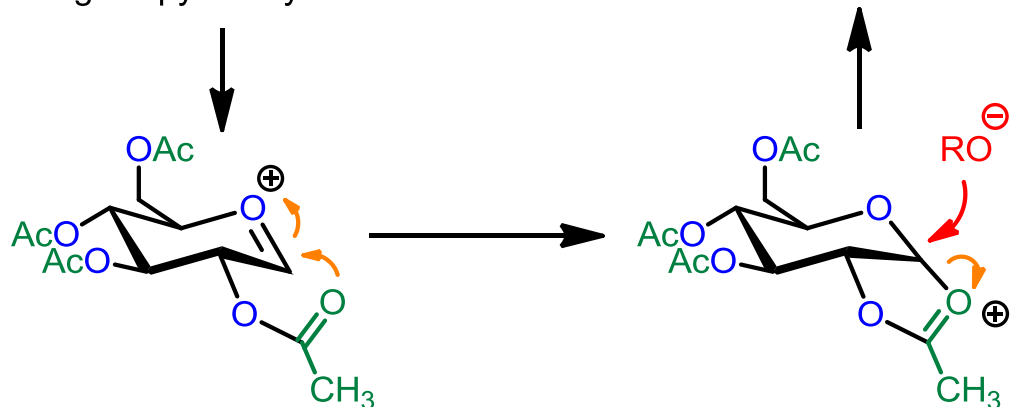
Tvorba glykosidů



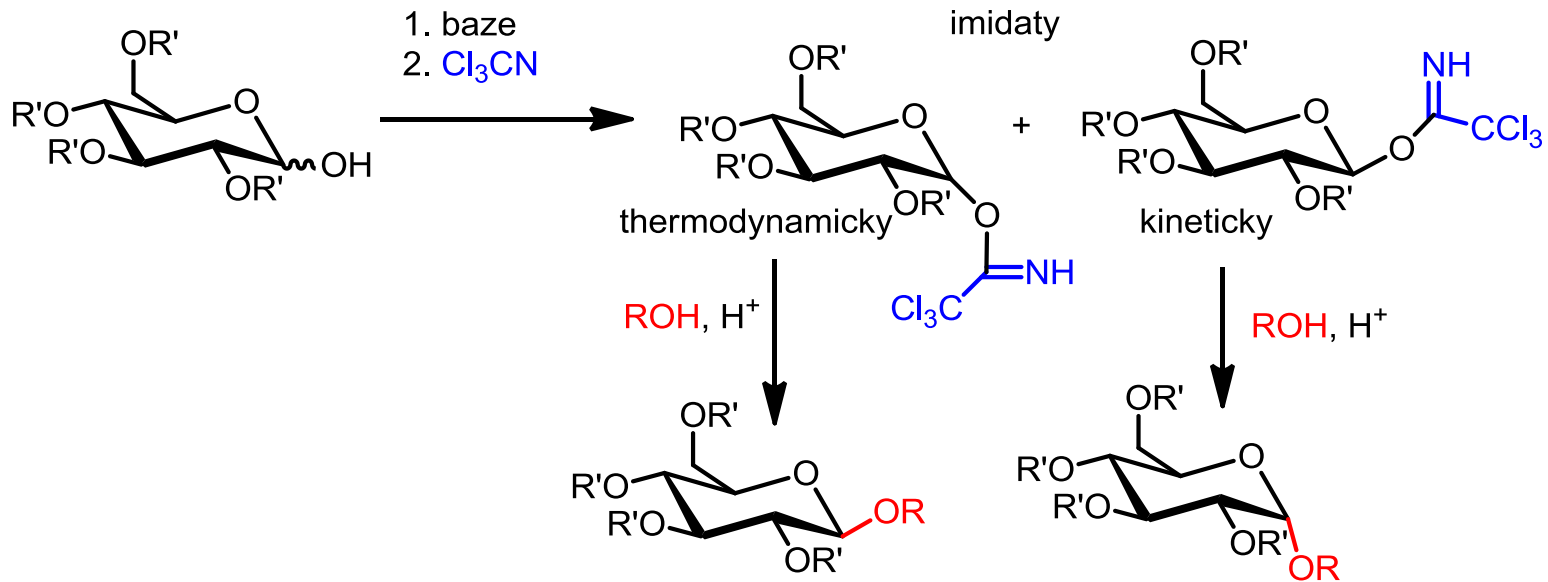
Koenigs-Knorrrova reakce



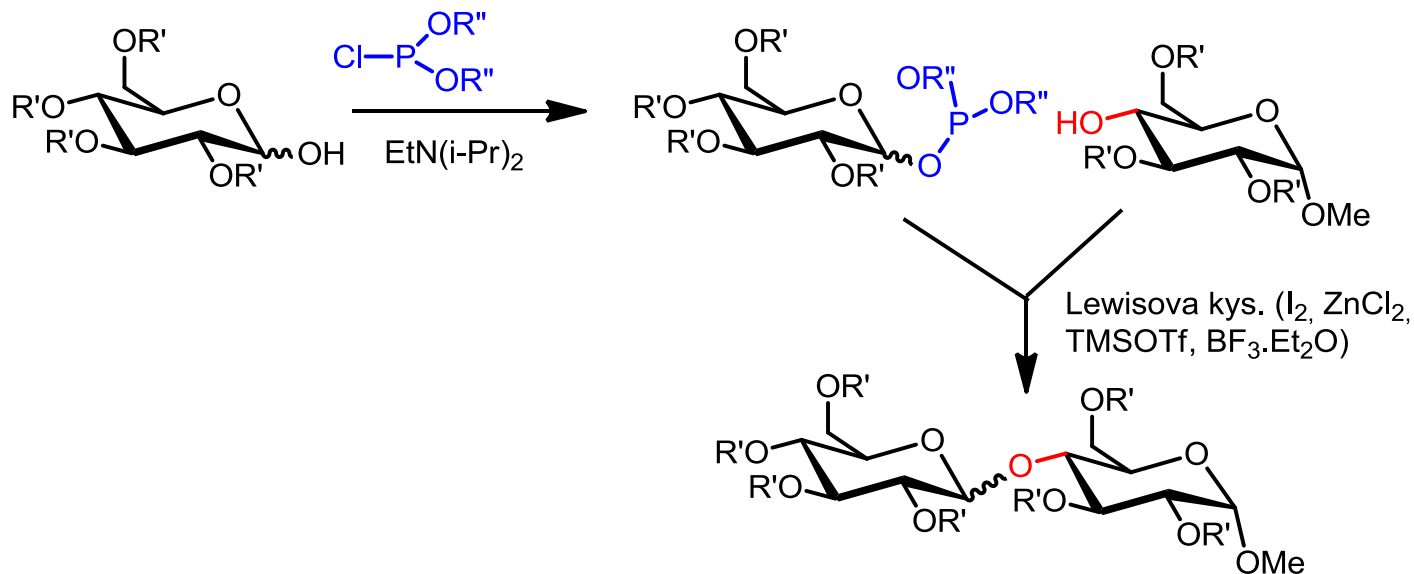
Stereoselektivní průběh reakce je dán **participací sousední skupiny** (acetyloxy)



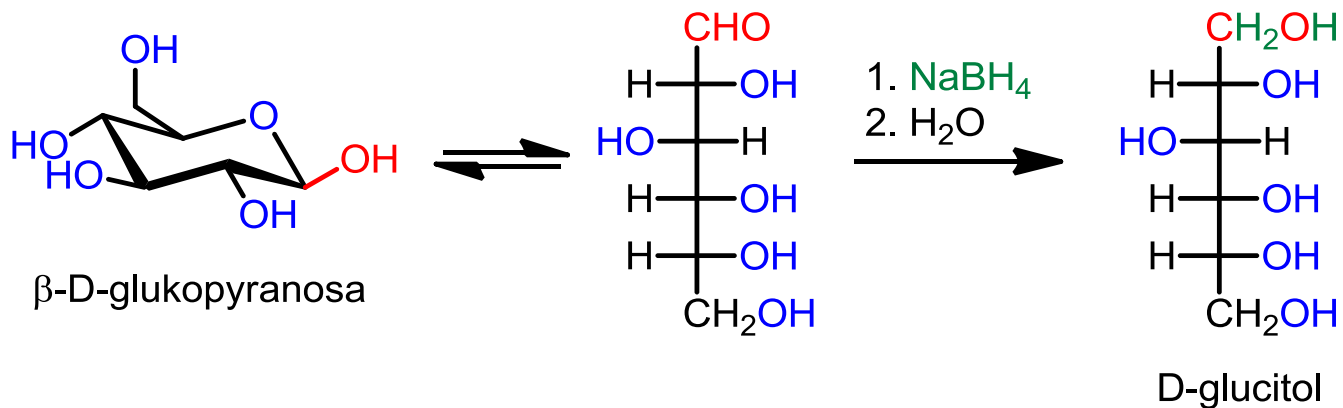
Praktická syntéza disacharidů nebo oligosacharidů – trichloracetimidátová metoda



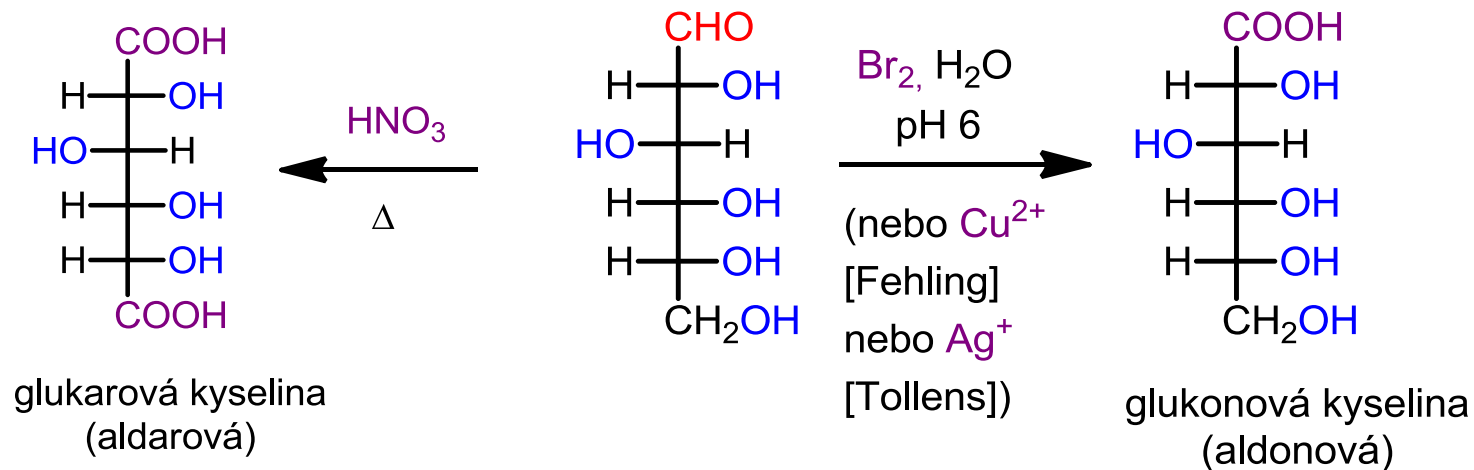
Fosfitová metoda



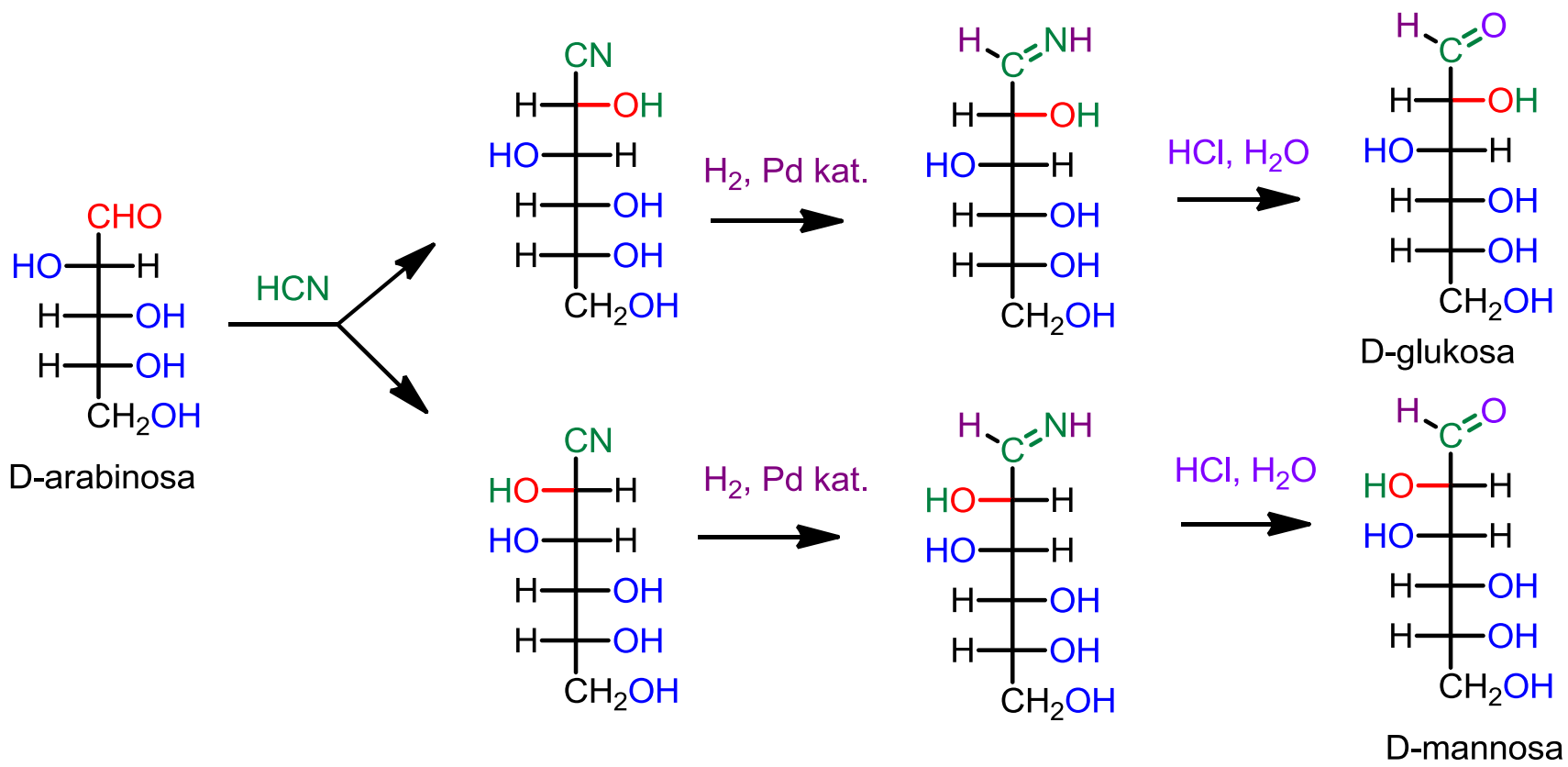
Redukce monosacharidů



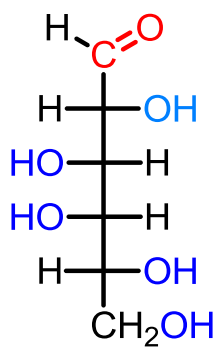
Oxidace monosacharidů



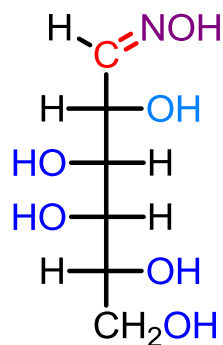
Prodlužování monosacharidů – Kilianiho-Fischerova metoda



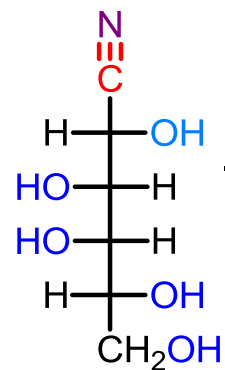
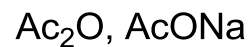
Odbourávání monosacharidů – Wohlovo odbourávání



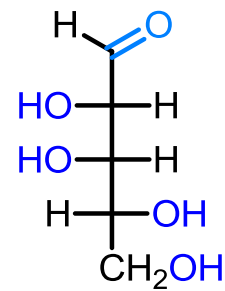
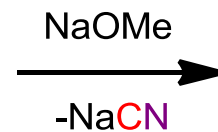
D-galaktoza



oxim

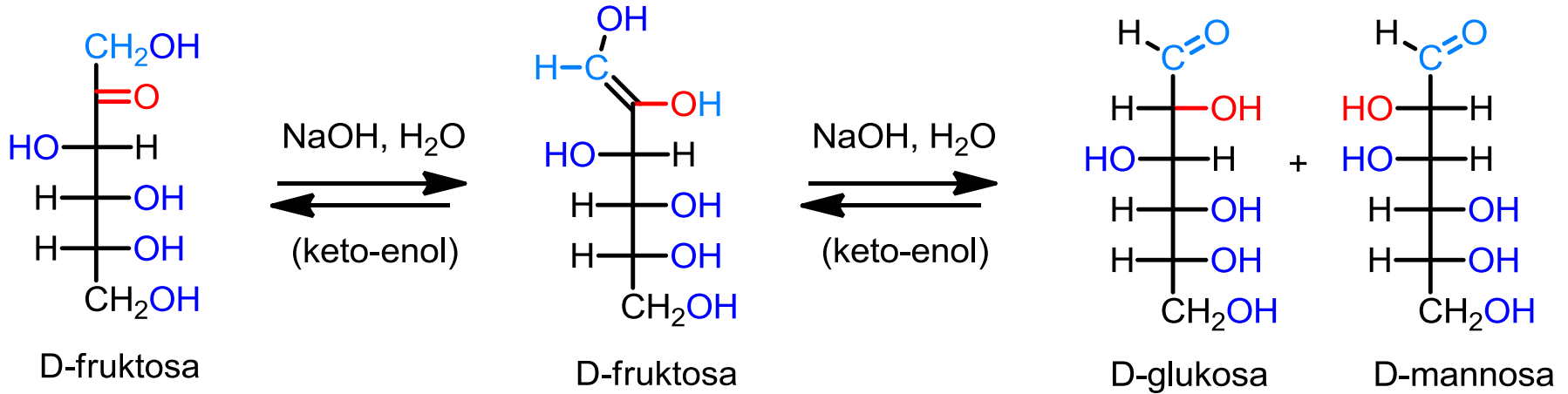


kyanhydrin



D-lyxosa

Isomerizace ketos na aldosy

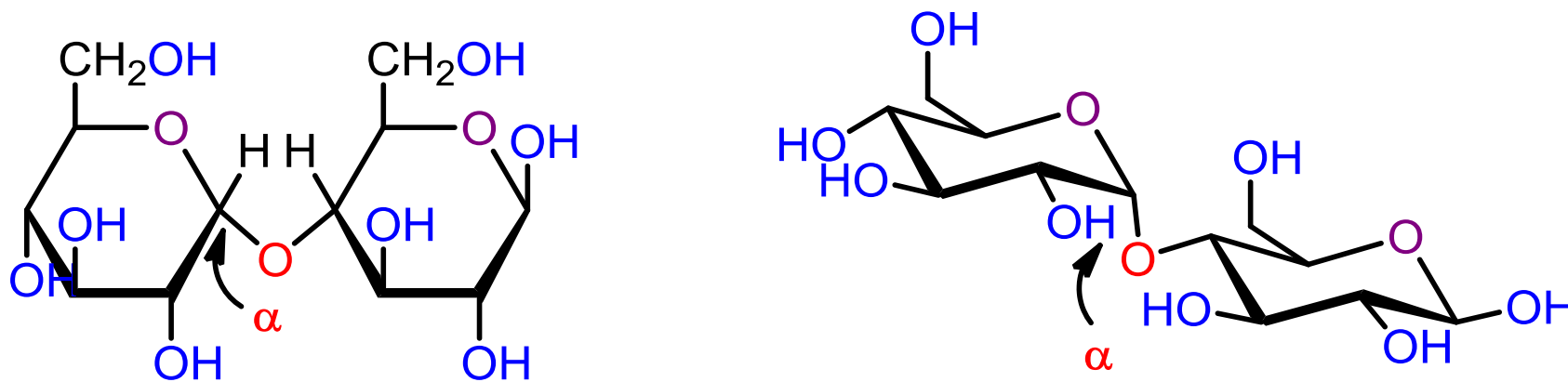


Disacharidy

Nejjednodušší oligosacharidy jsou disacharidy.

Maltosa

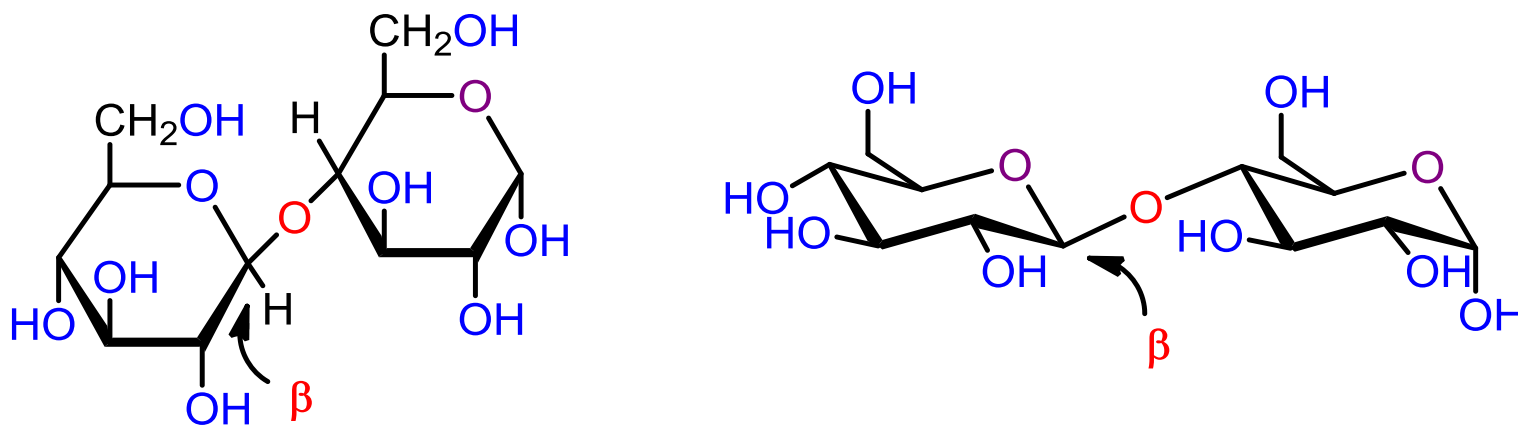
Maltosa je disacharid, který se získává částečnou hydrolýzou škrobu. Její další hydrolýzou vzniká D-glukosa.



maltosa, [4-O-(α -D-glukopyranosyl)- β -D-glukopyranosa]

Cellobiosa

Cellobiosa se získává částečnou hydrolýzou celulosy. Stejně jako v předešlém případě, další hydrolýzou vniká pouze D-glukosa.

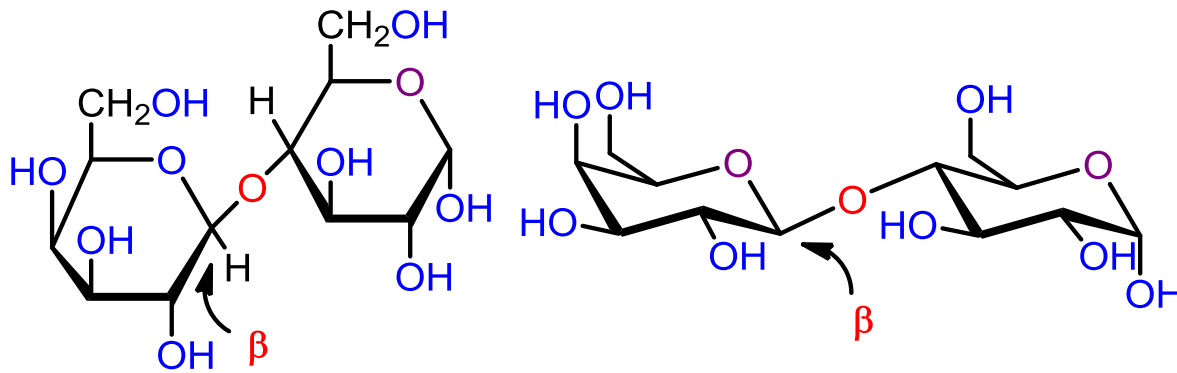


cellobiosa, [4-O-(β-D-glukopyranosyl)-β-D-glukopyranosa]

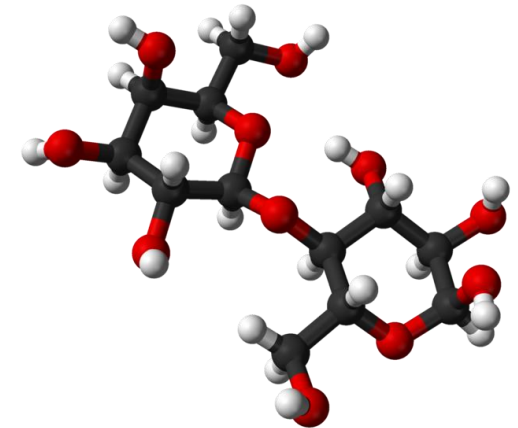
Laktosa

Laktosa je hlavní sacharid nacházející se v lidském a kravském mléce (4-8%).

Hydrolýza laktosy poskytne ekvimolární množství D-galaktosy a D-glukosy.



laktosa, [4-O-(β-D-galaktopyranosyl)-α-D-glukopyranosa]

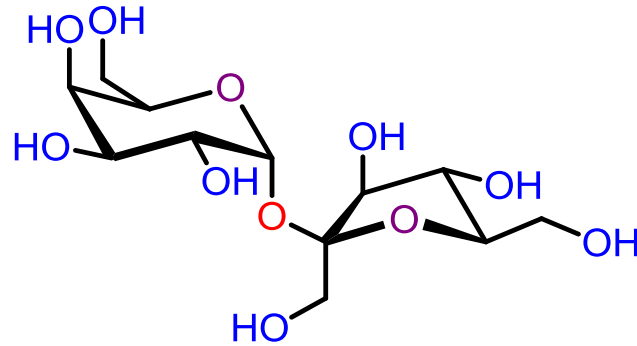
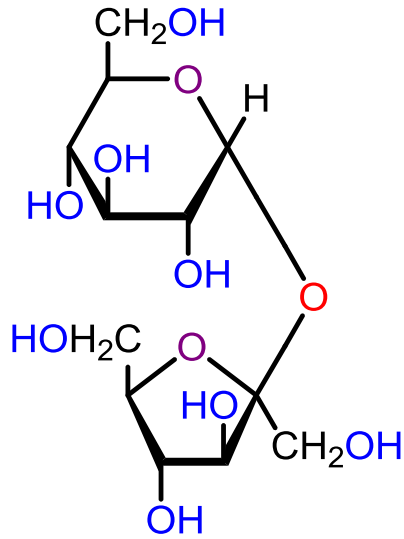


Někteří lidé se rodí s nemocí zvanou galaktosemie, která způsobuje neschopnost zažívání mléka.

Tato nemoc je způsobena nedostatkem enzymu, jež izomeruje galaktosu na glukosu.

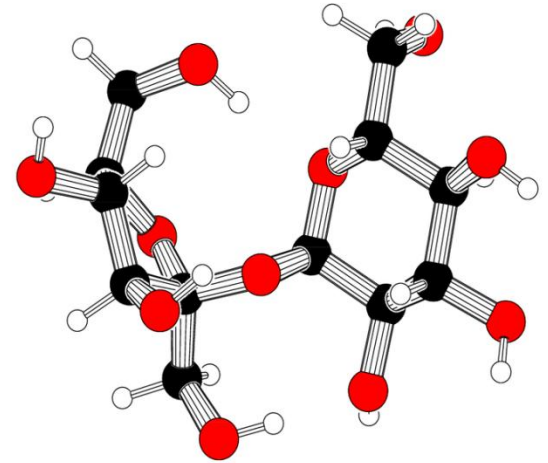
Sacharosa

Nejdůležitější disacharid je sacharosa (cukr). Sacharosa vzniká ve všech rostlinách, které využívají fotosyntézu a využívá se jako zdroj energie.



sacharosa

α -D-glukopyranosyl- β -D-fruktofuranosid
 β -D-fruktofuranosyl- α -D-glukopyranosid



Průmyslově se získává z cukrové řepy nebo třtiny, kde tvoří 14-20% rostlinné šťávy. Její hydrolýzou se získá ekvimolární množství D-glukosy a D-fruktosy (ketosa).

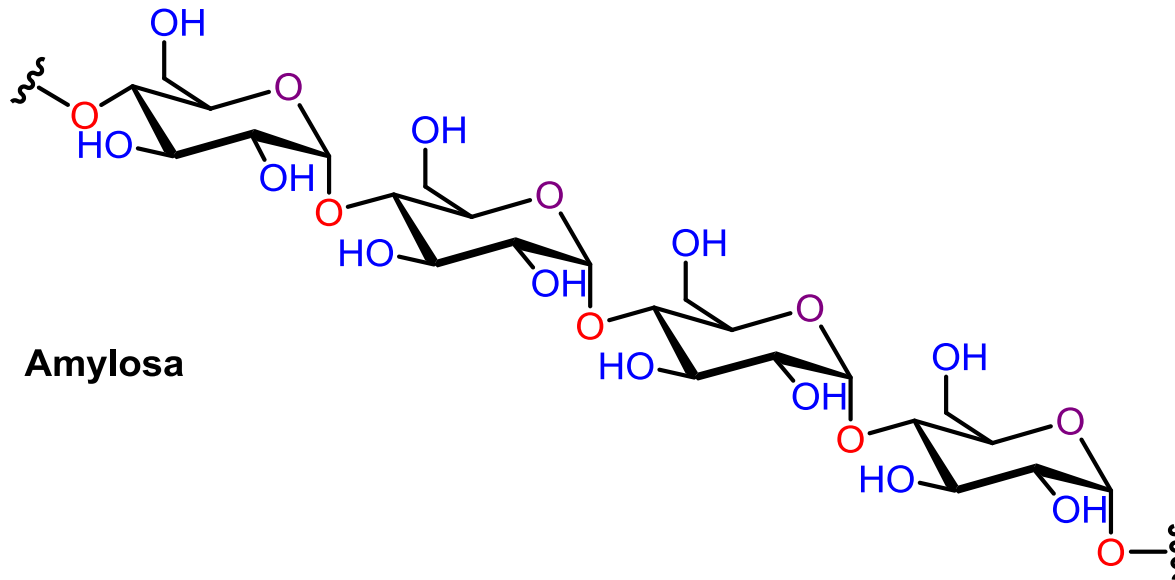
Polysacharidy

Škrob

Škrob je složen z molekul glukosy, které jsou vzájemně spojeny 1,4- α -glykosidovou vazbou, ale v některých místech dochází k větvení řetězců a spojení přes 1,6- α - glykosidovou vazbu.

Částečná hydrolýza poskytne maltosu a úplná pouze D-glukosu.

Škrob může být rozdělen na dvě frakce: amylosu a amylopektin.

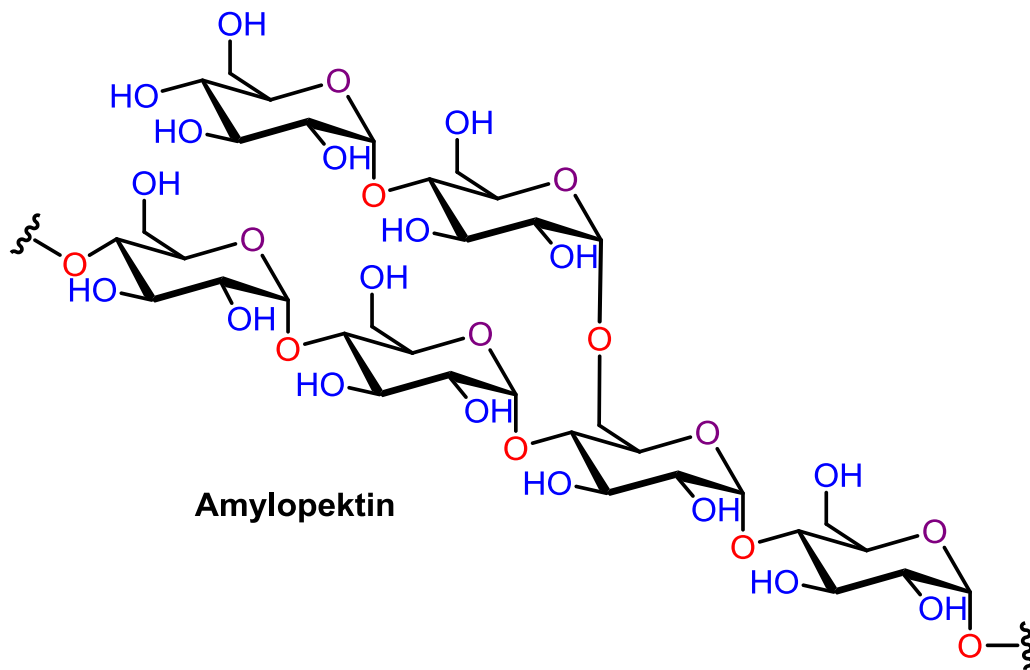


Amylosa tvoří zhruba 20% škrobu a obsahuje řetězce složené z 50-300 molekul glukosy spojených pouze 1,4- α -glykosidovou vazbou.

Amylopektin má rozvětvenou strukturu.

Každá molekula je tvořena 300-5000 molekulami glukosy, které obsahují přímou 1,4-glykosidovou vazbu v průměru každých 25-30 jednotek.

V místech větvení je 1,6-glykosidová vazba.

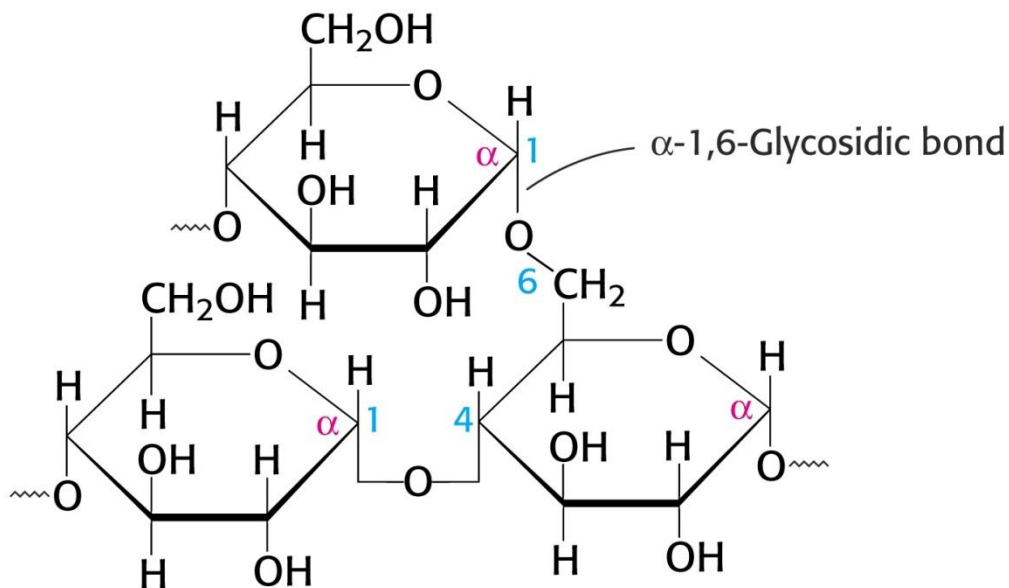


Glykogen je zásobárnou energie u živočišné říši.

Stejně jako u škrob jsou molekuly glukosy v glykogenu spojeny 1,4- a 1,6-glykosidovou vazbou.

Na rozdíl od něj má však podstatně vyšší molekulovou hmotnost a jeho molekuly jsou složeny až ze 100000 molekul glukosy.

Jeho struktura je také více rozvětvená a k větvení dochází po každých 8-12 jednotkách.

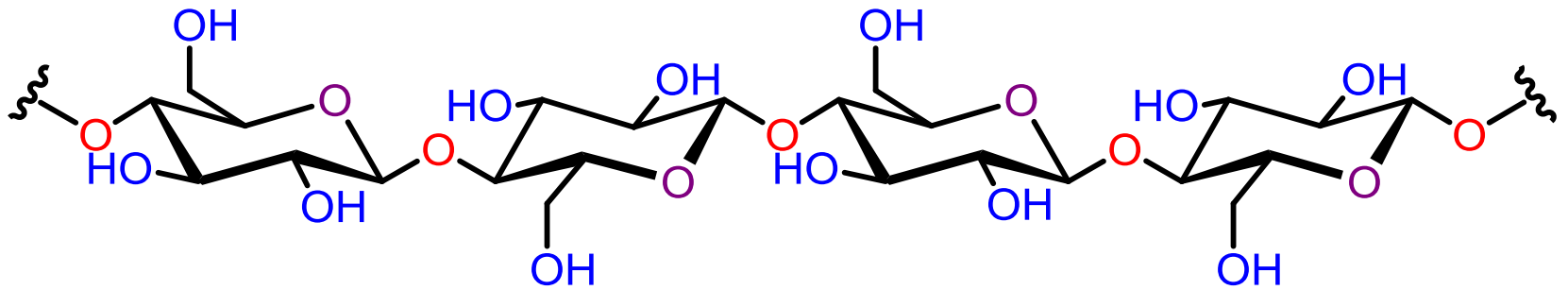


Celulosa

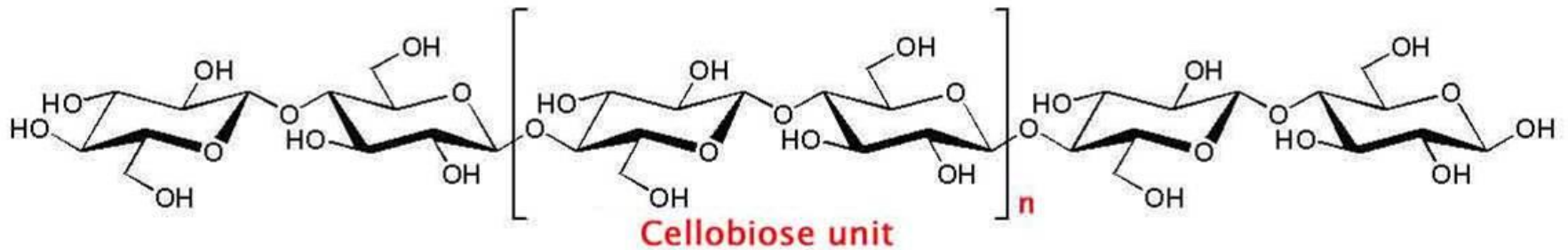
Celulosa je lineární polymer složený z molekul glukosy, které jsou spojeny 1,4- β -glykosidovou vazbou.

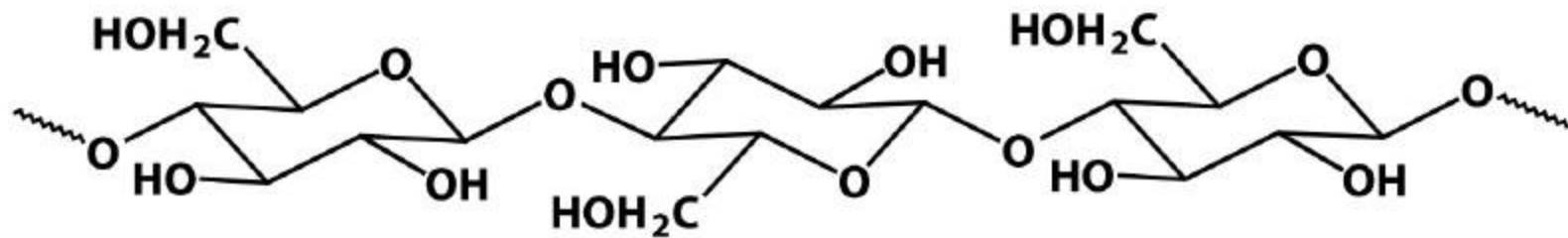
Tyto lineární molekuly obsahují v průměru 5000 molekul glukosy,

Celulosa

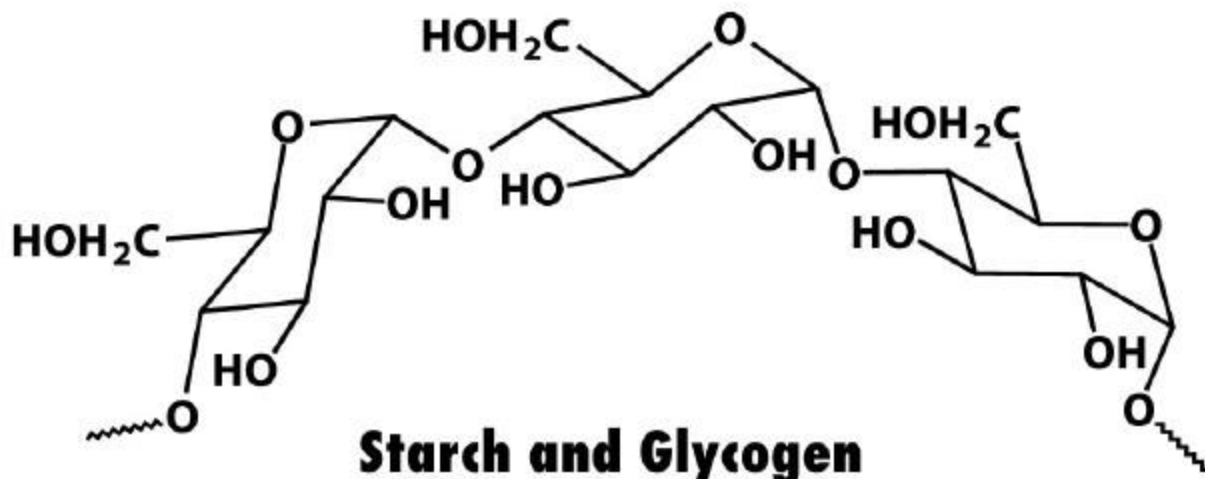


Cellulose



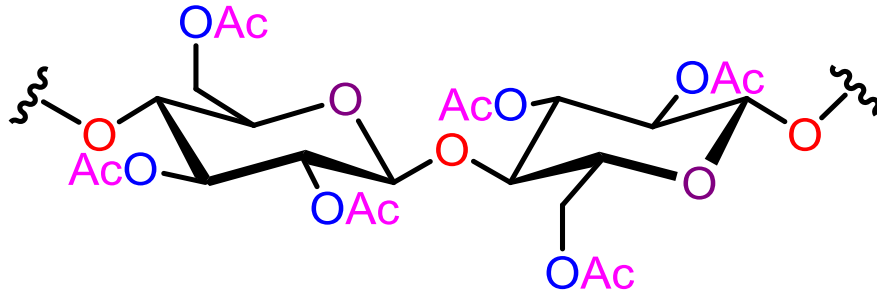


Cellulose
(β -1,4 linkages)



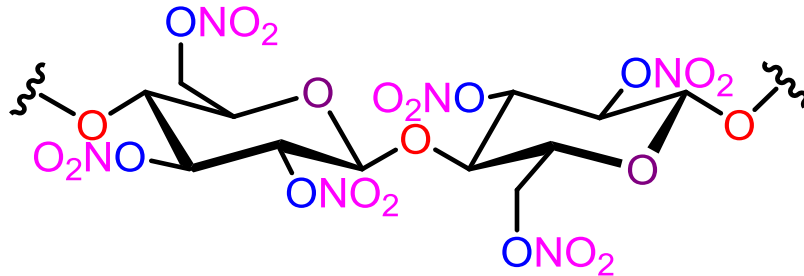
Starch and Glycogen
(α -1,4 linkages)

Acetylcelulosa, která má 97% esterifikovaných hydroxylových skupin slouží k výrobě umělých vláken (Rayon).



acetylcelulosa

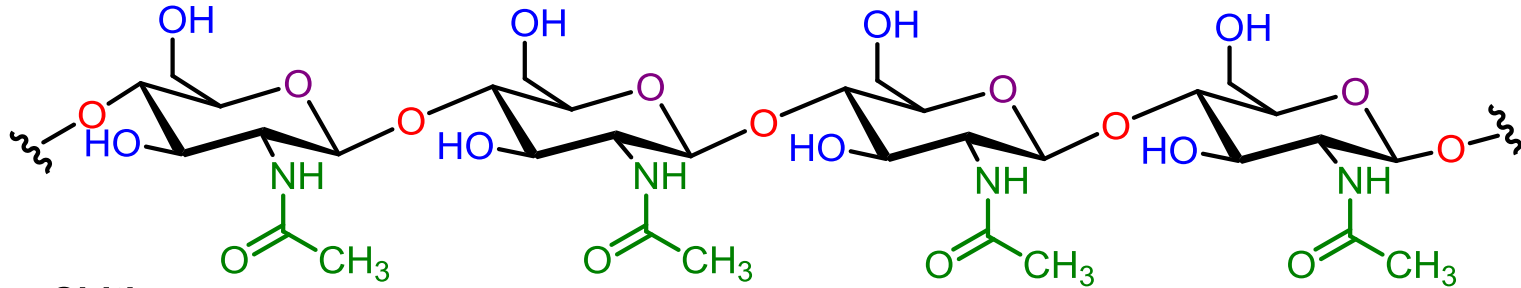
Dalším derivátem celulosy je její nitrát (nitrocelulosa).



nitrocelulosa

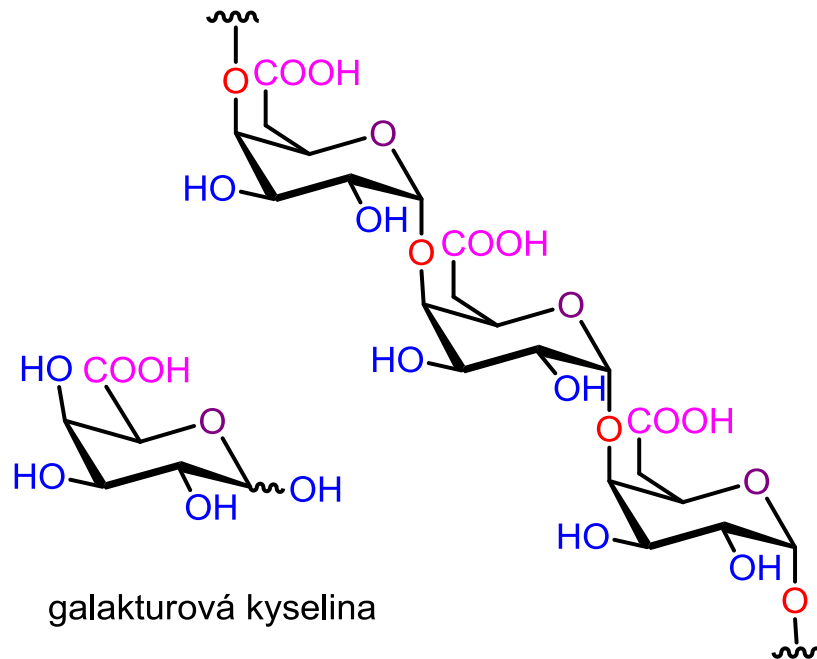
Další polysacharidy

Chitin má podobnou strukturu jako celulóza, ale na místo hydroxylové skupiny na C-2 má acetamidovou skupinu.



Chitin

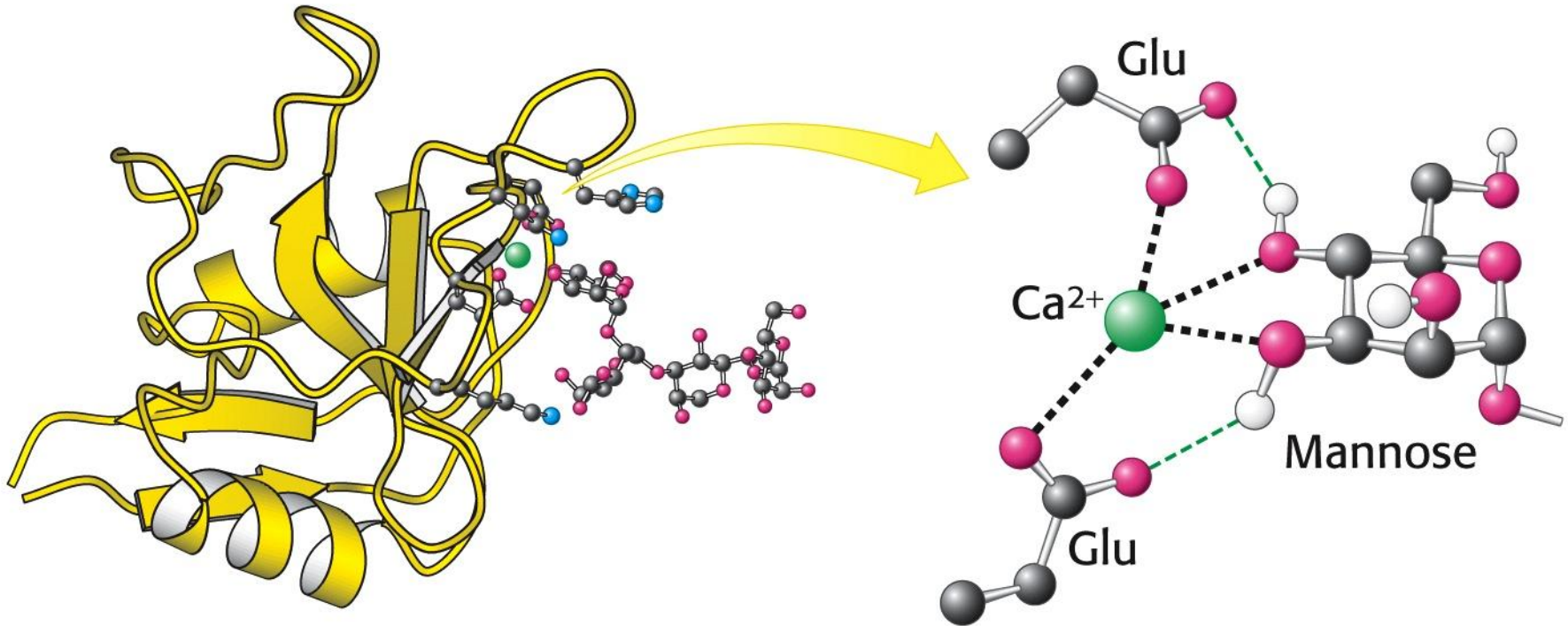
Jinou skupinou jsou **pektiny**, které se nachází v ovoci a používají se na přípravu želé.



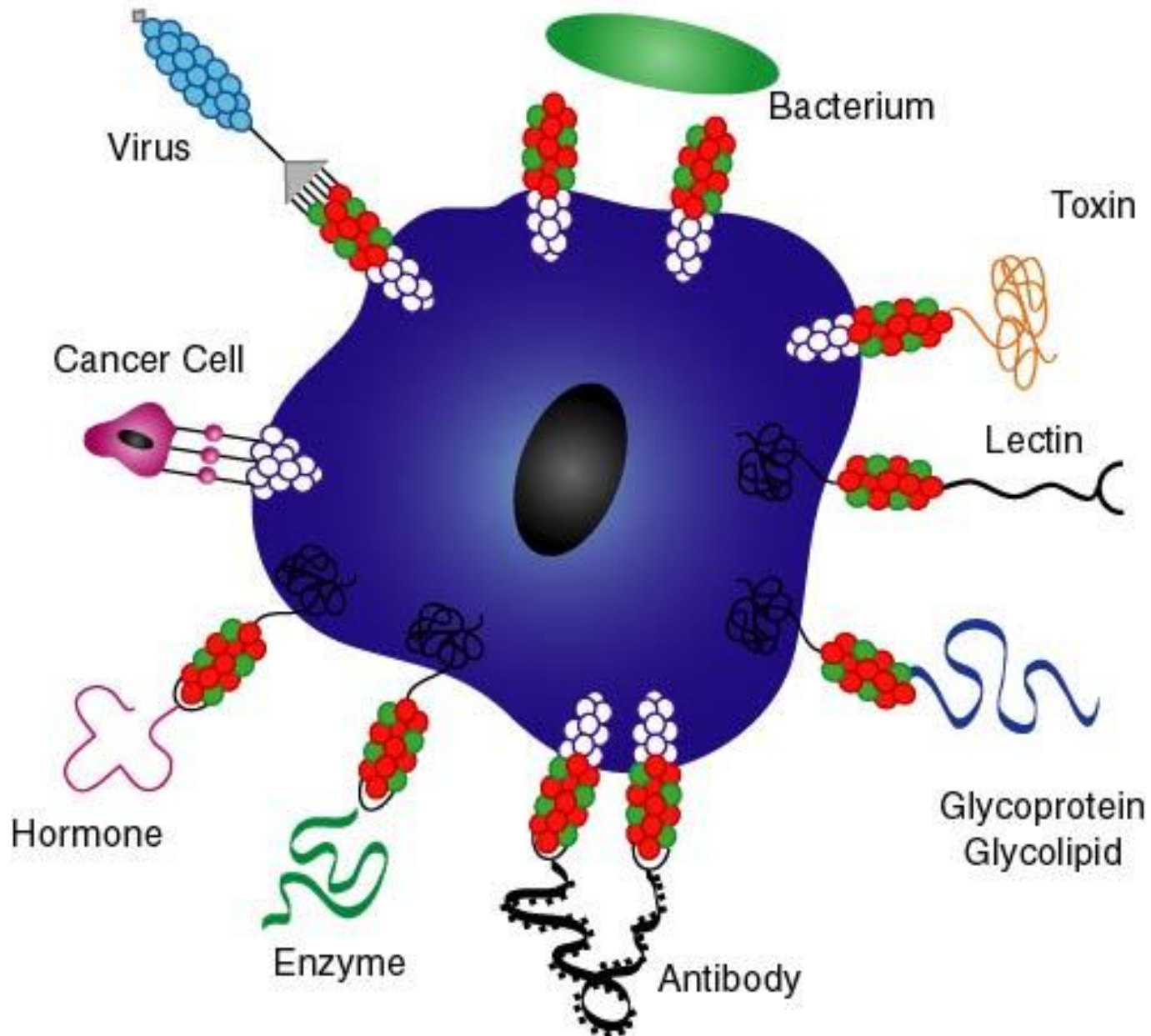
galakturová kyselina

Lektiny – proteiny vážící sacharidy

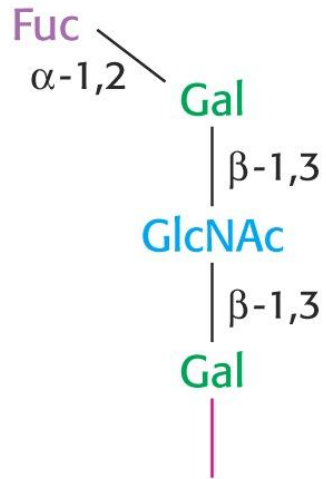
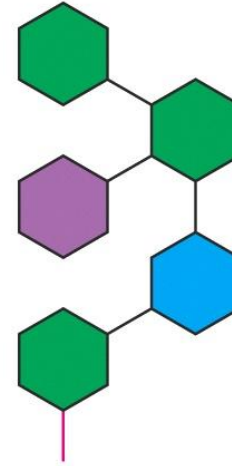
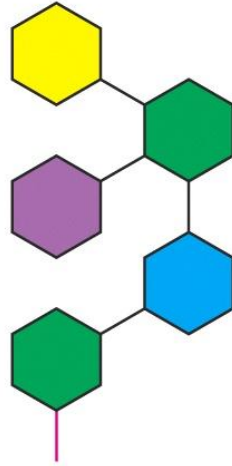
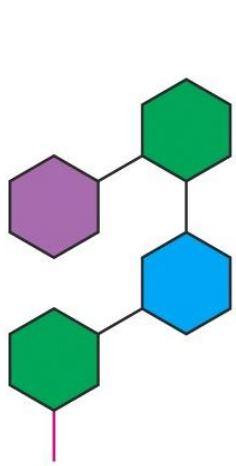
Zprostředkovávají kontakt buňky s dalšími buňkami



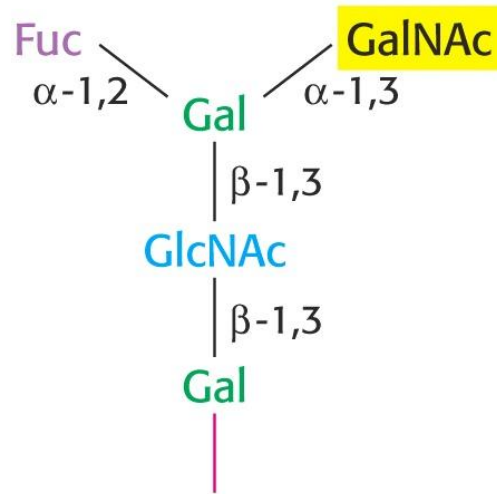
Cell-Surface Carbohydrates Involved in Molecular Recognition



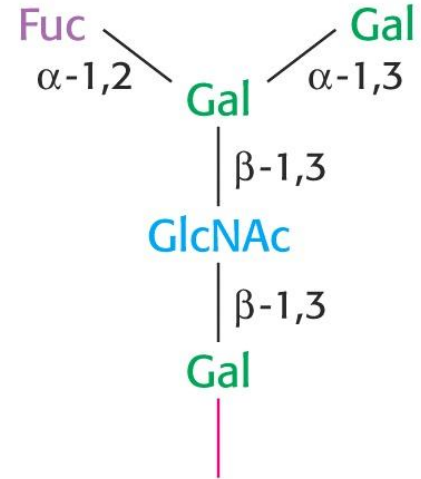
Struktura A, B and O oligosaccharide krevních antigenů



O antigen



A antigen



B antigen