(25) SACHARIDY (glycidy = UHLOVODANY = UHLOHYDRÁTY , obecný vzorec $C_mH_{2m}O_m = C_m(H_2O)_m$)

→ Odvozeny od ALIFATICKÝCH POLYHYDROXYALDEHYDŮ (–OH + –CHO) / POLYHYDROXYKETONŮ (–OH + >C=O)

→ K FOTOSYNTÉZOU v zel. rostlinách z $CO_2 + H_2O \xrightarrow{\text{světlo, chlorofyl}} C_6H_{12}O_6 + O_2$ — CHLOROFYL – zachycuje el. záření a převádí ho na energii chem. v.

(z jednodušších SACHARIDŮ — POLYKONDENZACE → POLYSACHARIDY)

BIOLOG. F-CE: [1] STAVEBNÍ F-CE : CELULOSA (rostliny), CHITIN (vnější skelet členovců)

! [2] ZDROJ ENERGIE : GLUKOSA (OXIDACÍ ↑ En → $CO_2 + H_2O$) → BUNĚČNÉ PALIVO

[3] ZÁSOBA ENERGIE : ŠKROB (rostl.), GLYKOGEN (živočišný škrob), INULIN (hvězdnicovité rostliny)

[4] SOUČÁST FYZIOL. ÚČINNÝCH LÁTEK : (NK, hormony ; enzymy, vitamíny)

[5] zdroj (C) (LAKTOSA → mateřské mléko)

DĚLENÍ : MONOSACHARIDY (jednoduché) → NELZE hydrolyticky štěpit } CUKRY ⊆ SACHARIDY !

OLIGOSACHARIDY ([2]–10 monos. jednotek)

POLYSACHARIDY (Obsahují mn. monos. jednotek) → vázané glykosidovou jednotkou !!

MONOSACHARIDY : ALDOSY (–CHO), KETOSY (>C=O) ; podle počtu C — TRIOSY, TETROSY, PENTOSY, HEXOSY, HEPTOSY

→ Znát vzorce : D-GLYCERALDEHYD ; DIHYDROXYACETON – nejjednodušší ALDOTRIOSA, KETOTRIOSA (nemá opt. aktivitu)!

D-RIBOSA, DEOXY-D-RIBOSA, (ALDOPENTOSY) ;

D-GLUKOSA, D-GALAKTOSA, (ALDOHEXOSY) ; D-FRUKTOSA (KETOHEXOSA)

PŘÍRODNÍ MATERIÁLY VĚTŠINOU D-FORMY cukrů !!

→ Umět vysvětlit optickou AKTIVITU (na GLYCERALDEHYDU) ; znát počet optických IZOMERŮ v závislosti na počtu chirálních atomů :

(2^{m-2} – počet ALDOS, – polovina D, L FOREM ; 2^{m-3} – počet KETOS) (m) – POČET UHLÍKŮ

→ EPIMERY (dvojice MONOSACHARIDŮ lišící se konfigurací na jednom C) : glukosa – galaktosa, glukosa – manosa

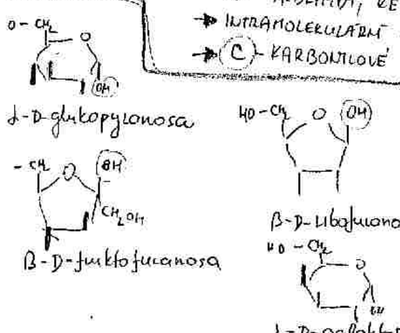
→ Umět převést OKOUZORCE → TOLLENSOVY VZ. → HAWORTHOVY VZ. (cyklické vzorce)

CYKLICKÉ FORMY : lépe vystihují skutečnost, že MONOSACHARIDY mají nižší reaktivnost než ALDEHYDY, KETONY (i když obsahují také KARBONYLOVOU SK.)

→ INTRAMOLEKULÁRNÍ ADICE (* POLOACETALOVÁ VAZBA) → cukr získává HETEROCYKLICKÝ CHARAKTER

→ (C)-KARBONYLOVÉ SK. se stává CHIRÁLNÍM → existence 2 IZOMERŮ s rozdílnou konfigurací na tomto C (ANOMERIE) IZOMERY – ANOMERY (NE ANTIPODY!!)

* NOVÝ HYDROXYL POLOACETALOVÝ = ANOMERNÍ = HEMIACETÁLOVÝ



α-D-glukopyranosa   β-D-ribofuranosa   β-D-fruktofuranosa   α-D-galaktopyranosa

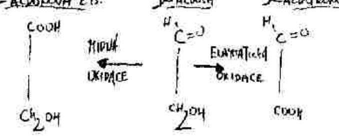
VLASTNOSTI MONOSACHARIDŮ : (krystal. l., SLADKÉ, rozp. v H_2O)

→ opticky AKTIVNÍ (NE DIHYDROXYACETON !)

→ ↑T → KARAMELIZUJÍ

→ MAJÍ REDUKČNÍ ÚČINKY ! (SAMI SE OXIDUJÍ)

CHEMIE MONOSACHARIDŮ : [1] OXIDACE :



ALDONOVÁ KYS. ← MÍRNÁ OXIDACE — D-ALDOSA — ENZYMATICKÁ OXIDACE → ALDURONOVÁ KYS.

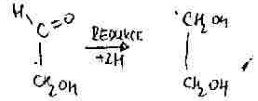
(glukonová kys. / glukosa / glukuronová kys.)

Důkazy: * cukr + FEHL. O ⇒ $Cu^{II} \to Cu^{I}$ (MODRÁ → ČERVENÁ) (Fehling se redukuje, cukr OXIDUJE!)

* cukr + Toll. O ⇒ $Ag^+ \to Ag^0$ (STŘÍBRNÉ ZRCÁTKO)

* cukr + SCHIFFOVO ČINIDLO → ∅ (NEBARVÍ)

[2] REDUKCE



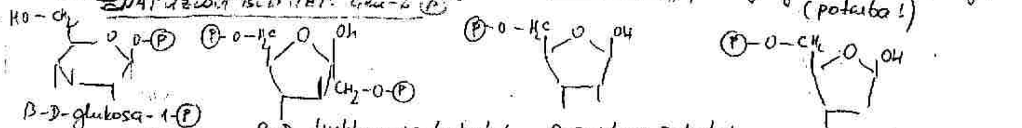
D-ALDOSA — REDUKCE +2H → D-ALDITOL (cukerní alkohol)

umět zapsat rovnici : • D-glukosa → D-glucitol (D-sorbitol), D-ribosa → D-RIBITOL.

• D-glyceraldehyd • dihydroxyaceton > GLYCEROL

[3] Reakce s H_3PO_4 (* fosforečné estery – CUKERNÉ FOSFÁTY) ; enzymy KINASY ↑ energie (potřeba!)

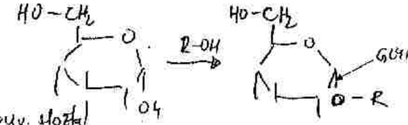
ZNÁT VZOREC BL. ITER. Glu-6-(P)



β-D-glukosa-1-(P)   β-D-fruktosa-1,6-bisfosfát   β-D-ribosa-5-fosfát (→ RNA)   β-D-deoxy-ribosa (→ DNA)

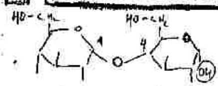
[4] Reakce s ALKOHOLY

* GLYKOSIDY (v kys. prostředí ŠTĚPENY na pův. složky, zás. prostředí → STÁLÉ)



GLYKOSIDOVÁ VAZBA — ALKYL-α-D-GLUKOPYRANOSID — (R) metyl, etyl – AGLYKON (NECUKERNÁ)

[5] REAKCE MONOSACHARID – MONOSACHARID



O-GLYKOSIDOVÁ VAZBA (KYSLÍKOVÁ)

* MALTOSA (1→4) (SLADOVÝ C.)

VZNIKÁ DISACHARID

* LAKTOSA (β-galaktosa + α-glukosa) – β-1,4 (MLÉČNÝ C.)

* CELOBIOSA (2× β-glukosa) – β-1,4

* SACHAROSA (α-glukosa + β-fruktosa) α,β (1,2) (ŘEPNÝ)

→ ROZDĚLENÍ DISACHARIDŮ : REDUKUJÍCÍ (všechny uvedené kromě SACHAROSY) × NEREDUKUJÍCÍ (SACHAROSA) (podle toho zda je či není ZACHOVÁN POLOACETALOVÝ HYDROXYL !)

→ VÝZNAMNÉ CUKRY : • D-GLUKOSA (HROZNOVÝ CUKR) : (v krvi – KREVNÍ CUKR – rychlý zdroj En (hladina cukru GLYKEMIE) – HORMON INZULIN, GLUKAGON ; (přípravky: GLUKOPUR, DEXTROPUR) ; PRAVOTOČIVÁ

hladina → 4 mmol/l ; ↑ HYPERGLYKEMIE × ↓ HYPOGLYKEMIE → cukrovka !

→ ALKOHOLOVÉ KVAŠENÍ : D-GLUKOSA —KVASINKY→ $H_3C–CH_2–OH$

→ MLÉČNÉ –"– : D-GLUKOSA → $H_3C–CH(OH)–COOH$

• D-FRUKTOSA (ovocný c.) – LEVOTOČIVÁ , nejsladší cukr vůbec !

• SACHAROSA : INVERZE SACHAROSY (přeměna původně pravotočivé sacharosy hydrolýzou na vzniklé LEVOTOČIVOU FRUKTOSU a pravotočivou glukosu) LEVOTOČIVOST PŘEVAŽUJE (změna OPT. OTÁČIVOSTI)

(INVERTNÍ CUKR : Směs levot. fruktosy a pravotočivé glukosy)

MED : Směs GLUKOSY + FRUKTOSY (* enzymatickou hydrolýzou SACHAROSY SACHARASOU)

(P:) MUTAROTACE glukosy : přeměna α → β (112° → 19°) ANOMER ve vod. O ⇒ ZMĚNA OPTICKÉ ROTACE (pokles optické otáčivosti)

D-glukosa se vyskytuje především ve ŽIDLIČKOVÉ KONFORMACI

(ENERGETICKY NEJVÝHODNĚJŠÍ ↓ En)

POLYSACHARIDY : ŠKROB, GLYKOGEN, CELULOSA → D-GLUKANY (obsahují pouze D-glukosu) ; CHITIN, INULIN

→ nerudukující makromolekulární látky (nerozpustné nebo málo – BOBTNAJÍ)

→ nejsou sladké (nejsou to cukry)

→ spojeny glykosidovou vazbou (štěpeny kyselou či enzymovou hydrolýzou)

→ některé se charakteristicky barví JODEM

[A] ŠKROB → hl. zásobní polysacharid rostlin (v zásobních orgánech rostlin – HLÍZY, ZRNA)

→ vyživa lidstva ; ČÁSTEČNOU HYDROLÝZOU * DEXTRIN (polysacharidy s nižší Mr) —další hydrolýza→ MALTOSA ✓

ŠKROB: AMYLOSA → 20 %, AMYLOPEKTIN → 80 %

AMYLOSA: lineární NEVĚTVENÝ HOMOPOLYSACHARID (α-1,4); vytváří HELIXOVOU KONFORMACI (ŠROUBOVICOVÁ) (VOD. M.)
→ rozpustná ve vodě, s JODEM INTENZIVNÍ MODRÉ ZBARVENÍ

AMYLOPEKTIN: → LINEÁRNÍ VĚTVENÝ HOMOPOLYSACHARID (α-1,4 + α-1,6)
→ některé šroubovice (kvůli větvení)
→ Jodem se barví ČERVENOFIALOVĚ (ve vodě NEROZPUSTNÝ!)

GLYKOGEN: zás. živočišný polysacharid (ve svalech a játrech) (α-1,4 ; α-1,6)
→ strukturně se podobá AMYLOPEKTINU (je větvenější)
→ POHOTOVÝ ale RYCHLE VYČERPATELNÝ zdroj ENERGIE, rozpustný ve vodě, jodem se téměř nebarví!
→ účinkem enzymů se z glykogenu odštěpuje β-D-glukosa-1-Ⓟ – CORIHO ESTER

CELULOSA: → LIN. NEVĚTVENÝ HOMOPOLYSACHARID (stavební jednotka β-D-glukosa – CELOBIOSA)
→ nejrozšířenější org. látka na Zemi (tvoří bun. stěny rostlin)
→ NEROZPUSTNÁ ve vodě (málo reaktivní) – PŘÍČINOU JE: intermolekulární vod. H působení mezi paralelními soustavami řetězců z D-glukosy

ČISTÁ: bavlna, len, konopí
VÁZANÁ: dřevo (50 %), zde doprovázena LIGNINEM a HEMICELULOSOU
→ NESTRAVITELNÁ pro člověka (ALE DŮLEŽITÁ = VLÁKNINA → PERISTALTIKA STŘEV (pohyb tráveniny ve střevě))
(býložravci: enzym CELULASA: štěpí celulosu na CELOBIÓSU → GLUKOSU) využití jako ZIVINA!

VYUŽITÍ: NITRÁTY CELULOSY (× esterifikací HNO_3) → TRINITRÁT CELULOSY (střelná bavlna, bezdýmný STŘELNÝ PRACH)

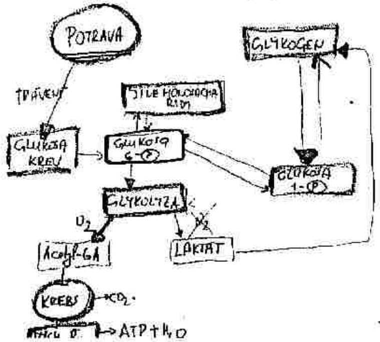
VISKÓZOVÉ HEDVÁBÍ + CELOFÁN (zpracováním REGENEROVANÉ celulosy = VISKÓZY)

VÝROBA BUNIČINY: SULFITOVÝ ZP. (starší) $Ca(HSO_3)_2$, obtížná regenerace použitých chemikálií
SULFÁTOVÝ ZP. (novější) Na_2SO_4, NaOH
↓
výroba papíru ($Ca(ClO)_2$ – bělení; $Al_2(SO_4)_3$ – KLIH – jakost papíru × rozpíjení písma)
KAOLIN – PLNIDLO

II METABOLISMUS SACHARIDŮ

→ sacharidy přijímané potravou jsou v trávicí soustavě rozloženy na základ. STAVEBNÍ JEDNOTKY – MONOSACHARIDY pomocí enzymů GLYKOSIDAS (HYDROLÁZY – štěpí glykosidovou vazbu)

TRÁVENÍ: ① DUTINA ÚSTNÍ (PTYALIN → α-AMYLASA) → štěpí ŠKROB → DEXTRINY
② ŽALUDEK (trávení zde nepokračuje, ↓pH – INAKTIVACE AMYLASY)
③ DVANÁCTNÍK + tenké střevo (pankreatické amylasy, sacharasa, laktasa, maltasa)
→ probíhá postupné rozštěpení až na MONOSACHARIDY – ty jsou pak VSTŘEBÁVÁNY STŘEVNÍ STĚNOU do krve



A) KREBSŮV CYKLUS (C. KYS. TRIKARBOXYLOVÉ) (CITRÁTOVÝ)
SACHARIDY → Acetyl-CoA → KREBS → 8[H] (AKTIVNÍ VODÍK) → DÝCH. Ř → ATP, H_2O; CO_2
→ STŘED AEROBNÍHO METABOLISMU
POSTUPNÁ OXIDACE Acetyl-CoA ($H_3C-C(=O)SCoA$) na CO_2 za × REDUKOVANÝCH FOREM KOENZYMŮ
→ KATABOLICKÉ – ROZKLADNÉ DĚJE (lokalizace v MITOCHONDRIÍCH + MATRIX)
→ pomocí tří zabudovaných zahrnutých molekul H_2O se zdvojnásobí počet AKTIVNÍCH VODÍKŮ (těch co jsou vázány na koenzymy)

$$H_3C-C(=O)SCoA + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 8[H] + HS\text{-}CoA$$

SUMÁRNÍ ROVNICE

→ kromě toho KR. CYKLUS produkuje MEZIPRODUKTY pro

① OXALACETÁT + Acetyl-CoA + (H_2O) → CITRÁT (sůl cit. kys.)
② IZOMERACE (× IZOCITRÁTU)
③ OXIDACE + DEKARBOXYLACE (× α-OXOGLUTARÁT) × CO_2 × NADH+H⁺
④ ——— " ——— (× SUKCINYL-CoA) × CO_2 + × NADH+H⁺
⑤ SUBSTRÁTOVÁ FOSFORYLACE (× GTP → ATP) × SUKCINÁT (+H_2O) GDP
⑥ OXIDACE (× FUMARÁT) × $FADH_2$
⑦ HYDRATACE (+H_2O) × MALÁT
⑧ OXIDACE (× OXALACETÁT) × NADH+H⁺

Energetická bilance:
3 × (NADH+H⁺) = 3·3 = 9
1 × $FADH_2$ = ? 2
1 GTP → 1 ATP 1
12 ATP

str. 61 SKRIPTA

B) GLYKOLÝZA: zákl. metabolický děj (u savců zpracovává 70–80 % SACHARIDŮ); probíhá v CYTOPLAZMĚ
+ stimulace inzulinem při vysoké hladině cukru
GLUKOSA → PYRUVÁT (nepotřebuje O_2 ANAEROBNÍ)
① GLUKOSA →(KINASA) GLUKOSA-6-Ⓟ (aktivace, ↑En, −1ATP) →(IZOMERASA) FRUKTOSA-6-Ⓟ →(KINASA) FRUKTOSA-1,6-bisⓅ AKTIVACE (−1ATP)
② FRUKTOSA-1,6-BISⓅ →(ALDOLASA) 2 × GLYCERALDEHYD-Ⓟ !! (brát vše dvakrát)
③ GLYCERALDEHYD-Ⓟ → PYRUVÁT; vyrobí se celkem 4 ATP a × 2 × (NADH+H⁺)

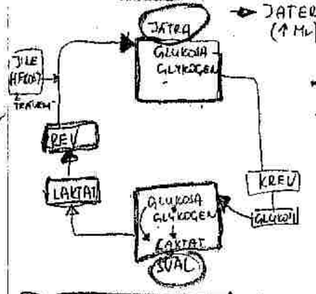
! PYRUVÁT $H_3C-CO-COOH$ → (NADH+H⁺ → NAD⁺) → LAKTÁT $H_3C-CH(OH)-COOH$ (spotřeba redukovaných forem koenzymů) — MLÉČNÉ KVAŠENÍ
−CO_2 → H_3C-CHO → (NADH+H⁺ → NAD⁺) → H_3C-CH_2-OH ALKOHOL — ALKOHOLOVÉ KVAŠENÍ

Energ. bilance: GLUKOSA → LAKTÁT / ALKOHOL + 2ATP

PYRUVÁT →(OXIDAČNÍ DEKARBOXYLACE + HS-CoA) $H_3C-C(=O)SCoA$ + CO_2 + 2H → KREBS → DÝCH. Ř → ATP
PYRUVÁT PŘECHÁZÍ Z CYTOPLAZMY DO MITOCHONDRIE

Energ. bilance O_2
→ (GLUKOSA → PYRUVÁT) → +2ATP
→ 2 × (NADH+H⁺) (z přeměny na PYRUVÁT) → +6ATP
→ 2 × (NADH+H⁺) (z přeměny na Acetyl-CoA) → +6ATP
→ 2 × Acetyl-CoA → KREBS → DÝCH. Ř → 24 ATP
38 ATP

C) CORIHO CYKLUS → tvorba a rozpad glykogenu — str. 77 SKRIPTA
→ JATERNÍ a SVALOVÝ GLYKOGEN (svalový × pouze z krevního cukru!) (↑Mr) (↓Mr)



→ v játrech × z LAKTÁTU (GLUKONEOGENEZE) → GLUKOSA (ta se dostává do krve → KREVNÍ...)
→ z PŘEBYTKU GLUKOSY → GLYKOGEN (GLYKOGENEZE, spotřeba En)
→ při nedostatku kr. cukru GLYKOGEN → GLUKOSA-1-Ⓟ (GLYKOGENOLÝZA) → GLUKOSA-6-Ⓟ
SVAL: GLYKOLÝZA → LAKTÁT

str. 75

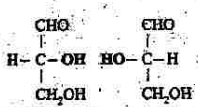
D) PENTOZOVÝ CYKLUS → lokalizace cytoplazma: CTL: zisk: NADPH+H⁺ (pro redukční syntézy MK), RIBOSA-5-Ⓟ (výchozí látka pro syntézu NK + nukleotidů a jejich koenzymů)
→ neumožňuje tvorbu ATP (odbourává 30 % sacharidů)
! → Umožňuje ÚPLNOU OXIDACI GLUKOSY (BEZ KREBSOVA CYKLU): GLUKOSA-6-Ⓟ → (OXIDAČNÍ DEKARBOXYLACE) 6CO_2 + 12 NADPH+H⁺
→ řada reakcí tohoto cyklu vychází z meziproduktů glykolýzy (PEN. C ↔ GLYKOLÝZA NAPOJENY NA SEBE)
→ regulace jednotlivých reakcí PEN. C. závisí na druhu požadovaného produktu

str. 76

Ⓐ POTŘEBA NADPH+H⁺ začne × RIBOSA-5-Ⓟ rozkládat FRUKTOSA-6-Ⓟ, GLYCERALDEHYD-3-Ⓟ
Ⓑ POTŘEBA RIBOSA-5-Ⓟ FRUKTOSA-6-Ⓟ, GLYCERALDEHYD-3-Ⓟ → × RIBOSA-5-Ⓟ

Monosacharidy

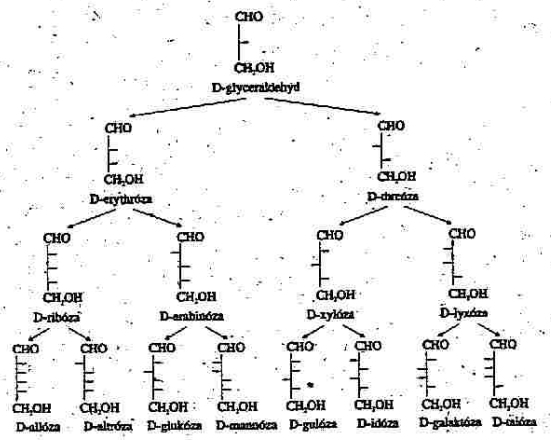
Glyceraldehyd – nejjednodušší zástupce aldóz
– opticky aktivní
– existuje ve dvou enantiomerních formách D a L



D-(+) glyceraldehyd L-(-) glyceraldehyd

Pozn.: od tohoto nejjednoduššího sacharidu lze odvodit genetickou řadu aldóz. Genetické řady jsou dvě, podle toho, vyjdeme-li z pravotočivého D-(+) nebo levotočivého L-(-) glyceraldehydu.

GENETICKÁ ŘADA ALDÓZ



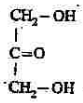
Pozn.:
Všechny cukry odvozené myšlenou výstavbou z D-glyceraldehydu mají na posledním asymetrickém uhlíku s nejvyšším pořadovým číslem orientován – OH doprava, tedy konfiguraci

Sacharidy patřící k řadě L mají konfiguraci na posledním asymetrickém uhlíku

Z tabulky vyplývá, že ze dvou antipodů glyceraldehydu lze odvodit 4 tetrózy, 8 pentóz, 16 hexóz. Polovina z nich patří vždy do řady D a polovina do řady L.

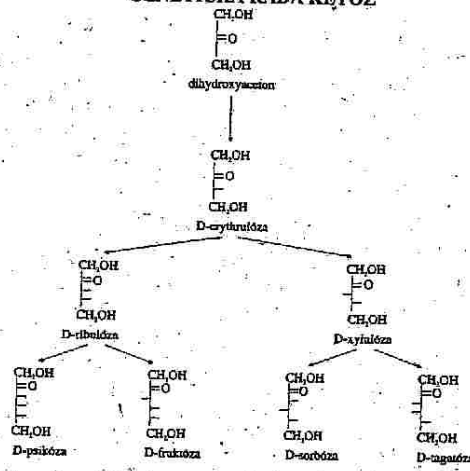
Obecně platí, že aldóza s n uhlíky vytváří 2^{n-2} stereoizomerů.

dihydroxyaceton
– nejjednodušší zástupce ketóz
– opticky inaktivní

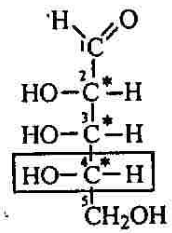


Můžeme od něj odvodit genetickou řadu ketóz.

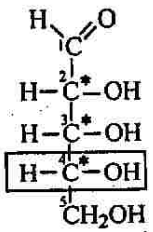
GENETICKÁ ŘADA KETÓZ



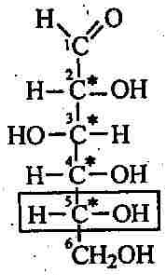
Ve srovnání s aldózami je počet ketóz poloviční.
Obecně platí, že ketóza s n uhlíkovými atomy má 2^{n-3} stereoizomérů.



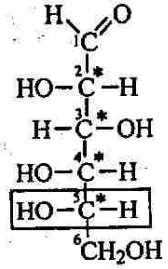
L-ribosa



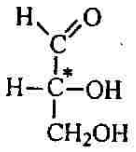
D-ribosa



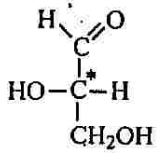
D-glukosa



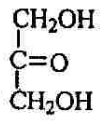
L-glukosa



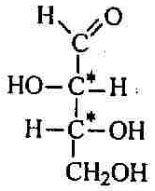
D-glyceraldehyd
aldotriosa



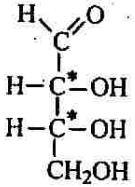
L-glyceraldehyd
aldotriosa



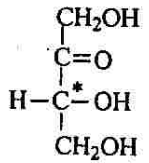
dihydroxyaceton
ketotriosa



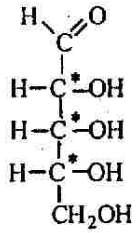
D-threosa



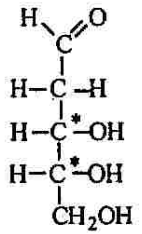
D-erythrosa



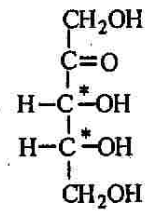
D-erythrulosa



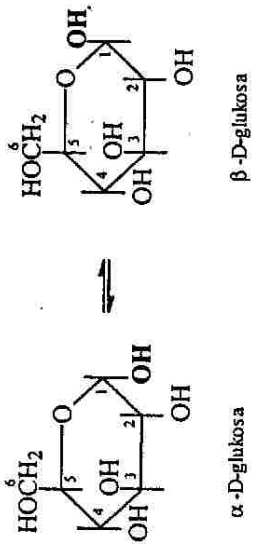
D-ribosa



2-deoxy-D-ribosa

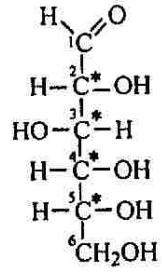


D-ribulosa

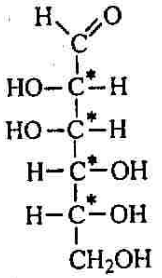


β -D-glukosa

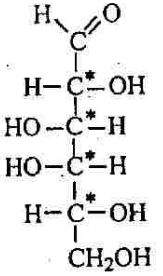
α -D-glukosa



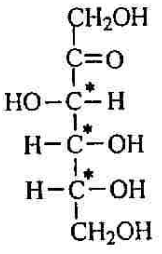
D-glukosa



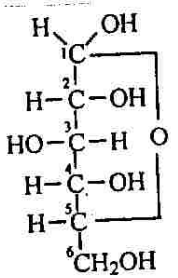
D-mannosa



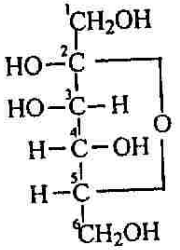
D-galaktosa



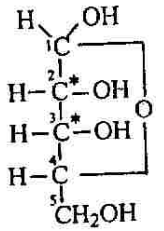
D-fruktosa



α -D-glukosa

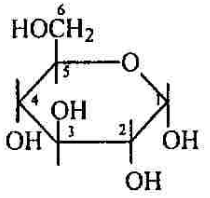


β -D-fruktosa

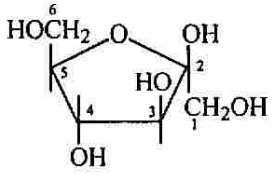


α -D-ribosa

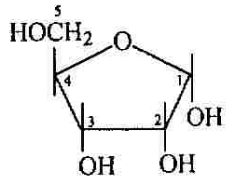
Haworthovy cyklické vzorce



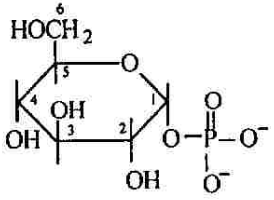
α -D-glukosa
α -D-glukopyranosa



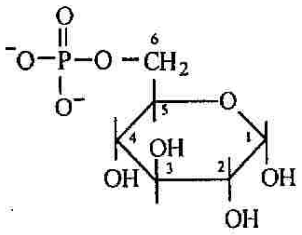
β -D-fruktosa
β -D-fruktofuranosa



α -D-ribosa
α -D-ribofuranosa



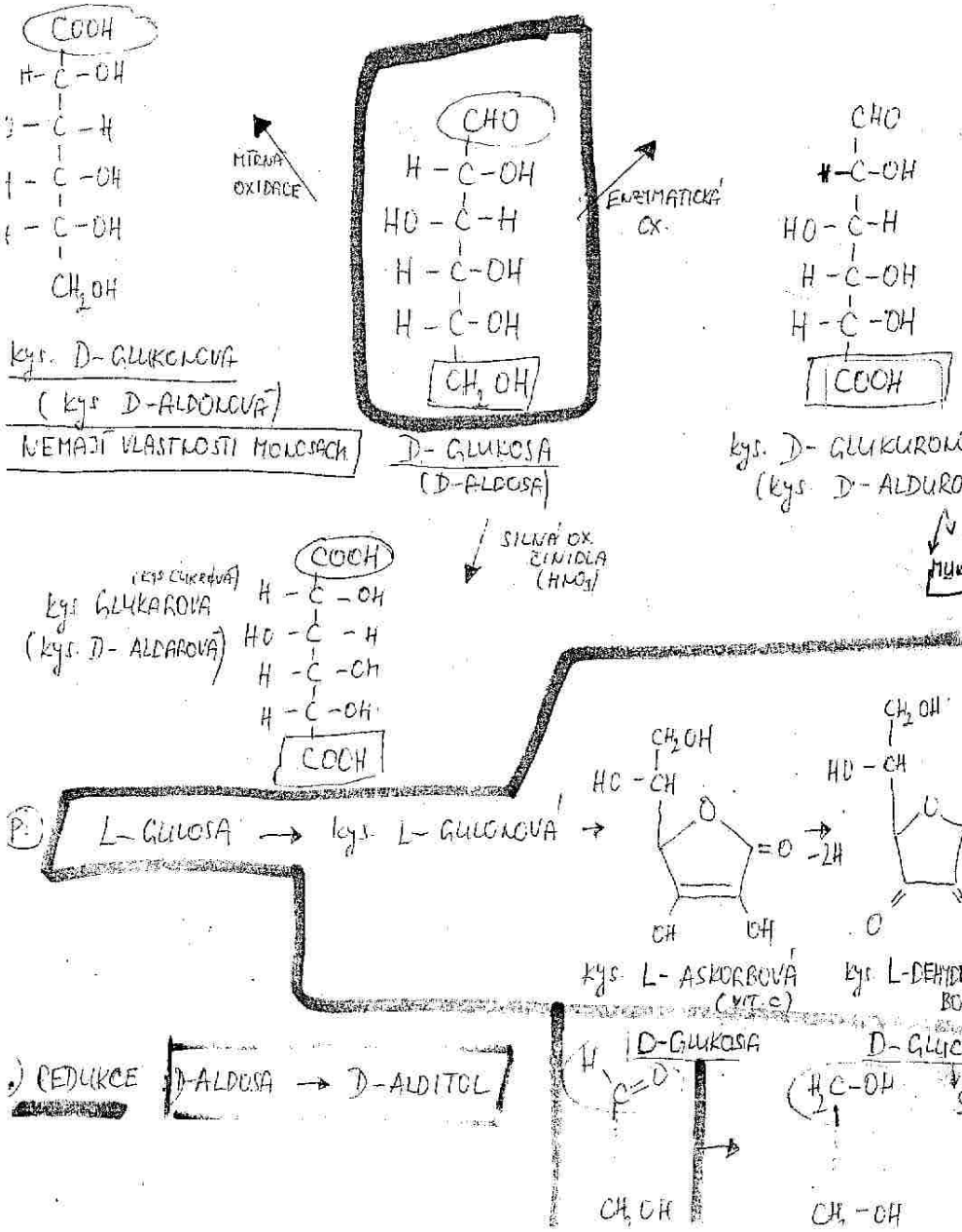
α -D-glukosa-1-fosfát



α -D-glukosa-6-fosfát

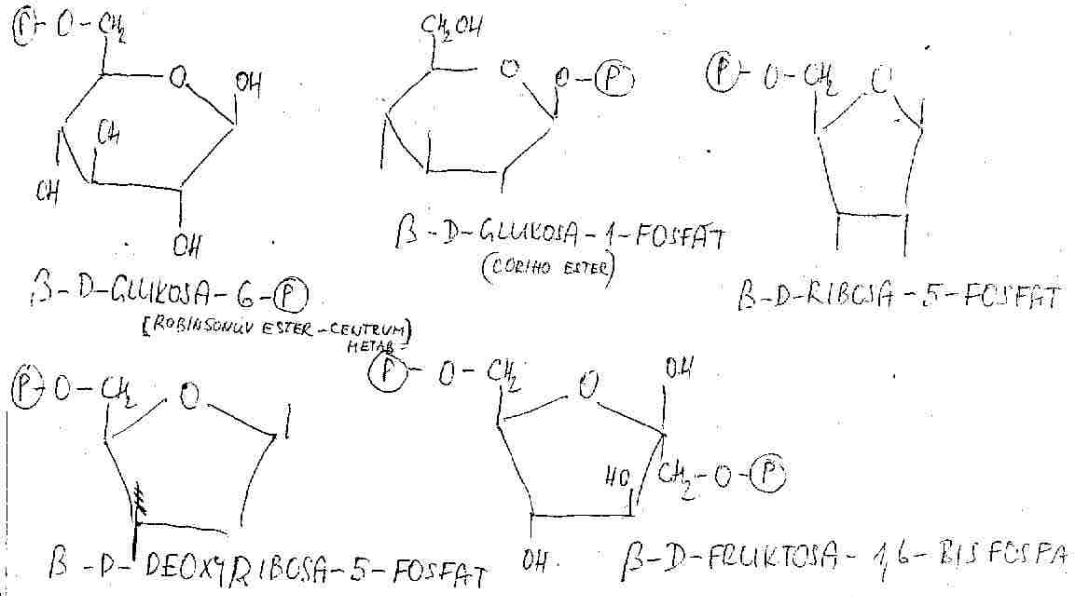
CHEM. R-CE MONOSACHARIDŮ :

1) OXIDACE :

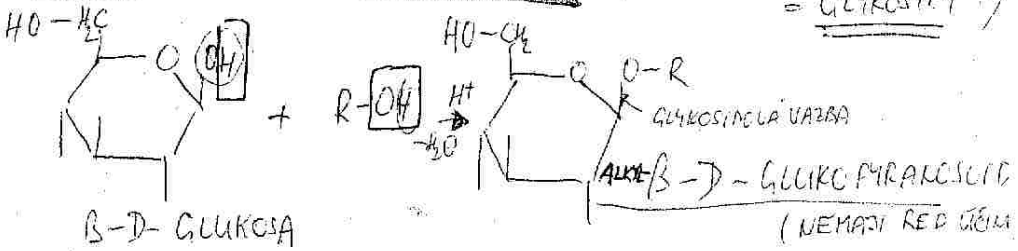


2) REDUKCE D-ALDOSA → D-ALDITOL

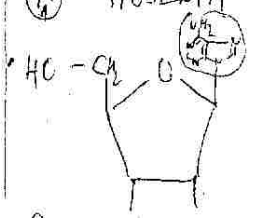
3) RCE S H_3PO_4 :



4) RCE ALKOHOLŮ S MONOSACHARIDY (* SMÍŠENÉ ACETALY = GLYKOSIDY)



5) SPOJENÍM SACHARIDŮ + DUS BÁZE (PUR. či PYRIM.) → * NUKLEOSIDY (N-GLYKOS. VAZ.)



ADENOSIN → NUKLEOSID
ADENOSIN-5-FOSFÁT → NUKLEOTID (V POLOZE 5 - MÍSTO (H) + (P)

NUKLEOTID JE FOSF. ESTER NUKLEOSIDY

6) GLYKOSIDOVÝM SPOJENÍM SACHARIDŮ (* OLIGOSACHARIDY → POLYSACHARIDY)

(H → Z POLOACETÁLOVÉHO HYDROXYLU
(OH → Z ALKOHOLOVÉHO HYDROXYLU 2. MONOSACH.)