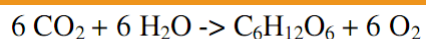


## Sacharidy, metabolismus sacharidů

- **SACHARIDY( saccharum-cukr)- GLYCIDY**
- ( **starší nesprávné názvy:** uhlovodany, uhlohydráty či karbohydráty )
- tvoří se z CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O účinkem slunečního záření v listech zelených rostlin v procesu zvaném **fotosyntéza** ( nutná přítomnost chlorofylu – zachycuje energii sl. záření a převádí v energii chem. Vazeb v molekulách sacharidů)  
**ROVNICE FOTOSYNTÉZY:**



Z jednoduchých sacharidů pak rostlina tvoří sacharidy složitější – polysacharidy.  
Proces se nazývá – polykondenzace.  
Tímto způsobem vzniká např. zásobní -škrob nebo polysacharid stavební – celuloza.

Pozřením rostliny se poté dostávají do vyspělejších organismů.

Živočišný organismus přijímá sacharidy převážně v potravě. Neobsahuje-li potrava dostatečné množství sacharidů, získává je organismus přeměnou aminokyselin nebo glycerolu z lipidů.

- Jsou to přírodní látky většinou rostlinného původu.
- ve svých molekulách obsahují atomy C, H a O.
- skládají se z jedné či více stavebních jednotek ( z tzv. monosacharidů – cukerné jednotky ).

Sacharidy jsou sloučeniny odvozené od alifatických polyhydroxvaldehydů nebo polyhydroxyketonů..

## Dělení sacharidů

- **MONOSACHARIDY**: **nejjednodušší** sacharidy obsahující 1 stavební jednotku.  
Nelze je už dále hydrolyticky štěpit.

- **OLIGOSACHARIDY**: sacharidy obsahující 2 až 10 stavebních jednotek –monosacharidů-

( Monosacharidy a oligosacharidy jsou někdy nazývány **CUKRY** )  
**cukry** – mají nízkou Mr, rozpustné ve vodě , více či méně mají sladkou chuť, *pozor každý sacharid není cukr!!!*

- **POLYSACHARIDY**: sacharidy obsahující více než 10 jednotek  
( většinou mnoho set či tisíc – jedná se o biopolymery ).

Monosacharidové jednotky v oligo a polysacharidech jsou vázány –  
**glykosidovou vazbou**

## Význam– biologické fce sacharidů

- okamžitý zdroj energie ( glukosa –nejrychlejší zdroj energie(jednoduchá struktúra na rozdíl od lipidů či proteinů,
- odbourávání glukosy má přesně opačnou rovnici než fotosyntéza, tedy vzniká CO<sub>2</sub>, voda a energie,
- glukosa- buněčné palivo, glukosa v krvi- krevní cukr, hladina krevního cukru – glykemie,
- sacharosa – glukosa +fruktosa, aj.),
- rezervní látky, energetické zásoby (škrob, glykogen, inulín – hvězdicovité rostliny aj.),
- stavební látky (celulosa – rostliny -tvoří buněčnou stěnu většiny rostlin., chitin- vnější skelet členovců, buněčné stěny hub )

**Součást fyziologicky účinných látek** - jsou součástí NK, koenzymů , vitamínů, hormonů a napomáhají t syntéze řady dalších látek.

**Zdroj uhlíku C-** laktosa – disacharid v mateřské mléce.

▪ **MONOSACHARIDY: jednoduché cukry**

- - sladké sacharidy, rozpustné ve vodě
- - mají většinou molekulu uzavřenou do kruhu
- - podle funkční skupiny jsou nazývány jako:
  - **aldóza** = polyhydroxyaldehydy ( obsahují aldehyd.skupinu )
  - **ketóza** = polyhydroxyketony ( obsahují ketoskupinu ).
- - podle počtu uhlíků se dělí na:
  - triosy ( 3C )
  - tetrosy ( 4C )
  - **pentosy** ( 5C )
  - **hexosy** ( 6C )
  - **heptosy** (7C).
- - jejich molekula obsahuje aspoň tři C a vždy aspoň dvě -OH skupin.
- - název je zakončen příponou **-óza**.( glukosa – aldohexosa, fruktosa – ketohexosa, ribosa – aldopentosa, glyceraldehyd aldotriosa, dihydroxaceton – ketotriosa)

Lze říci, že téměř všechny acyklické monosacharidy jsou opticky aktivní. ( kromě dihydroxyacetonu!!)

Většina z nich se stáčí doprava (jsou pravotočivé (+)), výjimkou je levulóza, neboli fruktóza, která je levotočivá (-).

Ze struktury látek nejsme schopni rozpoznat, kam stáčí polarizované světlo, ale jsme schopni od sebe odlišit jednotlivé enantiomery (tedy D a L formu).

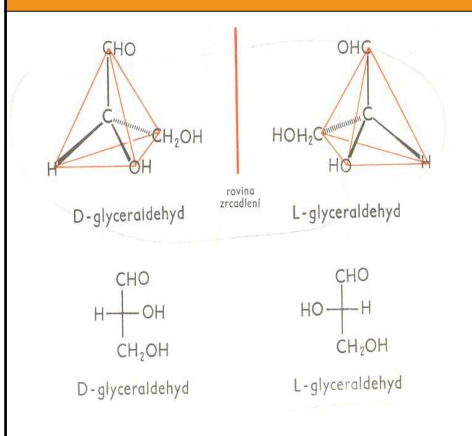
To poznáme podle postavení hydroxylové skupiny na posledním chirálním uhlíku. Směřuje-li doprava, je to D forma, směruje-li doleva, jedná se o L formu.

**V přírodních materiálech jsou většinou D- formy cukrů.**

Organismy umí nasyntetizovat jen D formy cukrů. Zde jsou výjimkou některé druhy bakterií, kteří dokáží syntetizovat i L formy, které jsou pouze zrcadlovými obrazy D forem.

### **Vzorce sacharidů - 1.oxovzorce – Fischerova**

**projekce** - ukazují jednotlivé funkční skupiny, nevystihují však přesně strukturu a vlastnosti monosacharidů



#### **GLYCERALDEHYD 2,3-dihydroxypropanal**

- jedná se o nejjednodušší aldotriózu (cukr se 3C)
- má 1 opticky aktivní C (chirální) - uhlík, který má na každé ze 4 vazeb navázáno něco jiného – jiný substituent
- díky tomuto C je **opticky aktivní** (stáčí rovinu polarizovaného světla doprava či doleva)
- vytváří proto **tzv.OPTICKÉ ANTIPODY** (zrcadlové neslučitelné obrazy)

Tyto antipody (**enantiomery**) stáčí rovinu polariz. světla o stejný úhel doleva či doprava

**D-forma** - je-li OH na chirálním C napravo

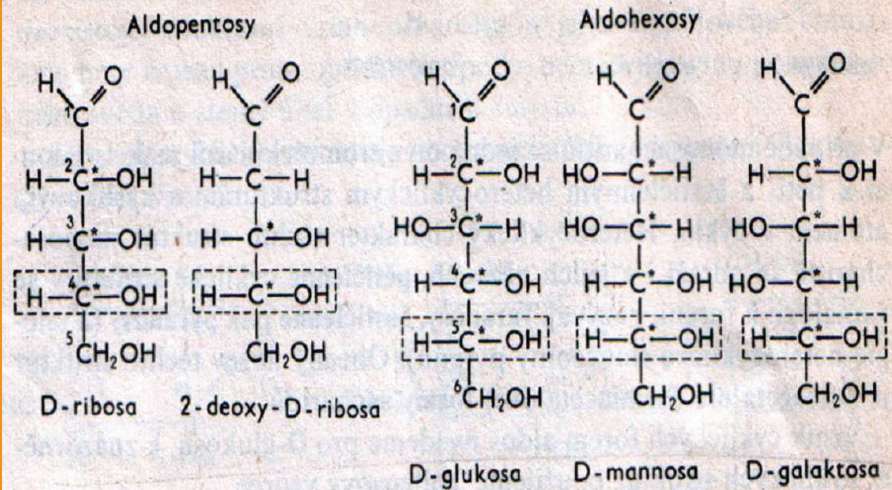
**L-forma** - je-li OH na chirálním C nalevo

**Směs optických antipodů v poměru 1:1 je opticky neaktivní, nazývá se racemát - racemická směs.**

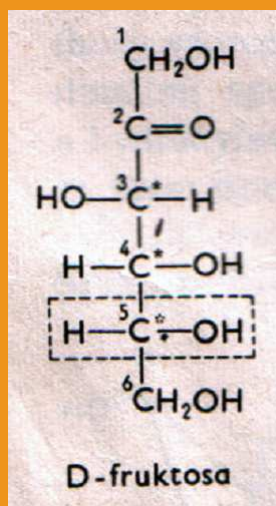
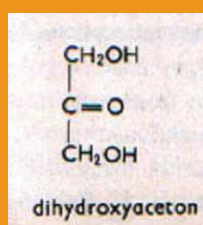
**D-(+)-glyceraldehyd**

**L-(-)-glyceraldehyd**

## Aldosy



## Ketosy



Vztah mezi směrem otáčení roviny polarizovaného světla a příslušností opticky aktivní látky do D- nebo L- řady neexistuje. Některé látky s D-konfigurací jsou pravotočivé, jiné levotočivé. Totéž platí o látkách s L-konfigurací.

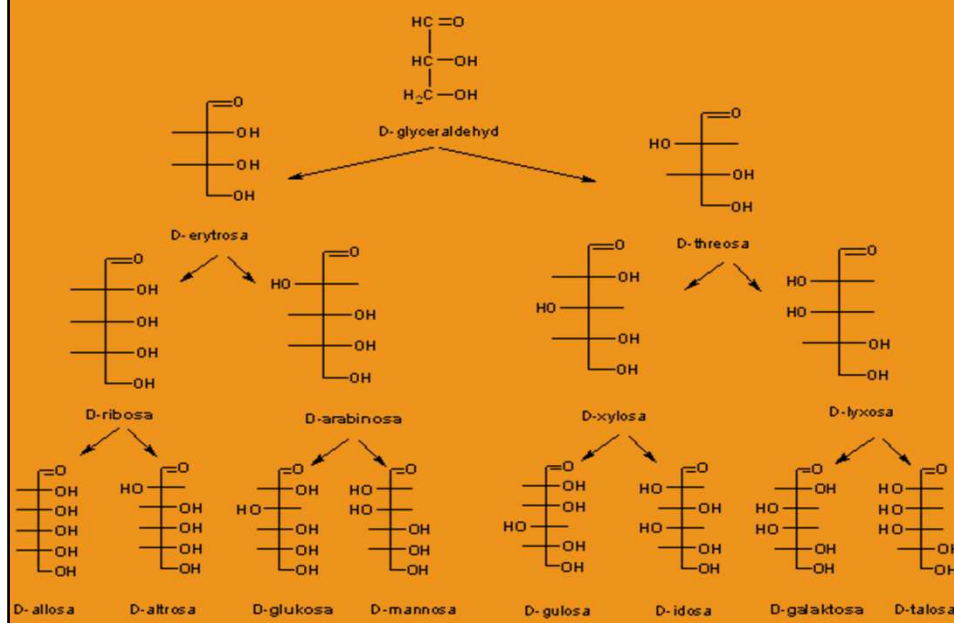
**Úkol:** oxovzorec (Fischerova projekce)

D-glukosa X L- glukosa

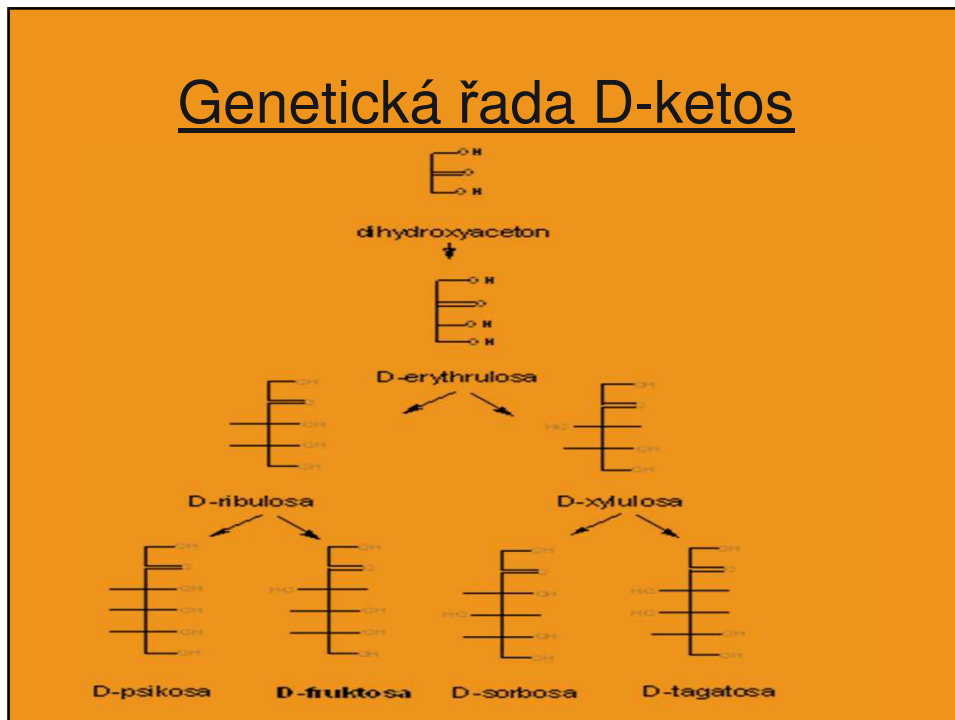
## Genetické řady cukrů

- Od trios odvozujeme další monosacharidy tak, že mezi aldehydovou skupinu a sekundární alkoholickou skupinu na druhém atomu uhlíku vsuneme další sekundární alkoholickou skupinu dvěma možnými způsoby ( přibývá další chirální centrum ). Tak odvodíme dvě **genetické řady cukrů**, řadu **D - cukrů** a řadu **L - cukrů**.

## Genetická řada D-aldos



## Genetická řada D-ketos



### Počet optických izomerů v závislosti na počtu uhlíkových atomů v molekule monosacharidů: ( doplň )

**Aldosy:** počet atomů C .... n

- počet center chirality : n-2
- celkový počet izomerů:  $2^{n-2}$
- polovina D-forem, polovina L- forem.  $2^{n-3}$
- počet dvojic enantiomerů :  $2^{n-3}$

**Ketosy:** počet atomů C .... n

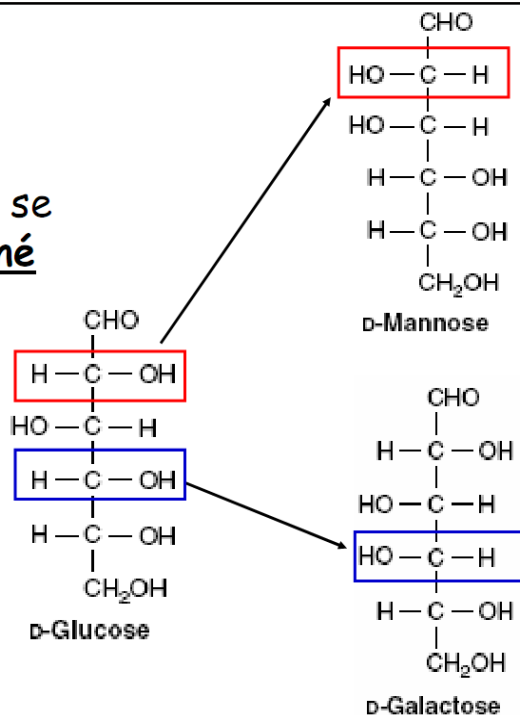
- počet center chirality : n-3
- celkový počet izomerů:  $2^{n-3}$
- polovina D-forem, polovina L- forem.  $2^{n-4}$
- počet dvojic enantiomerů :  $2^{n-4}$

## 5) epimery

= izomery cukrů lišící se  
polohou pouze jedné  
-OH skupiny

Man = 2-epimer Glc

Gal = 4-epimer Glc



## 2. cyklické vzorce

– lépe vystihují skutečnou strukturu monosacharidů.

Lépe vystihují skutečnost, že monosacharidy mají nižší reaktivnost (mají menší redukční účinky) než aldehydy či ketony (i když obsahují karbonylovou skupinu)

Obsahují vnitřní poloacetalovou vazbu, která vzniká intramolekulární adicí hydroxyly na karbonylovou skupinu

Mají redukční účinky, budou se sami oxidovat na karboxylovou skupinu. Důkaz slabších redukčních účinků (v porovnání s aldehydy či ketony) se provádí reakcí s Tollensovým a Fehlingovým činidlem.

Pro Fehlingovu redoxní reakci je zapotřebí znát složení Fehlingova činidla. To je <sup>VINAN</sup> <sub>Na K</sub>  $\text{NaOH}$  a  $\text{CuSO}_4$  (modrý), dohromady tedy tvoří komplex vlnanu. Při reakci tohoto komplexu s glukózou bude docházet k redukci komplexu

(kationtu  $\text{Cu}^{2+}$  a vzniku červené sraženiny  $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Tímto se potvrdí pozitivní Fehlingova reakce, která je typická u všech monosacharidů. Tímto způsobem se v lékařství dokazuje cukrovka, výskyt cukru v moči.

Rce s Tollensovým činidlem (amoniakální roztok  $\text{AgNO}_3$ ) - monosacharid se oxiduje a tollensovo činidlo - konkrétně kationt  $\text{Ag}^+$  se redukuje na elementární  $\text{Ag}$ , může vznikat i stříbrné zrcátko!



## ■ Cyklické vzorce sacharidy

- K cyklickým sacharidům patří většina v přírodě se vyskytujících sacharidů. Při zacyklení dochází k reakci karbonylové skupiny s hydroxyskupinou za vzniku poloacetalu. Vzniká nový hydroxyl – poloacetalový, anomerní, zvyšuje se hybridní stav C a tento uhlík se stává nově chirálním.. Vzniká poloacetalová vazba  
Reakce je příkladem An.



Klasická reakce alkoholu a aldehydu vedoucí ke vzniku poloacetalu

### Cyklické formy monosacharidů

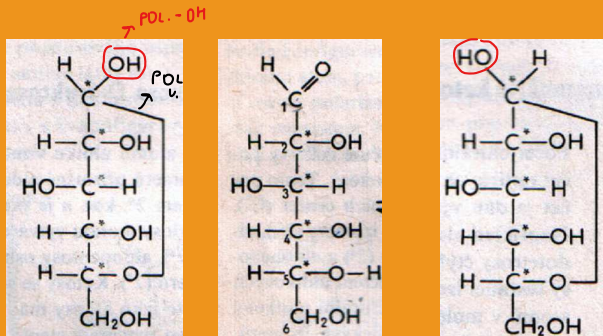
Molekuly pentos a hexos existují ve skutečnosti v cyklické formě. Cyklická struktura vzniká reakcí aldehydicke nebo ketonické skupiny s hydroxylovou skupinou na čtvrtém (pentosy) nebo pátém (hexosy) uhlíkovém atomu téže molekuly monosacharidu. Jedná se o vnitromolekulární reakci vedoucí k pěti- a šestičlenným heterocyklickým strukturám s kyslíkovým atomem v cyklu.

pro znázornění cyklických struktur se používají **Tollensovy a Haworthovy (PERSPEKTIVNÍ) vzorce**

- cyklické struktury se nazývají podle podobnosti se dvěma kyslíkatými heterocyklickými sloučeninami
- **furanosy** - podobnost s furanem (cyklus s 5 atomy)
- **pyranosy** - podobnost s pyranem (cyklus s 6 atomy)
- s uzavřením kruhu a tvorbou nové hydroxylové skupiny se objevuje nový asymetrický atom uhlíku, jedná se o An
- vznikají tedy dva nové optické izomery - ANOMERY- označované jako  $\alpha$ ,  $\beta$
- pro D-řadu sacharidů platí, že  $\alpha \downarrow$  a pro  $\beta \uparrow$  (pro řadu L obráceně)

### CYKICKÉ VZORCE

H z OH skupiny se váže na O z aldehyd.skupiny,  
O z OH skupiny se váže na C aldehyd.skupiny a zapojuje se do cyklu uhlíků.

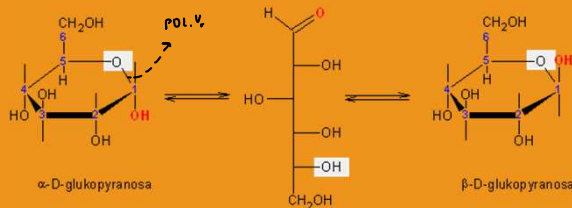


-struktury, které se liší pouze orientací poloacetalového hydroxyly se nazývají **anomery (nejsou opt.antipody!!!)**

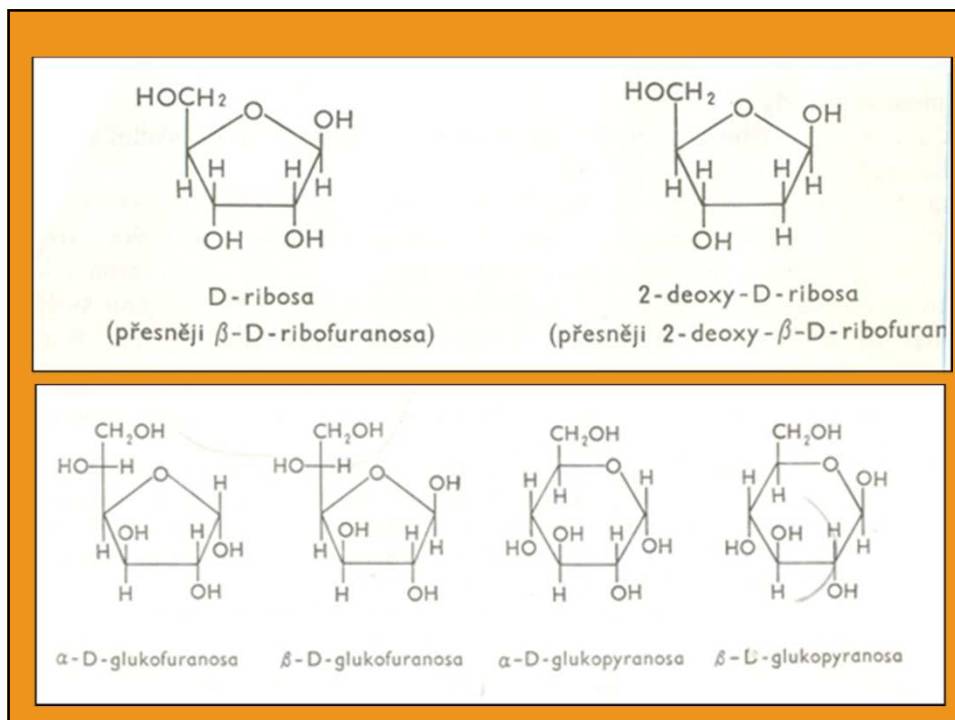
-např. ve vodném roztoku D-glukosy, existují při teplotě 25 °C tyto tři rovnovážné formy:

**otevřená forma 0,02 %**  
 **$\alpha$ -D-glukopyranosa 36 %**  
 **$\beta$ -D-glukopyranosa 64 %**

-mohou se vzájemně přeměňovat jedna v druhou, ale přes necyklickou formu

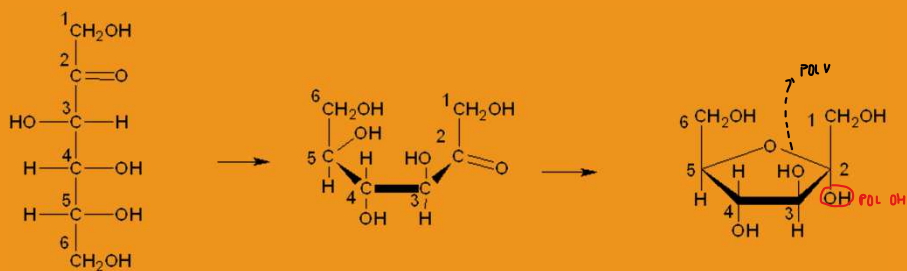


- **co je vpravo v Tollensově vz. je pod rovinou kruhu v Hawortově vz.!!!**



VŠECHNY CYKLICKÉ FORMY D-GLUKOSY

## HAWORTHŮV PROJEKČNÍ VZOREC D- FRUKTOSY



• D-fruktosa

α-D-fruktofuranosa

## Deriváty monosacharidů

1. Cukerné kyseliny
2. Cukerné alkoholy
3. Cukerné fosfáty – fosforečné estery
4. Glykosidy – N-glykosidy, O-glykosidy
5. Deoxycukry
6. Aminosacharidy

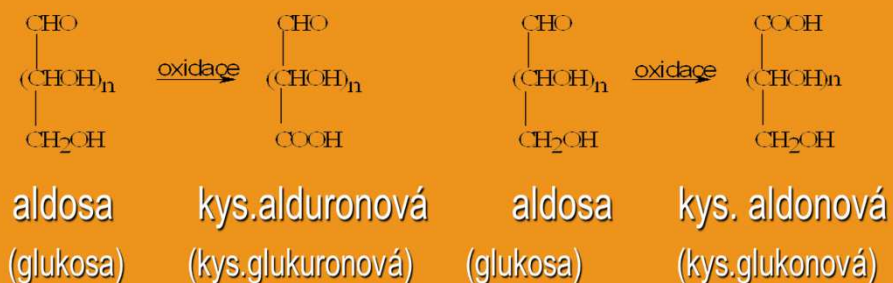
## Chemické vlastnosti monosacharidů

bezbarvé krystalické sloučeniny  
dobře rozpustné ve vodě na roztoky sladké chuti  
opticky aktivní  
částečně si zachovávají vlastnosti karbonylových sloučenin- REDUKČNÍ  
ÚČINKY.  
zahříváním dochází k rozkladu k tzv. Karamelizaci.  
Vodný roztok karamelu se jmenuje kulér a používá se na barvení černého  
piva, octu a rumu.

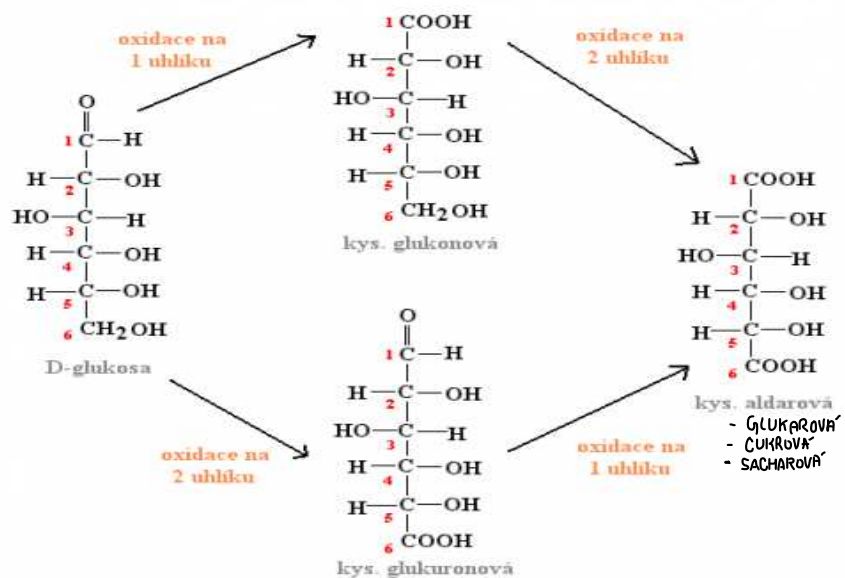
**Oxidace** : monosacharidy obsahují 2  
funkční skupiny schopné oxidace –  
aldehydovou a primární alkoholickou.

V organismech, **in vivo** probíhá přednostně  
oxidace primární alkoholické skupiny, v  
laboratorních podmínkách, **in vitro**, se  
přednostně oxiduje skupina aldehydová.

## Oxidace monosacharidů



## Oxidace glukosy

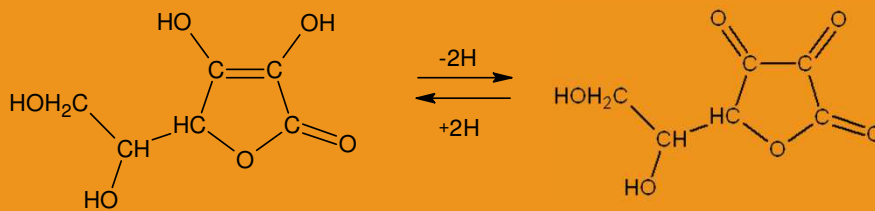


# 1. Cukerné kyseliny

## Kyselina L-askorbová

= lakton 2-keto-L-gulonové kyseliny

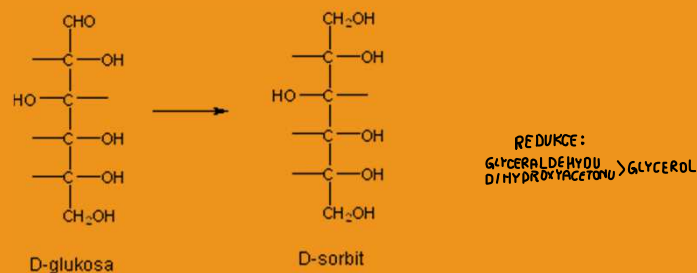
- antiskorbutický vitamin C - antioxidant



- kyselina L-askorbová sloužící jako redoxní systém (přenašeč vodíku)

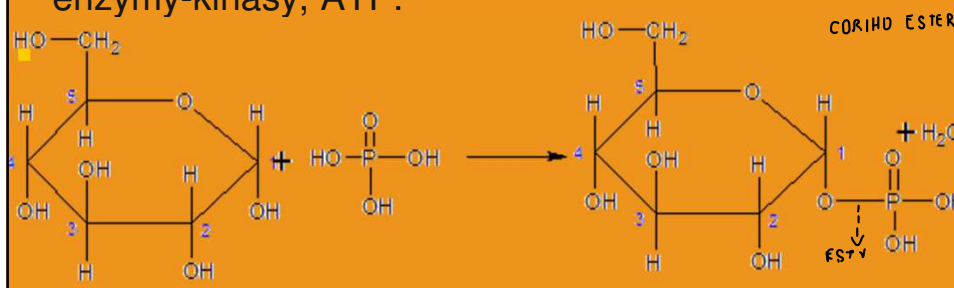
## 2. Redukce monosacharidů

- Redukcí karbonylové skupiny aldosa i ketosa vznikají cukerné polyalkoholy zvané **alditoly** (nebo glycitoly), hojně rozšířené v přírodě. Nejznámější z nich je glucitol (nesprávně sorbit, sorbitolum), mannitol a ribitol, součást vitamínu riboflavínu.

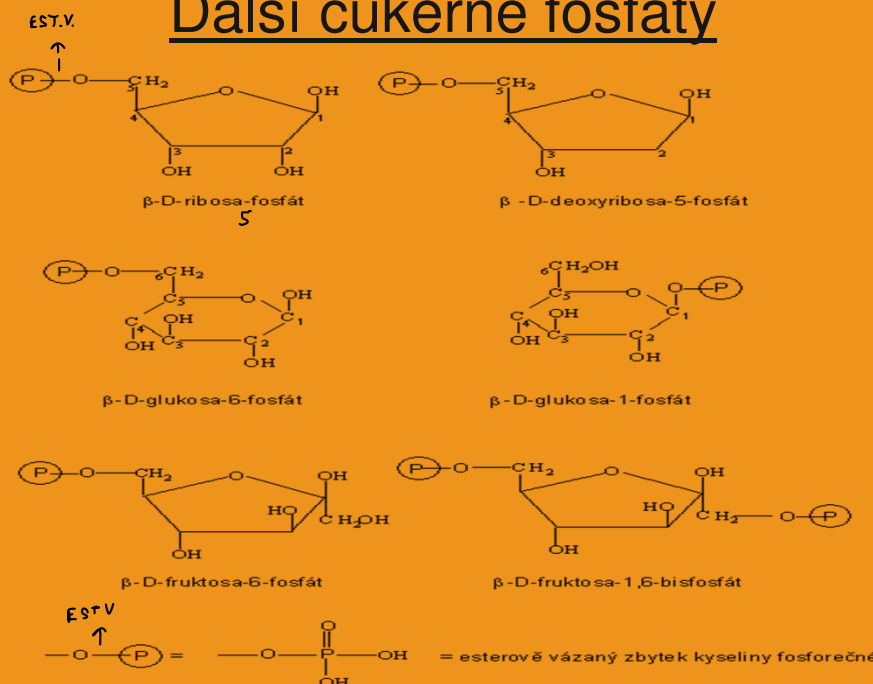


### 3. Fosforečné estery- cukerné fosfáty

- Jelikož jsou sacharidy polyalkoholy, tedy mají ve svém řetězci moc hydroxyskupin, mohou tvořit estery. Příkladem esteru je nukleotid ATP, ale funguje to i s běžnými anorganickými kyselinami, odštěpí se od nich OH skupina, od cukru H a spojí se dohromady esterovou vazbou za vzniku vody a při reakci glukózy s H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> vzniká α-D-glukosa-1-fosfát. Jsou potřeba enzymy-kinasy, ATP.



### Další cukerné fosfáty



- **Fosforečné estery** jsou energeticky bohatšími, reaktivnějšími meziprodukty při metabolických přeměnách nebo odbourání sacharidů. Syntézu fosforečných esterů katalyzují enzymy kinasy, druhým substrátem (donorem fosfátové skupiny) je nejčastěji ATP.

#### 4. Glykosidy, glykosidová vazba

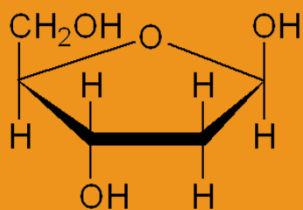
Poloacetalový (anomerní) hydroxyl cyklických forem monosacharidů může reagovat s hydroxylovou skupinou jiné molekuly - alkoholu, fenolu, sacharidu, karboxylové kyseliny - za vyloučení vody. Z poloacetalů tak vzniknou , zvané obecně **glykosidy (smíšené acetály)**.

**Vazba** se nazývá **glykosidová**. = ACĚTÁLOVÁ  
Výskyt v přírodě.

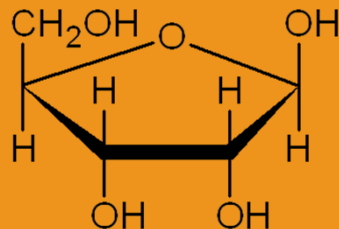




## 5. Deoxycukry



2-deoxy- $\beta$ -D-ribose



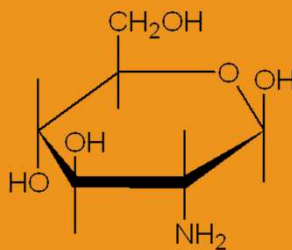
$\beta$ -D-ribose

## 6. Aminosacharidy

Hydroxylová skupina je nahrazena aminoskupinou

**$\beta$ -D-glukosamin** = 2-deoxy-2-amino-  $\beta$ -D-glukosa

- je součástí chitinu



## Oligosacharidy- oligoglykosidy

Váží-li se monosacharidy glykosidově navzájem, vznikají **oligosacharidy** nebo **polysacharidy** – homoglykosidy.

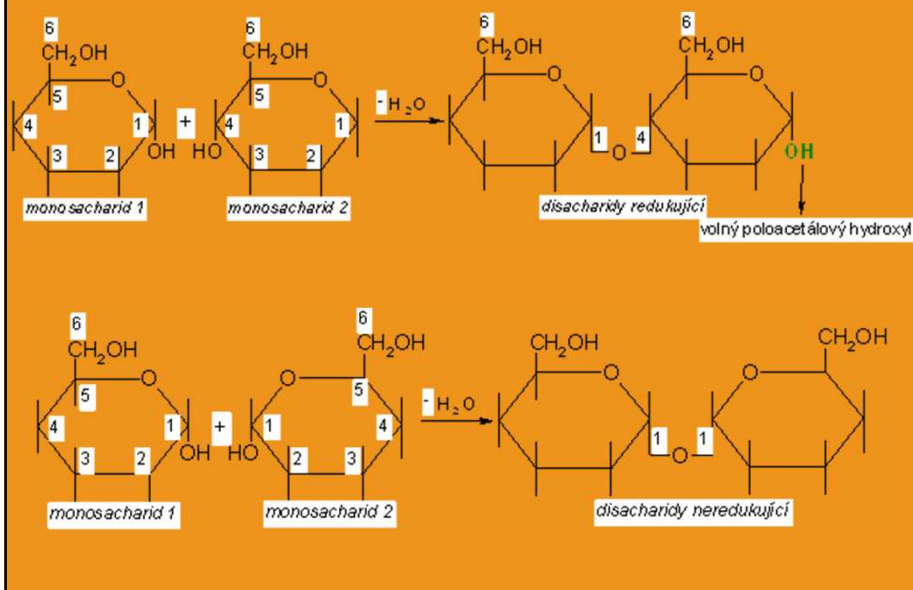
Vznikají reakcí mezi monosacharidy

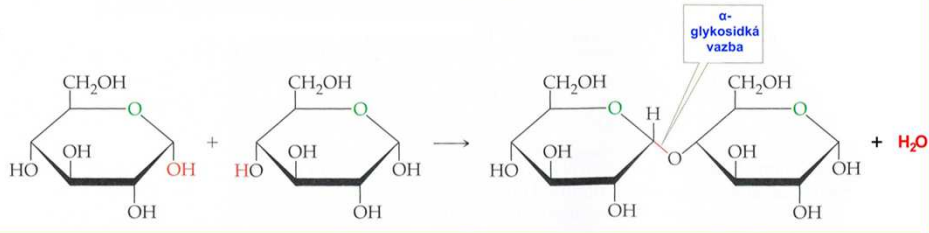
- Jedná se o sacharidy složené ze dvou až deseti molekul monosacharidů vázaných O-glykosidickou vazbou
- podle počtu monosacharidových jednotek rozlišujeme disacharidy, trisacharidy..
- Při spojování cukerných jednotek se musí alespoň jeden poloacetalový hydroxyl zapojit vždy!

Sacharidy rozlišujeme na redukující, tj. takové, které je možné oxidovat Fehlingovým nebo Tollensovým činidlem. Jsou to takové sacharidy, které obsahují alespoň jeden poloacetalový hydroxyl. U těchto látek je tedy glykosidická vazba tvořena pouze jedním poloacetalovým hydroxylem. Př: maltosa, laktosa.

Druhým typem jsou neredukující sacharidy, tedy takové, které neobsahují poloacetalovou OH skupinu. Zde tvoří glykosidickou vazbu oba poloacetalové hydroxyly. Př: sacharosa

## Oligosacharidy- dělení





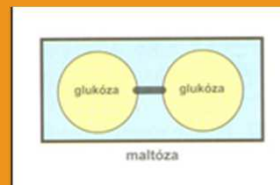
$\alpha$ -D-glukosa + D-glukosa -- maltosa(vazba  $\alpha$  1 $\rightarrow$ 4)

### Maltóza – sladový cukr

Vzniká spojením 2 glukosových jednotek (dehydratací), vazba  $\alpha$ (1 $\rightarrow$ 4), je tedy redukující.

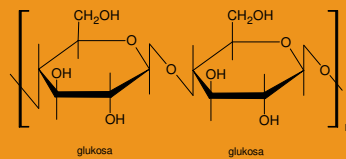
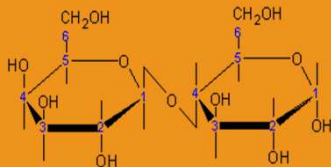
#### ▪ Maltóza ( sladový cukr ):

- je krystalická látka dobře rozpustná ve vodě.
- energetickou hodnotu má stejnou jako sacharóza, je však mnohem méně sladká.
- vzniká např. ze škrobu při klíčení zrn ječmene.  
( naklíčené obilky ječmene obsahující maltózu se používají k výrobě piva ).

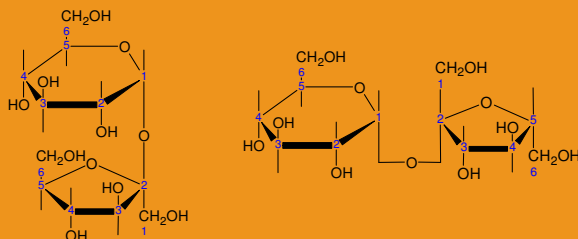


## Další disacharidy

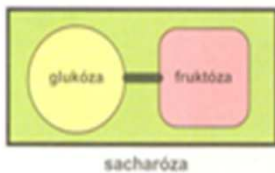
(vazba  $\beta$  1  $\rightarrow$  4) laktosa –  
mléčný cukr  
 $\beta$ -D-galaktosa + D-glukosa



Celobiosa – stavební  
jednotka celulosy  
2 x  $\beta$ -D-glukosa -vazba  $\beta$ -1,4



Sacharosa: vazba  $\alpha, \beta$ -1,2  
( $\alpha$ -glukosa +  $\beta$ -fruktosa)  
řepný(třtinový) cukr



• **Sacharóza ( řepný cukr, třtinový cukr ):**

- je nejpoužívanější sacharid ( její molekula je složena z molekuly glukózy a molekuly fruktózy ).
- vyrábí se z cukrové řepy a z cukrové třtiny ( v těchto rostlinách se vytváří z molekul glukózy a fruktózy vzniklých při fotosyntéze ).
- vyrábí se z ní karamel ( zahříváním ), ten se používá i jako potravinářské barvivo ( E150 ) -barva Coca-coly a Pepsi-coly.
- jeho souhrnný vzorec je  $C_{12}H_{22}O_{11}$

Sacharóza je krystalická látka, dobře rozpustná ve vodě. Rovinu polarizovaného světla stáčí doprava (+ 66,47°) – pravotočivá

**INVERZE SACHAROSY**

Hydrolýzou sacharózy vzniká ekvimolární směs glukózy a fruktózy, tzv. invertní cukr. Tato reakce je doprovázena změnou optické otáčivosti z pravotočivé na levotočivou ( -22,59° ), protože vzniká pravotočivá glukóza a silně levotočivá fruktóza.

Levotočivost fruktózy převažuje nad pravotočivostí glukózy!

Hydrolýza může probíhat chemicky v kyselém prostředí, nebo enzymaticky v neutrálním prostředí za přítomnosti enzymu invertasy (sacharasy).

Sacharóza neobsahuje žádné pro organismus užitečné látky, je pouze vydatným zdrojem energie. Nadměrná konzumace sacharózy může být příčinou mnoha zdravotních problémů.(obezita, zvyšuje glykemii, podpora vzniku zubního kazu)

Vzhledem k uvedeným skutečnostem se na trhu stále více prosazují tzv. „light výrobky“, které mají snížený obsah sacharózy. Požadované sladké chuti se většinou dosahuje přidáním umělého sladidla – aspartam atd.

**Med** - je v první řadě nasycený roztok dvou volných monosacharidů- glukózy a fruktózy v poměru zhruba 1:1.

- hustá sladká a lepkavá kapalina, vytvářená včelami.
- včely ho tvoří enzymatickou hydrolýzou sacharózy

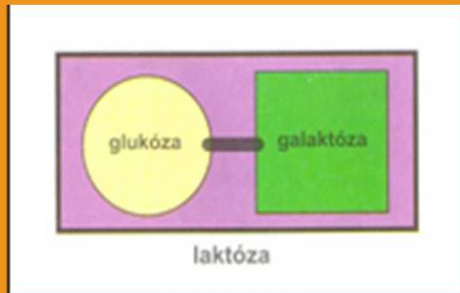
▪ Typické složení medu:

- Fruktóza 38 %
- Glukóza 31 %
- Sacharóza 1 %
- Jiné cukry 9 %
- Voda 17 %

- Kapalný med se nekazí( vysoký obsah cukrů a nízký obsah vody ničí bakterie a kvasinky.
- Má antibakteriální a antiseptické účinky.(nízké pH medu kolem 3,2 - zabraňuje růstu bakterií způsobujících infekci )
- Dříve hlavním sladidlem
- Obsahuje antioxidanty- které zvyšují obranyschopnost organismu, působí jako prevence proti rakovině tlustého střeva.
- Dále med zlepšuje trávení, způsobuje snížení cholesterolu v těle.

• **Laktóza ( mléčný cukr ):**

- je disacharid, který se vyskytuje pouze v mateřském mléce savců ( v II mateřského mléka je 6,7g laktózy ).
- laktóza se používá jako pomocná látka při výrobě různých léků a vitamínových přípravků.



- **Redukující disacharidy:** lakotosa, maltosa, celobiosa
- **Neredukující disacharidy:** sacharosa

## Významné monosacharidy

- ☐ Triosy : glyceraldehyd, dihydroxyaceton
- ☐ Pentosy : ribosa, deoxyribosa
- ☐ Hexosy : glukosa, fruktosa, galaktosa, manosa

# Glukosa –hroznový cukr, dextrosa

**Glukóza ( hroznový cukr )** : - aldohexosa, obchodní názvy- dextropur, glukopur, v čistém stavu je to bílá krystalická látka sladké chuti.

**Vyskytí**: volná - ovocné šťávy, med, vinné hrozny

- nachází se v tkáních rostlin(jako jeden z produktů fotosyntézy - hromadí se především v plodech)
- (je také přítomna v krvi živočichů – krevní cukr – pohotová živina - hladina krevního cukru – GLYKEMIE
- pokud se nachází v moči – CUKROVKA dále v některých živočišných produktech, zejména v medu.
- základní a nejrychlejší zdroj energie pro všechny tělesné tkáně

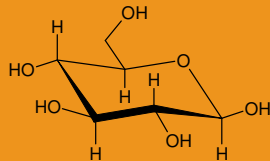
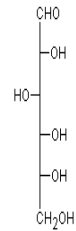
**vázaná**

- je podjednotkou řady přírodních oligosacharidů, např. maltózy, sacharózy, laktózy aj.
- a polysacharidů, např. škrobu nebo glykogenu. Obecně se tyto glukózoové sacharidy nazývají **glukany**.

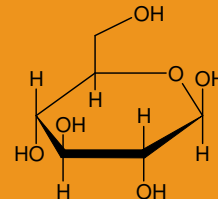
**výroba**: kyselá nebo enzymatická hydrolyza rostlinného škrobu, v Česku především bramborového.

**význam**

- důležitá pro funkci mozku i nervové soustavy.
- roztok glukózy se v nemocnicích používá jako „umělá výživa“ - infuze ( 5% roztok)
- v tělech živočichů a člověka vzniká při trávení živin( zejména štěpením polysacharidů ).
- alkoholovým kvašením lze z glukózy získat ethanol
- ( rce alkoholového kvašení, bez přístupu vzduchu, účinkem kvasinek alk. kvašení)
- mléčné kvašení ( anaerobní proces, rce, kvasinky mléčného kvašení ) – vzniká kys. mléčné
- v roztocích se glukóza vyskytuje v otevřené a v cyklické ( častější ) formě.
- za normálních podmínek glukosa v židličkové konformaci s nejnižší energií
- při vyšší teplotě – vzniká tmavohnědá karamel- barvení octu, lihovin, cukrovinek



$\beta$ -D-glukopyranosa

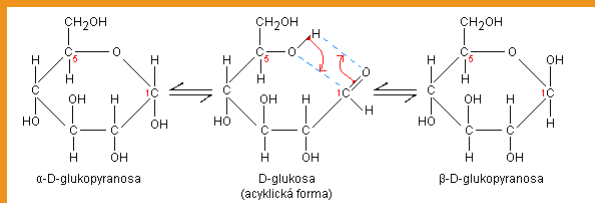


## Mutorotace glukosy

- V roztoku přechází glukóza do cyklické hemiacetalové formy s šestičlenným kruhem (pyranóza), která v rovnovážném stavu za laboratorní teploty 20 °C obsahuje dva anomery, lišící se orientací hemiacetalového hydroxyly: 36 %  $\alpha$ -glukopyranózy a 64 %  $\beta$ -glukopyranózy.

- +106° ( $\alpha$ -anomer)
- +22,5° ( $\beta$ -anomer)
- +52,5° (anomery v rovnováze)
- (D, 20 °C)

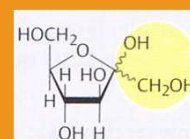
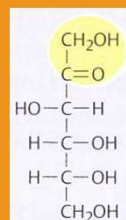
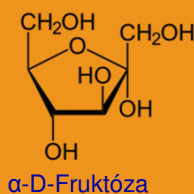
**Důsledek**: dochází ke změně optické otáčivosti(rotace), většinou přechází alfa anomer v beta anomer --- pokles optické otáčivosti



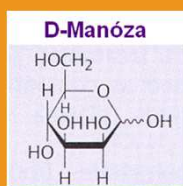
Tyto anomery jsou v dynamické rovnováze a procesem mutarotace (viz předchozí reakční schéma) přecházejí s polohou řádu hodin jeden v druhý.

# Fruktosa – ovocný cukr

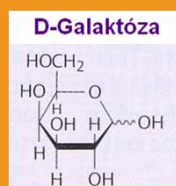
- souhrnný vzorec je stejný jako u glukózy ( $C_6H_{12}O_6$  – **levulosa** – výrazně levotočivý cukr)
  - (atomy jsou však jinak uspořádány-tvoří 5-členný kruh)
- vzniká též v zelených částech rostlin při fotosyntéze.
- nachází se volně především ve zralých plodech ovoce, ovocné šťávy
- sladivost cukru je o 30% větší než u řepného cukru, o 20% než glukosa
- spolu s glukózou tvoří hlavní součást medu
  - (med obsahuje 38% fruktózy a 33% glukózy).
- jako vázaná je součástí disacharidu - sacharosa, polysacharidu - inulinu
- v těle se velmi snadno přeměňuje na tuky a může tak přispívat k obezitě.
- jediný orgán v lidském těle, který dokáže metabolizovat fruktózu, jsou játra
- v roztocích se fruktóza vyskytuje v otevřené a v cyklické (častější) formě.
- výroba: kys. nebo enzymatickou hydrolýzou inulinu (zásobní polysacharid hvězdčovitých rostlin)



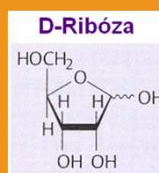
# Další monosacharidy



-součástí glykolipidů a glykoproteinů  
- Epimer glukosy  $C_2$

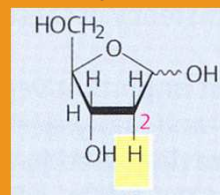


▪ součástí laktózy v mléce, glykolipidů a glykoproteinů  
▪ Epimer glukosy  $C_4$



▪ součástí RNA a NADH

## 2-deoxy-D-ribóza



▪ součástí DNA

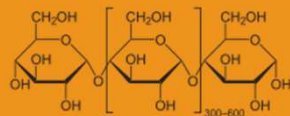
# Polysacharidy (polyglykosidy)

- sacharidy obsahující více než 10 jednotek ( monosacharidů ) - většinou obsahují mnoho set až tisíc jednotek, které jsou vzájemně pospojovány glykosidovými vazbami – polykondenzací za uvolnění vody
- jedná se o zásobní či stavební látky rostlinných a živočišných organismů
- rostliny: podpůrná fce – celuloza, chitin – houby, řasy  
rezervní energetická fce – škrob,  
- inulín  
(rostliny čeledi hvězdnicovitých, kde plní roli škrobu)
- živočichové: podpůrná fce – vzácná – chitin – kostra členovců,  
rezervní energetická - glykogen
- jejich obrovské molekuly nazýváme makromolekuly , jedná se o makromolekulární látky ( ve světě molekul jsou pravými obry – pro nás neviditelně malé )
- jedná se o sacharidy neredukující ( neoxidují se ani Fehlingových ani Tollensovým činidlem )
- ve vodě se rozpouští málo či vůbec( škrob – tvoří koloidní roztok- tzv. bobtná)
- nejsou sladké,
- některé polysacharidy dávají charakteristické zbarvení s roztokem jódu
- účinkem kyselin dochází k hydrolýze na oligosacharidy až monosacharidy

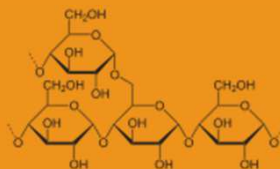
GLUKANY: oligo nebo polysacharidy, jejichž hydrolýzou vznikají jen glukózové jednotky  
( patří sem škrob, celulóza, glykogen ).

- mezi polysacharidy – polyglukany - řadíme:
- ŠKROB-(amylum) - vzniká jako zásobní energetická látka v zelených rostlinách ( je vytvářen z molekul monosacharidů vzniklých při fotosyntéze ).  
- nejvíce se vyskytuje v hlízách rostlin, zrnech obilovin, a plodech luštěnin.  
(v rostlinách je uložen ve formě škrobových zrn v cytoplazmě)  
- obrovský význam pro výživu lidstva – základní složka potravy  
- používá se k zahušťování pokrmů - výrobek SOLAMYL, je součástí mnoha potravin.
- je obsažen i v přípravcích na škrobení prádla.  
- makromolekulární látka složená ze dvou různých polysacharidů --- homopolysacharidů: amylosa + amylopektin
- Amylóza  
- obvykle tvoří cca 20% škrobového zrna, špatně rozpuštná ve vodě  
- skládá se z nerozvětveného glukózového řetězce, pospojovaného O-glykosidickou vazbou  $\alpha$ -(1→4)
- polyřetězec vytváří šroubovici stabilizovanou intramolekulárními vodíkovými můstky  
- dutina šroubovice odpovídá velikosti molekule jódu ( $I_2$ ), který s amylosem dává modré zbarvení, této vlastnosti se využívá při důkazu škrobu Lugolovým roztokem (roztok  $I_2$  v KI)





amylosa



Amylopektin

### ■ Amylopektin

- cca 80% škrobového zrna
- základní řetězec shodný s amyložou, na rozdíl od ní se ovšem každých 20-30 glukózových jednotek větvi vazbou  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6), tzn. jedná se rozvětvený polysacharid, nerozpustný ve vodě, barví se jodem fialově
- zahříváním a působením kyselin vznikají ze škrobu - dextriny - z nich se vyrábí lepidla. (kys. hydrolyzou lze škrob rozštěpit až na glukosu)
- zahříváním škrobu ve vodě vzniká koloidní roztok - lyosol (škrobový maz).

#### koloidní směsi

- obsahují částičky, které rovněž nelze rozlišit ani pod mikroskopem

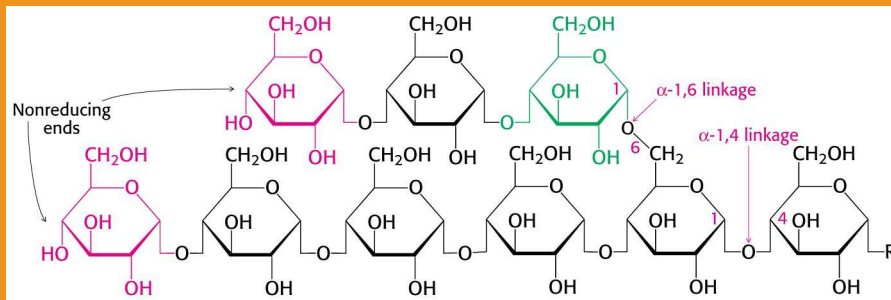
(jsou však výrazně větší než u pravých roztoků a dochází na nich k rozptylu světla)

- např. patří sem směs vaječného bílku s vodou, mléko, majonéza, syrový vaječný bílek.  
! Pozorování rozptylu světla v koloidu !

- v lidském těle je štěpen škrob pomocí enzymů (např. v ústech enzymy ze slin také štěpí škrob) (např. žvýkáme-li v ústech dlouho chléb - chleba zesládne!!)
- při praní se prádlo někdy škrobí (utěrky, povlečení) škrobovým mazem. (důvodem je to, že textilní vlákna napuštěná škrobem drží špinu mnohem méně - prádlo se špiní pomaleji)
- Zašpiněnou textilii je pak snazší vyprat!
- **Hlavními zdroji škrobu: jsou brambory, rýže, pšenice a kukuřice.**

- Glykogen - neboli tzv. „živočišný škrob“ je zásobní polysacharid v těle živočichů.
- Jedná se o vysoce větvený polysacharid tvořený glukózami (polyglukan), jež jsou navzájem pospojované glykosidovými vazbami  
Jedna molekula glykogenu se skládá z mnoha molekul glukózy (až 120 000 molekul glukózy), které jsou spojené navzájem  $\alpha$ (1,4)-glykosidovými vazbami. Vždy po 8-12 jednotkách se však ještě nachází větvení pomocí vazby  $\alpha$ (1,6)-glykosidické.
- Výsledkem je bohaté větvení molekul glykogenu. (větvenější než u amylopektinu!)
- Je uložen ve formě granulí v cytoplasmě některých buněk vyšších živočichů, zejména v buňkách jater (lidské jaterní buňky obsahují v sušině 18–20 % glykogenu) a svalů (svalové buňky asi 0,5-1%).
- Průměrný člověk má v zásobě cca 250-400 g glykogenu (1/3 v játrech, 2/3 ve svalech). Sportovci mohou dosáhnout zásoby glykogenu až 800 g. Velký vliv na velikost glykogenových zásob má strava (hlavně strava obsahující sacharidy). Jeho zásoba je vyčerpána po 30–90 minutách cvičení v závislosti na intenzitě cvičení. Jaterní glykogen udržuje stabilní hladinu krevního cukru zvláště při hladovění, svalový glykogen je okamžitě využitelný ke svalové práci jako bezprostřední zdroj energie.
- Jestliže jsou zásoby glykogenu nízké nebo zcela vyčerpány, jsou jako nový zdroj energie použity bílkoviny (proteiny) a lipidy (tuky).

## Struktura glykogenu



Při poklesu koncentrace glukózy v krvi se jaterní glykogen štěpí na **glukózu-1-fosfát** (Coriho ester) ten se dále mění na  $\alpha$ -glukóza-6-fosfát, (Robinsonův ester) který je uvolňována do krve.

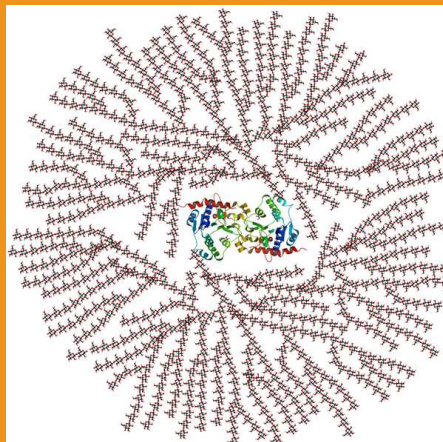
Proces se nazývá **glykogenolýza**.

**Svalový glykogen se štěpí jen pro potřeby daného svalu a vzniklá glukóza se do krve nedostává, ale je metabolizována jako zdroj energie pro svalovou práci.**

Na rozdíl od amylopektinu je rozpustný ve vodě a jodem se barví hnědě!

### ■ Glykogen:

- **Granule glykogenu:**
- v centru je protein,
- na něj jsou vlákna
- glykogenu navázána

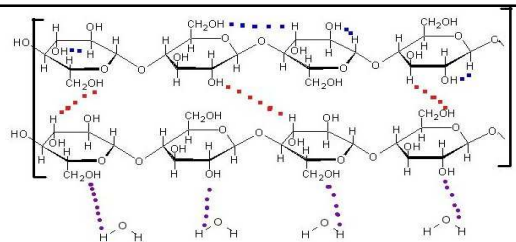
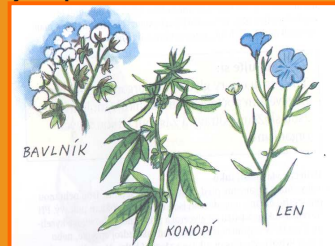


# Celulosa- základní stavební složka buněčných stěn rostlin

- lineární nevětvený homopolysacharid sestávající se z  **$\beta$ -D-glukózy**.
- jednotlivé glukosové jednotky jsou spojené vazbou  $\beta$ -1,4 a tvoří dlouhé, nerozvětvené řetězce, které v buněčných stěnách rostlin vytváří vyšší struktury – tzv. **mikrofibrily**.
- Mikrofibrily jsou v tahu velmi pevná vlákna zpevněná vodíkovými můstky a jsou zcela **nerozpuštěné ve vodě**.
- celulóza je nejrozšířenějším biopolymerem na zemském povrchu, ročně jí vzniká až 1,5×10<sup>9</sup> tun. (váže přes 50% uhlíku nad zemským povrchem)
- velmi čistou celulosu představuje **bavlna**, stonky lnu, juta a konopí
- dřvo a sláma obsahují 40 – 60 % celulosy (ve dřevě je doprovázena celulosa ligninem a hemicelulózami)

## Použití :

- výroba papíru, vaty
- výroba umělého hedvábí
- výroba výbušnin



## struktura celulosy

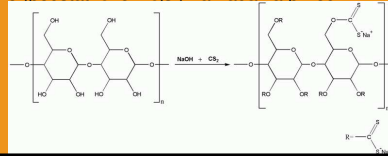
Znázornění intermolekulárních (červeně a fialově) a intramolekulárních (modře) vodíkových vazeb

- Většina živočichů nemá enzymy, které by dokázaly rozštěpit  $\beta$ -1,4 vazby mezi jednotlivými glukosovými jednotkami. Proto je pro ně **celulóza nestravitelná** a v potravě **tvoří tzv. vlákninu**, která projde trávicím traktem a společně se střevními bakteriemi tvoří výkaly. **Podporuje peristaltiku střev!**
- Znáмым příkladem živočicha, který celulózu dokáže trávit, je hlemýžď zahradní. **Také bakterie mají schopnost celulózu štěpit a metabolizovat.** (mají enzym – **celulasu**)
- **Býložravci** často hostí ve své trávicí trubici bakterie, které celulózu buněčných stěn rozštěpí a umožní tak býložravci zužitkovat energii, která je v ní uložena. Nejznámější jsou bezesporu termity nebo **přežvýkavci**, kteří dokážou bakterií využít nejlépe. (kráva stráví za pomoci bakterií, které žijí v jejím složeném žaludku, několik kilogramů celulosy denně.

# VYUŽITÍ CELULOSY

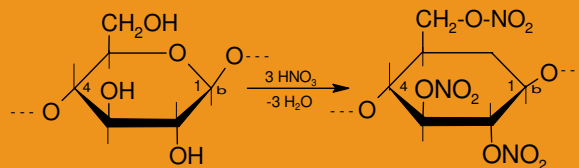
- Celulóza se pro komerční účely izoluje ze dřeva odstraněním ostatních složek– ligninu a hemicelulosity
- lignin-jeho hlavním úkolem je spojování mezibuněčných vláken a zpevnění celulózových molekul v rámci buněčných stěn – působí jako tmel,
- hemicelulóza-je polysacharid, který se od celulózy liší nižší relativní molekulovou hmotností a stavbou řetězce. Na stavbě jejího polysacharidového řetězce se totiž podílí kromě glukózy i další monosacharidy.
- Celulózové vlákno se používá v papírenském a textilním průmyslu.
- Celulóza je hlavní složkou buničiny, z níž se vyrábí papír – postatou výroby papíru je zplstnatění celulosových vláken( kaolín – plnidlo,  $Al_2(SO_4)_3$  - kliš- zlepšení jakosti papíru, pismo se nerozpjíjí
- obalový materiál, hygienické potřeby : buničitá vata – technická celulosa
- obvazová vata – čistá celulosa
- derivátům celulosy jsou umělá vlákna, jako je acetát celulózy nebo viskóza--surovina k výrobě umělého(viskosového) hedvábí nebo celofánu.
- Xantoghenát celulózy ( z něj se vyrábí regenerovaná celulosa - viskóza)
- Výroba:  $CELLULOZA + NaOH + CS_2 \rightarrow$  xantoghenát celulosy +  $H_2O$
- Použití: výroba celofánů(fólie) a viskózního hedvábí(vlákna)
- Začátkem 20. století přišla první viskózová vlákna na trh jako (podstatně levnější) náhrada za přírodní hedvábí a později za bavlnu a vlnu

⊕ METHANOVÉ KVAŠENÍ ( $CH_4$ ): CELULOZA →  $CH_4$   
 (NUTNĚ METHANOGENNÍ) BAKTERIE  
 ↓  
 SOUČÁST BIOPLNY



Nitrací celulózy vzniká nitrocelulóza, známá také jako střelná bavlna.  
 -vzniká esterifikací celulózy působením kyseliny dusičné

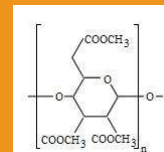
- **stavební jednotka celulosy**
- **stavební jednotka trinitrátu celulosy**  
 2,3,6,- trinitrocelulosa



NC o obsahu 10–12 % dusíku je označována jako kolodiová bavlna, NC o obsahu 12–14 % dusíku jako střelná bavlna. Hlavním využitím kolodiové bavlny je výroba celuloidu( fotografický film), střelná bavlna se užívá jako střelivina a třaskavina. V USA se z celuloиду vyráběly lahve na nápoje, které bylo možné po použití spálit. Je to dobrá náhrada PET lahví.

## ACETÁTOVÉ HEDVÁBÍ

- 2,3,6-triacetát celulosy-ester celulosy s kys. octovou
- je lehčí než přírodní hedvábí, kterému se vzhledem i omakem velmi podobá.
- vlákno je podstatně levnější než přírodní hedvábí.
- výroba: acetylace celulosy acetanhydridem



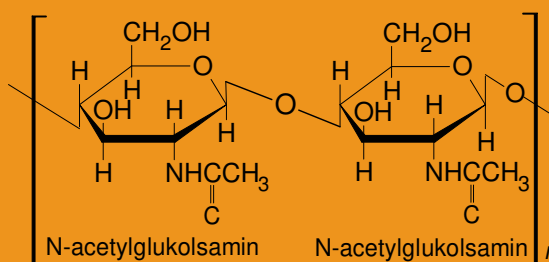
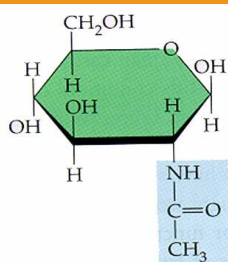


# Chitin



- základní stavební složka skeletu členovců (korýši, hmyz, pavouci) dále je v buněčných stěnách hub, řas

- struktura celulosy a chitinu je obdobná (-OH skupina na C<sub>2</sub> je nahrazena acetamidovou skupinou)  
NH-CO-CH<sub>3</sub>  
- vazba β-1,4 glykosidová -



- Milan Haminger, BiGy Brno 2016