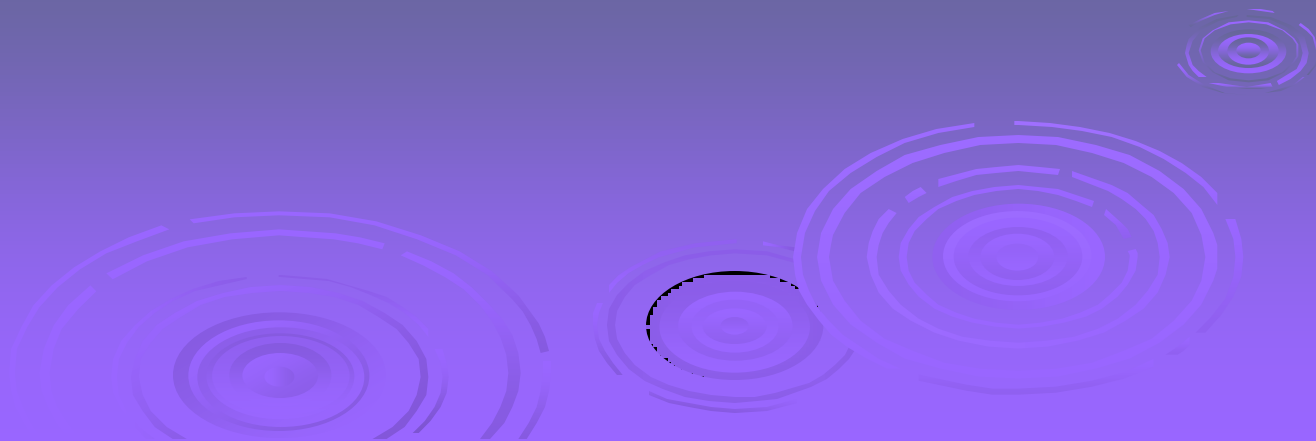


Sacharidy – obecný přehled



Sacharidy

- Nejrozšířenější přírodní látky
- Jednoduché sacharidy se skládají v zásobní polysacharidy
- Živočichové
 - přijímají sacharidy v potravě nebo si je umí připravit látkovou přeměnou z AMK nebo z glycerolu a lipidů
 - sacharidy jsou hlavním zdrojem energie
- Rostliny
 - sacharidy plní především stavební funkci-celulóza, ale i zásobní funkci-škrob

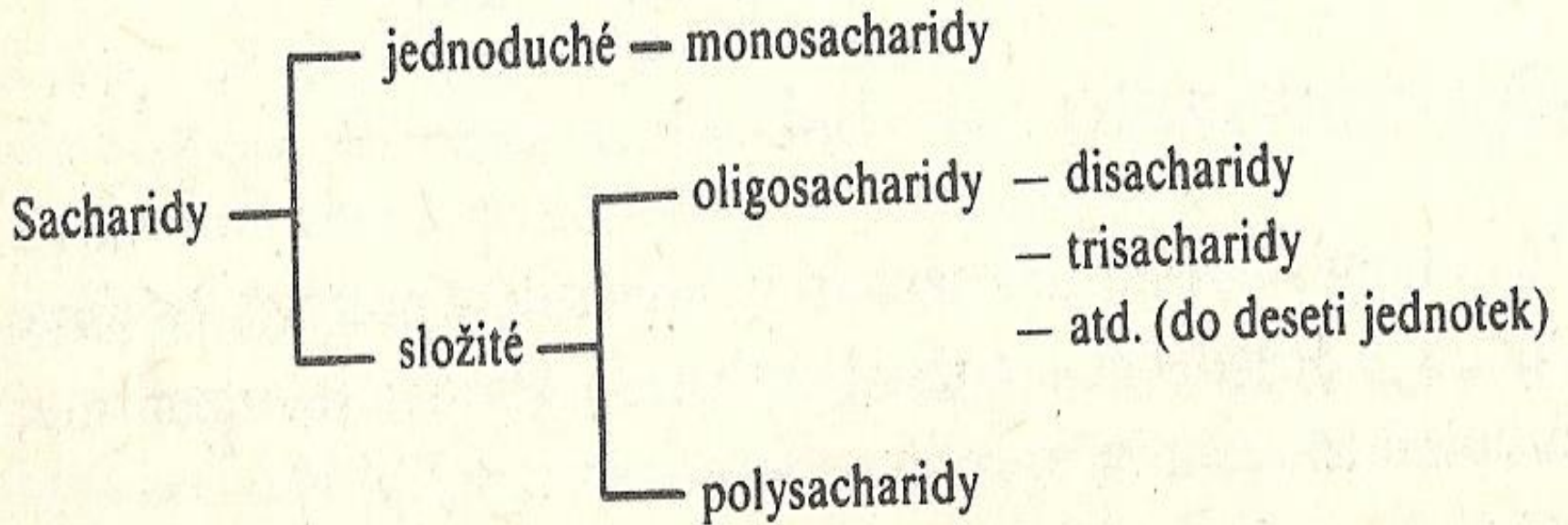


Sacharidy

- V zelených rostlinách vznikají fotosyntézou z CO_2 a H_2O působením světla (katalyzátorem je chlorofyl)
- Uvolňující se kyslík pochází z vody, rovnici je třeba psát ve tvaru:



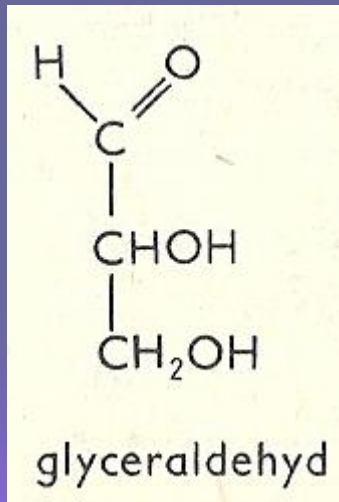
Sacharidy



Sacharidy - monosacharidy

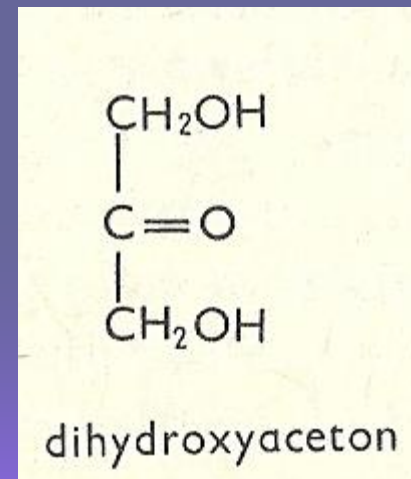
➤ ALDOSY

➤ hydroxyaldehyd



➤ KETOSY

➤ hydroxyketony

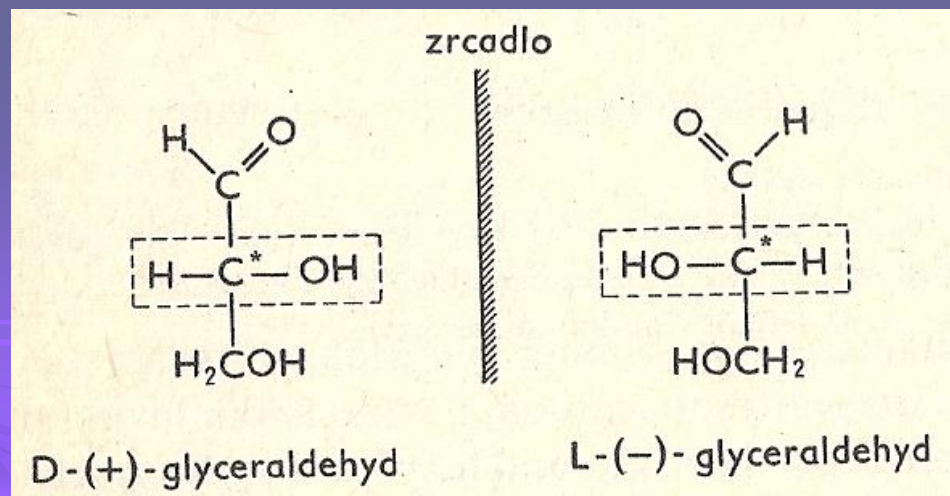


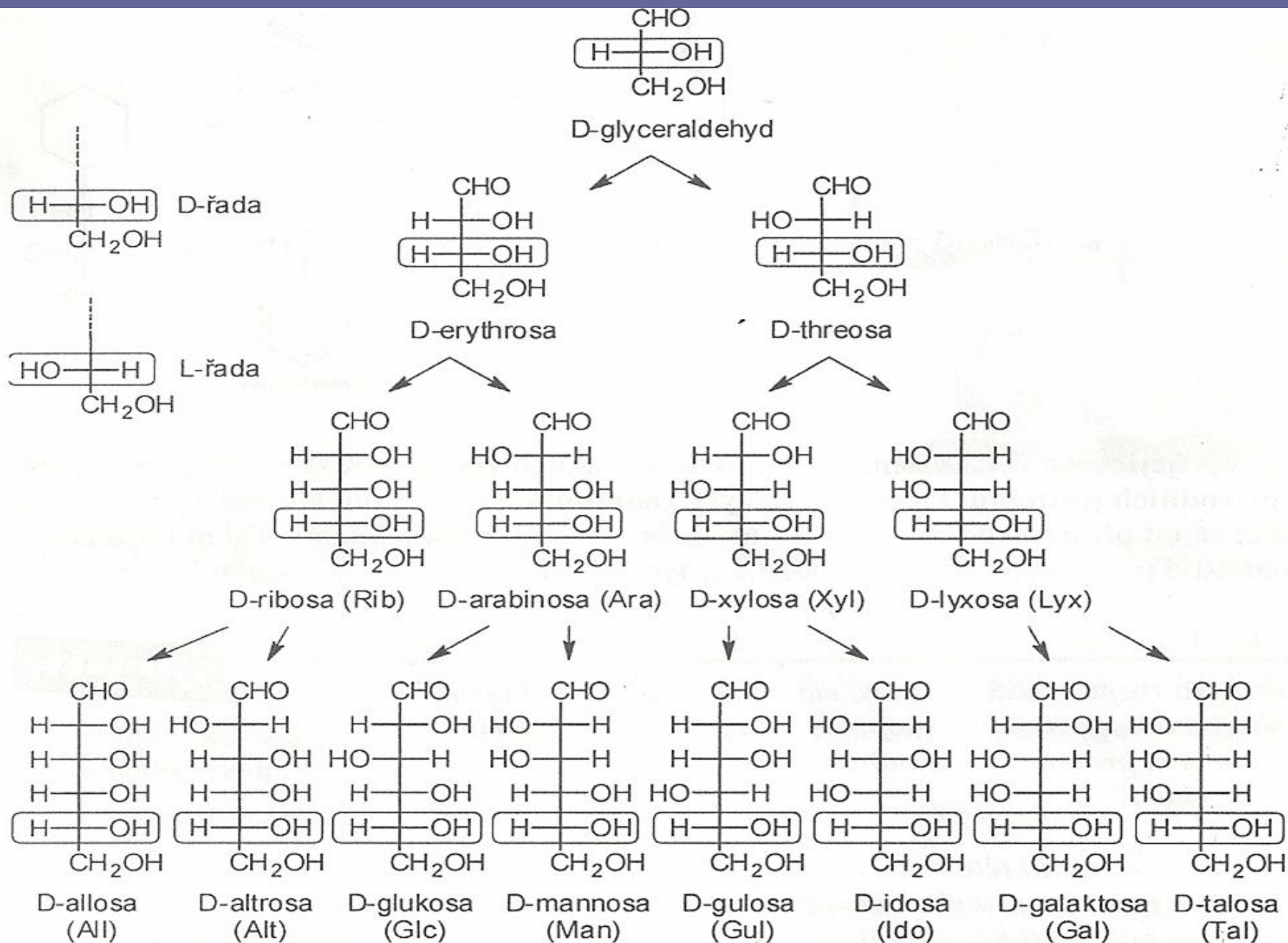
Aldotriose, aldotetrose, aldopentose....

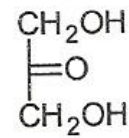
Ketotriose...ketopentose.....

Sacharidy - monosacharidy

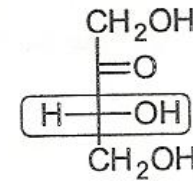
- Optická izomerie (konfigurační, prostorová)
- Chirální uhlíkový atom
- Enantiomery –optické antipody
 - Stejně chem.vlastnosti
 - Jiné fyzikální – teploty tání, varu, stáčení roviny polarizovaného světla
- Racemická směs
- D/L , +/-
- α , β - anomery



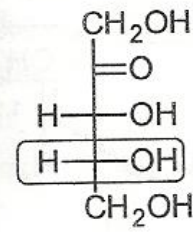




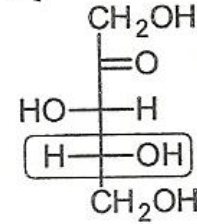
glyceron
(dihydroxyaceton)



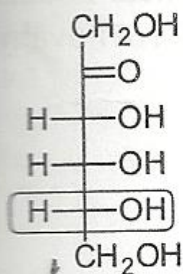
D-erythrulosa



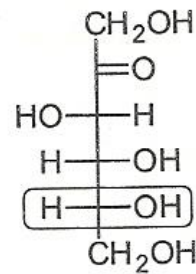
D-ribulosa



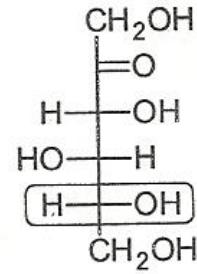
D-xylulosa



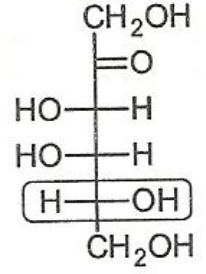
D-psikosa



D-fruktosa



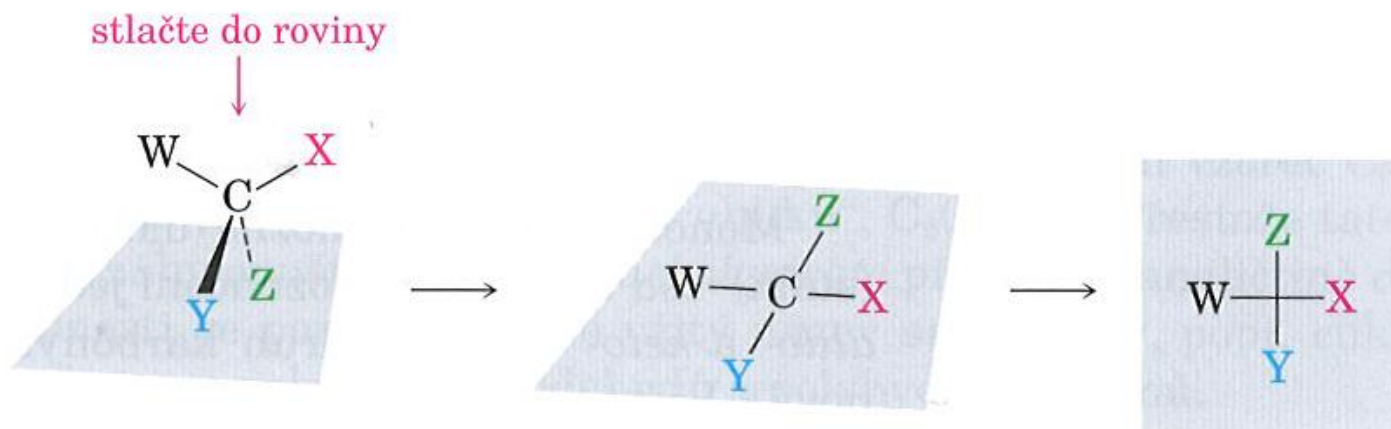
D-sorbosa



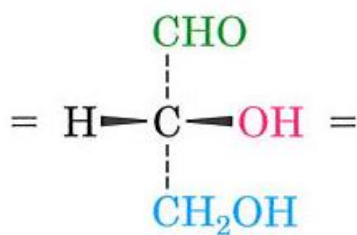
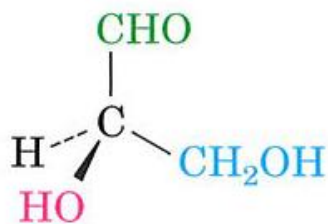
D-tagatosa

Fišerovy vzorce 1.

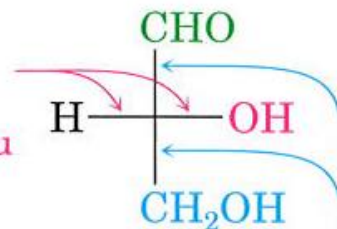
Čtyřvazný atom uhlíku se ve Fischerově projekci znázorňuje dvěma zkříženými čarami. Vodorovná čára představuje vazby vystupující před nákresnu, zatímco svislými čarami se znázorňují vazby směřující za nákresnu:



Fišerovy vzorce 2.

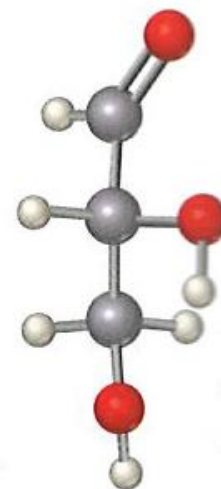


vazby
před
nákresnou



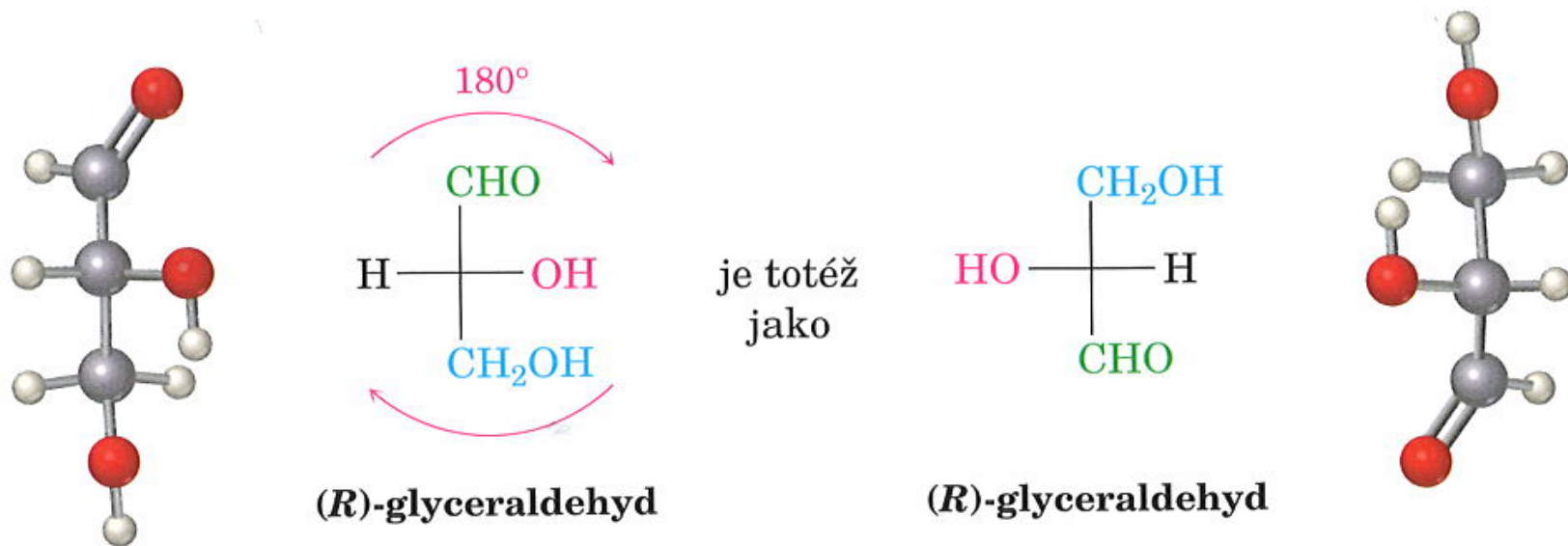
vazby za
nákresnou

(R)-glyceraldehyd
(Fischerova projekce)



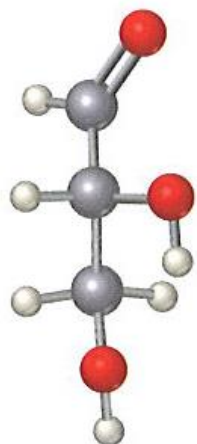
Fišerovy vzorce 3.

- Fischerova projekce může být v nákresně otočena o 180° , ale **nikoli o 90° nebo 270°** . Při otočení o 180° zůstává zachována Fischerova konvence, čili orientace substituentů mířících za nákresnu nebo před nákresnu vystupujících. Na následující Fischerově projekci (*R*)-glyceraldehydu vystupují skupiny $-H$ i $-OH$ před nákresnu před otočením, i po otočení o 180° :

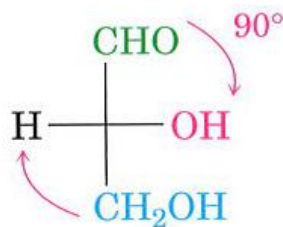


Fišerovy vzorce 4.

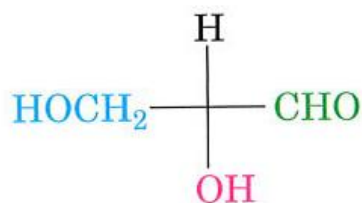
Otočením vzorce o 90° se poruší Fischerova konvence tím, že se zamění skupiny, které vystupují před nákresnu s těmi, které směřují za nákresnu. Na následujícím obrázku (*R*)-glyceraldehydu směřují skupiny $-H$ a $-OH$ před nákresnu, avšak po otočení o 90° míří za nákresnu. Výsledkem tohoto otočení je tedy (*S*)-glyceraldehyd:



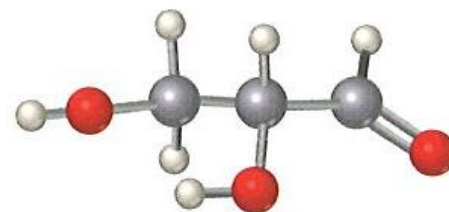
(*R*)-glyceraldehyd



není totéž
jako

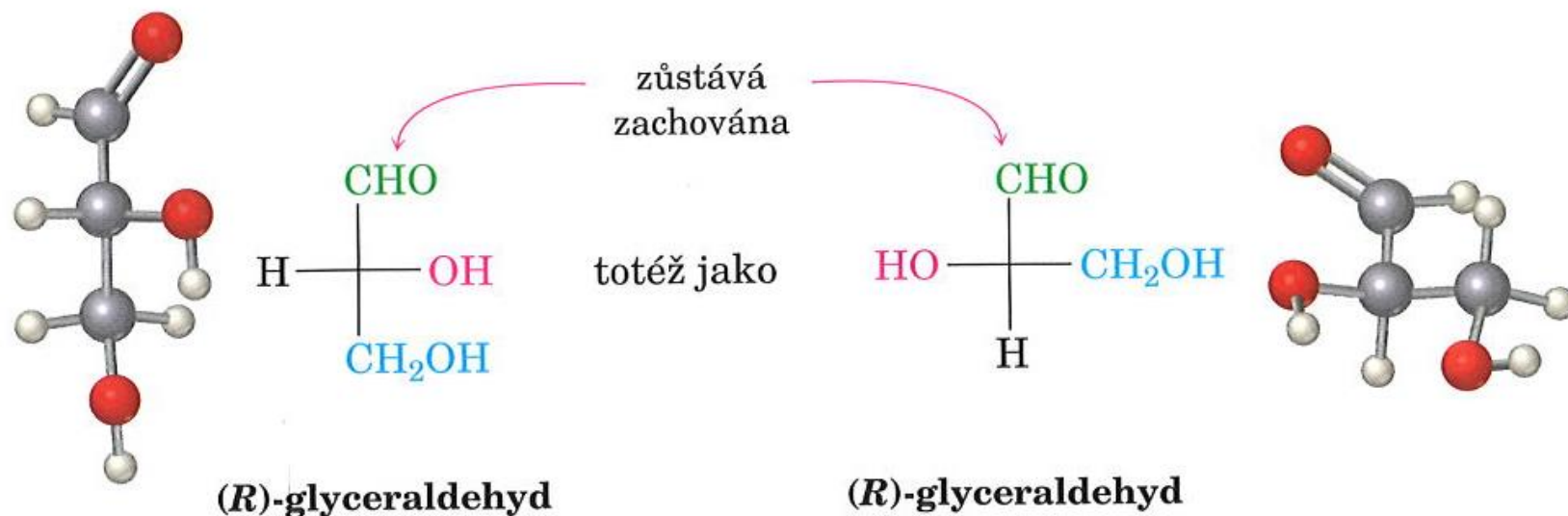


(*S*)-glyceraldehyd

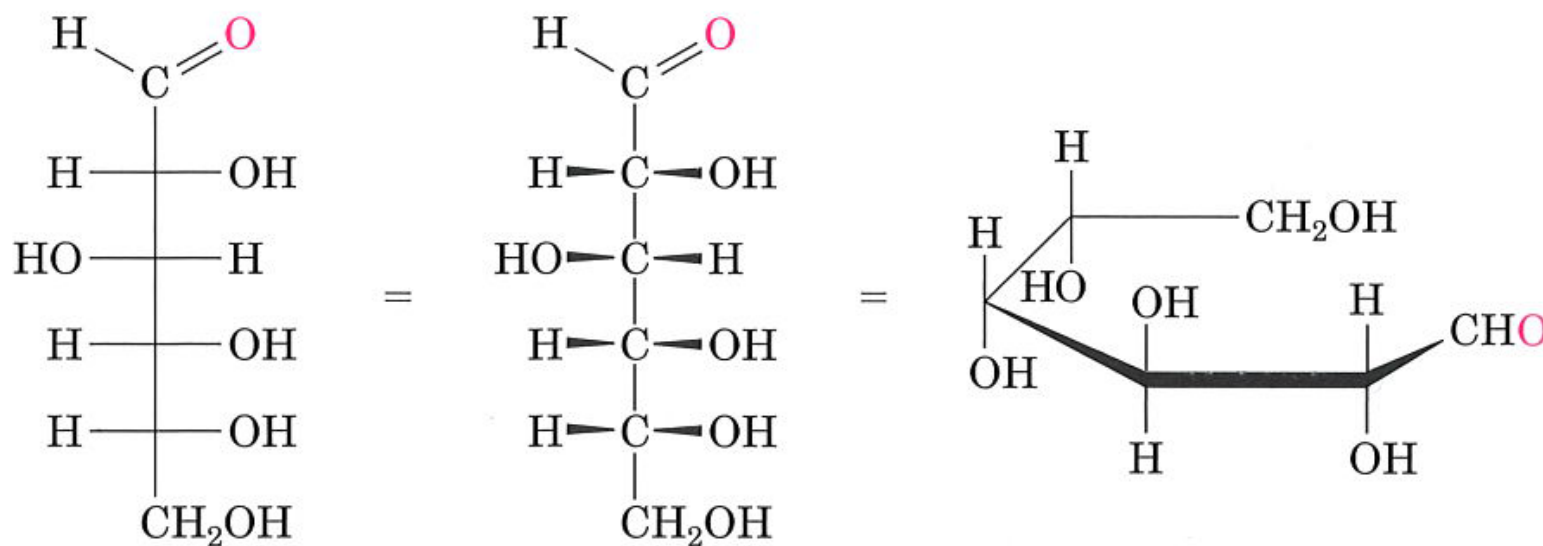


Fišerovy vzorce 5.

- Ve Fischerově projekci je možné zachovat pozici jedné skupiny a zbývajících třemi otáčet ve směru otáčení hodinových ručiček, nebo proti němu. Například:



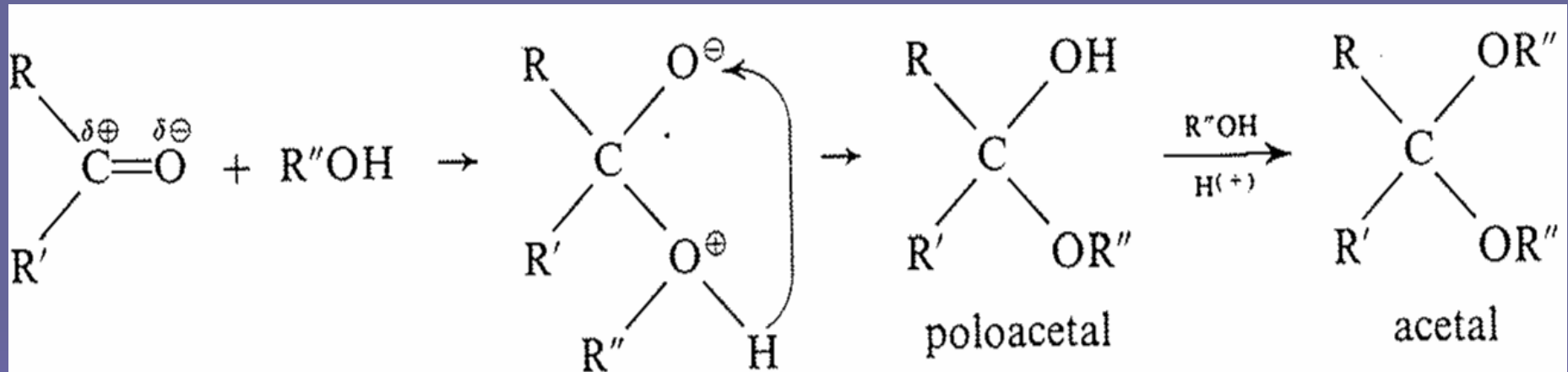
Sacharidy, které mají více než jedno stereogenní centrum, se ve Fischerově projekci zobrazují tak, že stereogenní centra se seřadí nad sebe. Podle konvence se karbonylová skupina umísťuje nahoru. Například D-glukosa má čtyři stereogenní centra, která jsou ve Fischerově projekci seřazena vzájemně nad sebou. Toto zobrazení však nedává zcela přesný obraz o konformaci molekuly, která je ve skutečnosti stočena jako náramek.



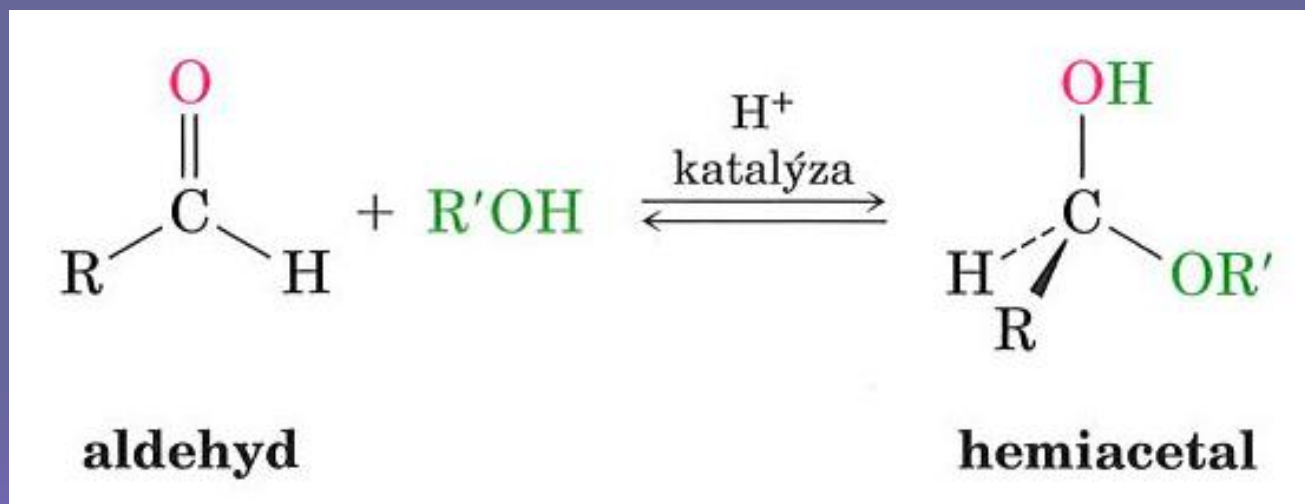
D-glukosa
(karbonylová skupina je nahoře)

Sacharidy – poloacetalové formy

- Cyklické formy sacharidů – poloacetal, acetal



Haworthovy vzorce 1.

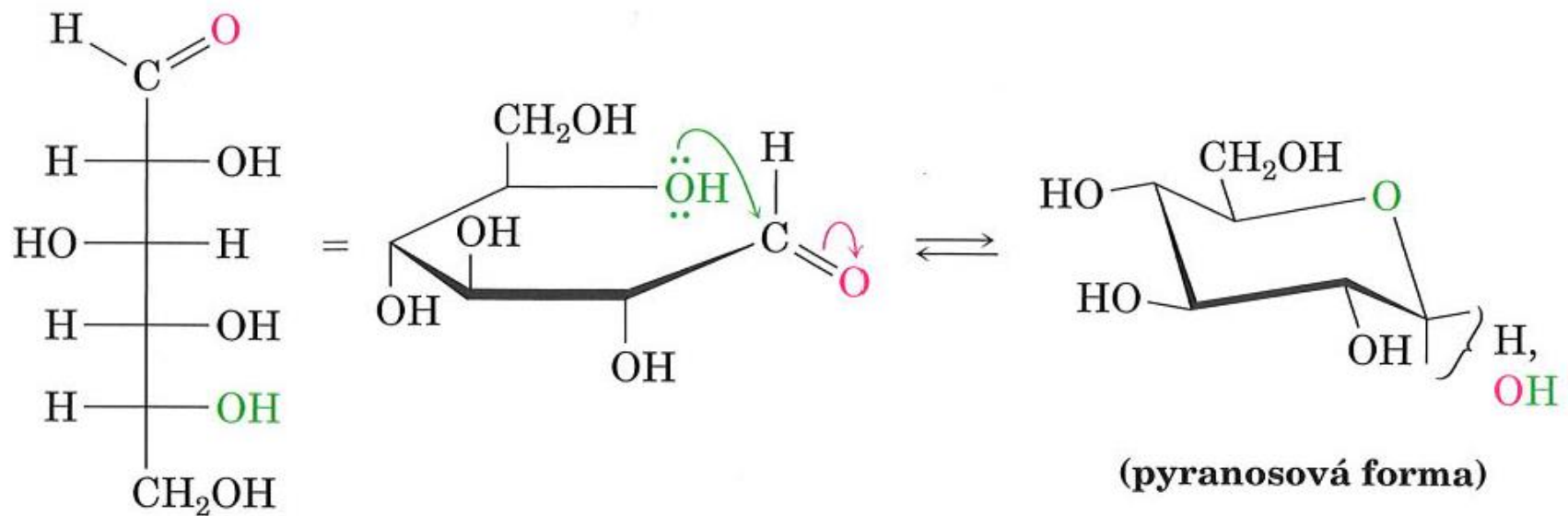


Haworthovy vzorce 2.

Podobně, jako je tomu u cyklohexanových kruhů (viz odst. 4.9), mají i pyranosové cykly židličkovou geometrii s axiálními a ekvatoriálními substituenty. Podle konvence se obvykle při kreslení umísťuje hemiacetalový atom kyslíku vpravo dozadu, tak jak je znázorněno na obr. 25.4. Všimněte si, že hydroxylové skupiny, které jsou ve Fischerově projekci **vpravo**, jsou na **spodní** straně pyranosového kruhu, zatímco skupiny -OH , které jsou ve Fischerově projekci **vlevo**, jsou na **horní** straně pyranosového cyklu. U cukrů řady D je terminální skupina $\text{-CH}_2\text{OH}$ na horní straně kruhu, zatímco u L-cukrů na spodní straně.

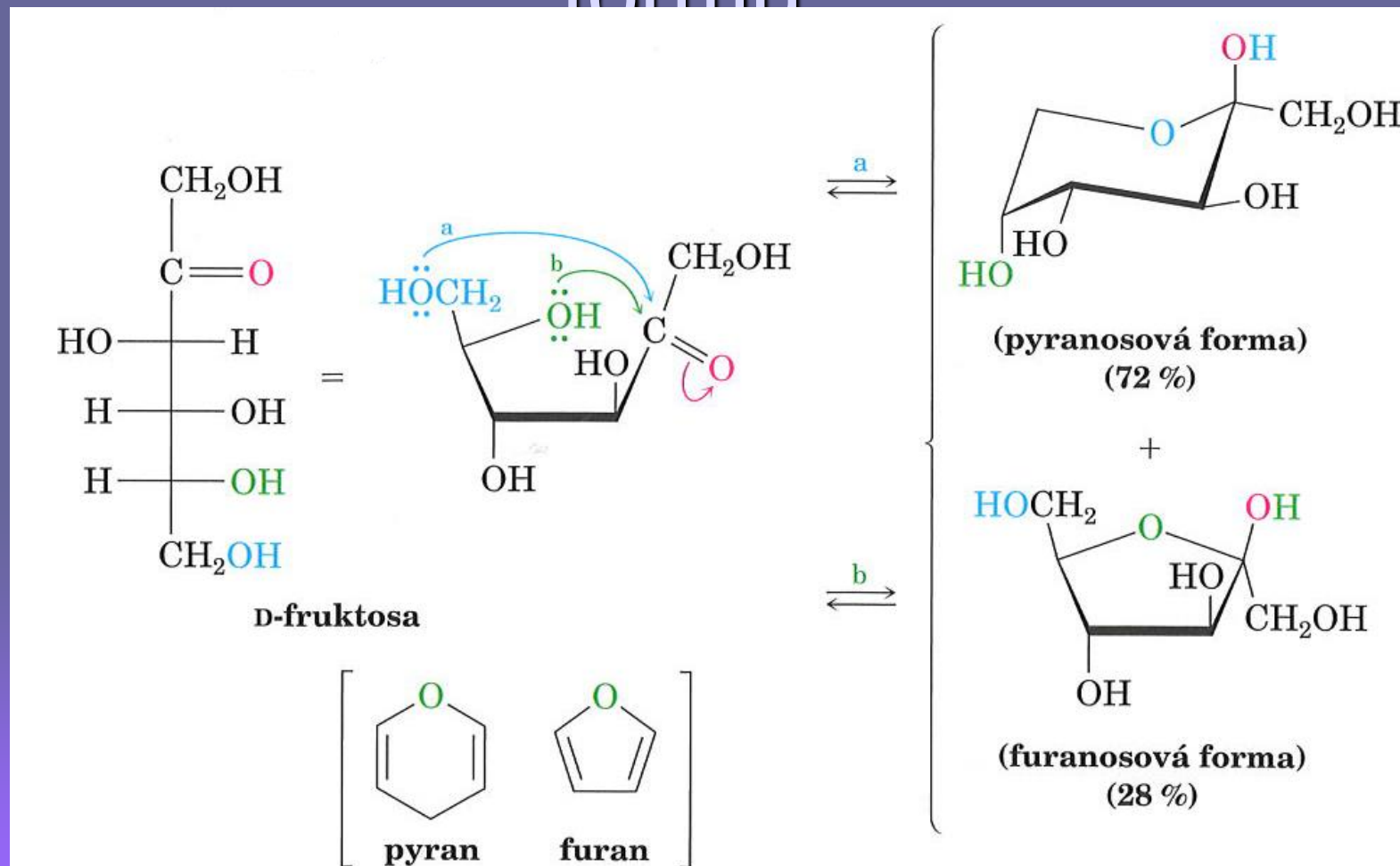
Haworthovy vzorce 3.

Glukosa – převedení na cyklickou formu



Haworthovy vzorce 4.

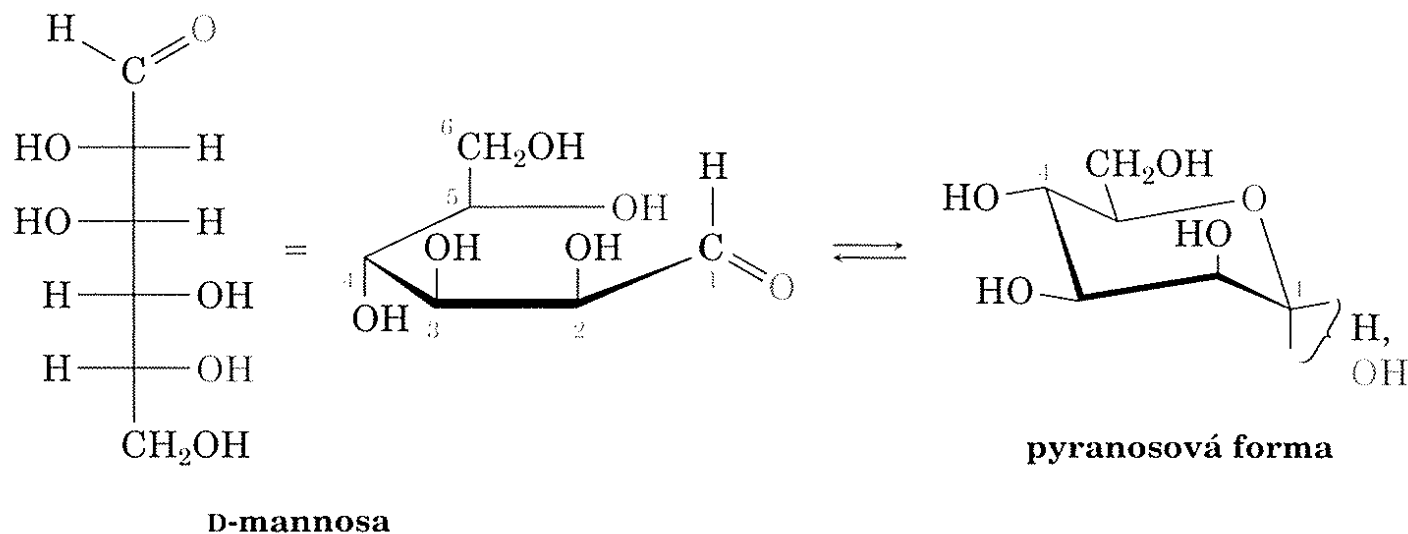
Fruktosa – převedení na cyklickou formu



D-Mannosa se liší od D-glukosy konfigurací na C2. Nakreslete D-mannosu v pyranosové formě.

STRATEGIE Napřed nakreslete D-mannosu ve Fischerově projekci. Pak tento vzorec otočte do vodorovné polohy a stočte tak, aby skupina $-\text{CHO}$ (C1) byla vpravo vpředu a skupina $-\text{CH}_2\text{OH}$ (C6) vzadu vlevo. Nyní spojte $-\text{OH}$ na C5 s karbonylovou skupinou C1 a tím vytvoříte pyranosový kruh. Při kreslení židličkové konformace bude atom uhlíku C4 (původně zcela vlevo) umístěn nahore, a atom uhlíku, který byl vlevo (C1), dole.

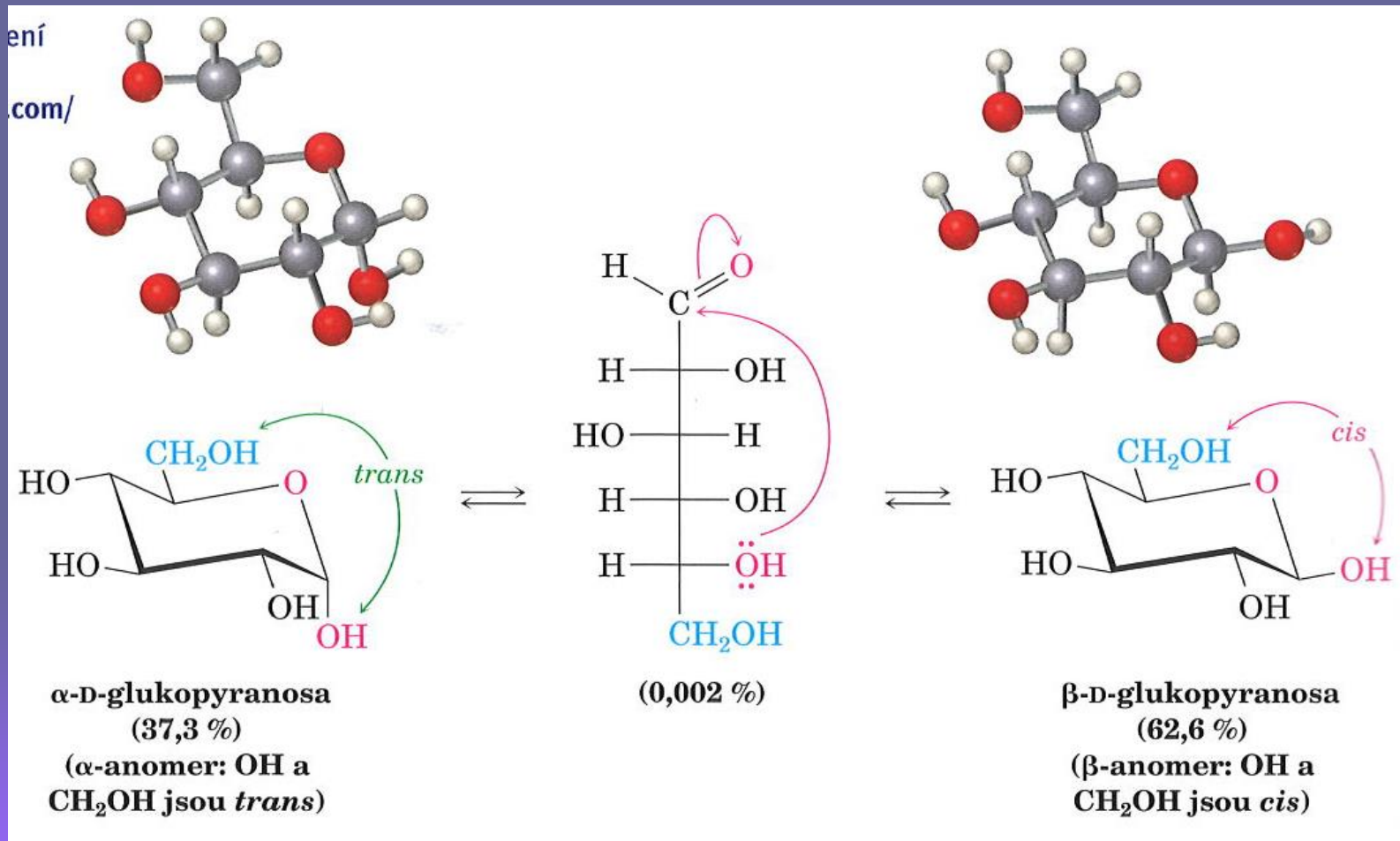
ŘEŠENÍ



Anomery

Při cyklizaci monosacharidu, při níž vzniká pyranosová nebo furanosová struktura, se z atomu uhlíku karbonylové skupiny vytváří nové stereogenní centrum. Takto vzniklé dva diastereoisomery se nazývají **anomery** a hemiacetalový atom uhlíku je označován jako **anomerní centrum**. Například D-glukosa se ve vodném roztoku reverzibilně cyklizuje na směs dvou anomerů v poměru 37 : 63 (obr. 25.5). Anomer, jenž je zastoupen ve směsi méně, má skupinu –OH na C1 orientovanou *trans* vůči substituentu –CH₂OH vázanému k atomu uhlíku C5; nazývá se **α-anomer**, celým názvem α-D-glukopyranosa. Druhý anomer, jehož je ve směsi více, se skupinou –OH na C1 orientovanou *cis* vůči –CH₂OH substituentu na atomu uhlíku C5, se nazývá **β-anomer**; celý název je β-D-glukopyranosa. Pamatujte si, že β-D-glukopyranosa má všechny skupiny –OH v ekvatoriální poloze. Ze sterických důvodů je toto uspořádání nejvýhodnější, a proto je β-D-glukopyranosa ze všech osmi hexos nejstabilnější.

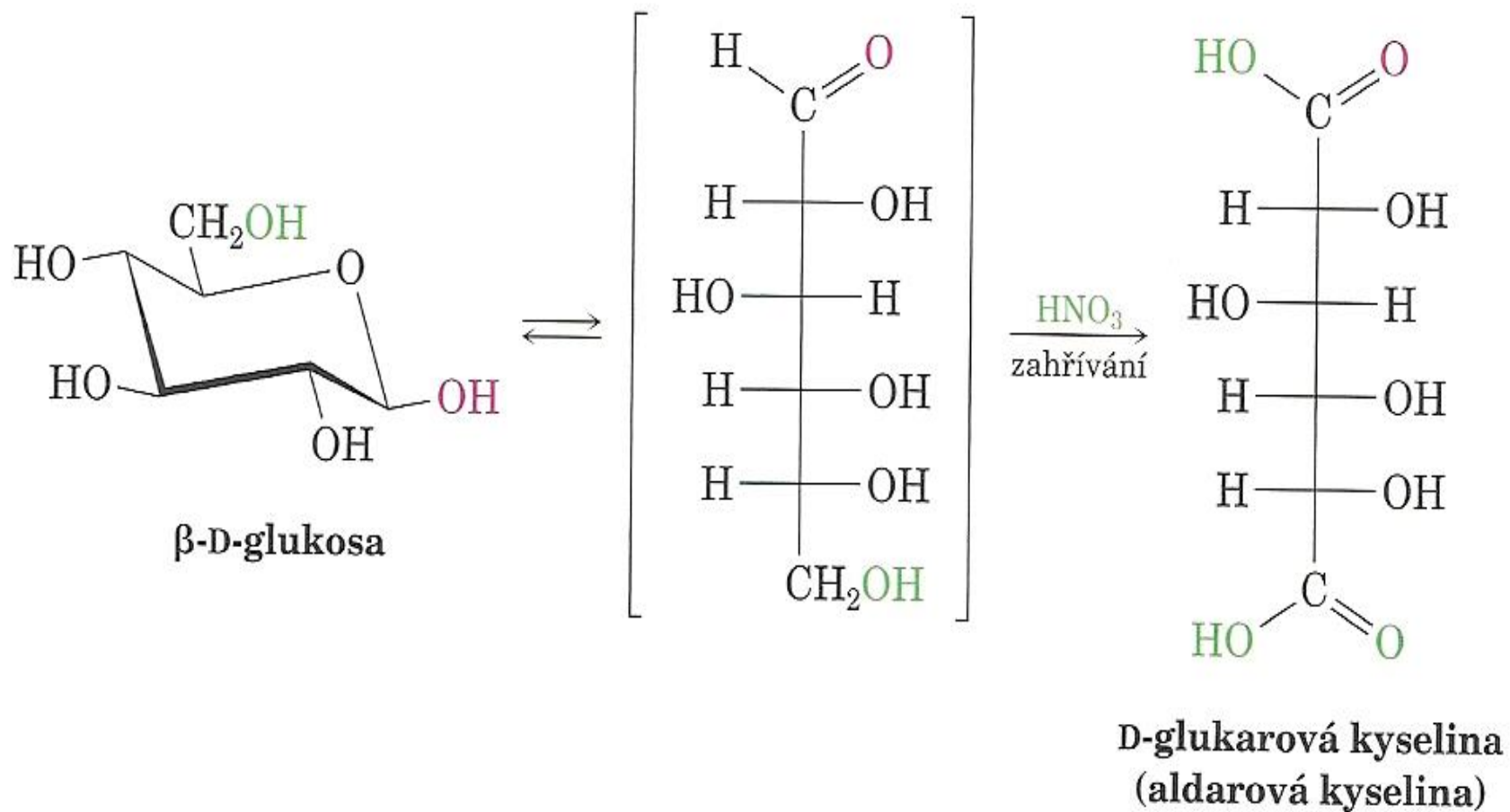
Anomery



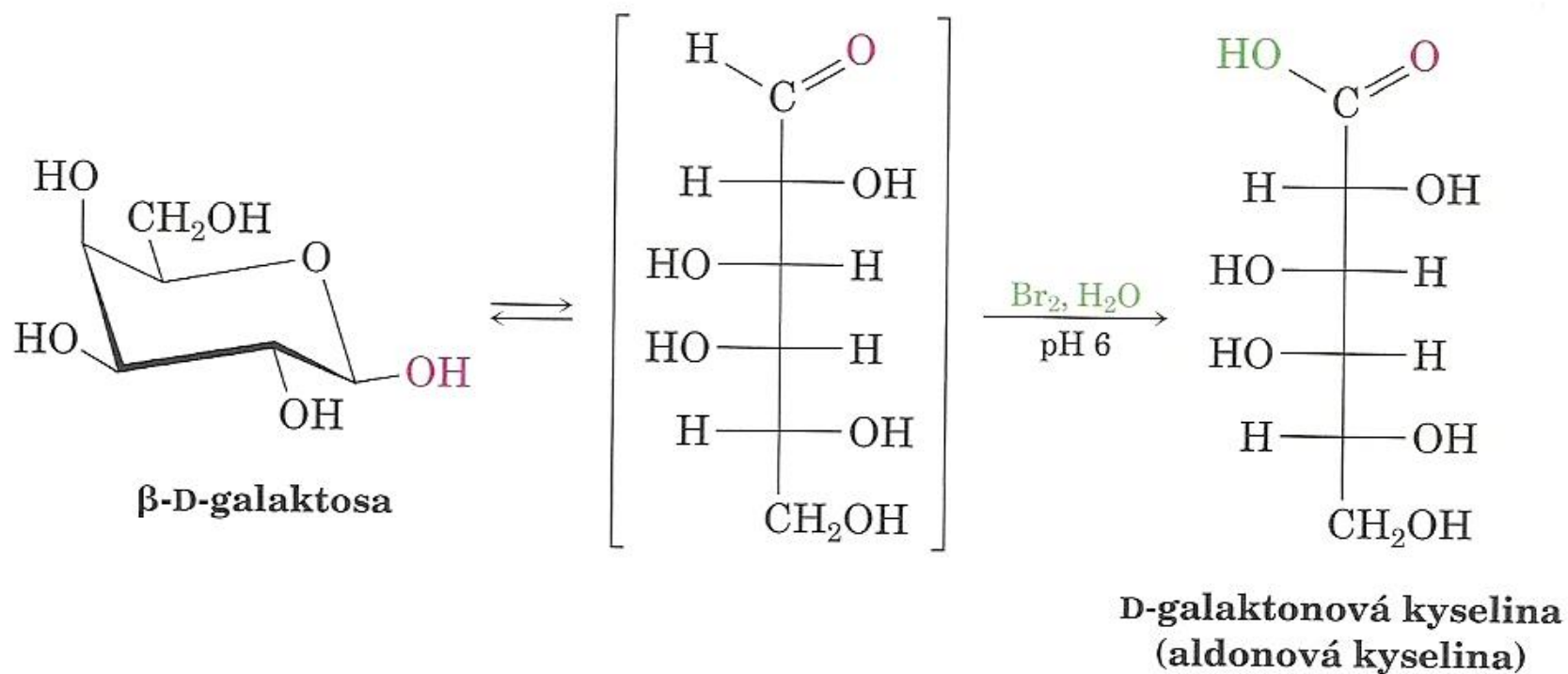
Mutarotace

Oba anomery D-glukopyranosy lze získat čisté a v krystalickém stavu. Čistá α -D-glukopyranosa má teplotu tání $146\text{ }^{\circ}\text{C}$ a specifickou otáčivost $[\alpha]_{\text{D}} +112,2^{\circ}$; čistá β -D-glukopyranosa má teplotu tání $148\text{--}155\text{ }^{\circ}\text{C}$ a specifickou otáčivost $+18,7^{\circ}$. Po rozpuštění jednoho či druhého anomeru se začne hodnota optické otáčivosti měnit, až se ustálí na konečné hodnotě $+52,6^{\circ}$. Specifická optická otáčivost roztoku α -anomeru klesne z $+112,2^{\circ}$ na $+52,6^{\circ}$, zatímco specifická otáčivost β -anomeru vzroste z $+18,7^{\circ}$ na $+52,6^{\circ}$. Tento jev způsobený pomalou konverzí anomerů α a β na jejich rovnovážnou směs v poměru 37 : 63 se nazývá **mutarotace**.

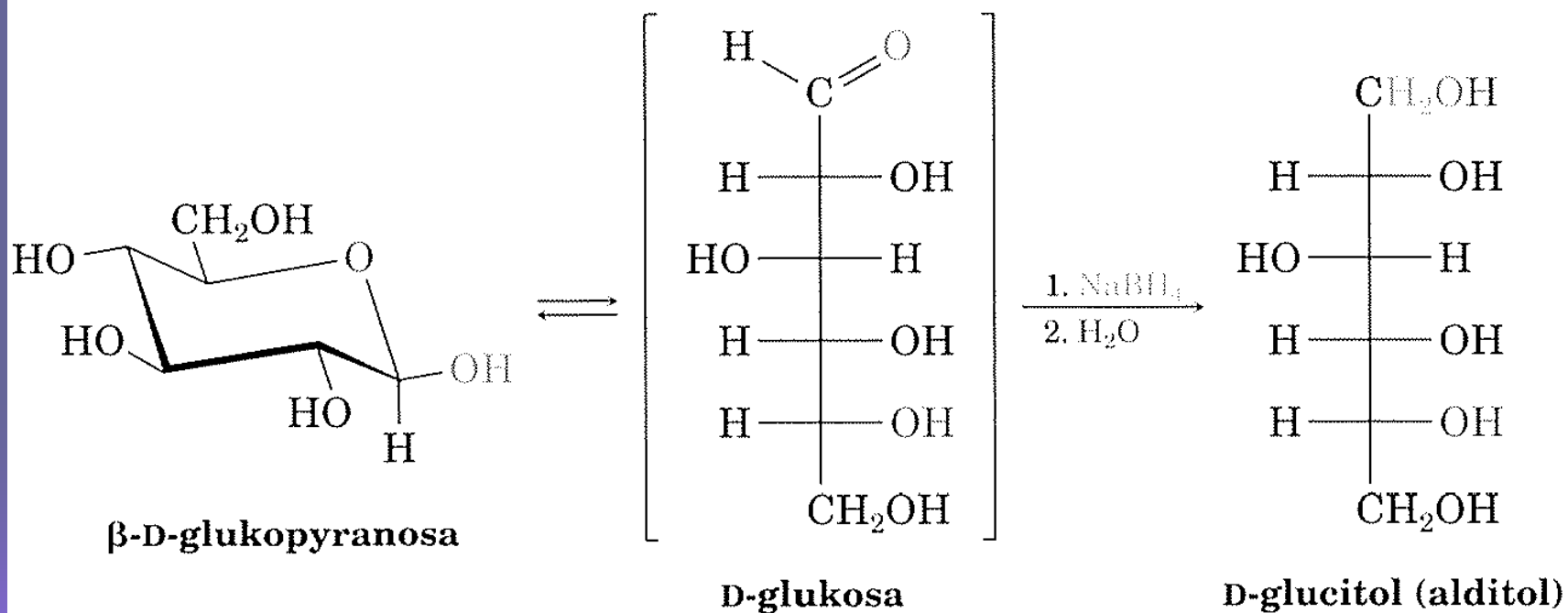
Reakce monosacharidů



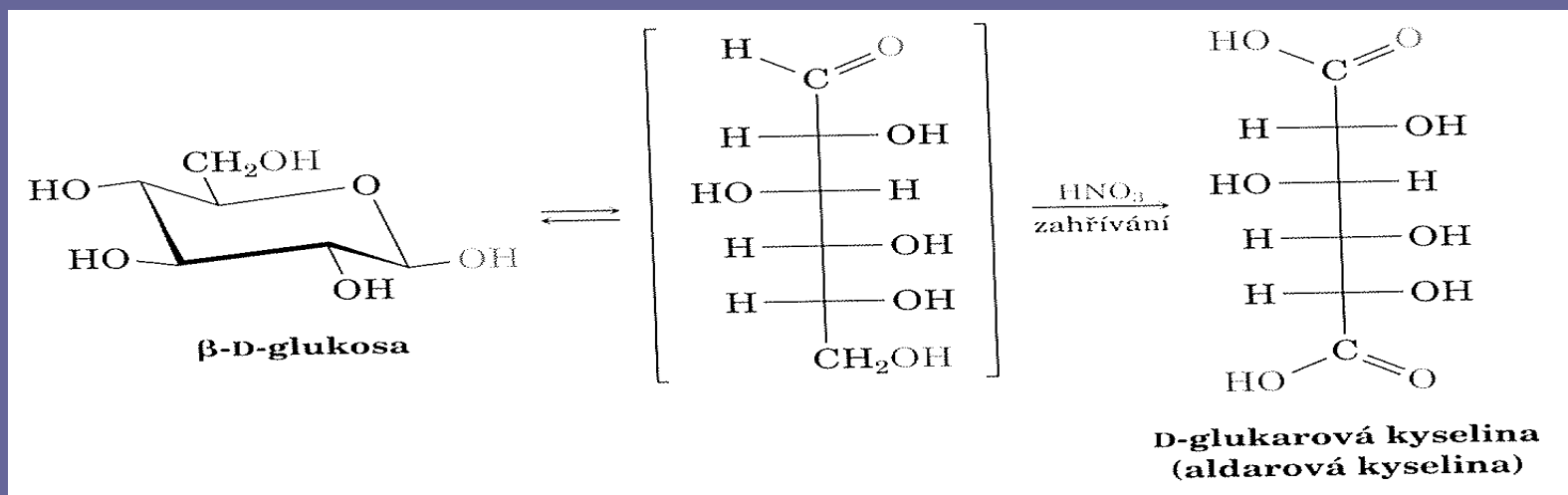
Reakce monosacharidů



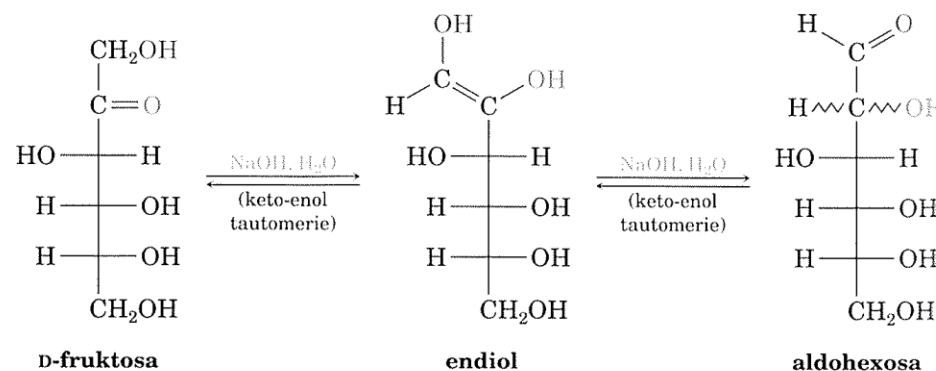
Redukce monosacharidů

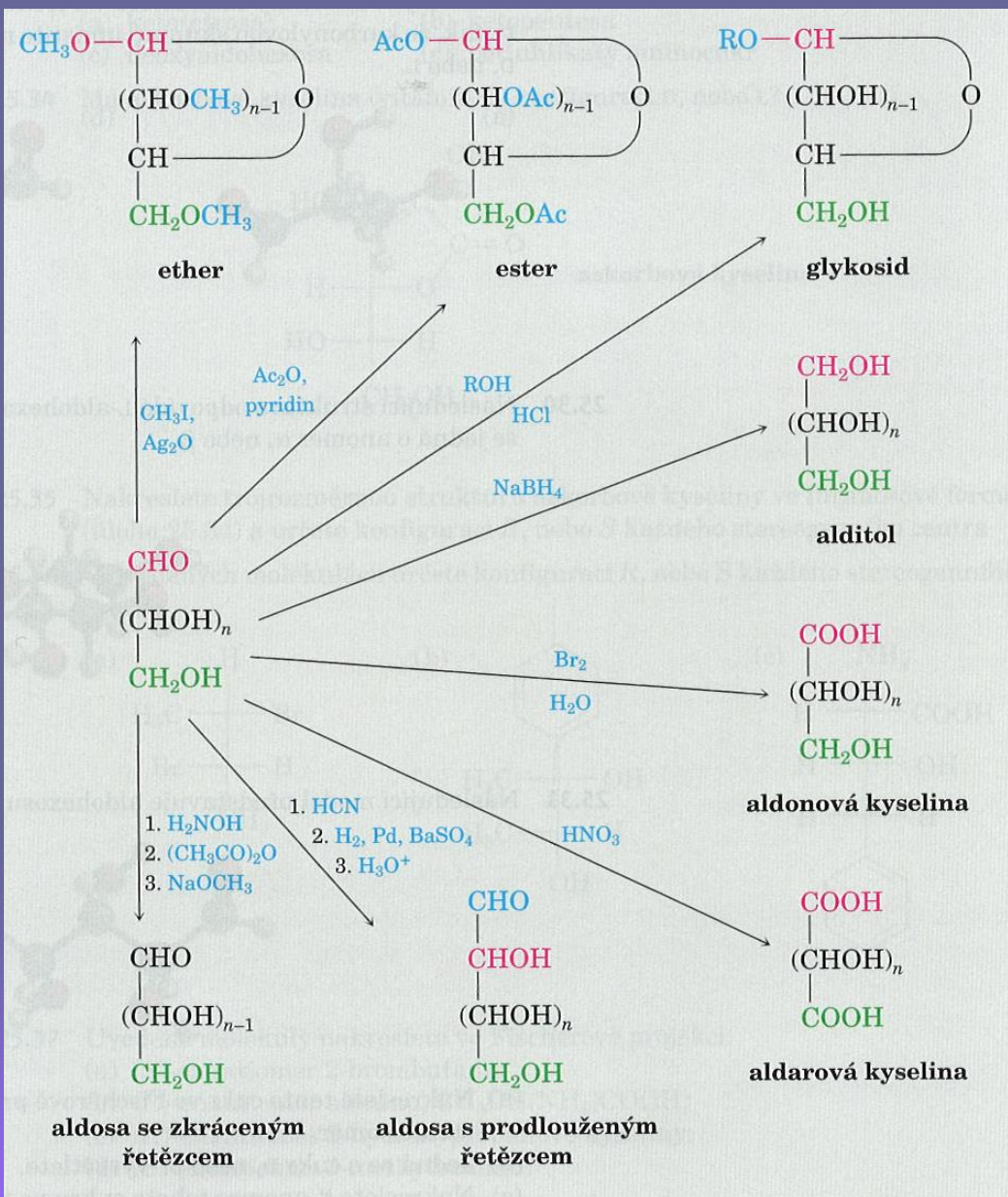


Oxidace monosacharidů



OBR. 25.7 Fruktosa je redukcí cukr, protože přechází dvěma bazicky katalyzovanými keto-enol tautomerními přesmyky na aldohexosu. Vazba označená vlnovkou vyjadřuje neurčitou konfiguraci





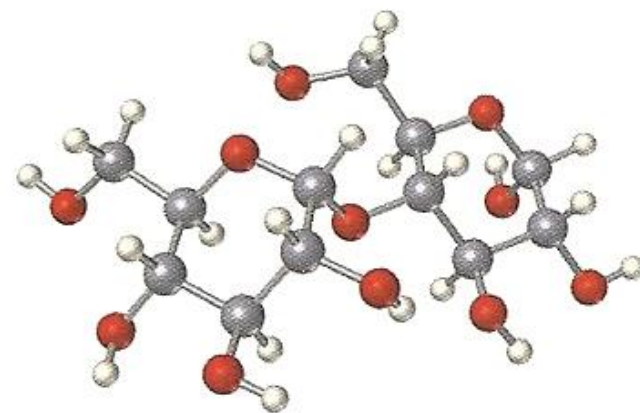
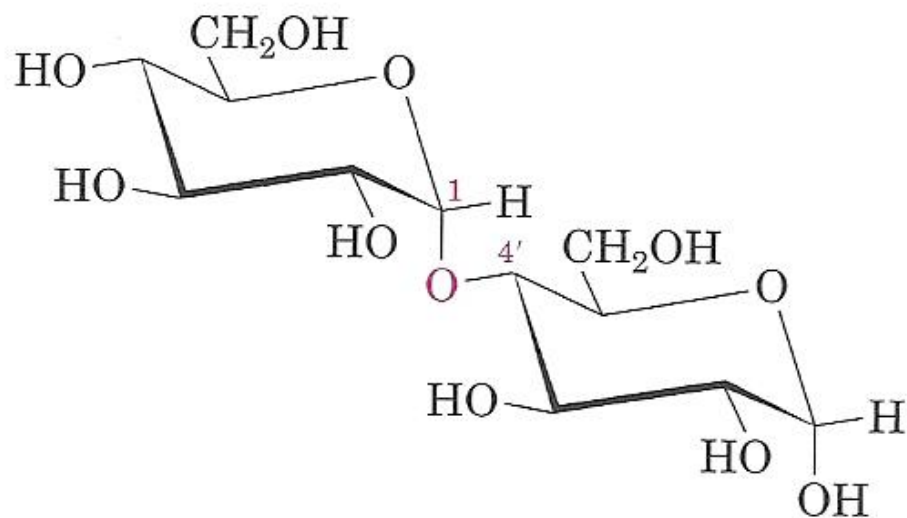
Sacharidy - chemické důkazy

- Aldehydových skupin: pomocí Fehlingova činidla – je-li přítomna, pak po zahřátí vzniká sraženina červeného oxidu měďnatého
- Hydroxylových skupin: pomocí $\text{Cu}(\text{OH})_2$ - (vytvoříme ho smícháním CuSO_4 s NaOH) – je-li přítomna, pak vzniká modré zabarvení

Sacharidy

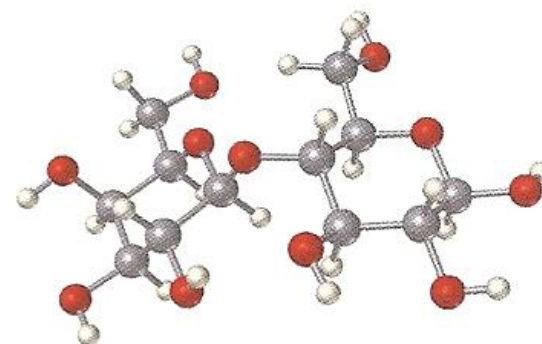
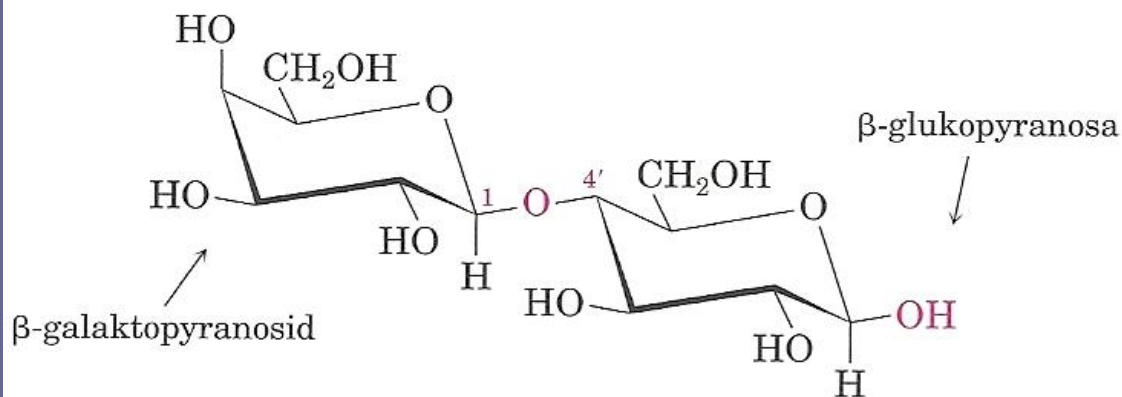
- Glykosid vzniká reakcí monosacharidu s alkoholem – anomerní -OH skupina je nahrazena poloacetalovou (alkoxy-) skupinou -OR
- Glykosidová acetalová vazba mezi anomerními uhlíky –karbonylovým uhlíkem jednoho monosacharidu (C_1 u aldosa a C_2 u ketosa) a libovolnou hydroxylovou skupinou druhého monosacharidu
- Glykosidová vazba mezi C_1 jednoho a C_4 ho monosacharidu vazba ($1 \rightarrow 4$)
- Glykosidová vazba může být α nebo β

Sacharidy – maltosa



α -maltosa je (1 $\rightarrow$ 4)- α -glykosid
 α -D-glukopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- α -D-glukopyranosa
nebo
4-O- α -D-glukopyranosyl- α -D-glukopyranosa

Sacharidy - laktosa

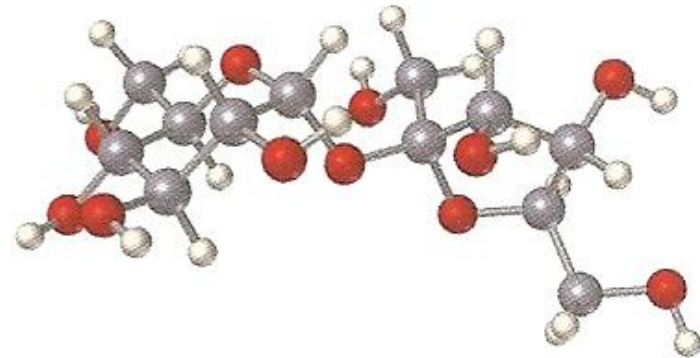
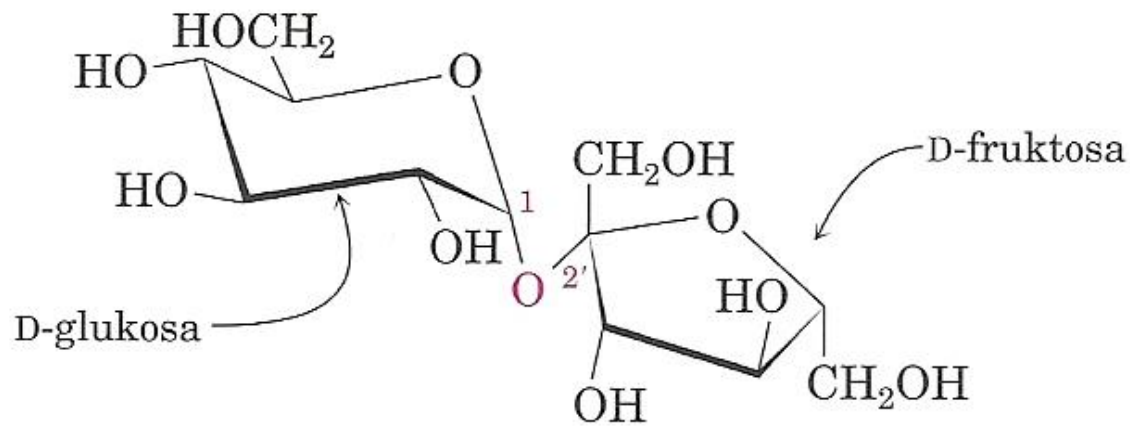


laktosa je (1 $\rightarrow$ 4)- β -glykosid
 β -D-galaktopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-glukopyranosa
nebo
4-O- β -D-galaktopyranosyl- β -D-glukopyranosa

Sacharidy - sacharosa

- Řepný, třtinový cukr
- Disacharid – 1:1 (hydrolýzou vzniká glukosa a fruktosa) – invertní cukr (při hydrolýze se mění optická rotace původní úhel rotace sacharosy $+66,5$ se mění na $-22,5$ pro směs f.+g.)
- Nejrozšířenější čistá organická sloučenina na světě
- Včely účinkem enzymu invertasy dokážou katalyzovat rozložení sacharosy na glukosu a fruktosu (med je směs g.+f.+ sacharosy)
- Neredukující, nevykazuje mutarotaci
- Svázání D-glukosy pomocí C_1 a D-fruktosy C_2 – jsou oba monosacharidy ve formě glykosidů

Sacharidy - sacharosa



sacharosa je (1 $\rightarrow$ 2)-glykosid
 β -D-fruktofuranosyl- α -D-glukopyranosid