

13. Sacharidy

13.1 Úvod

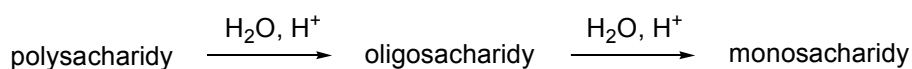
Sacharidy, též nazývané ve starší literatuře uhlovodany, uhlohydráty či karbohydráty, mají různé důležité biologické funkce v živých organismech. Sacharidy se tvoří fotosyntézou z oxidu uhličitého. Mezi nejběžnější sacharidy patří celulósa, škrob, a cukry. Celulósa je základní stavební prvek buněčných stěn, vláken a tkáně rostlin. Škrob slouží jako hlavní zásobárna energie a potravy. Některé rostliny, jako cukrová třtina a řepa, vytváří velké množství sacharosy, což je látka známá jako cukr. Další ze sacharidů, glukosa, je důležitou složkou krevní tekutiny. Další dva sacharidy, ribóza a deoxyribóza jsou složky genetického materiálu DNA a RNA. Jiné sacharidy jsou důležitou složkou koenzymů, antibiotik, tkání, buněčných stěn, atd.

13.2. Definice a klasifikace sacharidů

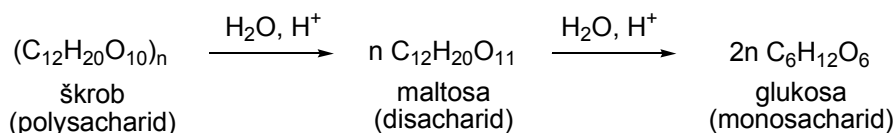
Výraz karbohydráty (uhlovodany, atd.) vznikl na základě molekulového složení těchto sloučenin, neboť to může být vyjádřeno vzorcem $C_n(H_2O)_m$, tedy jako hydráty uhlíku. Například molekulové složení glukosy je $C_6H_{12}O_6$, což může být zapsáno jako $C_6(H_2O)_6$. Přestože byl tento zastaralý způsob zápisu opuštěn, toto názvosloví v některých oborech přetrvává, ale správně se má používat název sacharidy.

Sacharidy jsou v podstatě polyhydroxyaldehydy, polyhydroxyketony nebo látky, které tyto sloučeniny poskytují po hydrolýze. Z toho plyne, že chování těchto látek je chemie dvou funkčních skupin: hydroxylové a karbonylové skupiny.

Sacharidy se klasifikují podle jejich struktury na monosacharidy, oligosacharidy a polysacharidy. Výraz sacharid má původ v latinském *saccharum* (cukr) a je odvozen od sladké chuti některých jednoduchých cukrů. Výše uvedené třídy sacharidů jsou spolu svázány. Postupnou hydrolýzou z polysacharidů vznikají oligosacharidy a ty se pak rozkládají na monosacharidy.



Typickým příkladem je hydrolýza škrobu (polysacharid) přes maltosu (disacharid) na glukosu (monosacharid).

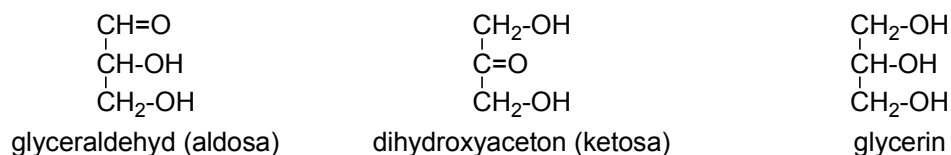


Monosacharidy (nebo jednoduše cukry) jsou sloučeniny, které není možné hydrolyzovat na jednodušší složky. Polysacharidy jsou látky tvořené převážně dlouhými řetězci monosacharidů a jsou složeny ze stovek až tisíců jednotek. Většinou, ale ne vždy, jsou tyto jednotky identické. Dva nejběžnější polysacharidy, škrob a celulósa, jsou složeny z jednoho monosacharidu, glukózy. Oligosacharidy (z řeckého *oligos*, několik) jsou tvořeny nejméně dvěma a obvykle ne více jak osmi nebo deseti monosacharidy. Jednotlivé oligosacharidy se nazývají podle počtu jednotek ze kterých jsou vytvořeny, tj. disacharidy, trisacharidy atd. Například maltosa je disacharid tvořený dvěma molekulami glukosy, ale sacharosa je disacharid složený z molekuly glukosy a fruktosy.

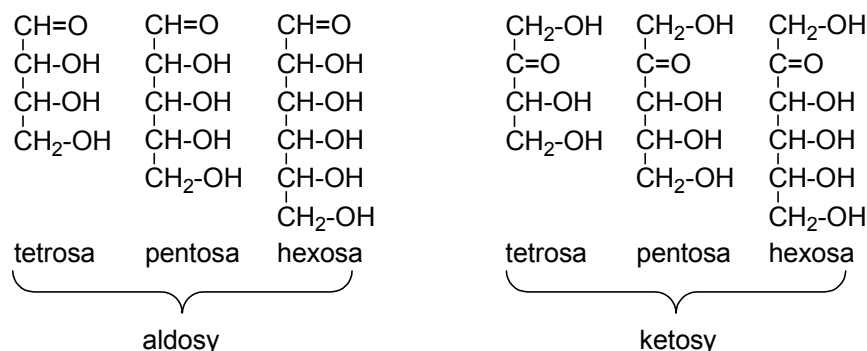
13.3. Monosacharidy

Monosacharidy se třídí do skupin podle počtu atomů uhlíku, které obsahují (triosa, tetrosa, pentosa, hexosa, atd.). Dále pak podle toho, zda je karbonylová skupina přítomna jako aldehyd (aldosa) nebo keton (ketosa).

Existují pouze dvě triosy: glyceraldehyd a dihydroxyaceton. Každá triosa má dvě hydroxylové a jednu karbonylovou skupinu. Glyceraldehyd je nejjednodušší aldosa a dihydroxyaceton je nejjednodušší ketosa. Obě tyto látky jsou příbuzné glycerinu, liší se pouze přítomností karbonylové skupiny místo jedné hydroxylové skupiny.

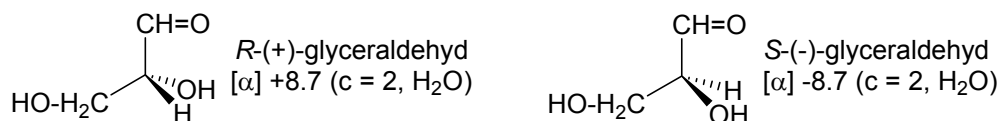


Vyšší aldosa a ketosa se odvozují od glyceraldehydu nebo dihydroxyacetonu připojováním atomů uhlíku s hydroxylovou skupinou. U aldosa je uhlíkatý řetězec číslován od aldehydického atomu uhlíku. U většiny ketosa je karbonylový atom uhlíku v poloze 2.



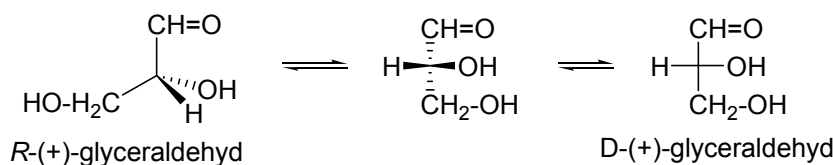
13.4. Chiralita u monosacharidů

Glyceraldehyd má centrum chirality na atomu uhlíku a proto existují jeho dva enantiomery. Pravotočivý enantiomer má konfiguraci *R* a levotočivý *S*.

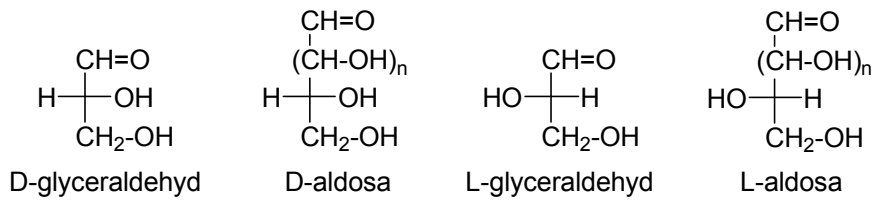


Na tomto místě bude dobré se na chvíli zastavit a něco si povědět o starém způsobu popisu chiralit než začal být uplatňován *R-S* systém. Původní systém byl zaveden chemiky studujícími sacharidy a stále má svůj význam. Tento systém byl zaveden Emilem Fischerem a dnes je znám jako tzv. Fischerova projekce. V této projekci je molekula orientována tak, že centrum chiralit je v rovině projekce, na horním konci je umístěna skupina s nejvíce oxidovaným atomem uhlíku (v případě glyceraldehydu je to CH=O) a na dolním konci je skupina s nejvíce redukováným atomem uhlíku (u glyceraldehydu je to CH₂OH). Horizontální linie pak označují vazby nad rovinou projekce směrem k pozorovateli, vertikální linie označují vazby na skupiny, které se nacházejí pod rovinou projekce směrem od pozorovatele. V případě Fischerovy projekce se vynechává označení centra chiralit (atom uhlíku), tj. vypouští se písmeno C, aby bylo jasné, že jedná o projekci a ne o chemický vzorec.

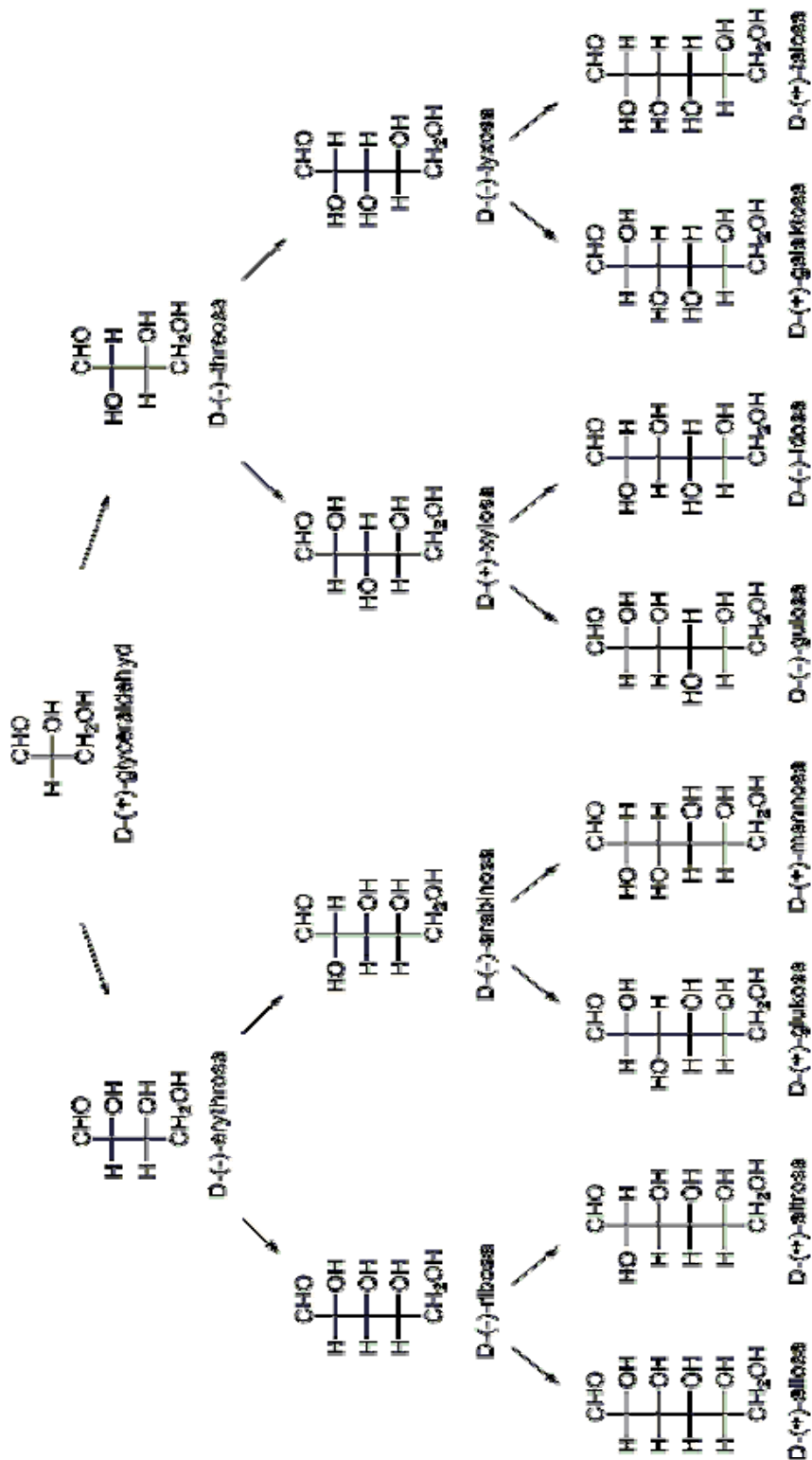
Konfigurace glyceraldehydu se označuje *D* pokud je hydroxylová skupina napravo od centra chiralit a *L* pokud je nalevo.



Fischerova projekce může být rozšířena i na ostatní monosacharidy následujícím způsobem. Jestliže je centrum chiralit (atom uhlíku) nejdál od aldehydové nebo ketonové skupiny a má stejnou konfiguraci jako *D*-glyceraldehyd (hydroxylová skupina je napravo), tak se daný monosacharid nazývá *D*-monosacharid. Jestliže je konfigurace na tomto centru chiralit opačná, jedná se o *L*-monosacharid.



Na obrázku jsou ukázány Fischerovy projekce všech D-aldos od trios po hexosy. Počínaje D-glyceraldehydem je pokaždé přidána jedna CH-OH skupina (na obrázku je tlustě vyznačena). V každém příkladě může mít nové centrum chiralit ve Fischerově projekci hydroxylovou skupinu napravo nebo nalevo (absolutní konfiguraci *R* nebo *S*).



Epimery jsou stereoisomery, které se liší v konfiguraci pouze na jednom centru chiralit. Například, epimerní dvojice jsou manosa-altrosa, glukosa-manosa (C-2), gulosa-idosa, galaktosa-talosa.

D a L označení se vztahuje pouze na konfiguraci atomu uhlíku nesoucí nejvyšší lokační číslo. Nepoužívá se pro ostatní atomy uhlíku.

Neexistuje přímý vztah mezi konfigurací a znaménkem optické otáčivosti. I když mají některé sacharidy konfiguraci D, některé stáčí rovinu polarizované světla doprava (pravotočivé) a některé doleva (levotočivé).

Příklady

1. Nakreslete Fischerovi projekce

a) L-threosy

b) L-glukosy

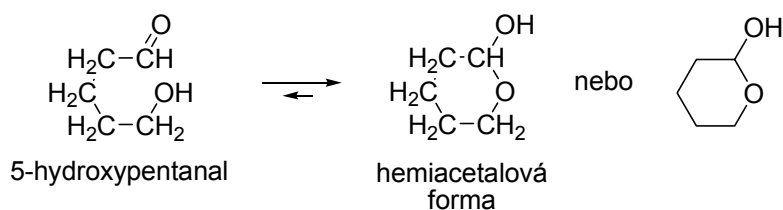
2. Kolik existuje D-aldohexos existuje?

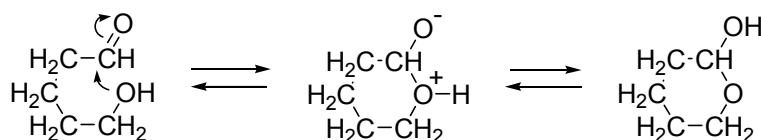
3. Jaké páry D-pentos jsou epimerní na C-3?

4. Proč se D-talosa jmenuje D-sacharid když tři ze čtyř hydroxyskupin na chirálních atomech uhlíku směřují doleva?

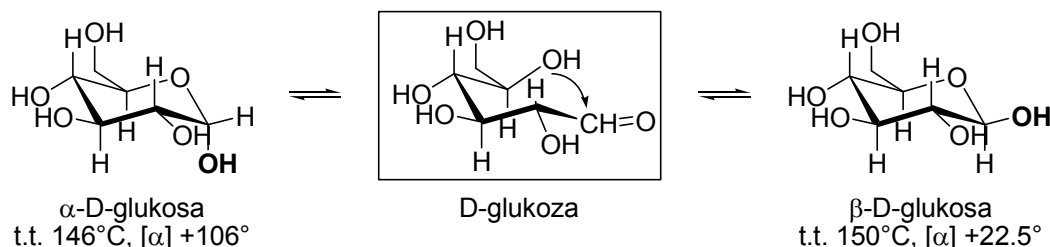
13.5. Cyklická struktura monosacharidů

Struktura monosacharidů je, tak jak byla dosud znázorňována, víceméně konzistentní s pozorovaným chemickým chováním. Situace je však o něco složitější. V jedné z předešlých kapitol (kapitola 10) bylo ukázáno, že alkoholy tvoří s aldehydy hemiacetaly. Monosacharidy mají obě tyto funkční skupiny přítomné v molekule a proto není překvapivé, že u nich dochází k tvorbě hemiacetalů. Již jednoduché hydroxyaldehydy s hydroxylovou skupinou na čtvrtém nebo pátém atomu uhlíku spontánně cyklizují za tvorby hemiacetalů. Hydroxylová skupina se nachází ve výhodné poloze a chová se vůči karbonylové skupině jako nukleofil.





To co platí pro jednoduché hydroxyaldehydy platí i pro monosacharidy. V následujících rovnicích je ukázáno, jak se uhlíkatý řetězec v D-glukose natočí, aby mohla hydroxylová skupina na uhlíku v poloze 5 atakovat karbonylovou skupinu (atom uhlíku 1).



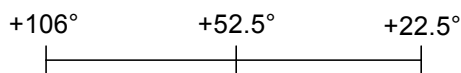
Reakcí těchto dvou skupin vznikne šestičlenný cyklický hemiacetal. V acyklické formě glukosy je atom uhlíku 1 achirální, ale v cyklické formě se na něm vytvoří centrum chiralit (jsou na něm navázány čtyři různé funkční skupiny). Z toho plyne, že jsou možné dvě hemiacetalové formy v závislosti na konfiguraci centra chiralit. Hemiacetalový atom uhlíku, na kterém je nové centrum chiralit, se nazývá anomerní uhlík. Dva monosacharidy, které se liší pouze konfigurací na anomerním atomu uhlíku se nazývají anomery a ty se popisují pomocí symbolů α a β v závislosti na orientaci hydroxylové skupiny. Pro monosacharidy D-řady platí, že pokud směřuje hydroxylová skupina pod rovinu tvořenou šestičlenným kruhem, jedná se o α -anomer a pokud je tomu naopak, tj. hydroxylová skupina směřuje nad rovinu šestičlenného kruhu, jedná se β -anomer. Z hlediska stereochemie je dobré vzít v úvahu, že v cyklické formě D-glukosy je šestičlenný kruh v židličkové konformaci. U α -anomeru je hydroxylová skupina v axiální poloze a u β -anomeru je v ekvatoriální poloze. Ostatní hydroxylové skupiny jsou v ekvatoriálních polohách.

13.6. Mutarotace

Samozřejmě se naskytá otázka, jak se přišlo na to, že monosacharidy existují v hemiacetalové formě? Důkaz jednoznačně vyplynul ze studia fyzikálních vlastností sacharidů. Pokud se D-glukosa rekrystalizuje z methanolu, získá se čistý α -anomer. Jeho struktura byla potvrzena rentgenovou strukturní analýzou. Pokud se však D-glukosa rekrystalizuje z kyseliny octové získá se čistý β -anomer. α - a β -anomery jsou diastereoizomery a proto mají odlišné fyzikální vlastnosti (teplota tání, optická otáčivost, atd).

Ve vodných roztocích α - a β -anomery D-glukosy volně přecházejí jeden v druhý. Rozpuštěním krystalické α -D-glukosy ve vodě se získá roztok jehož specifická optická otáčivost se postupně změní z počáteční hodnoty $+106^\circ$ na hodnotu $+52.5^\circ$. Pokud se udělá roztok z krystalické β -D-glukosy, jeho specifická optická otáčivost se rovněž změní a to z počáteční hodnoty $+22.5^\circ$ na stejnou hodnotu $+52.5^\circ$. Tato změna v optické otáčivosti se nazývá mutarotace a může být vysvětlena pomocí rovnovážné rovnice. Pokud se vyjde z čistého hemiacetalu dojde k otevření kruhu a vzniku acyklického aldehydu, který se může uzavřít buď na α - nebo β -anomer. 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%. Za všimnutí stojí, že v β -anomeru jsou všechny hydroxylové skupiny v ekvatoriální poloze.

Čisté α - nebo β -anomery mají specifickou otáčivost $+106^\circ$ a $+22.5^\circ$ a rotace po ustanovení rovnováhy je $+52^\circ$. To je možné znázornit pomocí grafu.



Pomocí jednoduchého výpočtu pak vyjde procentuální složení β -anomeru.

$$\frac{106 - 52.5}{106 - 22.5} \times 100 = \frac{53.5}{83.5} = 64\%$$

Množství α -anomeru se pak snadno spočítá.

$$100 - 64 = 36\%$$

Příklady

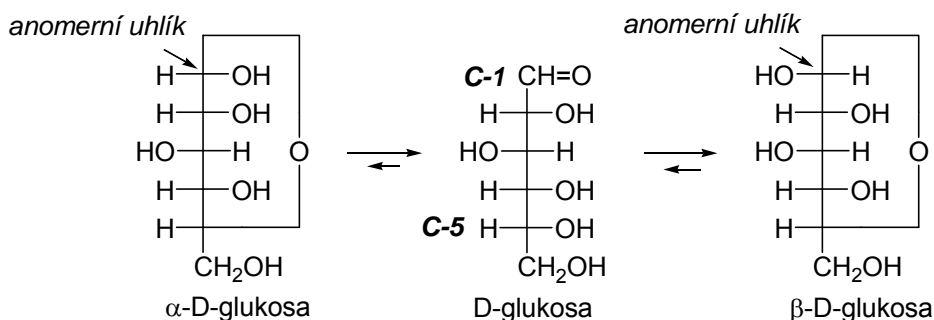
1. Nakreslete Fischerovi projekce

a) α -D-galaktosa a β -D-galaktosa mají specifické rotace $+151^\circ$ a -53° . Každý anomer mutarotuje na rovnovážnou směs se specifickou rotací $+84^\circ$. Vypočítejte procentuální složení každého anomeru rovnovážné směsi.

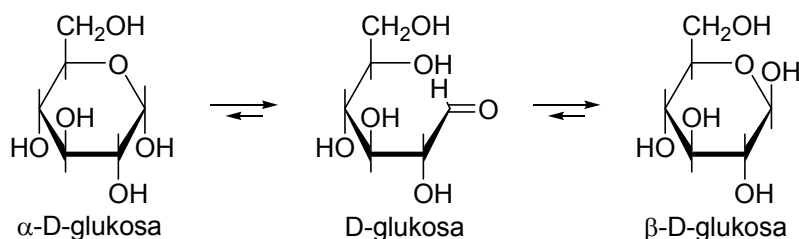
13.7. Způsoby zápisu vzorců cyklických monosacharidů

Pro znázornění cyklické struktury monosacharidů se běžně používá tři reprezentací. Konformační znázornění nejlépe vystihuje geometrii molekuly a její tvar, ale je poněkud těžkopádné pro kreslení.

Další možností je použití Fischerových vzorců, toto znázornění představuje stejné struktury jako v níže uvedené rovnici. Uprostřed je acyklická aldehydická forma D-glukosy, struktury nalevo a napravo pak ukazují, že hydroxylová skupina v poloze 5 (C-5) reaguje s karbonylovou skupinou (C-1). C-1 má hydroxylovou skupinu v α -anomeru napravo a u β -anomeru nalevo. Ačkoliv je Fischerova projekce pro cyklické struktury snadno použitelná, obsahuje dlouhé a zkroucené vazby spojující atomy uhlíku C-1 a C-5.



Z výše uvedených důvodů se používají tzv. Haworthovy vzorce, které využívají na znázornění kruhu pravidelný šestiúhelník. Kratší svislé vazby představují polohu vodíkových atomů, které se většinou vynechávají. Haworthův vzorec jasně ukazuje konfiguraci na každém centru chiralitě a *cis/trans* vztahy mezi jednotlivými hydroxylovými skupinami.

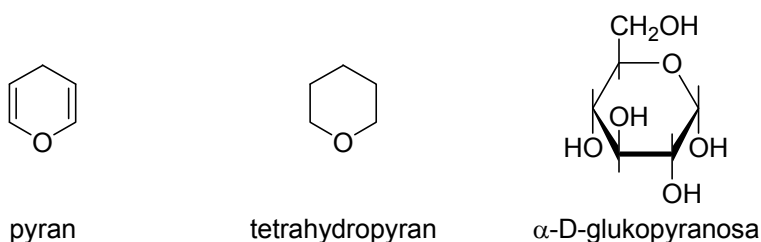


Příklady

1. Nakreslete Fischerovu projekci pro Haworthův vzorec α -D-galaktosy.

13.8. Struktura pyranos a furanos

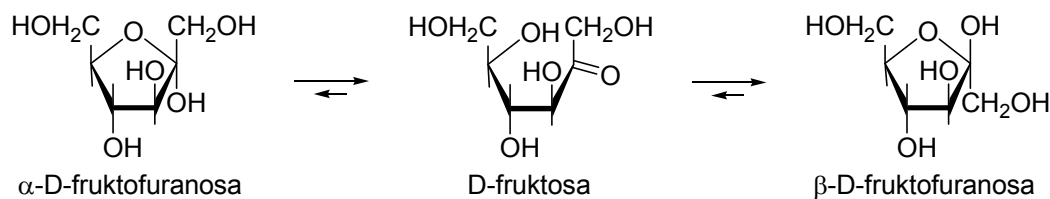
Sacharidy obecně upřednostňují tvorbu šestičlenného hemiacetalového kruhu, kde je nejmenší repulze mezi jednotlivými hydroxylovými skupinami (substituenty) na kruhu. Tyto struktury se nazývají pyranosy podle heterocyklu pyranu. Cyklická forma glukosy se tak přesněji nazývá glukopyranosa. Pyranosy vznikají reakcí karbonylové skupiny s hydroxylovou skupinou na C-5.



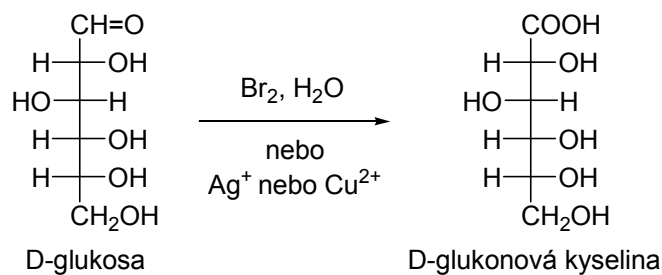
Někdy však dochází k tomu, že přednostně reaguje hydroxylová skupina C-4 a pak vznikají cyklické hemiacetaly s pětičlenným kruhem. Tento typ cyklických monosacharidů se nazývá furanosy podle pětičlenného heterocyklu furanu.



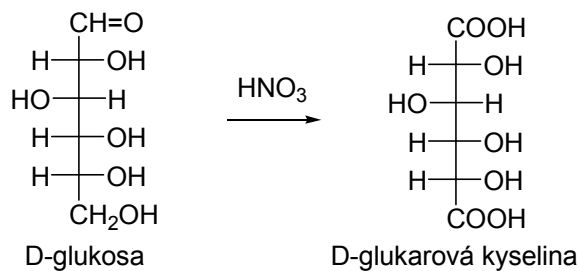
Ke vzniku furanos dochází hlavně u šestiuhlíkatých ketos. Typickým příkladem sacharidu s pětičlenným kruhem je D-fruktosa.

**13.9. Oxidace monosacharidů**

Aldosy se sice vyskytují převážně ve formě hemiacetalů, ale protože tvorba hemiacetalů je rovnovážná reakce, nachází se malé množství sacharidu ve formě acyklického aldehydu. Není proto překvapující, že sacharid dává reakce charakteristické pro aldehydy. Aldehydová skupina se snadno oxiduje na karboxylovou. Tyto produkty se nazývají aldonové kyseliny. Například D-glukosa se snadno oxiduje na D-glukonovou kyselinu. Její fosforylovaný derivát je důležitým meziproduktem v metabolismu sacharidů. Vzhledem k tomu, že produkty jsou γ -hydroxykyseliny nachází se tyto látky v rovnováze se svými cyklickými estery, tj. laktony. Oxidace aldosa na aldonové kyseliny je velice snadná a je možné ji provádět jemnými oxidačními činidly jako Ag^+ a Cu^{2+} . Aldosy dávají pozitivní test s Tollensovým a Fehlingovým činidlem (viz kapitola 10 o karbonylových sloučeninách).



Silnější oxidační činidla jako je kyselina dusičná oxidují nejenom aldehydovou skupinu, ale i primární hydroxylovou skupinu za vzniku dikarboxylových kyselin. Tyto látky se nazývají aldarové kyseliny. Například D-glukosa se oxiduje na D-glukarovou kyselinu.

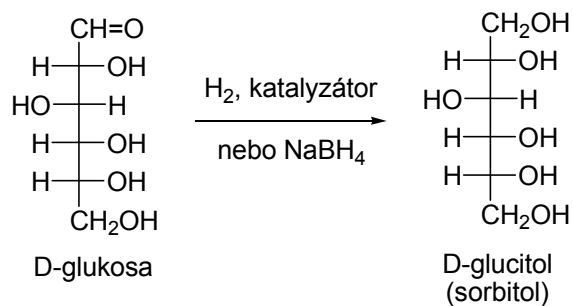


Příklady

1. Nakreslete rovnici reakce D-manosy s Fehlingovým činidlem (Cu^{2+}) při které vzniká D-mannová kyselina.

13.10. Redukce monosacharidů

Karbonylová skupina aldosa a ketosa může být snadno redukována na hydroxylovou skupinu celou řadou redukčních činidel. Redukcí vznikají polyoly nazývané alditoly. Například redukce NaBH_4 nebo katalytická redukce D-glukosy poskytne D-glucitol, též nazývaný sorbitol. Tato látka se používá jako sladidlo pro diabetiky.



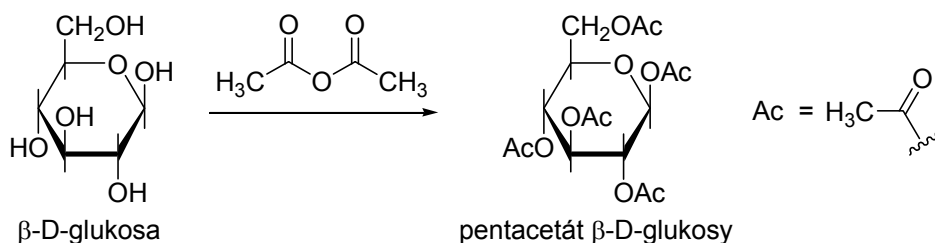
Alditoly se také vyskytují v přírodě, například D-mannitol je jednou z mnoha látek přítomných v olivách, houbách a cibuli.

Příklady

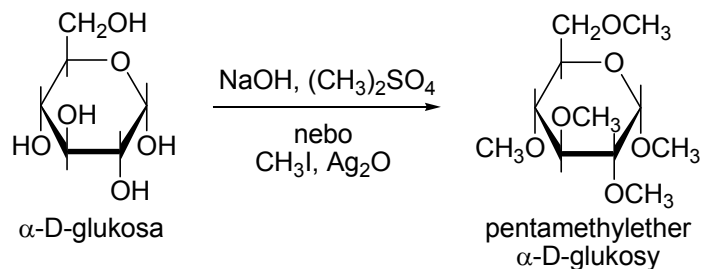
1. Napište rovnici redukce D-mannosy NaBH_4 na D-mannitol.

13.11. Estery a ethery monosachridů

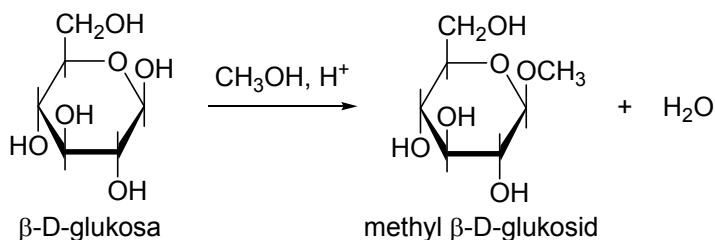
Monosacharidy obsahují hydroxylovou skupinu a proto není překvapující, že se účastní stejných reakcí jako alkoholy. Mezi tyto reakce patří tvorba esterů s karboxylovými kyselinami. Typická reakce je acetylace β -D-glukosy v nadbytku acetanhydridu. Dojde k esterifikaci všech hydroxylových skupin. Podobná reakce se používá i k esterifikaci celulosy na acetylcelulosu, která slouží k přípravě rayonu.

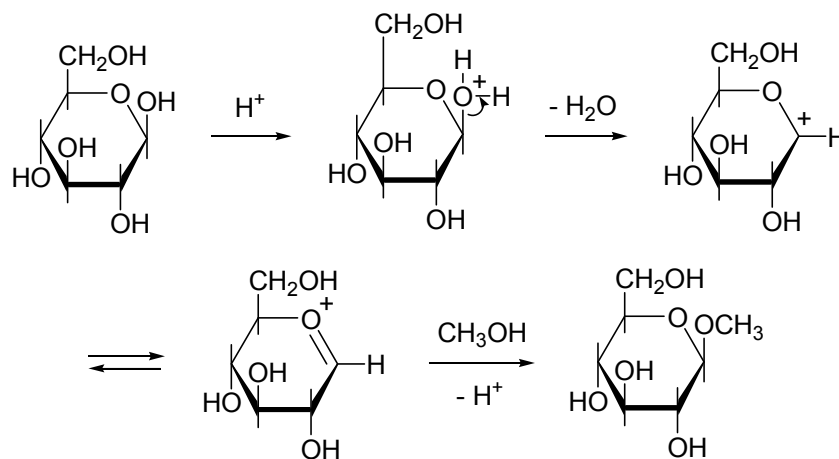


Podobně se uplatní i Williamsova syntéza etherů, která slouží k přípravě etherů monosacharidů.

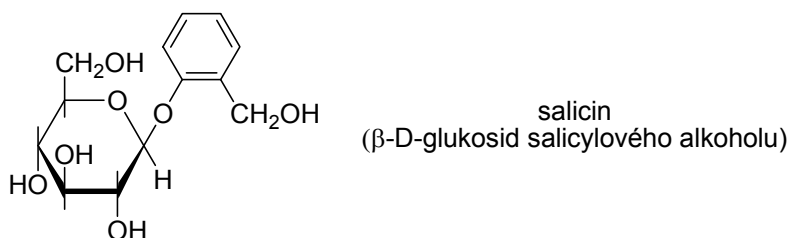
**13.12. Tvorba glykosidů**

Sacharidy jsou cyklické hemiacetaly a proto reagují s jedním ekvivalentem alkoholu za tvorby acetalů. Například reakce β -D-glukosy s methanolem za kyselé katalýzy poskytne methyl β -D-glukosid. Za zmínku stojí, že pouze hydroxylová skupina na anomerním uhlíku se účastní reakce a je nahrazena OR skupinou. Takové acetaly se nazývají glykosidy a vazba C-OR se nazývá glykosidová vazba. Reakční mechanismus tvorby glykosidů je analogický s reakčnímu mechanismu tvorby acetalů.





Alkoholy a fenoly, které se vyskytují v přírodě jsou v buňkách často přítomny jako glykosidy nějakého cukru, nejčastěji glukosy. Důvodem je, že sacharidová část glykosidů pomáhá zvyšovat rozpustnost těchto sloučenin v buněčné tekutině. Jako příklad může sloužit hořký glykosid salicin, který se nachází ve vrbové kůře a má antipyretické vlastnosti známé od dávných dob. Glykosidová vazba je základem pro pochopení struktury oligo- a polysacharidů.



Příklady

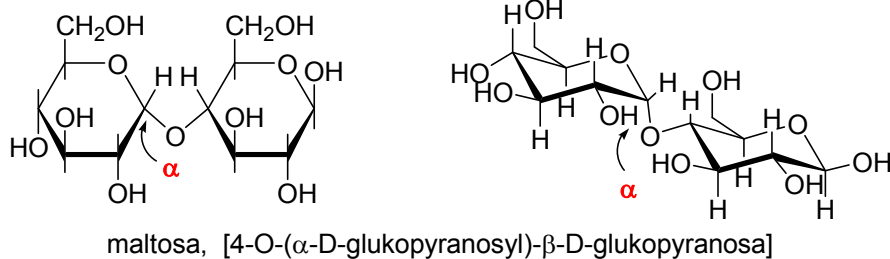
1. Napište rovnici kysel katalyzované reakce β -D-galaktosy s MeOH.

13.13. Disacharidy

Nejběžnější oligosacharidy jsou disacharidy. Disacharidy jsou spojené glykosidovou vazbou mezi anomerním uhlíkem jednoho monosacharidu a hydroxylovou skupinou druhého monosacharidu.

Maltosa

Maltosa je disacharid, který se získává částečnou hydrolýzou škrobu. Její další hydrolýzou vzniká D-glukosa. Z toho plyne, že maltosa je složená ze dvou molekul D-glukosy a to tak, že anomerní uhlík jedné molekuly D-glukosy je spojen s hydroxylovou skupinou v poloze 4 druhé molekuly jako acetal (glykosid). Konfigurace na anomerním uhlíku první molekuly je α . V krystalické formě má anomerní uhlík druhé molekuly konfiguraci β . Obě molekuly jsou pyranosy.



Systematické názvy disacharidů vyjadřují jejich celkovou strukturu (D-glukosa), velikost kruhu (pyranosa), konfiguraci na anomerních uhlících a polohu hydroxylové skupiny účastnící se glykosidové vazby. Systematický název maltosy je proto [4-O-(α -D-glukopyranosyl)- β -D-glukopyranosa].

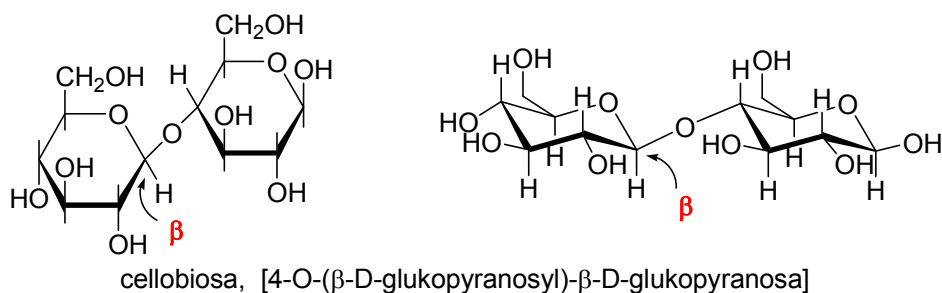
Anomerní uhlík v druhé molekule glukosy je hemiacetal a proto bude v rovnováze s otevřenou aldehydovou formou. Díky tomu dává maltosa pozitivní reakci s Tollensovým činidlem a další reakce charakterické pro D-glukosu.

Příklady

1. Po rozpuštění krystalické mannosy ve vodě se počáteční specifická rotace začne měnit až dosáhne rovnovážné hodnoty. Vysvětlete co je příčinou tohoto jevu.

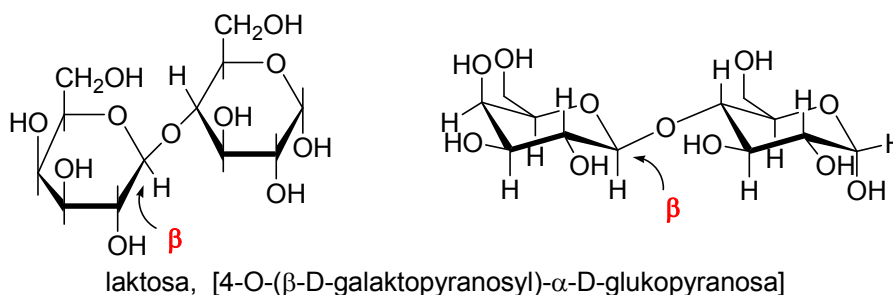
Cellobiosa

Cellobiosa se získává částečnou hydrolýzou celulosy. Stejně jako v předešlém případě, další hydrolýzou vniká pouze D-glukosa. Z toho plyne, že cellobioza musí být izomer maltosy. Cellobiosa se od maltosy liší pouze β konfigurací na anomerním uhlíku, který se účastní glykosidické vazby. Ostatní strukturní vlastnosti jsou stejné, včetně polohy druhé hydroxylové skupiny účastnící se glykosidové vazby.



Laktosa

Laktosa je hlavní sacharid nacházející se v lidském a kravském mléce (4-8%). Hydrolýza laktosy poskytne ekvimolární množství D-galaktosy a D-glukosy. Anomerní uhlík galaktosy má β konfiguraci a spojen s hydroxylovou skupinou v poloze 4 molekuly glukosy. V krystalické formě má anomerní uhlík molekuly glukosy konfiguraci α .



Někteří lidé se rodí s nemocí zvanou galaktosemie, která způsobuje neschopnost zažívání mléka. Tato nemoc je způsobena nedostatkem enzymu, jež izomeruje galaktosu na glukosu. Jediným řešením je vyhnout se konzumaci mléka a tak zamezit vzniku symptomů způsobeným akumulací galaktosy v těle.

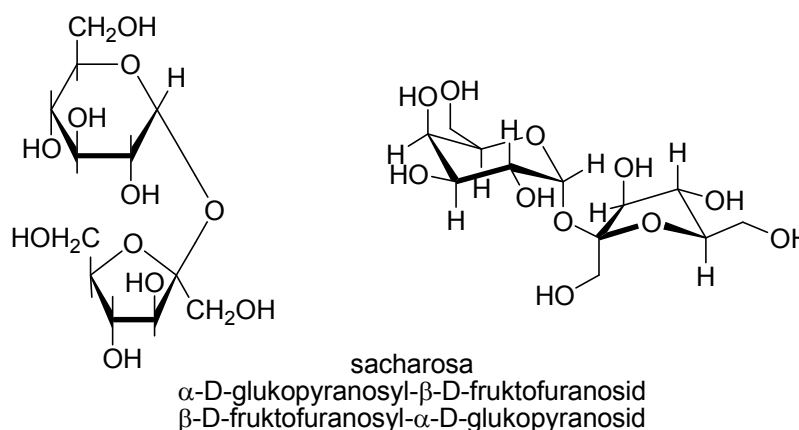
Příklady

1. Bude laktosa pozitivní reagovat na Fehlingův test? Bude mutarotovat?

Sacharosa

Nejdůležitější disacharid je sacharosa (cukr). Sacharosa vzniká ve všech rostlinách, které využívají fotosyntézu a využívá se jako zdroj energie. 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). Sacharosa se liší od zatím probraných disacharidů. Molekuly D-glukosy a D-fruktosy jsou spojeny glykosidovou vazbou, které se účastní anomerní uhlíky obou molekul. Dalším rozdílem je, že D-fruktosa je furanosa.

Jelikož se oba anomerní uhlíky účastní glykosidové vazby, žádný ze sacharidů není v hemiacetalové formě. Proto neexistuje rovnováha s acyklickou aldehydovou formou, nedochází k mutarotaci a nereaguje s Tollensovým či Fehlingovým činidlem. Sacharosa se tak řadí mezi neredukující sacharidy.



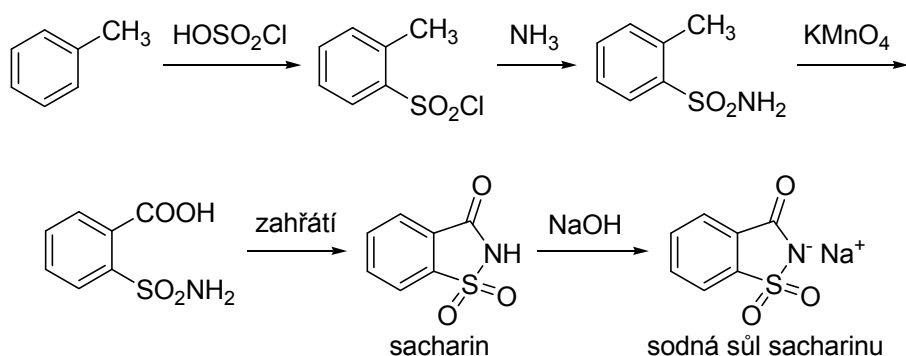
Sacharosa má specifickou optickou rotaci $[\alpha] = +66^\circ$. Reakční směs D-glukosy a D-fruktosy po hydrolýze má rotaci $[\alpha] = -20^\circ$. To je způsobeno přítomností rovnovážné směsi α - a β -D-glukosy jež má rotaci $[\alpha] = +52.5^\circ$ a směsi anomerů D-fruktosy jež má rotaci $[\alpha] = -92^\circ$. V počátcích sacharidové chemie se glukosa nazývala dextrosa (otáčí rovinu polarizovaného světla doprava) a fruktosa se nazývala levulosa (otáčí rovinu polarizovaného světla doleva). Hydrolýza sacharosy sebou přináší změnu znaménka optické rotace a proto se enzymy, které zprostředkovávají hydrolýzu nazývají invertázy. Výsledkem je ekvimolární směs D-glukosy a D-fruktosy, která se nazývá invertovaný cukr. Řada druhů hmyzu včetně včel má ve svém organismu invertázy. Včelí med je z větší části směs D-glukosy, D-fruktosy a sacharosy, mimo to ještě obsahuje řada esencí a látek, které obsahuje nektar květů sbíraných rostlin.

Sladkost a sladidla

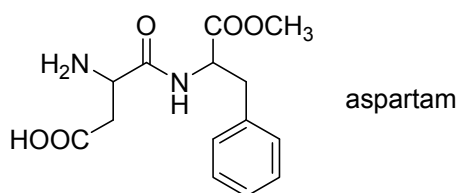
Obecně vzato je sladkost záležitost chuti. Ačkoliv jednotlivci se značně liší ve smyslovém vnímání, je možné udělat jisté obecné závěry. Například, vezmeme nějaký standardní roztok cukru, řekněme 10% roztok sacharosy ve vodě, a srovnáme ho s roztoky ostatních cukrů. Pokud 1% roztok nějakého cukru chutná stejně sladce jako standardní roztok, je možné říci, že tento cukr je 10× sladší než sacharosa.

Mezi běžnými jednoduchými cukry je nejsladší D-fruktosa, která je 1.7× sladší než sacharosa. D-Glukosa je skoro stejně sladká jako sacharosa. Na druhé straně, jiné cukry, jako laktosa a galaktosa, mají pouze 1% sladkost ve srovnání se sacharosou.

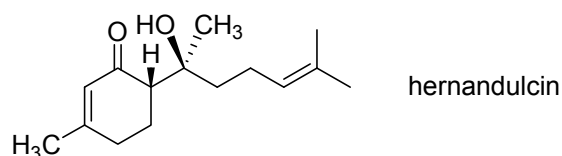
Nejznámějším umělým sladidlem je zřejmě sacharin, který byl objeven 1879 profesorem I. Remsenem na Johns Hopkins University. Jeho struktura se sice nepodobá struktuře cukrů, ale je 300× sladší než sacharosa. 0.03 g sacharinu jsou ekvivalentní 10 g sacharosy. Sacharin se komerčně vyrábí z toluenu. Nejprve se provede chlórsulfonace následovaná tvorbou sulfoamidu. Oxidací methylové skupiny se získá karboxylová kyselina, která se zahřátím převede na cyklický amid. Nakonec jeho reakcí s hydroxidem sodným vznikne ve vodě rozpustná sodná sůl. Vzhledem k tomu, že nadměrný příjem cukrů může být příčinou mnoha zdravotních problémů, například při cukrovce nebo při dietě, je používání umělého sladidla jednou z možností jak nahradit touhu po cukrovinkách. Bohužel, v případě sacharinu bylo zjištěno, že velkých dávkách může působit jako karcinogen.



Dalším významným umělým sladidlem je aspartam, který je 160× sladší než sacharosa. Strukturně se jedná o methylester dipeptidu dvou přírodních aminokyselin nacházejících se v bílkovinách: kyseliny aspartamové a fenylalaninu. Vzhledem ke svému složení se jedná o zcela nezávadnou sloučeninu.



Existuje však celá řada dalších ať přírodních či uměle vytvořených sloučenin, které se vyznačují značnou sladkostí. Při studiu knihy „Přírodní dějiny Nového Španělska“ napsaná mezi 1570-1576 španělským lékařem Franciskem Hernándezem byla nalezena zmínka o rostlině nazývané Aztéky Tzonpelic xihuitl („sladká bylina“). Rostlina byla identifikována jako *Lippia dulcis* a sladká složka byla poději izolována z jejích listů a květů. Na počest Hernándezu byla nazvána hernandulcin. Testy ukázaly, že je 1000× sladší než sacharosa. Nemá sice žádné vedlejší účinky, ale zanechává na jazyku jistou pachutí a hořkost.

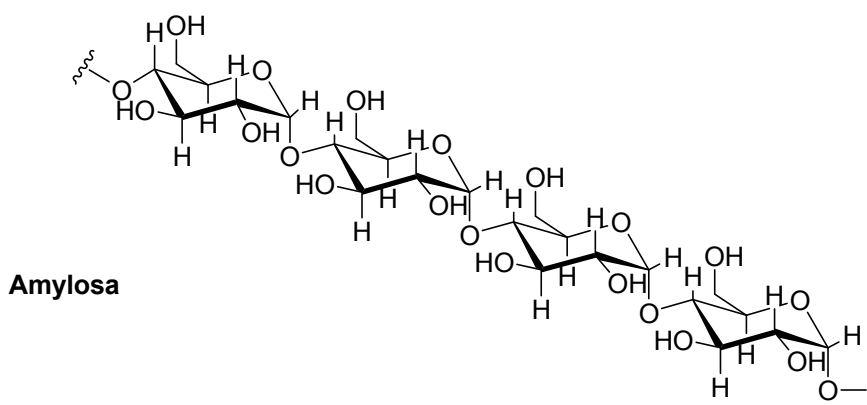


13.14. Polysacharidy

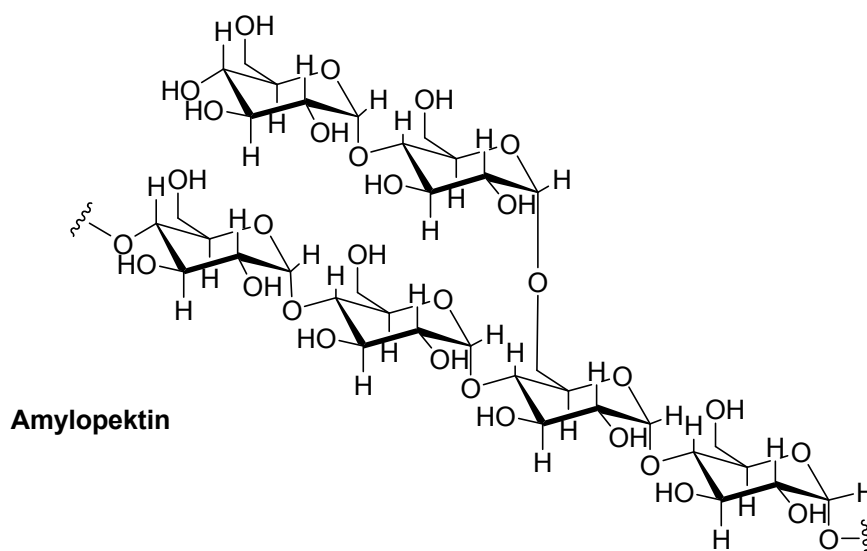
Polysacharidy se liší délkou řetězce a molekulovou hmotností. Mohou být spojeny lineárně nebo se řetězce mohou různým způsobem větvit. Většina polysacharidů po hydrolyze poskytne jeden monosacharid.

Škrob

Škrob je zdrojem a zásobárnou energie v rostlinách. Tvoří velkou část rostlin jako brambory, kukuřice, rýže a obilniny. 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 hydrolyza 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. V roztocích tvoří spirálovité struktury díky α konfiguraci každé glykosidové vazby. Každý závit spirály je tvořen šesti molekulami glukosy. Do volného prostoru uvnitř spirály mohou vniknout malé molekuly a může docházet ke vzniku komplexů. Například, interakce jodu se škrobem vede k tvorbě komplexu, který má temně modrou barvu.



Na rozdíl od amylosy má amylopektin 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. Díky své vysoce rozvětvené struktuře tvoří amylopektin ve vodě koloidní roztoky.

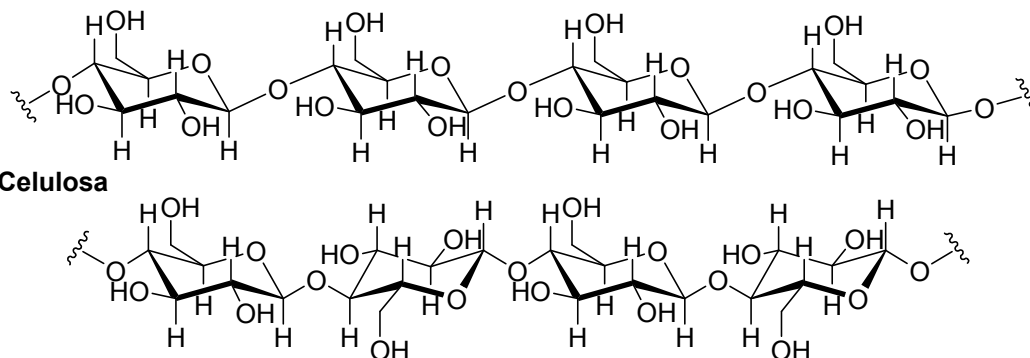


Glykogen je zásobárnou energie u živočišné říši. Stejně jako u škrobu jsou molekuly glukosy v glykogenu spojeny 1,4- a 1,6-glykosidovou vazbou. Na rozdíl od něj má však podstatně vyšší molekulovou hmotnost a jeho molekuly jsou složeny až ze 100000 molekul glukosy. Jeho struktura je také více rozvětvená a k větvení dochází po každých 8-12 jednotkách. Glykogen se vytváří z molekul glukosy, která se dostává do těla přes střeva a roznáší se krví do jednotlivých

orgánů, kde je zpracovávána. Glykogen pomáhá udržovat množství glukosy v těle v rovnováze tím, že se v něm skladuje nadbytečná glukosa, která se pak později uvolňuje pokud je jí třeba.

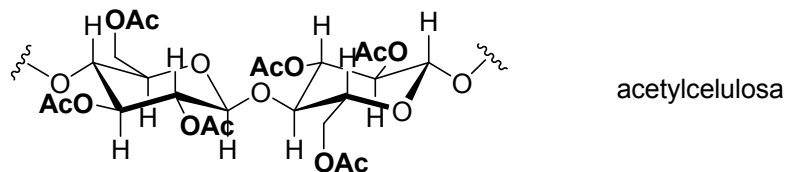
Celulosa

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, agregují za tvorby mikrovláken, které drží pohromadě pomocí vodíkových vazeb hydroxylových skupin mezi sousedními molekulami. Vlákna celulosy jsou tvořena z těchto mikrovláken a mají značnou fyzickou odolnost. Dřevo, bavlna, konopí, len, sláma jsou tvořena hlavně celulosou.

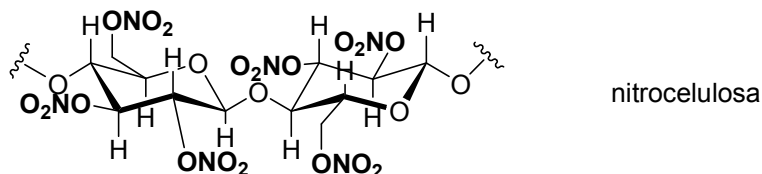


Ačkoliv lidský a zvířecí organismus může strávit (hydrolyzovat) škrob a glykogen, nemůže strávit celulosu. To je typický příklad selektivity enzymatických reakcí, neboť jediný rozdíl mezi těmito látkami je rozdílná stereochemie glykosidové vazby, přesněji konfigurace na C-1 atomu glukosy. Lidský organismus obsahuje v zažívacím systému enzymy schopné štěpit α -glykosidovou vazbu, ale nemá enzymy schopné štěpit β -glykosidovou vazbu. Na druhou stranu, existuje celá řada bakterií schopných hydrolyzovat celulosu. Například termity mají v zažívacím traktu takové bakterie a proto celulosa (dřevo) tvoří hlavní zdroj jejich potravy. Podobně je tomu i u přežvýkavců, kteří mají nezbytné mikroorganismy v žaludku a proto je jejich hlavním zdrojem potravy tráva a jiné rostliny.

Celulosa je základní surovinou pro výrobu několika důležitých průmyslových produktů. Každá molekula glukosy má tři volné hydroxylové skupiny a ty se mohou účastnit různých reakcí typických pro alkoholy. Reakce s anhydridem kyseliny octové dojde k esterifikaci a vzniku acetátu glukosy. Acetylcelulosa, která má 97% esterifikovaných hydroxylových skupin slouží k výrobě umělých vláken (Rayon).

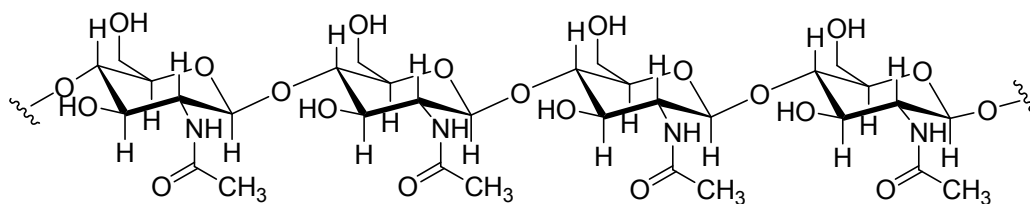


Dalším derivátem celulosy je její nitrát (nitrocelulosa). Podobně jako se tvoří ester kyseliny dusičné s glycerinem je možné udělat ester s celulosou. Počet esterifikovaných skupin určuje vlastnosti nitrocelulosy. Nitrocelulosa, také se nazývaná střelná bavlna, je účinná trhavina a používá se na přípravu bezdýmných střelných prachů.

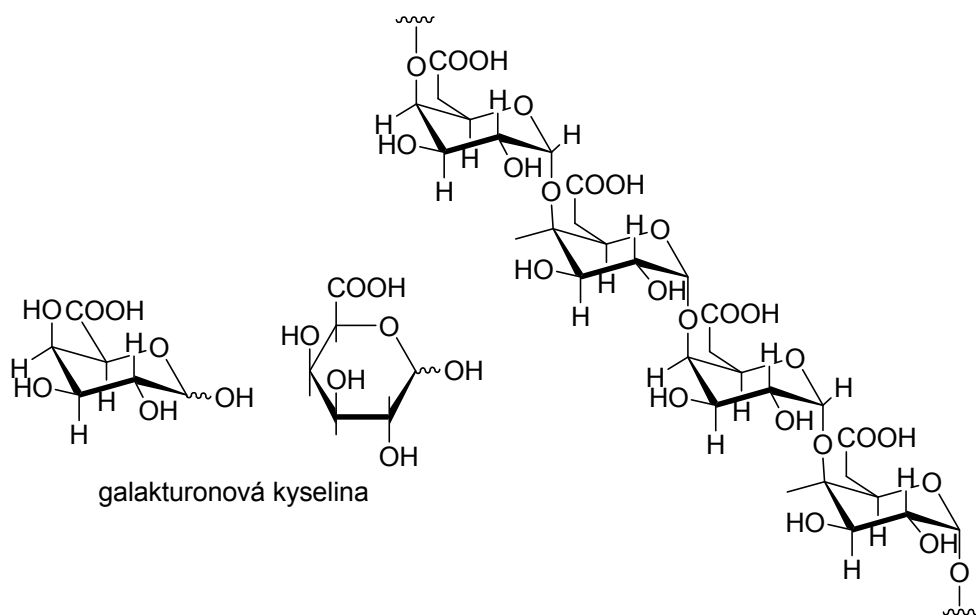


Další polysacharidy

Mezi další důležité polysacharidy patří chitin, který tvoří krunýř u korýšů a hmyzu. Chitin má podobnou strukturu jako celulosa, ale na místo hydroxylové skupiny na C-2 má acetamidovou skupinu.

**Chitin**

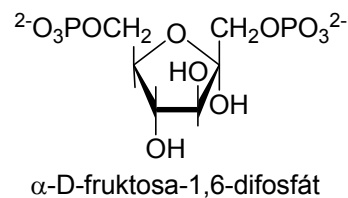
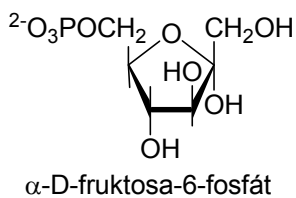
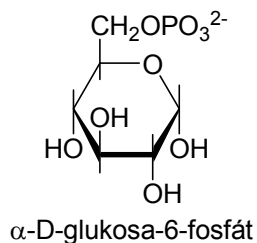
Jinou skupinou polysacharidů jsou pektiny, které se nachází v ovoci a používají se na přípravu želé. Jsou to polymery D-galakturonové kyseliny a jsou spojeny 1,4- α -glykosidovou vazbou. D-galakturonová kyselina má stejnou strukturu jako D-galaktosa, ale na C-6 je místo primárního alkoholu karboxylová skupina.



galakturonová kyselina

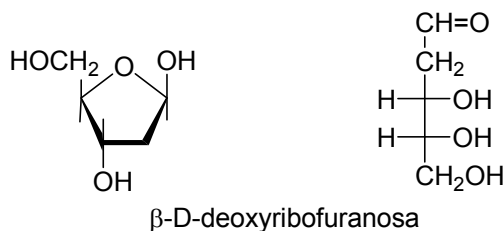
13.15 Fosfáty sacharidů

Fosfáty sacharidů se nacházejí v buňkách a jsou meziproducty v metabolismu sacharidů. Fosfáty cukrů jsou také součástí DNA a RNA. Fosfátová skupina se v přírodě používá na aktivaci atomů uhlíku v nukleofilních substitucích, protože fosfátový anion je lepší odstupující skupina než hydroxylová skupina.



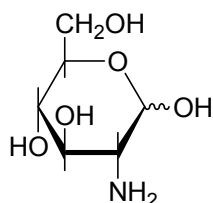
13.16. Deoxysacharidy

Deoxysacharidy mají jednu nebo více hydroxylových skupin nahrazených atomem vodíku. Nejdůležitější deoxysacharid je 2-deoxyribosa, která je jednou ze složek DNA.

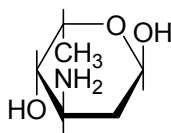


13.17. Aminosacharidy.

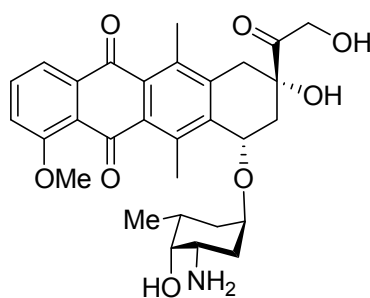
V aminosacharidech je jedna hydroxylová skupina nahrazena aminovou skupinou. Ve většině přírodních monosacharidů je aminová skupina acetylována. Mezi běžnější patří D-glukosamin. Jeho acetylovaný derivát je základní stavební složkou chitinu, který tvoří krunýř korýšů (krab, krevety, atd.). Aminosacharidy tvoří často součást antibiotik. Například, daunosamin (3-amino-2,3,6-trideoxy-L-lyxohexopyranosa) je sacharidová část antibiotika a protirakovinové látky doxorubicinu.



D-glukosamin
 α -, t.t. 88°C
 β -, t.t. 110°C



daunosamin



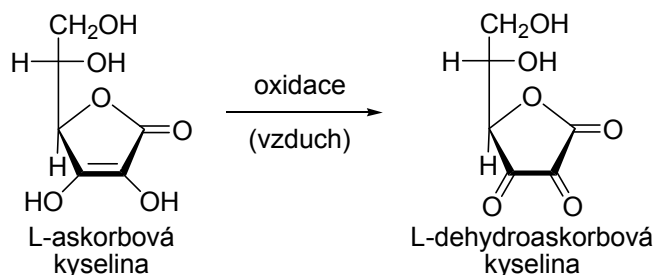
doxorubicin

13.18. Kyselina askorbová (vitamin C)

Kyselina askorbová sice strukturně připomíná monosacharid, ale má několik zvláštností. Kyselina askorbová je pětičlenný nenasycený lakton se dvěma hydroxylovými skupinami na dvojné vazbě. Toto endiolové uspořádání je ze strukturního hlediska poměrně vzácné. Díky tomu se kyselina askorbová snadno oxiduje na dehydroaskorbovou kyselinu. Obě kyseliny jsou vitaminy.

Ačkoliv v kyselině askorbové není volná karboxylová skupina jedná o kyselinu, díky kyselému vodíku hydroxylové skupiny v poloze 3. tento vodík je kyselý neboť anion vzniklý jeho odstoupením je stabilizován rezonancí podobně jako je tomu v karboxylové skupině.

Lidé, opice, morčata a ještě několik dalších obratlovců nemají enzym, který by byl schopen převádět glukosu na kyselinu askorbovou. Proto musí být součástí stravy těchto živočichů. Kyselina askorbová se hojně vyskytuje v citrusových plodech a v rajčatech. Její nedostatek způsobuje kurděje, což je nemoc provázená krvácením, ztrátou zubů, špatnou hojivostí ran, a končí smrtí. Kyselin askorbová je důležitým prvkem v syntéze kolagenu (kolagen je jedním z proteinů kůže, vaziv, šlach, chrupavek a kostí). Britští námořníci byli nuceni na svých cestách konzumovat zelené citrony, aby se předešlo vypuknutí obávaných kurdějí.



Příklady

1. Definujte níže uvedené sloučeniny a pro každou nakreslete, alespoň jednu strukturu.

- | | | |
|---------------|-----------------|-------------------|
| a) aldohexoza | b) ketopentoza | c) monosacharid |
| d) disacharid | e) polysacharid | f) furanosa |
| g) pyranoza | h) glykosid | i) anomerní uhlík |

2. Pomocí vzorců vysvětlete rozdíl mezi D a L sacharidy.

3. Jaká je absolutní konfigurace (R nebo S) na centrech chiralit na atomech uhlíku C-2 a C-3 D-erythrosy?

4. Jaká je absolutní konfigurace (R nebo S) na všech centrech chiralit acyklické formy D glukosy?

5. Nakreslete Fischerovi projekce a Haworthovi vzorce následujících sloučenin:

- | | |
|-------------------------------------|--------------------------------------|
| a) methyl α -D-glukopyranosa | b) α -D-gulopyranosa |
| c) β -D-arabinofuranosa | d) methyl α -L-glukopyranosid |

6. Nakreslete Fischerovi projekce

- | | |
|-------------|-------------------|
| a) L-manosy | b) L-(+)-fruktosy |
|-------------|-------------------|

7. Ve vodném roztoku existuje D-ribóza jako rovnovážná směs složená z α -pyranozy (20%), β -pyranozy (56%), α -furanoy (6%) a β -furanoy (18%). Nakreslete jejich Haworthovi vzorce.

8. Rozpustnost α - a β -D-glukosy ve vodě při 25 °C je 82 a 178 g/100 ml. Proč nejsou rozpustnosti stejné?

9. Specifické rotace čisté α - a β -D-fruktofuranosy jsou +21° a -133°. Tyto rotoky mutarotací přechází na roztok se specifickou otáčivostí -92°. Spočítejte koncentraci každého z obou anomerů.

10. Nakreslete Fischerovi a Newmanovi projekce projekce L-erythrosy.

11. Napište všechny kroky mechanismu mutarotace β -D-glukozy.

12. Oxidace D-erythrosy a D-threosy kyselinou dusičnou poskytne kyselinu vinnou. V jednom případě je kyselina vinná opticky aktivní, ale v druhém ne. Jak mohou být tyto fakta použita k určení struktury etythrosa a threosy.

13. Nakreslete struktury

a) D-galaktonové kyseliny

b) D-galakturové kyseliny

14. Napište produkty reakcí D-manosy s

a) bromovou vodou ($\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$)

b) kyselinou dusičnou

c) NaBH_4

d) anhydridem kyseliny octové

15. Redukcí D-fruktosy se získá směs D-glucitolu a D-manitolu. Co tento výsledek říká o konfiguraci D-fruktosy, D-manosy D-glukosy?

16. Definujte níže uvedené sloučeniny a pro každou nakreslete, alespoň jednu strukturu.

a) aldohexosa

b) ketopentosa

c) monosacharid

d) disacharid

e) polysacharid

f) furanosa

g) pyranosa

h) glykosid

i) anomerní uhlík