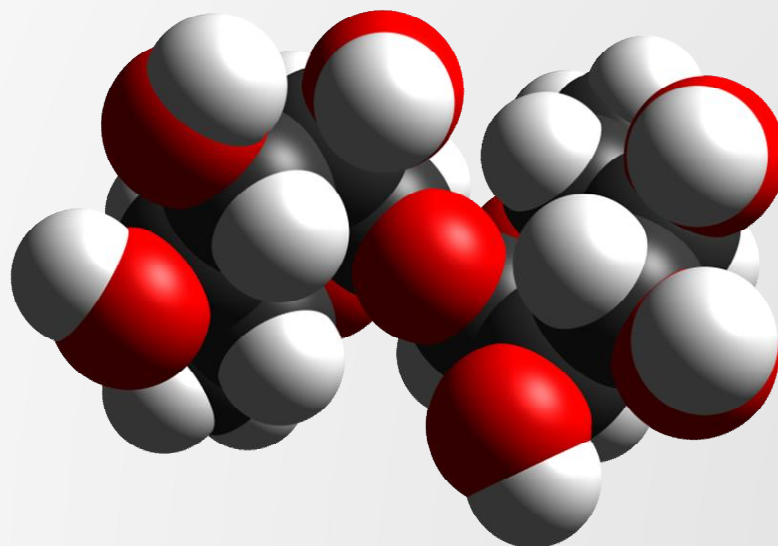


SACHARIDY



OBSAH

- I. Definícia a rozdelenie sacharidov
- II. Monosacharidy
- III. Oligosacharidy
- IV. Homoglykány
- V. Heteroglykány
- VI. Heteroglykozidy

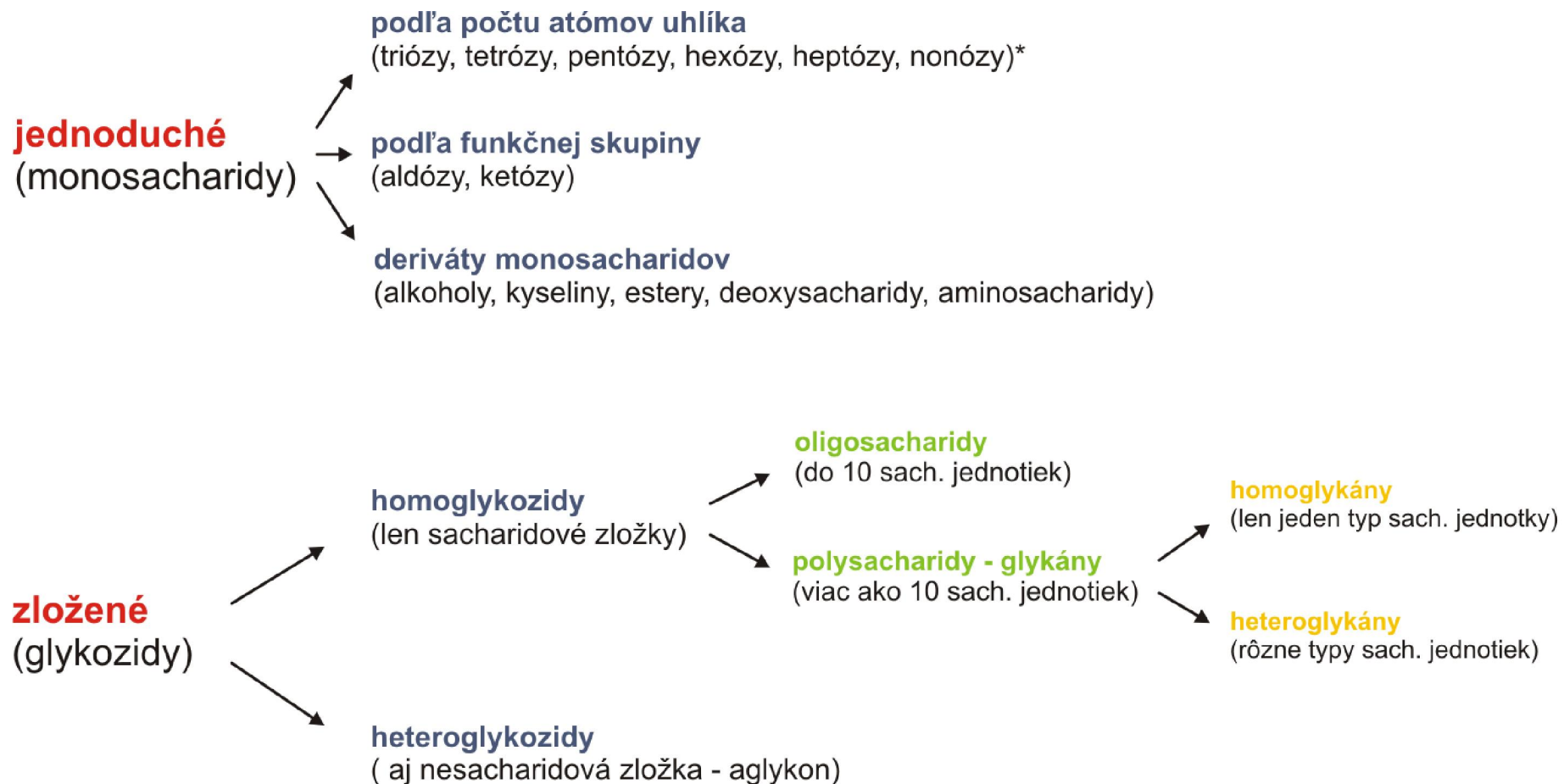
I.

DEFINÍCIA A ROZDELENIE SACHARIDOV

DEFINÍCIA A FUNKCIE SACHARIDOV

- lat. *saccharum* = cukor
- patria medzi základné zložky živých sústav
- veľmi rozmanitá skupina látok s rôznymi vlastnosťami a funkciami
 - **zdroj E** (glukóza)
 - **zásobné látky** (škrob, glykogén)
 - **stavebné látky** (celulóza, chitín)
 - **účinné zložky iných látok** (nukleotidy, koenzýmy, glykoproteíny, antibiotiká)
 - **prekurzory iných látok** (lipidov, AK, vit. C. atď.)

ROZDELENIE SACHARIDOV



* iné typy monosacharidov sa bežne v organizmoch nevyskytujú

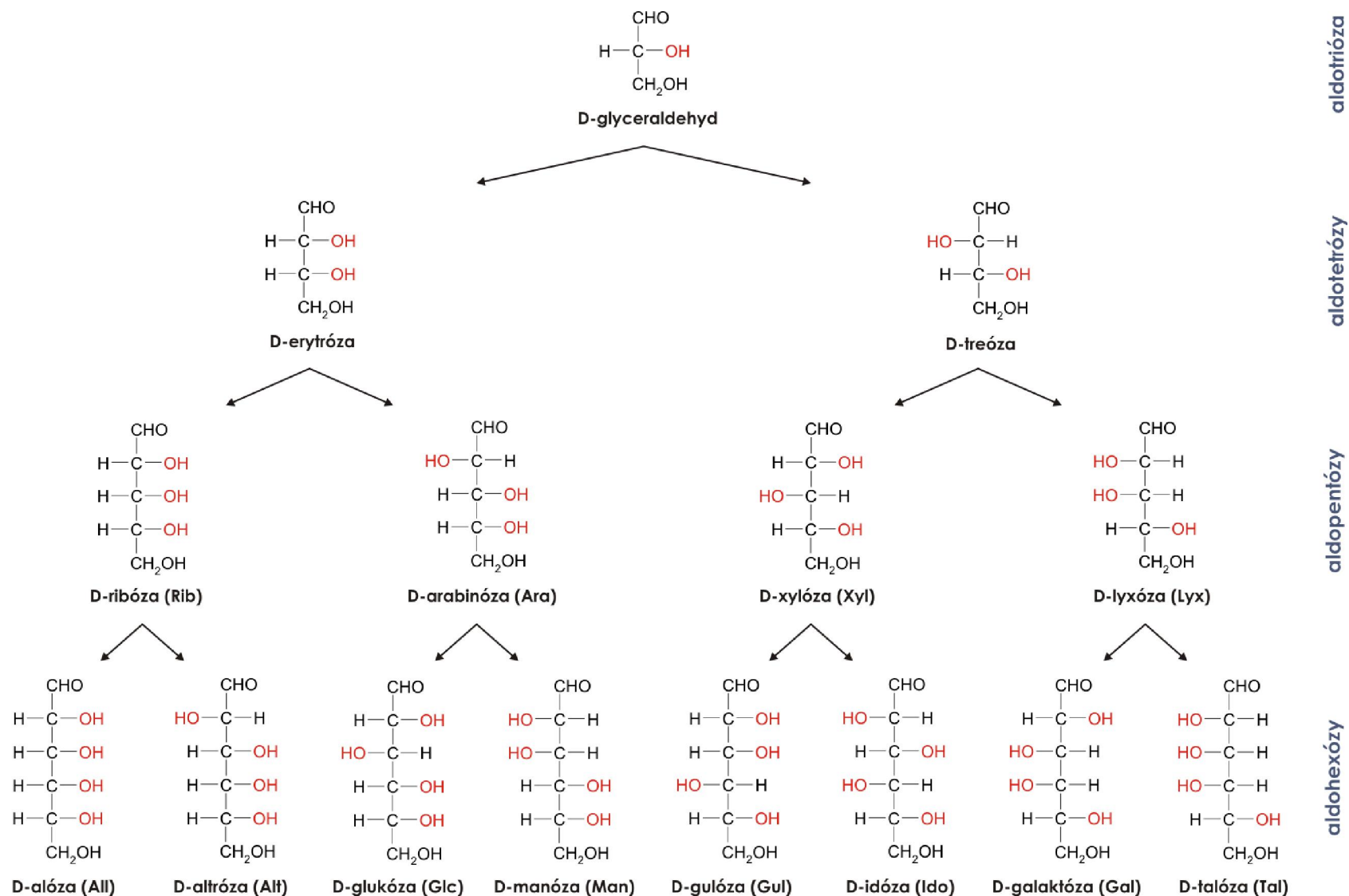
II.

MONOSACHARIDY

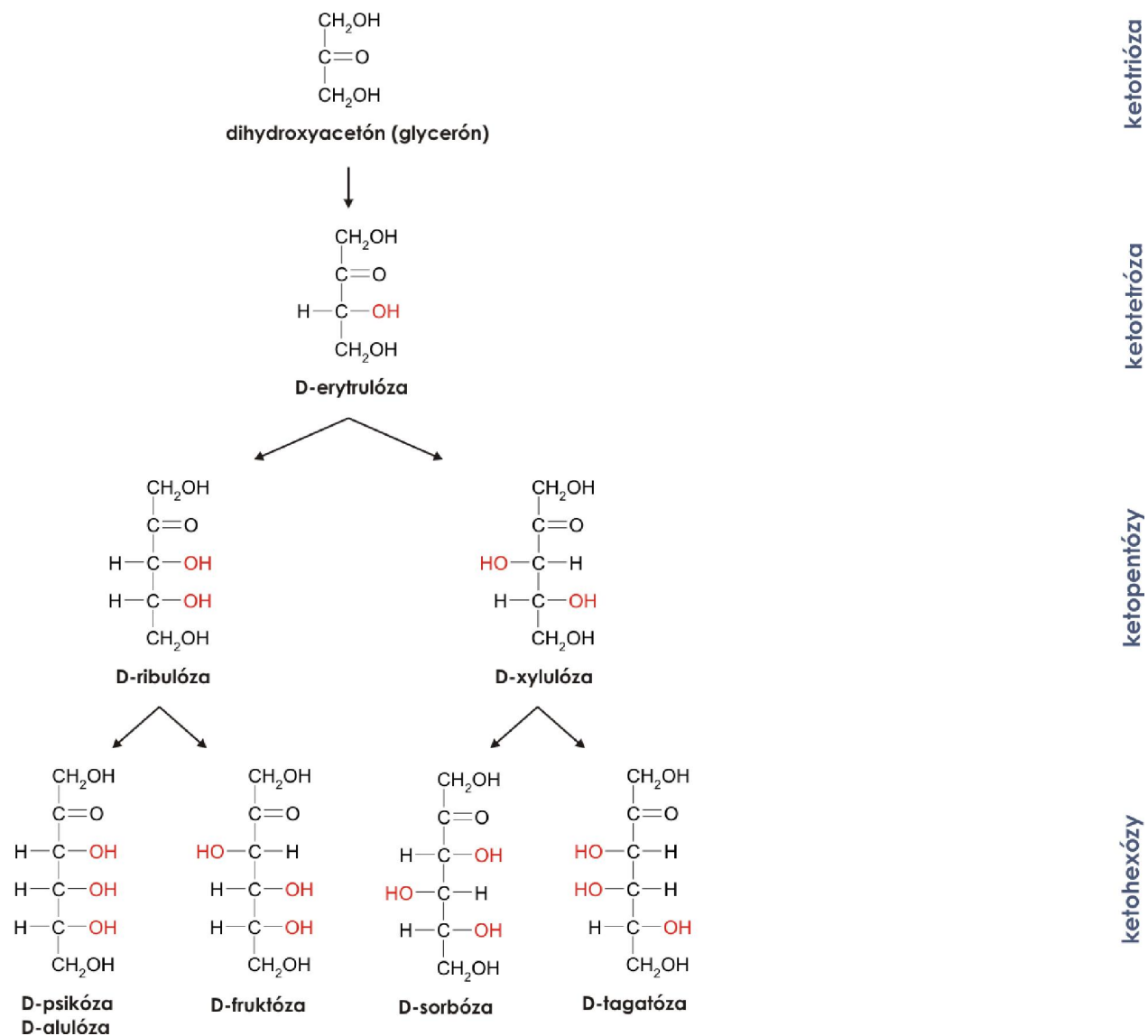
DEFINÍCIA A ROZDELENIE MONOSACHARIDOV

- polyhydroxy**karbonylové** zlúčeniny
- hydrolyticky ich nie je možné štiepiť na jednoduchšie sacharidy
- všeobecný vzorec $C_nH_{2n}O_n$
- podľa typu funkčnej karbonylovej skupiny rozlišujeme:
 - **aldózy** (aldehydy, karbonylová sk. na primárnom C)
 - **ketózy** (ketóny, karbonylová sk. na sekundárnom C)
- podľa počtu atómov uhlíka rozlišujeme:
 - **triózy** (C_3), **tetrózy** (C_4), **pentózy** (C_5), **hexózy** (C_6) atď.

ALDÓZY



KETÓZY

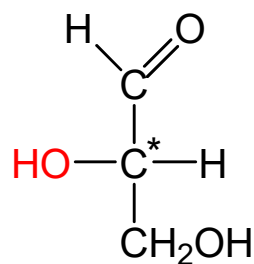


STEREOCHÉMIA MONOSACHARIDOV

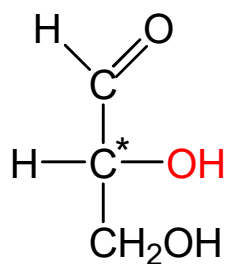
- všetky monosacharidy (okrem dihydroxyacetónu) majú chirálne centrum
- chiralita skupín $>\text{CHOH}$ spôsobuje **izomériu** určitého typu

D- A L- IZOMÉRY (ENANTIOMÉRY)

- počet možných stereoizomérov $n = 2^x$ (x je počet chirálnych centier)
- 50% z nich sú **D- enantioméry** a 50% **L- enantioméry**
- D- a L- enantioméry toho istého sacharidu **sú vzájomnými zrkadlovými obrazmi**
- enantioméry sa líšia len v „chirálnych vlastnostiach“, chemické aj fyzikálne vlastnosti majú rovnaké (t. topenia, t. varu, rozpustnosť)
- základom pre určenie D- alebo L- konfigurácie je glyceraldehyd

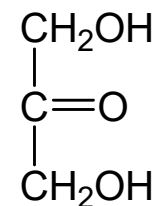


L-enantiomér



D-enantiomér

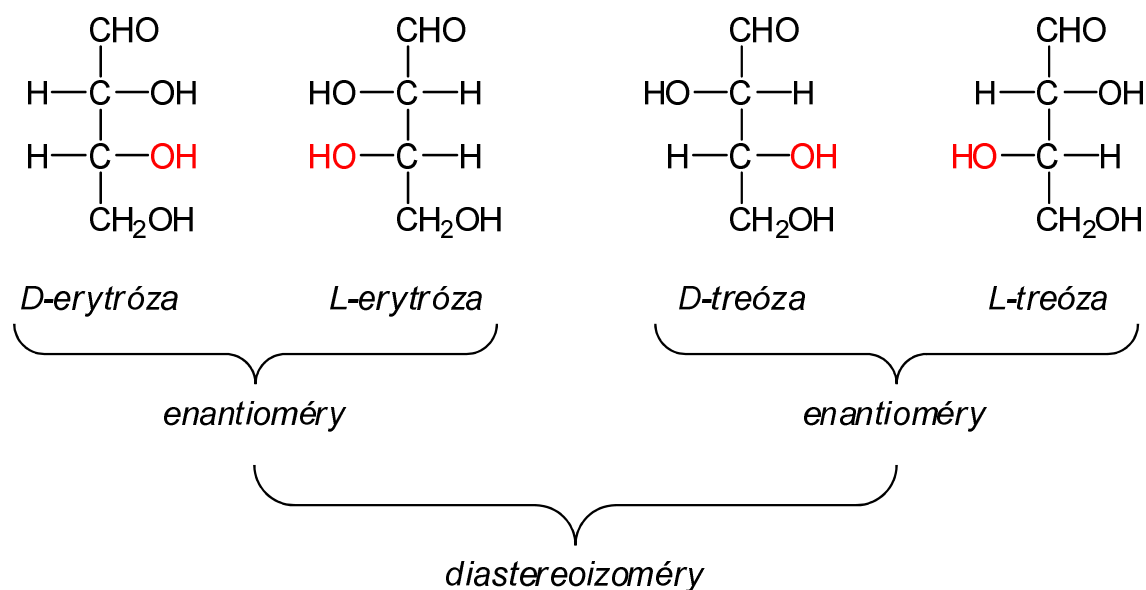
glyceraldehyd
má jedno chirálne centrum



dihydroxyacetón
nemá chirálny uhlík
(tautomér glyceraldehydu)

DIASTEREOIZOMÉRY

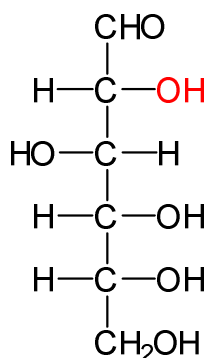
- minimálne 2 centrá chiralít (počet stereoizomérov = 4)
- **nie sú zrkadlovými obrazmi**
- líšia sa vo všetkých vlastnostiach (rozdielne t. topenia, t. varu, rozpustnosť, uhol otočenia polarizovaného svetla atď.)
- príklad: aldotetrózy (erytróza a treóza)



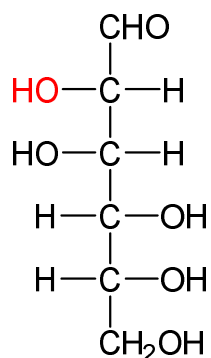
EPIMÉRY

- diastereoizoméry, ktoré sa **líšia len konfiguráciou na jednom atóme C**

- príklad 1: D-glukóza a D-manóza (C₂ epiméry)

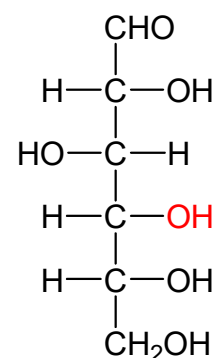


D-glukóza

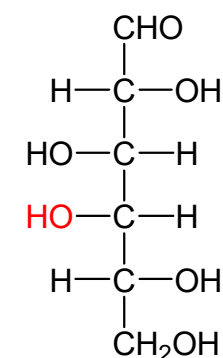


D-manóza

- príklad 2: D-glukóza a D-galaktóza (C₄ epiméry)

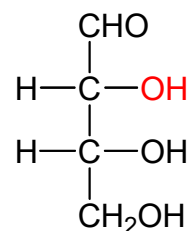


D-glukóza

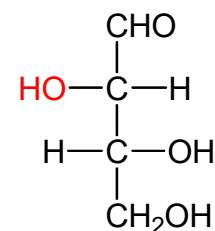


D-galaktóza

- príklad 3: D-erytróza a D-treóza (C₂ epiméry)



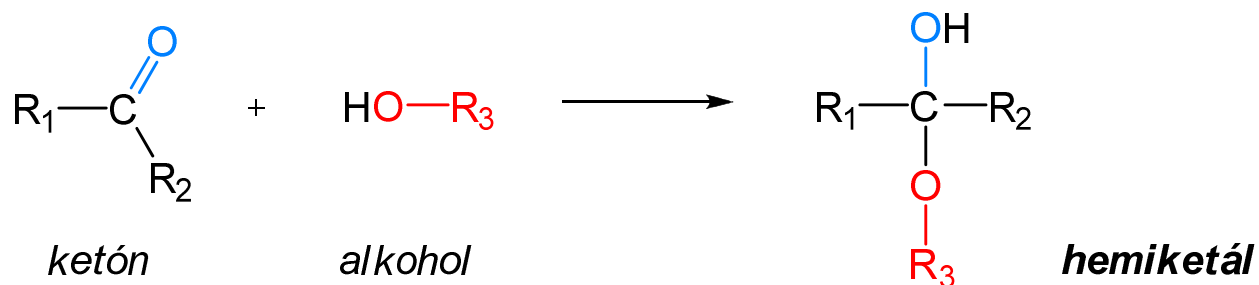
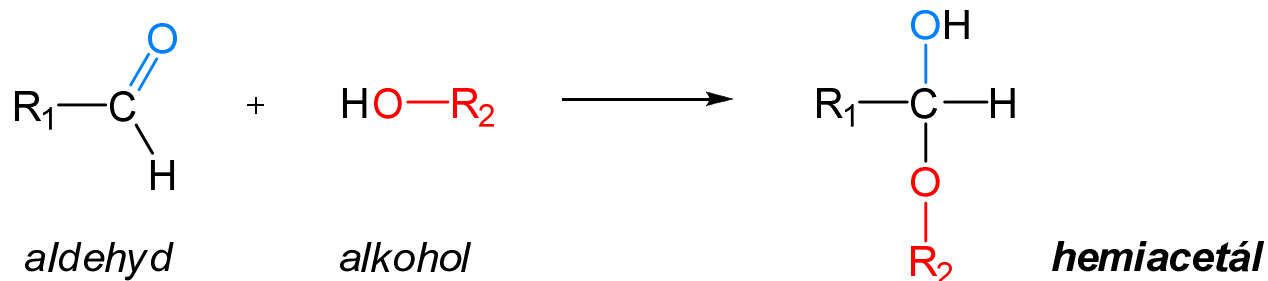
D-erytróza



D-treóza

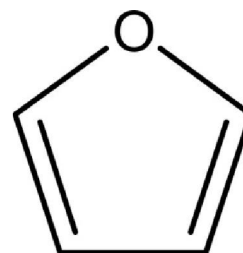
SKUTOČNÁ ŠTRUKTÚRA MONOSACHARIDOV

- lineárna forma typická len pre triózy
- ostatné monosacharidy – prevažuje **cyklická forma** (lineárna forma zastúpená len podielom $\ll 1\%$)
- **cyklizácia molekuly:**
vznik intramolekulového **hemiacetálu** (poloacetálu), resp. **hemiketálu** (poloketál)



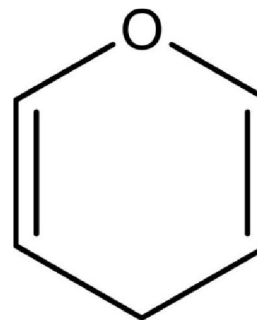
CYKLIKÉ FORMY MONOSACHARIDOV

- pětčlanková (**furanózová**)
 - odvozená od furánu



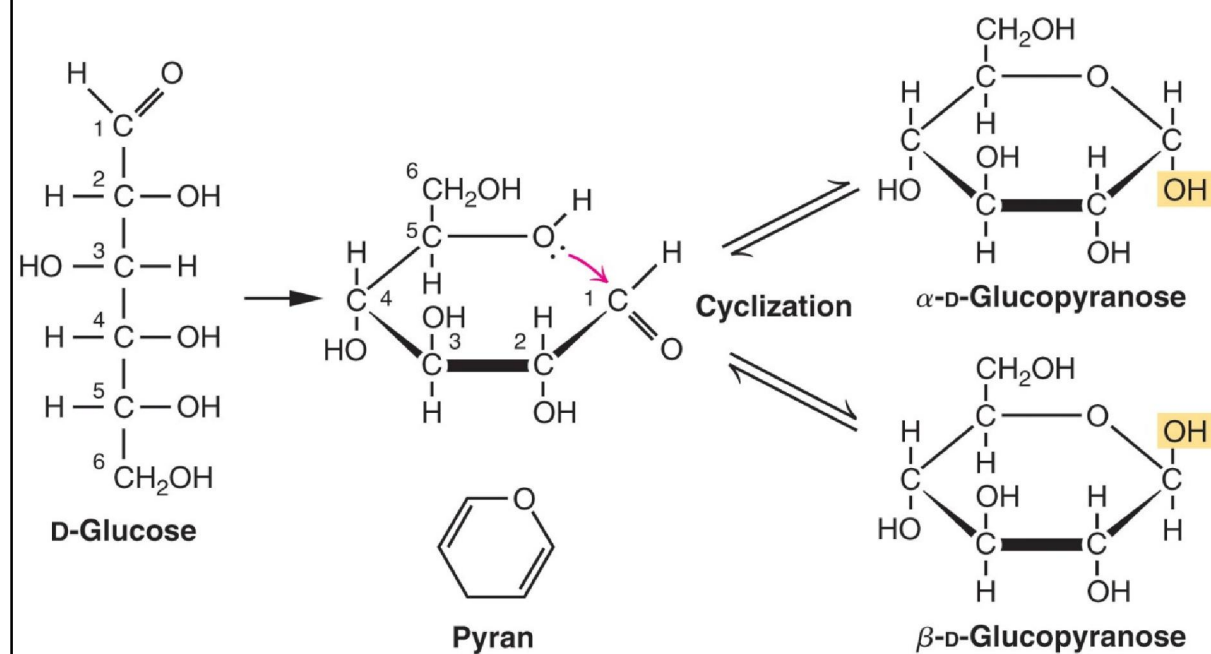
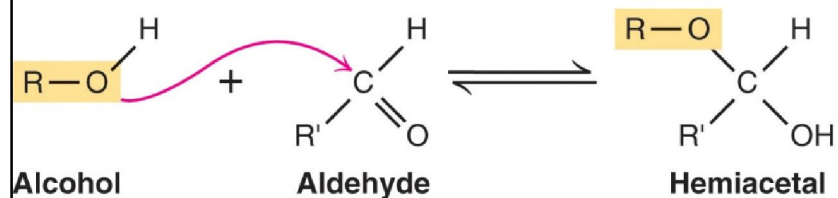
furán

- šestčlanková forma (**pyranózová**)
 - odvozená od pyránu

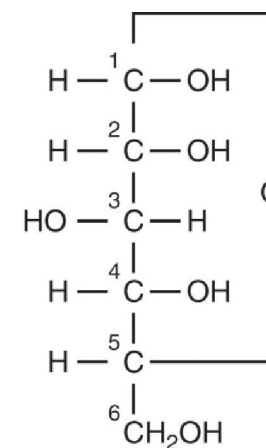


pyrán

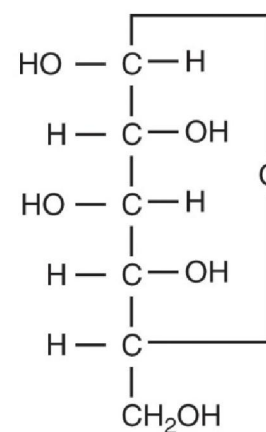
PYRANÓZY



HAWORTH PROJECTION FORMULAS



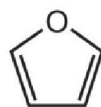
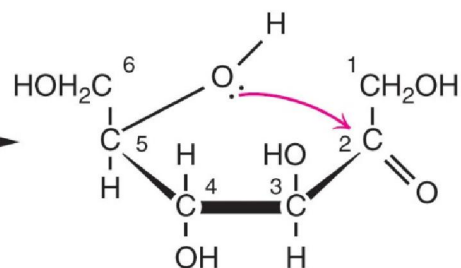
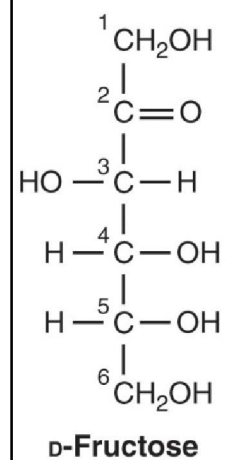
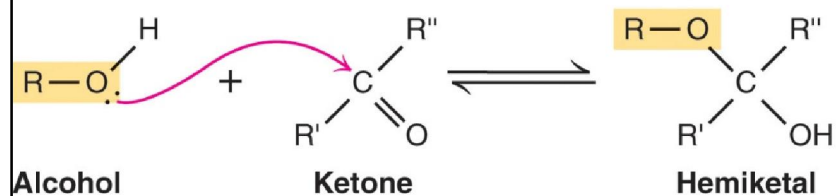
α-D-Glucopyranose



β-D-Glucopyranose

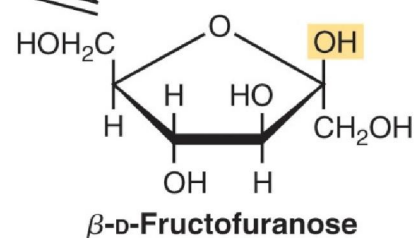
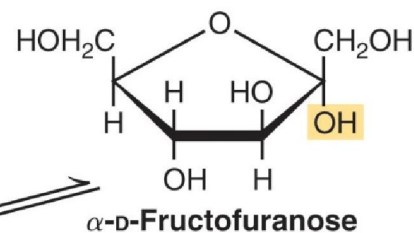
FISCHER PROJECTION FORMULAS

FURANÓZY

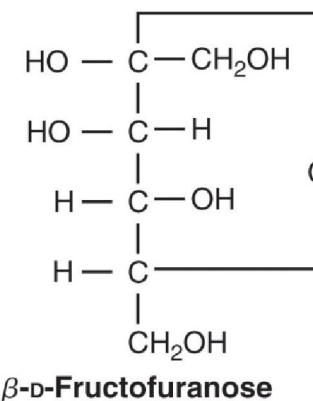
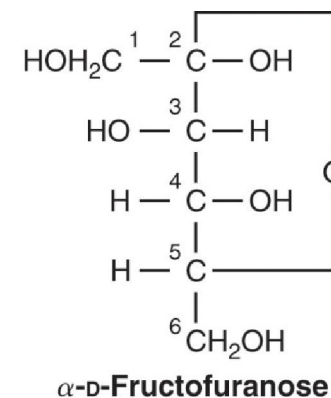


Furan

Cyclization

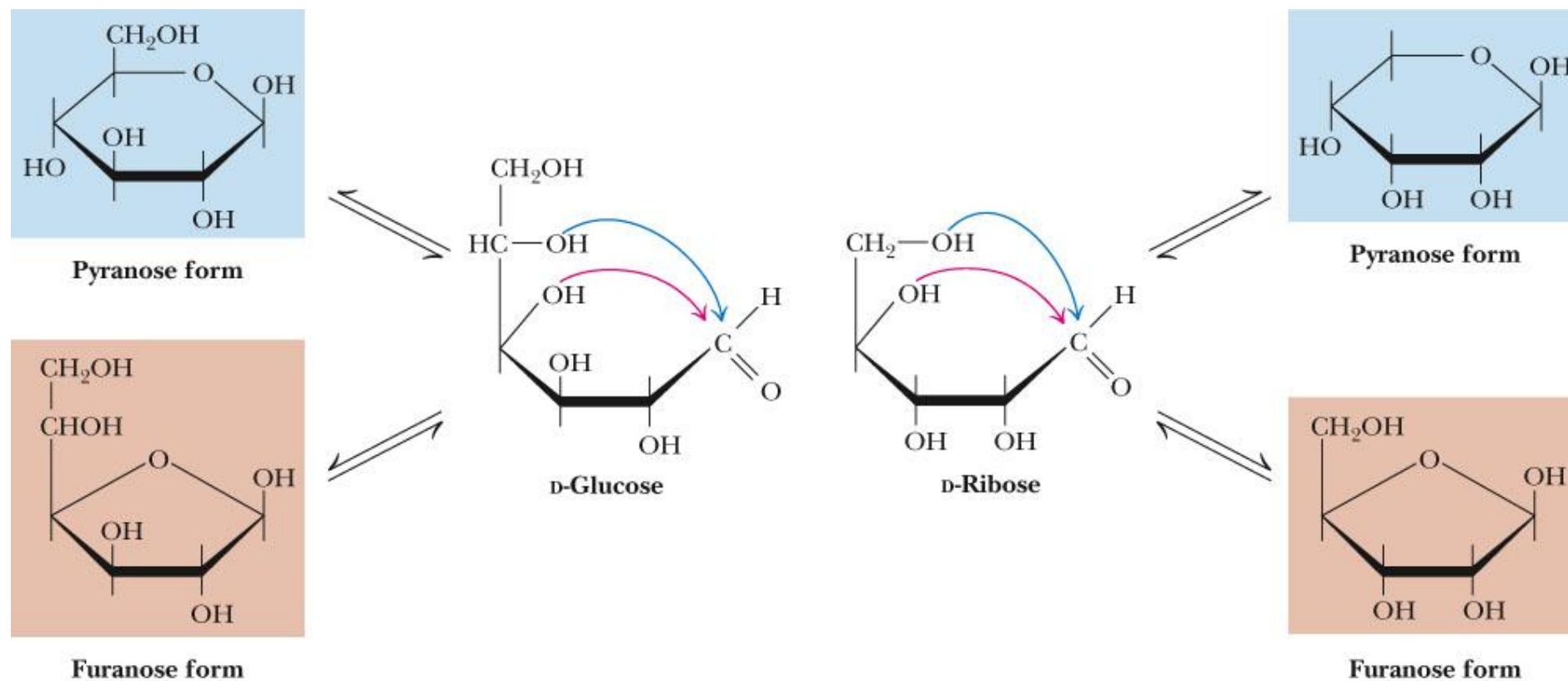


HAWORTH PROJECTION FORMULAS



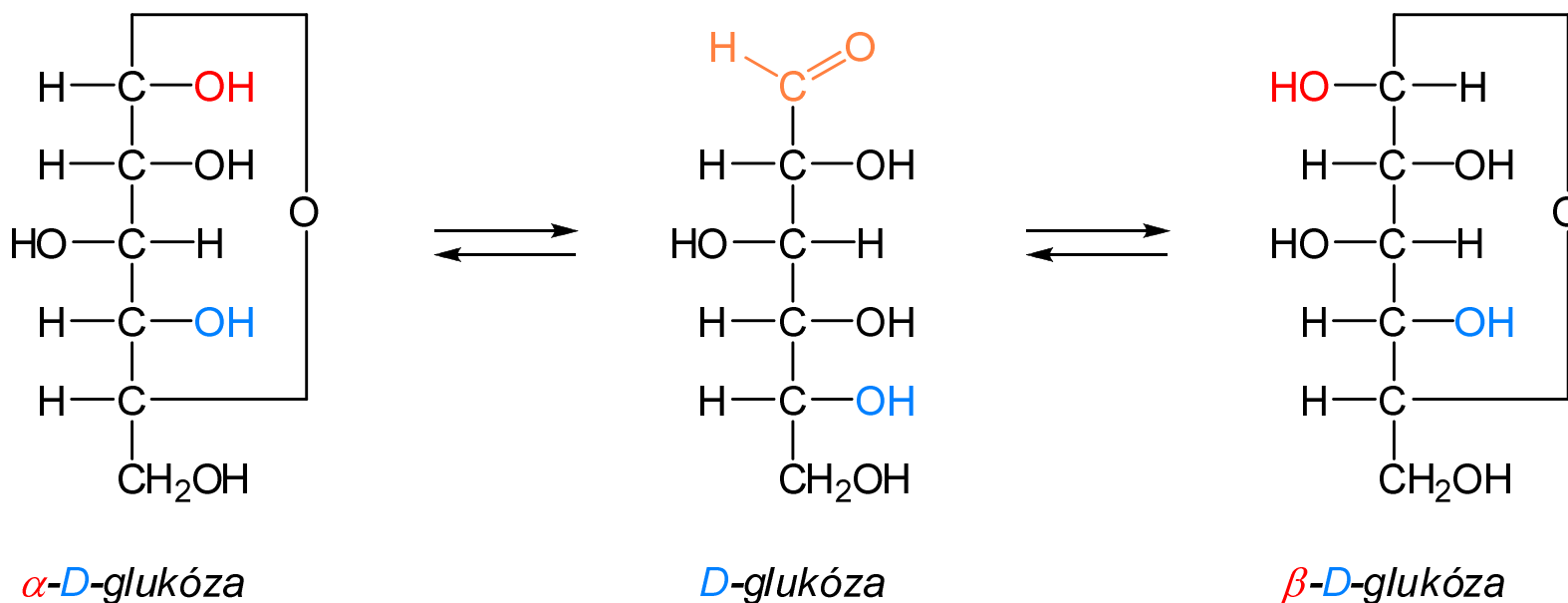
FISCHER PROJECTION FORMULAS

D-glukóza, D-ribóza a niektoré ďalšie monosacharidy môžu vytvárať obe cyklické formy



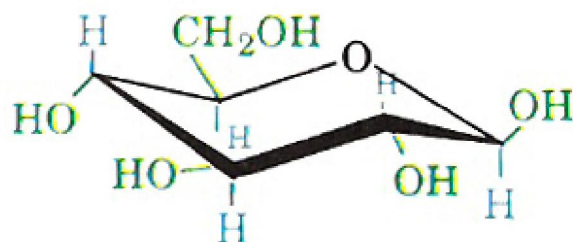
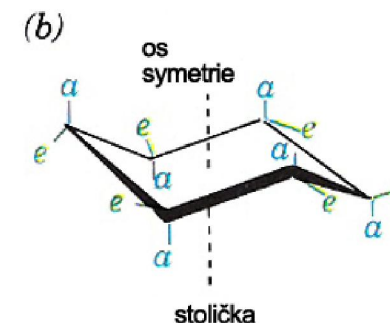
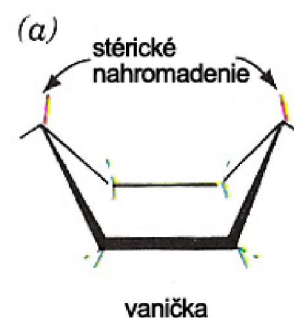
ANOMÉRIA

- cyklizáciou molekuly vzniká ďalšie chirálne centrum (**anomérny uhlík**)
- vzniknú 2 ďalšie diastereoizoméry – **anoméry**
 - **α -anomér** – OH sk. na anomérnom C má **zhodnú** orientáciu s OH sk. na uhlíku určujúcom *D*-, resp. *L*-konfiguráciu
 - **β -anomér** - OH sk. na anomérnom C má **opačnú** orientáciu s OH sk. na uhlíku určujúcom *D*-, resp. *L*-konfiguráciu

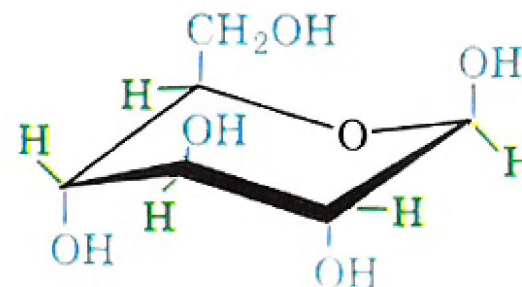


KONFORMÁCIA CYKLICKÝCH FORIEM SACHARIDOV

- furanózová forma – takmer planárna
- pyranózová forma – stoličková konformácia



C1 – forma
–OH sk. sú ekvatoriálne



1C – forma
–OH sk. sú axiálne

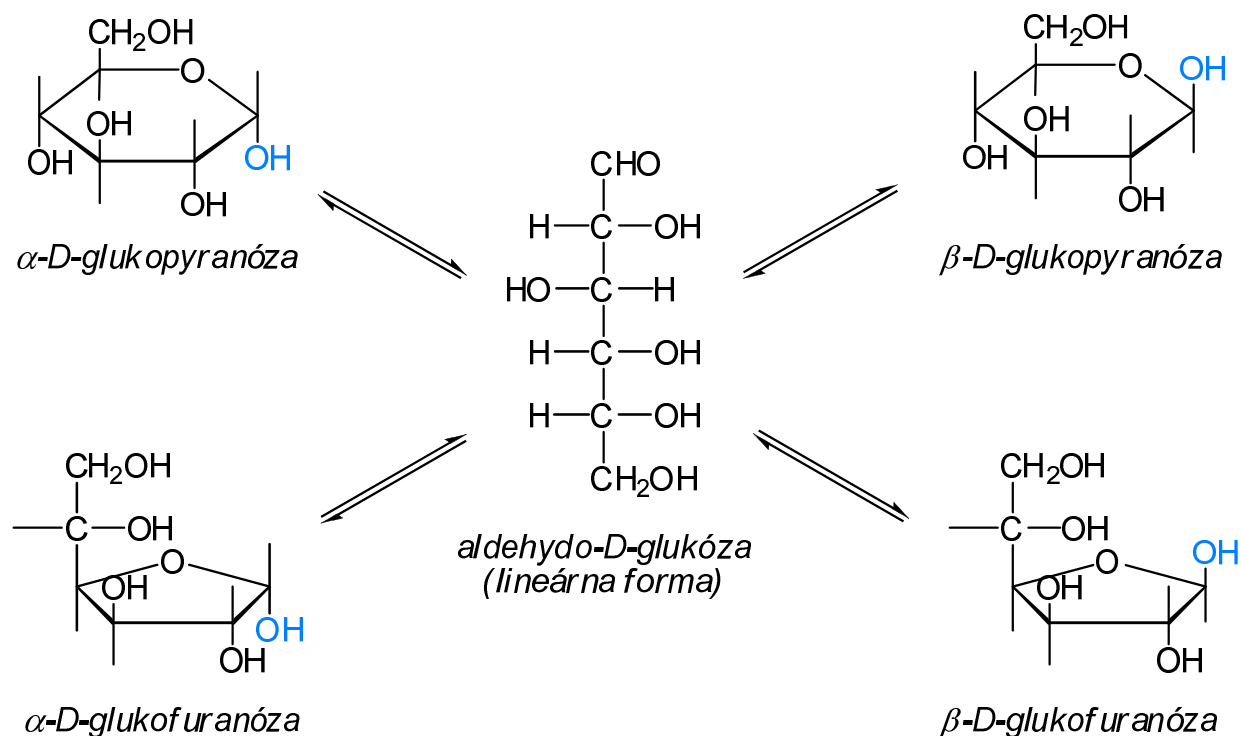
- najstabilnejšia forma D-glukózy je β -D-Glcp-C1 - všetky –OH sk. má ekvatoriálne

FYZIKÁLNE VLASTNOSTI MONOSACHARIDOV

- bezfarebné látky rozpustné vo vode
- takmer nerozpustné v organických rozpúšťadlách
- niektoré majú sladkú chuť
- všeobecná vlastnosť monosacharidov - **mutarotácia**

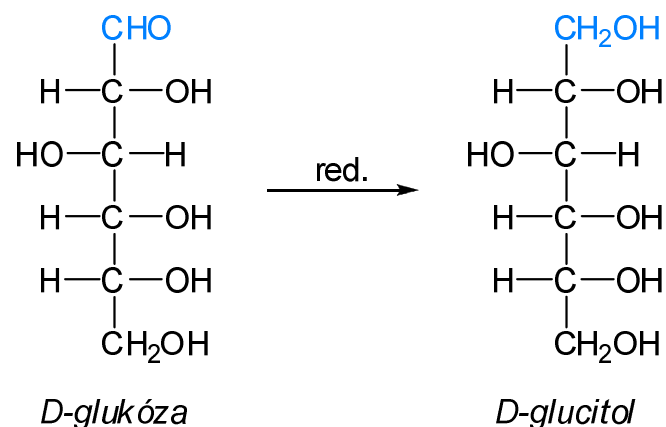
MUTAROTÁCIA

- zmena otáčavosti roviny polariz. svetla vodných roztokov sacharidov v čase až kým sa nevytvorí rovnováha medzi jednotlivými formami sacharidu (rovnováha medzi jednotlivými anomérmí a lineárnou formou)
- príklad: rovnováha medzi rôznymi formami D-glukózy



MONOSACHARIDOVÉ ALKOHOLY

- **alditoly**, **polyoly** - redukcia karbonylovej skupiny
- **glucitol** (sorbitol, sorbit) – náhradné sladidlo, polovičná sladivosť oproti sacharóze

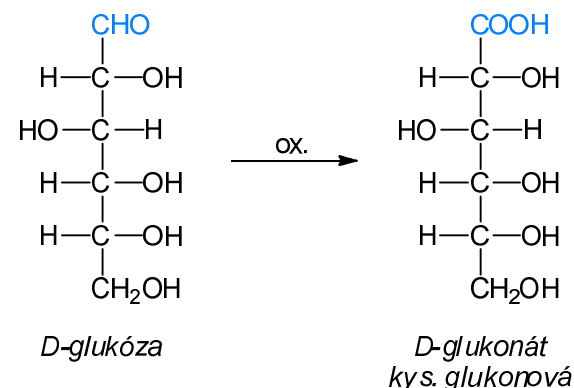


- **manitol** – náhradné sladidlo, súčasť liekov
- **xylitol** – náhradné sladidlo, približne rovnaká sladivosť ako sacharóza (len 2/3 E)

3 RADY SACHARIDOVÝCH KYSELÍN

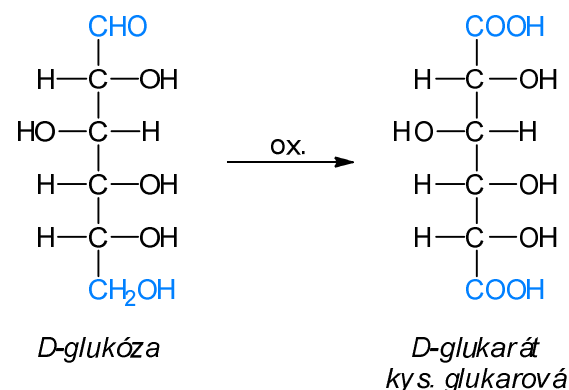
○ **kys. aldonové** – oxidácia funkčnej -CHO sk.

- mierne oxidačné činidlá
- koncovka **-onát**



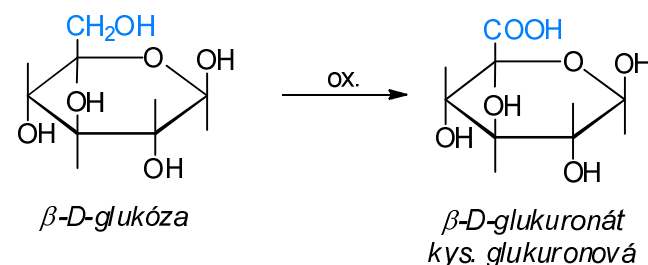
○ **kys. aldarové** – oxidácia funkčnej -CHO sk.
aj primárnej -OH sk.

- silnejšie oxidačné činidlá
- koncovka **-arát**
- nemajú biochemický význam



○ **kys. alduronové** – ak je karbonylová skupina je maskovaná tvorbou cyklického hemiacetálu, oxidácia len primárnej -OH sk. (enzymaticky)

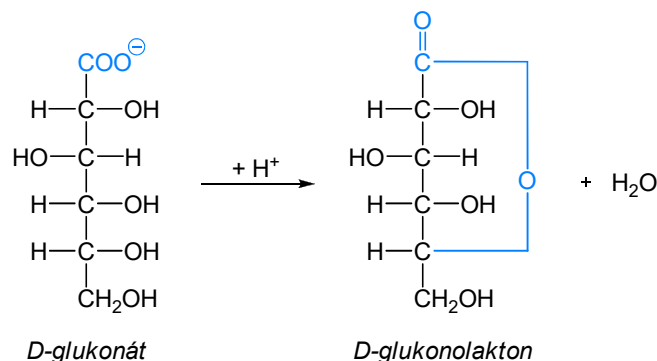
- koncovka **-uronát**



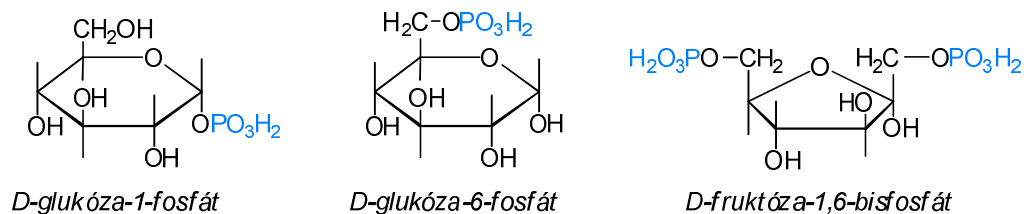
ĎALŠIE DERIVÁTY MONOSACHARIDOV

cyklické laktóny

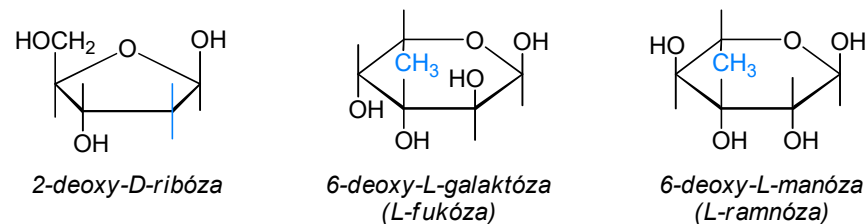
odštiepenie vody z kyseliny



fosforečné estery - metabolická forma sach.

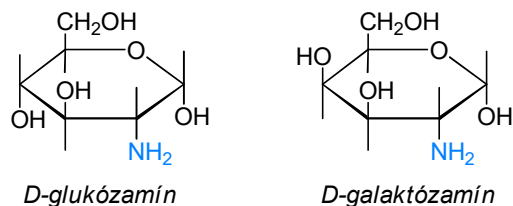


deoxymonosacharidy - odštiepenie kyslíka



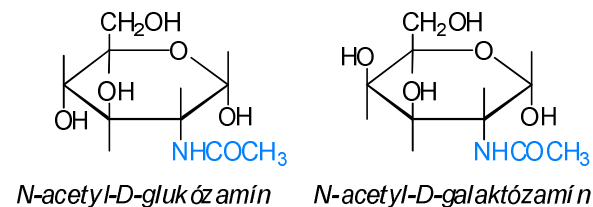
aminomonosacharidy

nahradenie nepoloacetálovej –OH sk. –NH₂ skupinou



N-acyl-monosacharidy

acylácia –NH₂ sk. (najčastejšie acetylácia)

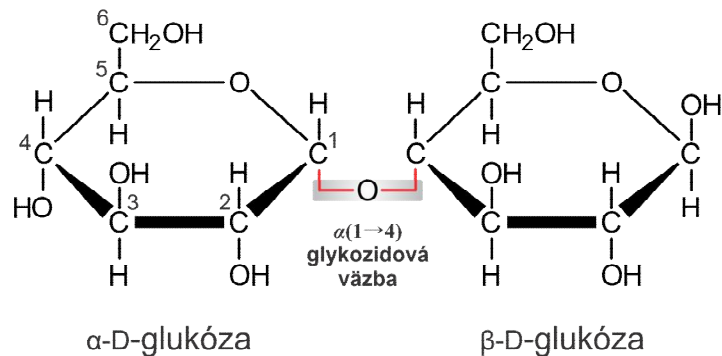


III. OLIGOSACHARIDY

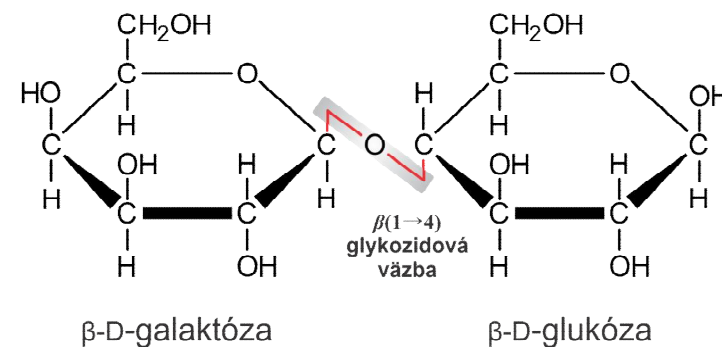
GLYKOZIDOVÁ VÄZBA

- spojenie monosacharidových jednotiek
- väzba medzi **poloacetálových hydroxylom** jedného sacharidu a hydroxylom iného sacharidu (príp. inej organickej molekuly)
- štiepiteľná hydrolyticky

(a)



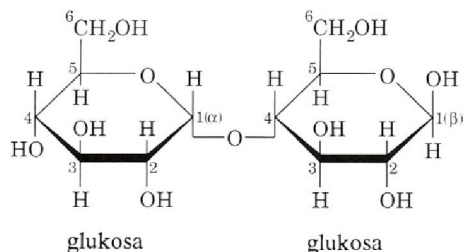
(b)



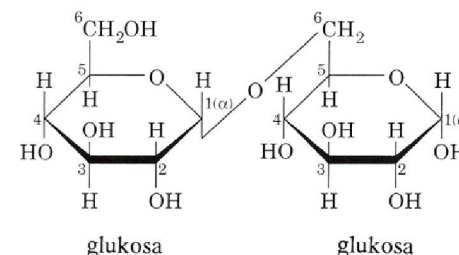
Príklad glykozidových väzieb v molekulách maltózy (a) a laktózy (b)

DISACHARIDY

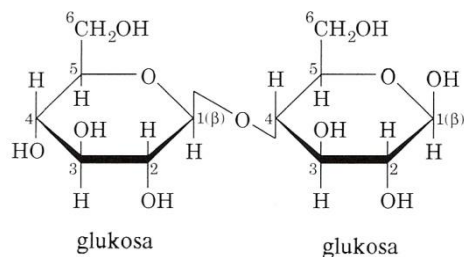
- **maltóza** [α -D-Glc-(1 $\rightarrow$ 4)-D-Glc]



- **izomaltóza** [α -D-Glc-(1 $\rightarrow$ 6)-D-Glc]



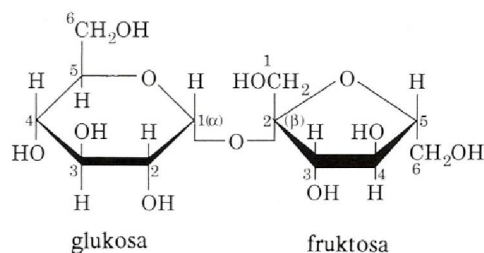
- **celobióza** [β -D-Glc-(1 $\rightarrow$ 4)-D-Glc]



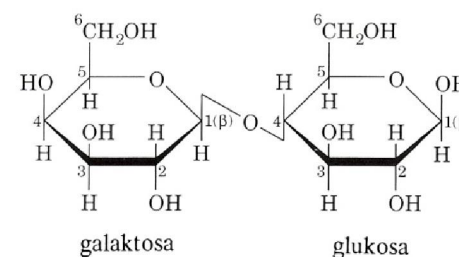
- **genciobióza** [β -D-Glc-(1 $\rightarrow$ 6)-D-Glc]

- **trehalóza** [α -D-Glc-(1 $\rightarrow$ 1)- α -D-Glc]

- **sacharóza** [α -D-Glc-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-Fru]

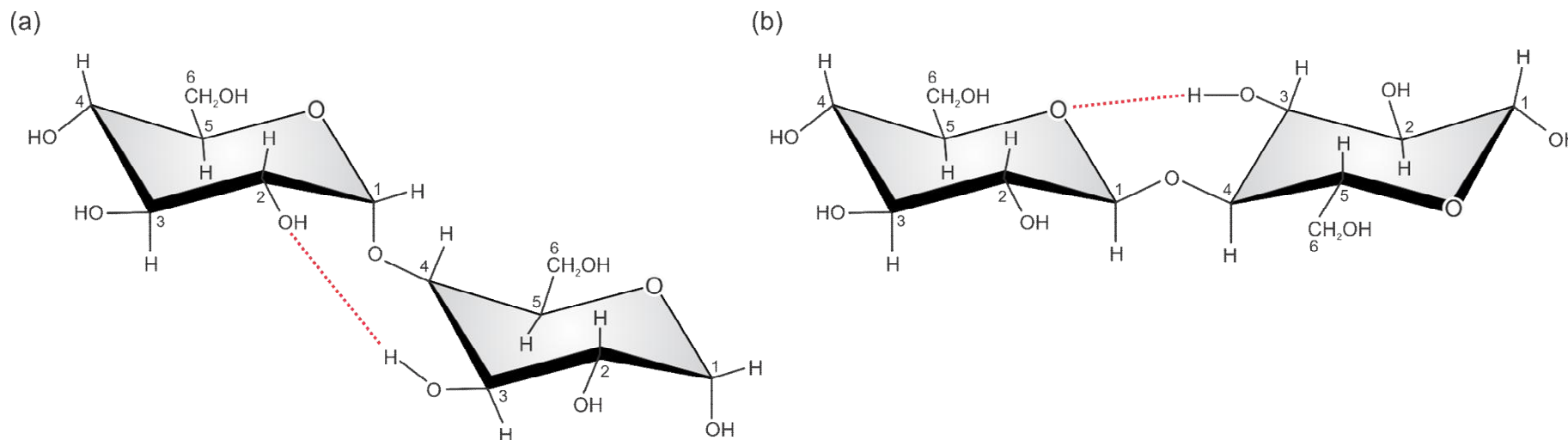


- **laktóza** [β -D-Gal-(1 $\rightarrow$ 4)-D-Glc]



INTERNÉ VODÍKOVÉ VÄZBY V SACHARID. REŽAZCOCH

- prepojenie monosacharidových jednotiek internými vodíkovými väzbami
- stabilizácia oligo- a polysacharidových reťazcov



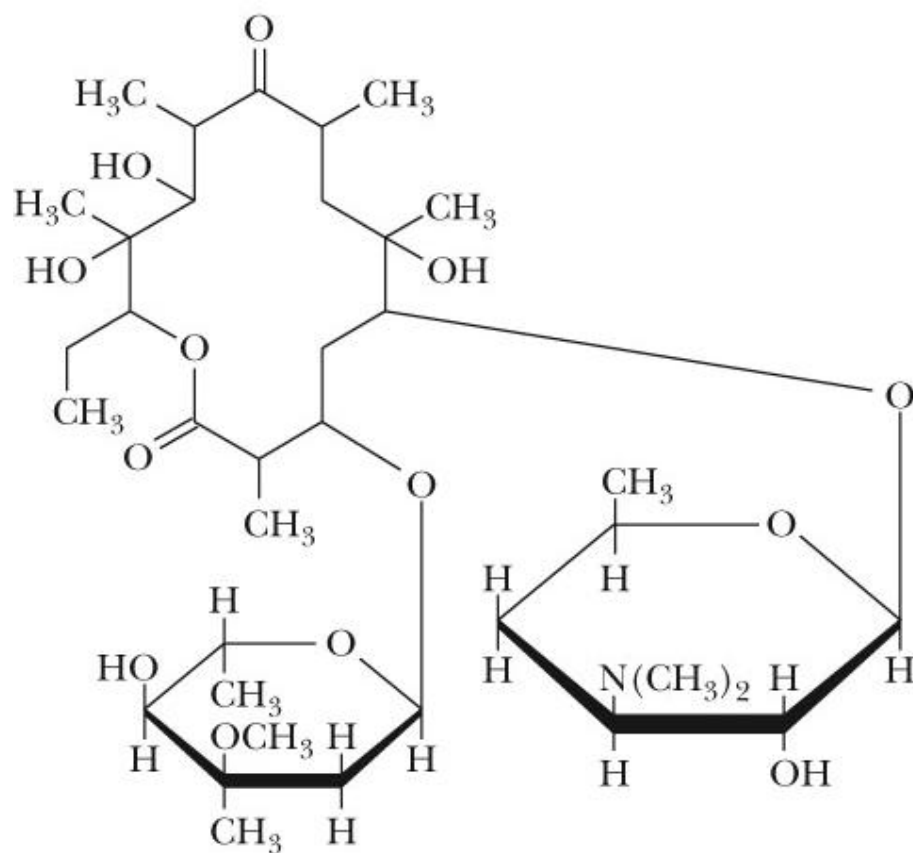
Príklad interných vodíkových väzieb v molekulách maltózy (a) a celobiózy (b)

REDUKČNÉ VLASTNOSTI SACHARIDOV

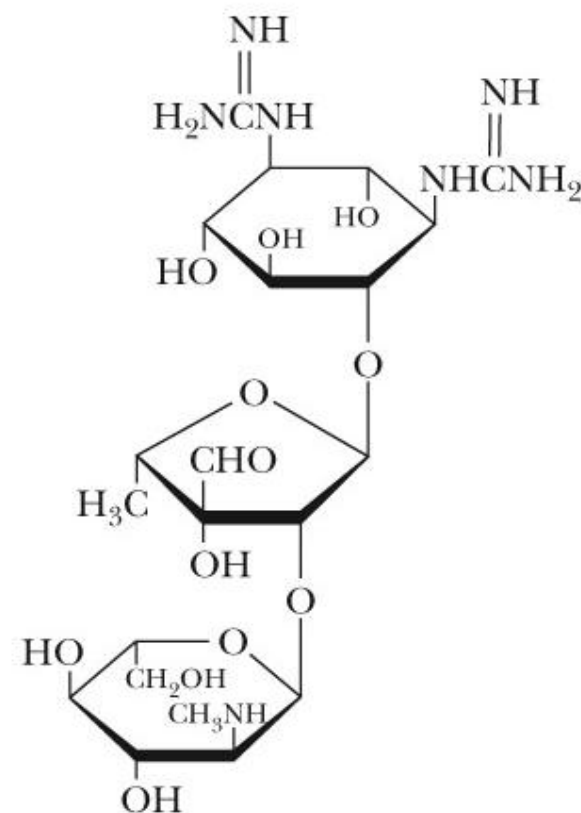
- všetky monosacharidy majú redukčné vlastnosti
- disacharidy (a ďalšie oligosacharidy) – majú redukčné vlastnosti len ak majú voľný poloacetálový hydroxyl – zachované vlastnosti karbonylovej skupiny

NIEKTORÉ ANTIBIOTIKÁ SÚ OLIGOSACHARIDY

○ erytromycín



○ streptomycín

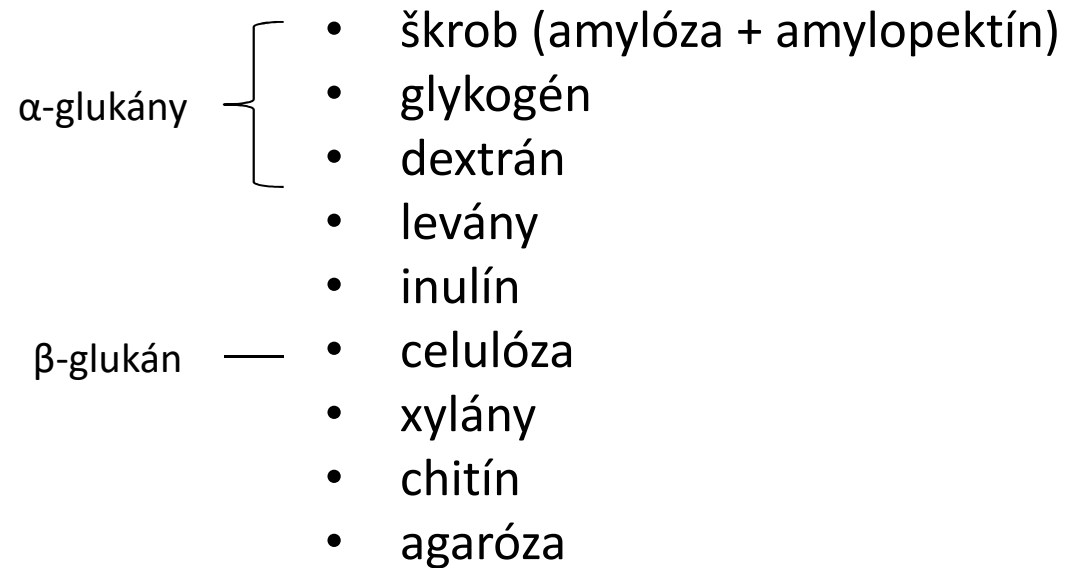


IV. HOMOGLYKÁNY

- homopolysacharidy

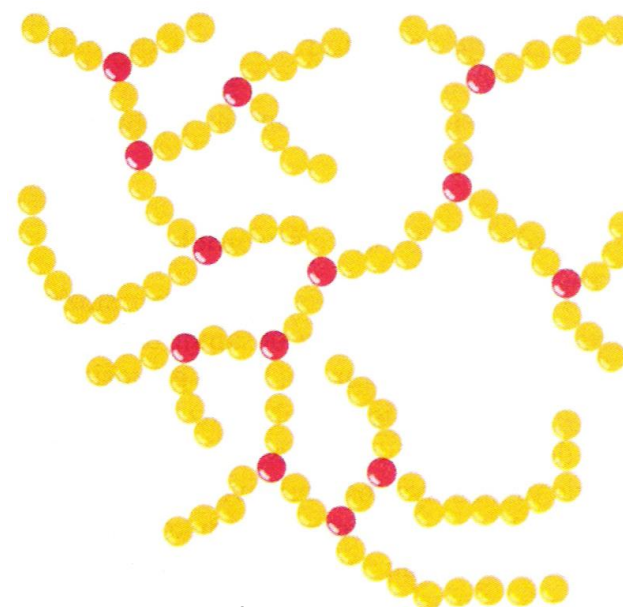
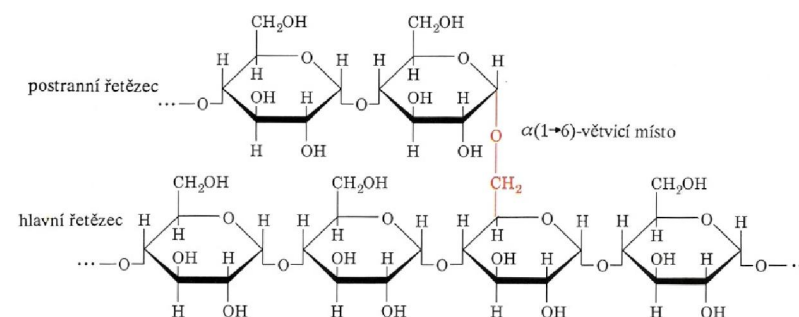
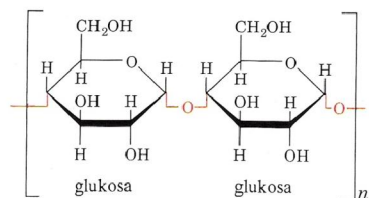
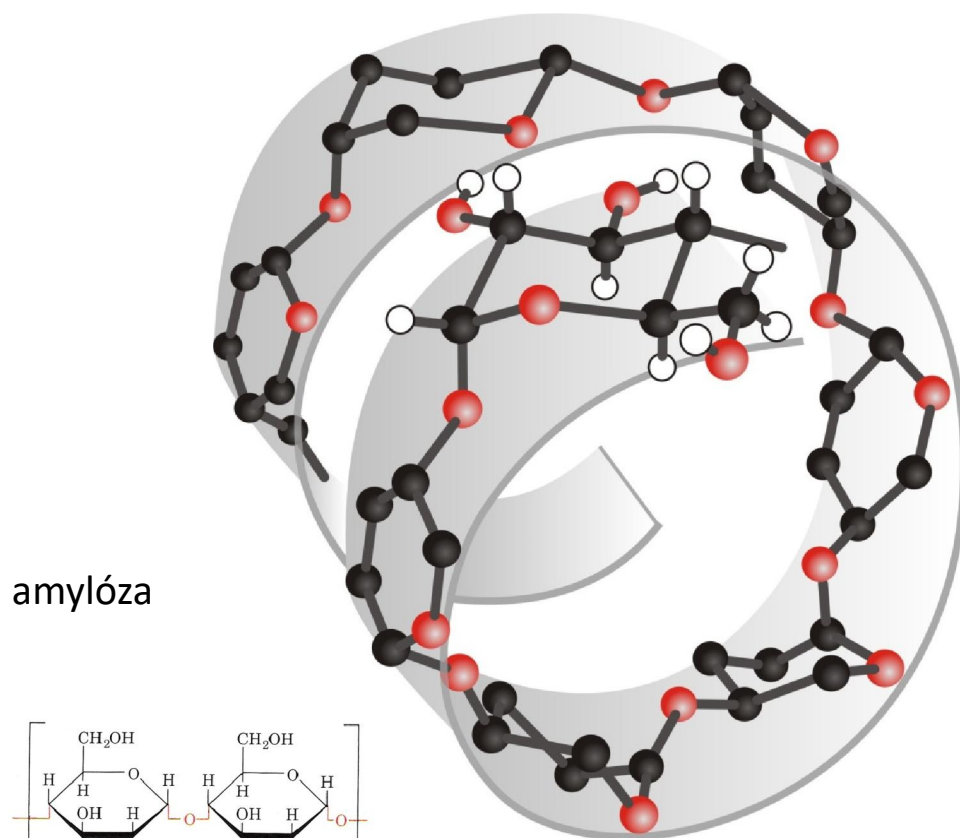
HOMOGLYKÁNY

- štruktúru tvorí len 1 druh monosacharidu
- najdôležitejšie sú:



ŠKROB

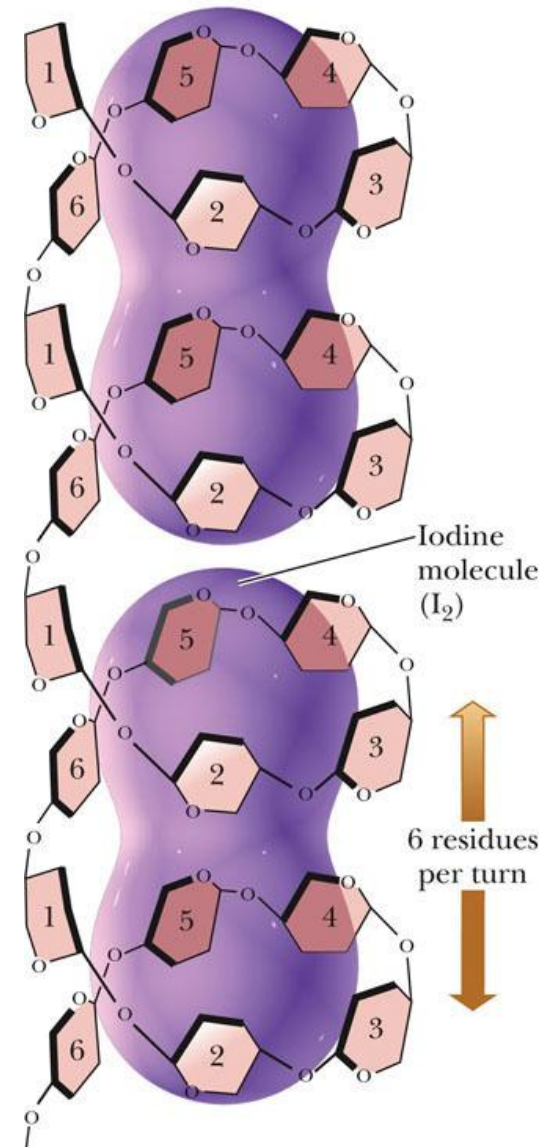
- **α -glukán** (poloacetálový –OH je axiálny)
- zloženie = **amylóza** $\alpha(1\rightarrow4)$ (20 – 30% hm.) + **amylopektín** $\alpha(1\rightarrow4)$ aj $\alpha(1\rightarrow6)$
- zásobný polysacharid rastlín



amylopektín

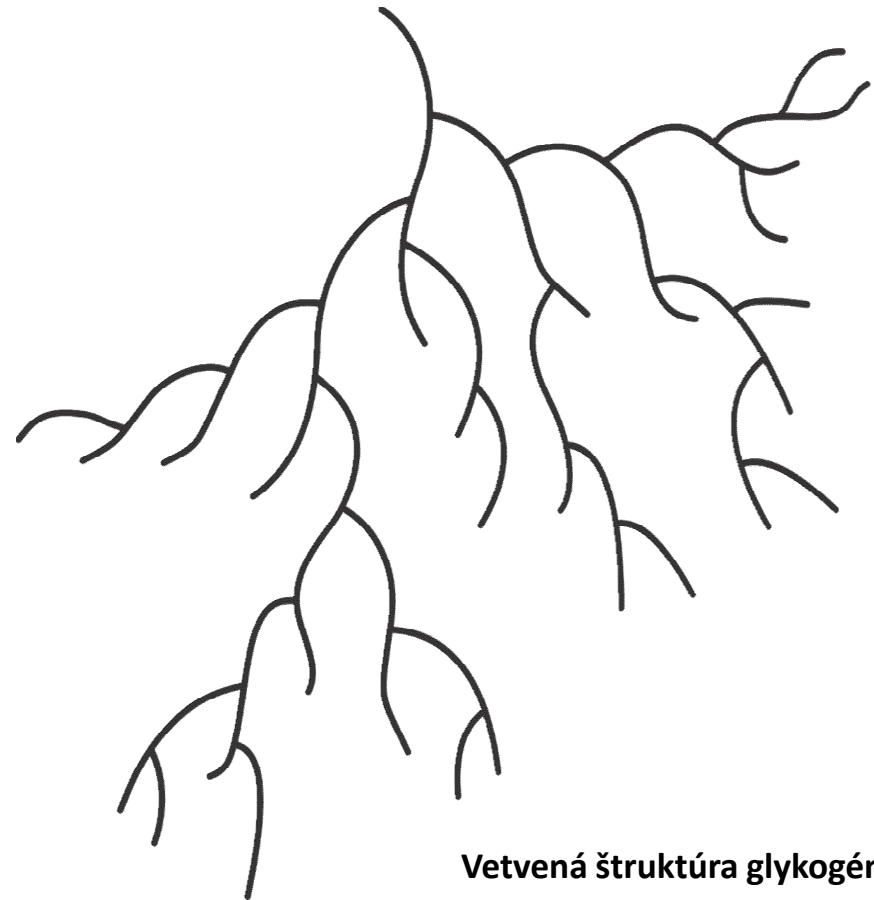
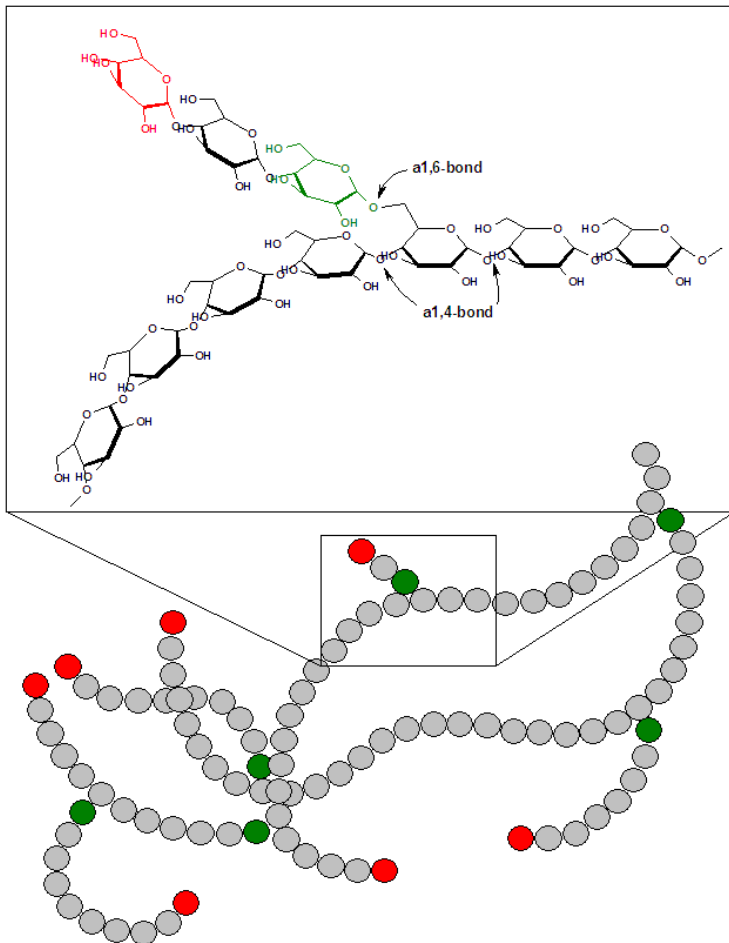
DŮKAZ ŠKROBU JÓDOM

- Lugolov roztok = roztok I_2 v KI



GLYKOGÉN

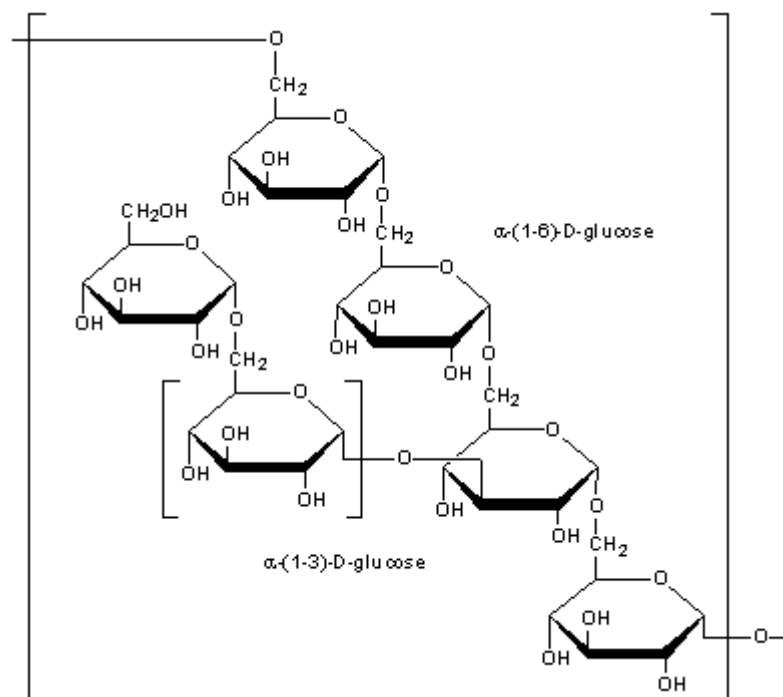
- **α -glukán** (poloacetálový –OH je axiálny)
- štruktúra podobná amylopektínu $\alpha(1\rightarrow4)$ aj $\alpha(1\rightarrow6)$, ale viac rozvetvený
- zásobný polysacharid živočíchov



Vetvená štruktúra glykogénu

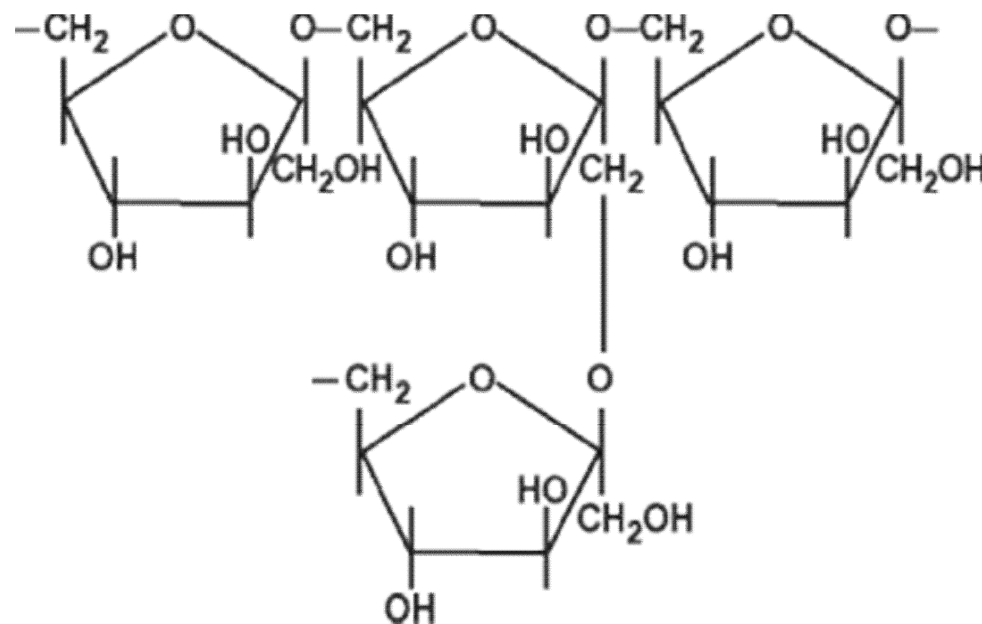
DEXTRÁN

- **α -glukán** s väzbami $\alpha(1\rightarrow6)$ a malým množstvom väzieb $\alpha(1\rightarrow3)$ a $\alpha(1\rightarrow4)$
- produkovaný baktériami r. *Leuconostoc* – zo sacharózy využívajú len Fru, Glc (odpad) odstraňujú vo forme dextránu



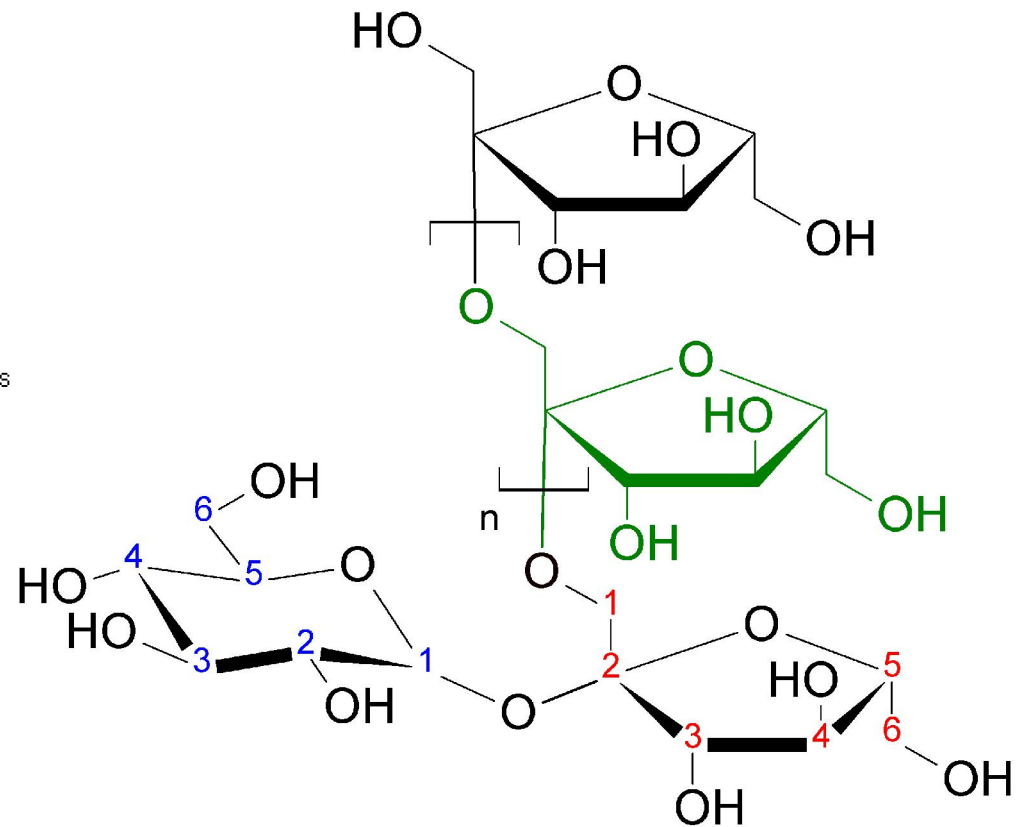
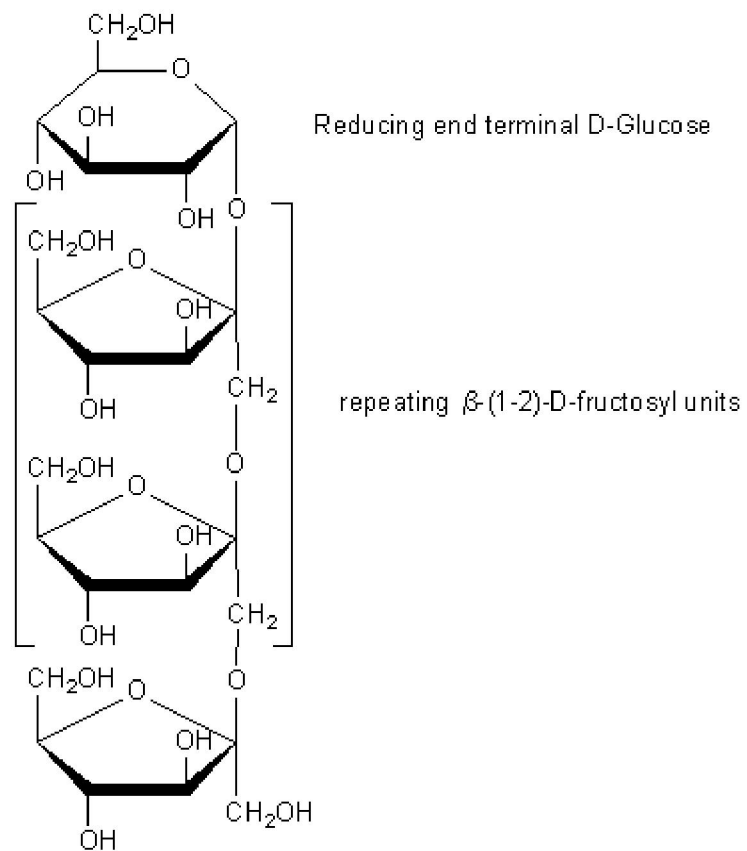
LEVÁNY

- **D-Fru**, väzby (2→6) a (2→1)
- produkovaný napr. baktériami *Bacillus subtilis* – zo sacharózy využívajú len Glc, Fru odstraňujú vo forme levánu



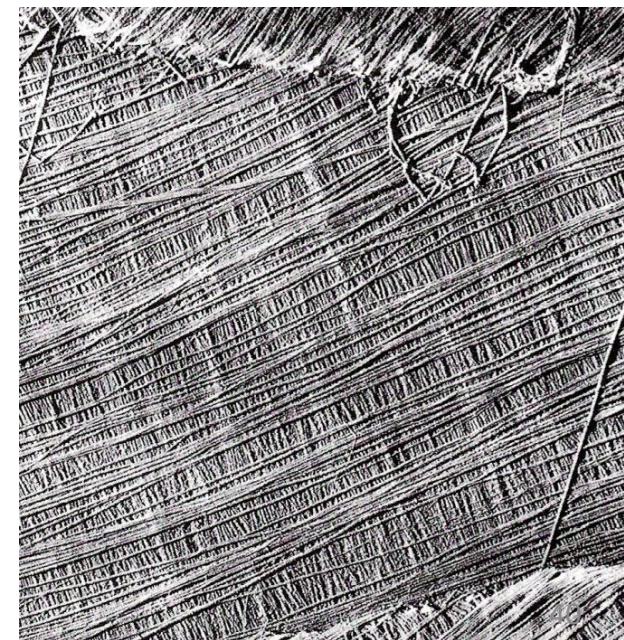
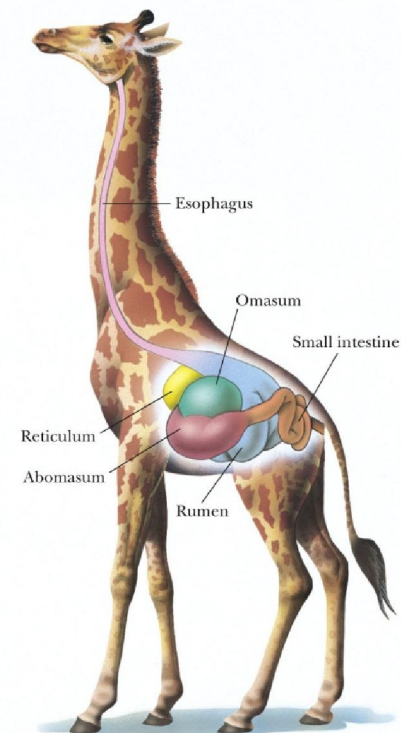
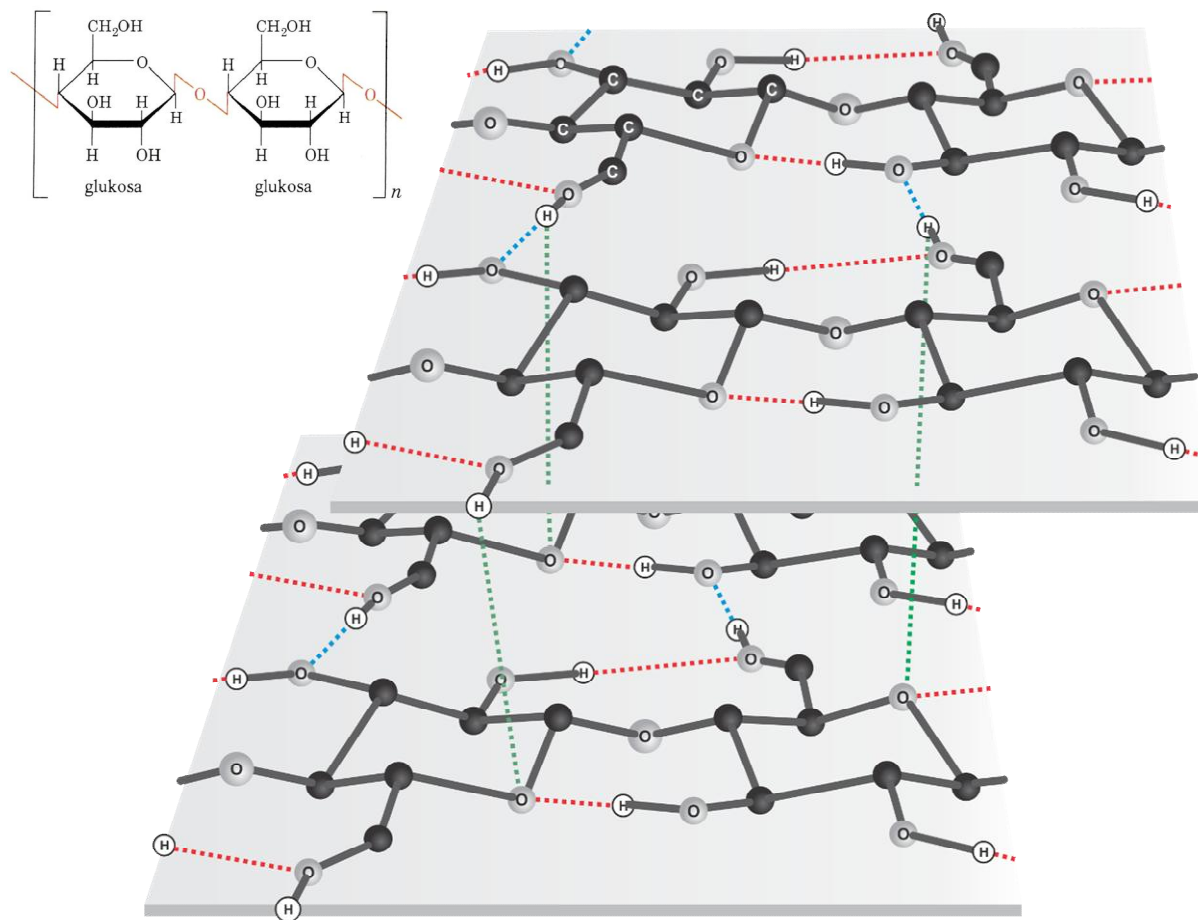
INULÍN

- β -Fruf, väzby $\beta(1 \rightarrow 2)$
- zásobný polysacharid rastlín



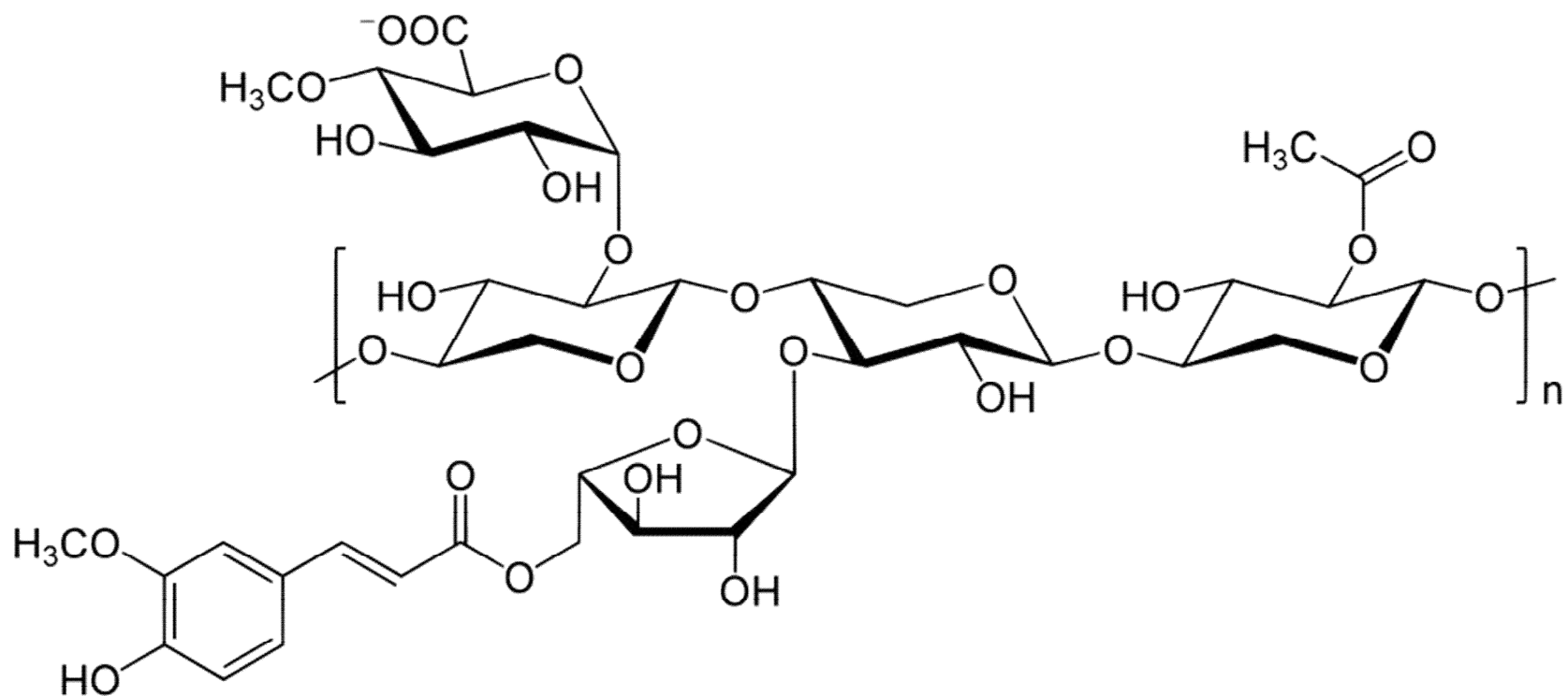
CELULÓZA

- **β -glukán** (poloacetálový –OH je ekvatoriálny)
- nerozvetvená štruktúra, väzby **$\beta(1\rightarrow4)$**
- štruktúrny základ rastlinnej bunkovej steny



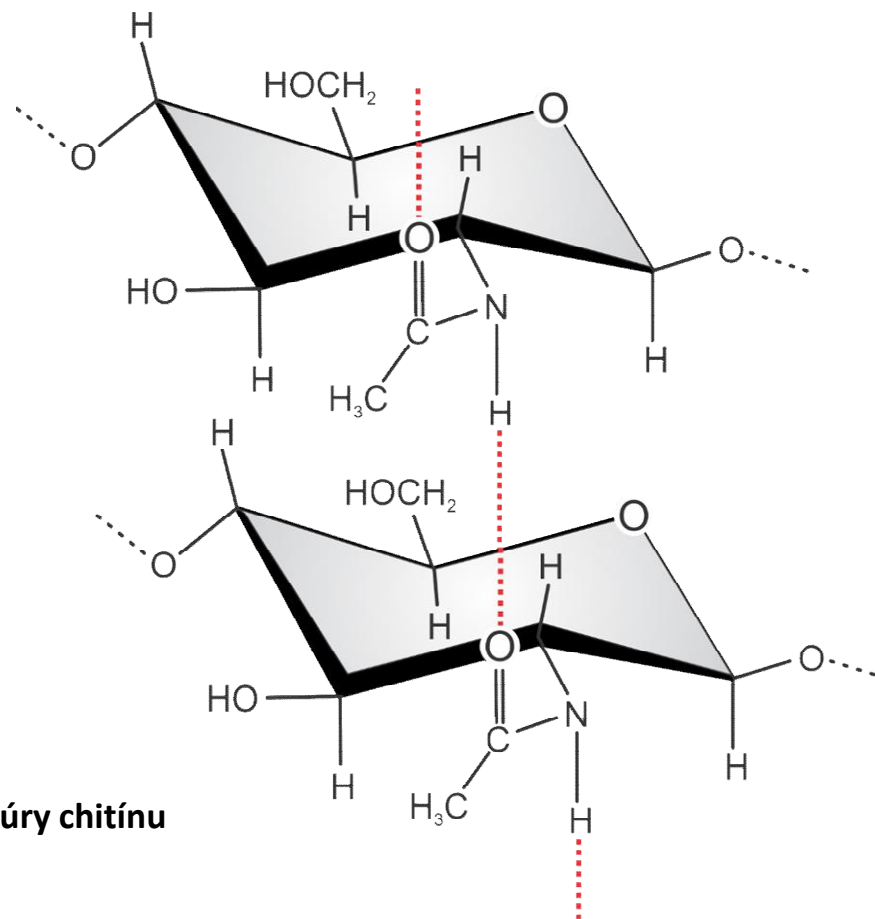
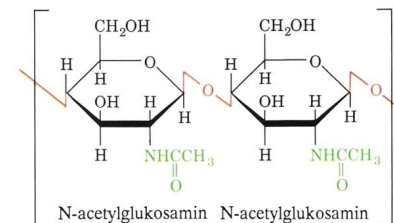
XYLÁNY

- β -D-Xylp, väzby $\beta(1\rightarrow4)$
- patrí medzi hemicelulózy



CHITÍN

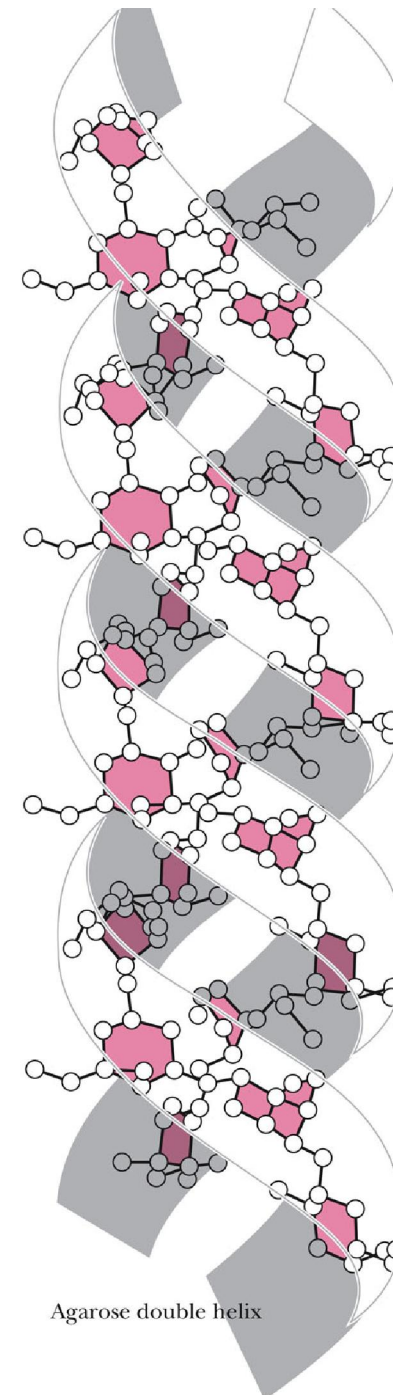
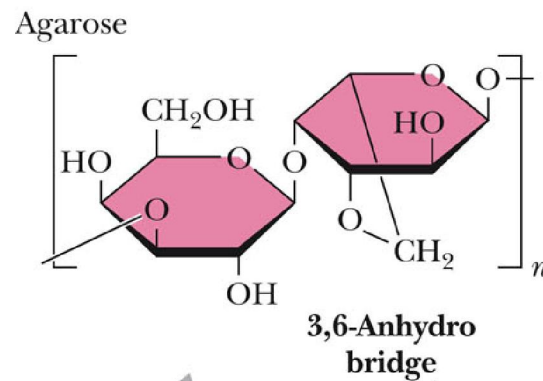
- **N-acetylglukózamín**, väzba $\beta(1\rightarrow4)$
- nerozvetvená štruktúra podobná celulóze
- stavebný polysacharid článkonožcov a húb



Časť štruktúry chitínu

AGAR (GALAKTAN)

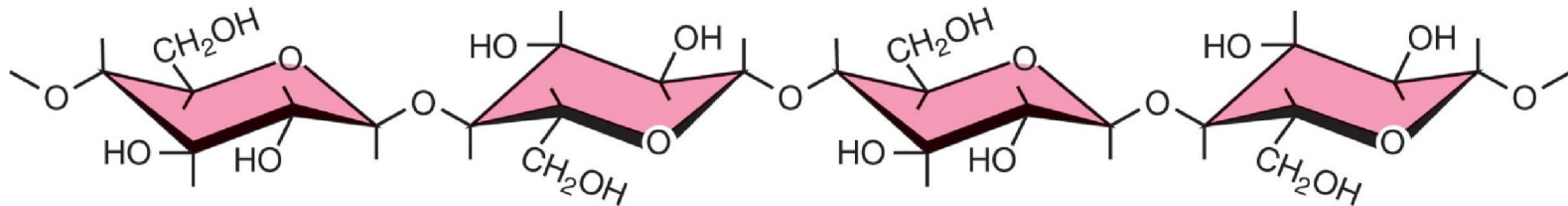
- 2 zložky:
 - **agaróza** (striedanie β -D-galaktóza + 3,6-anhydro-L-galaktóza + bočné reťazce 6-metyl-D-galaktóza)
 - **agaropektín** (podobná štruktúra + bočný reťazec obsahuje sulfoester a kys. D-glukuronový)
- vo vode vytvára dvojzávitnicu



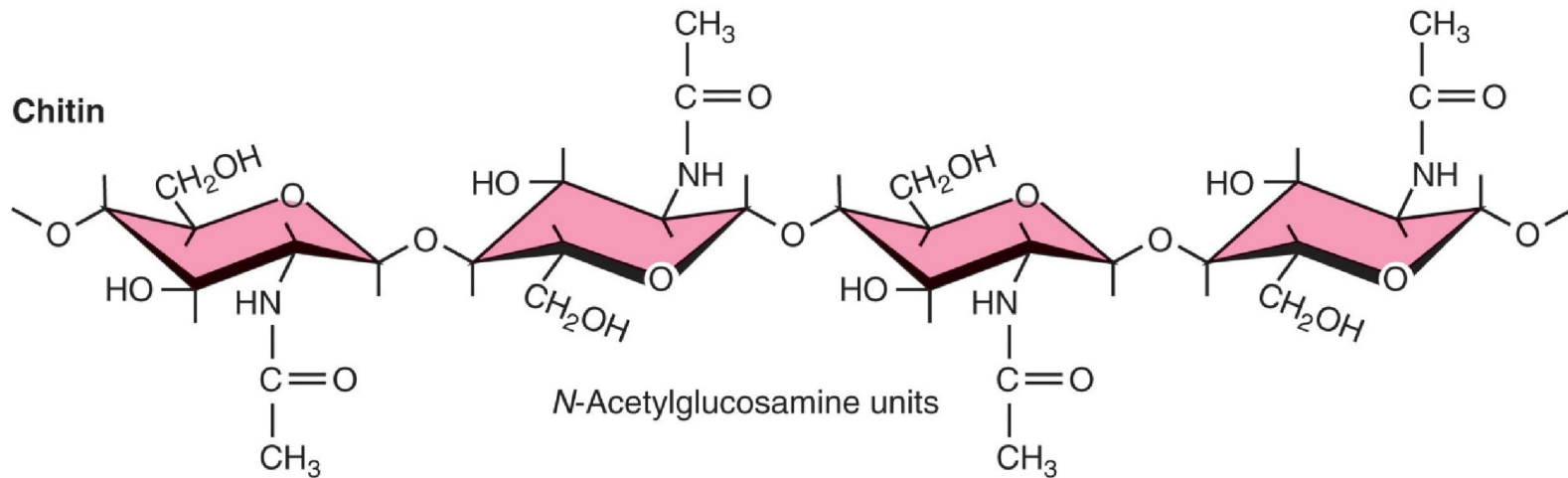
POROVNANIE: CELULÓZA, CHITÍN, MANAN

- vytvárajú dlhé reťazce navzájom pospájané vodíkovými väzbami

Cellulose

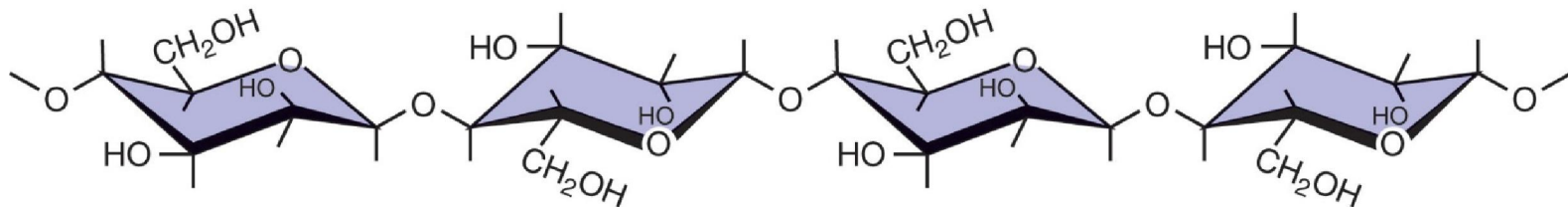


Chitin



N-Acetylglucosamine units

Mannan



Mannose units

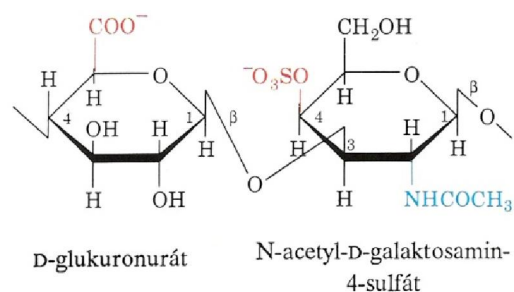
V. HETEROGLYKÁNY

- heteropolysacharidy

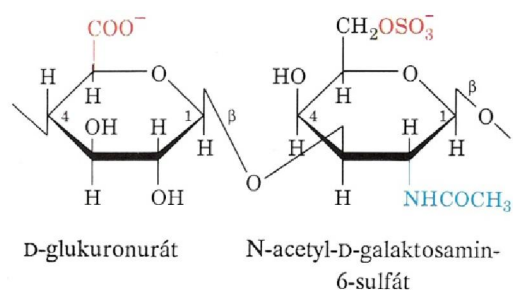
NIEKTORÉ VÝZNAMNÉ HETEROGLYKÁNY

- **mukopolysacharidy** - živočíšne glykózaminoglykány = N-acetylsacharid + uronát

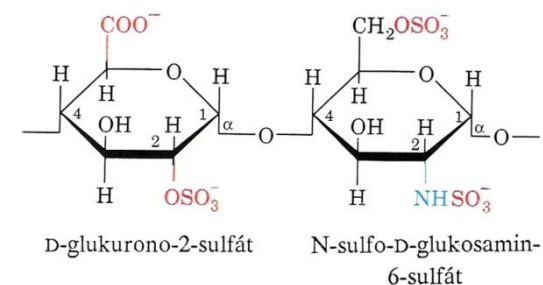
- **chondroitín-4-sulfát**
väzby $\beta(1\rightarrow3)$



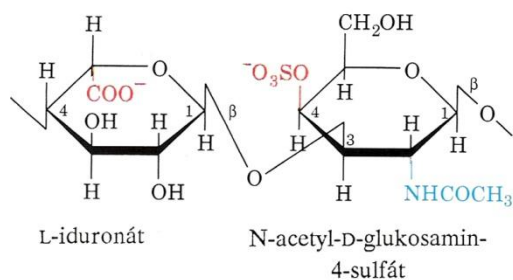
- **chondroitín-6-sulfát**
väzby $(1\rightarrow3)$, $\beta(1\rightarrow4)$



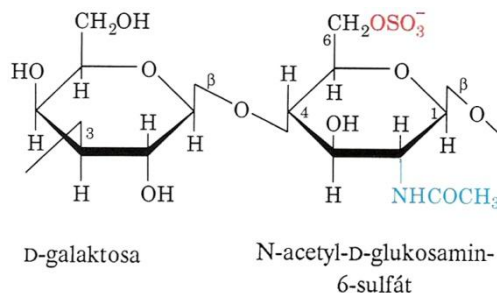
- **heparín**
väzba $\beta(1\rightarrow4)$



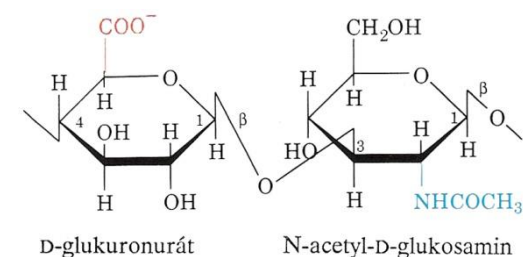
- **dermatansulfáty**
väzby $\beta(1\rightarrow3)$



- **keratansulfáty**
väzby $\beta(1\rightarrow4)$, $\beta(1\rightarrow3)$

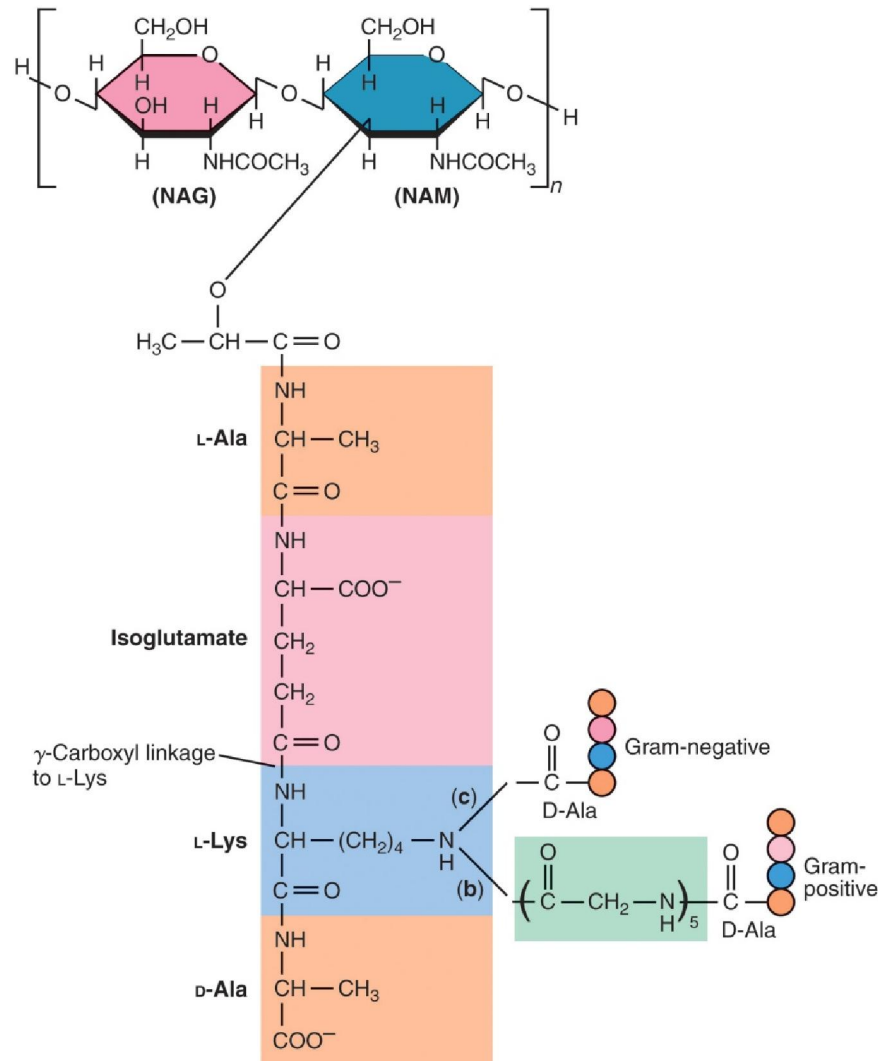


- **hyaluronát**
väzby $\beta(1\rightarrow3)$, $\beta(1\rightarrow4)$

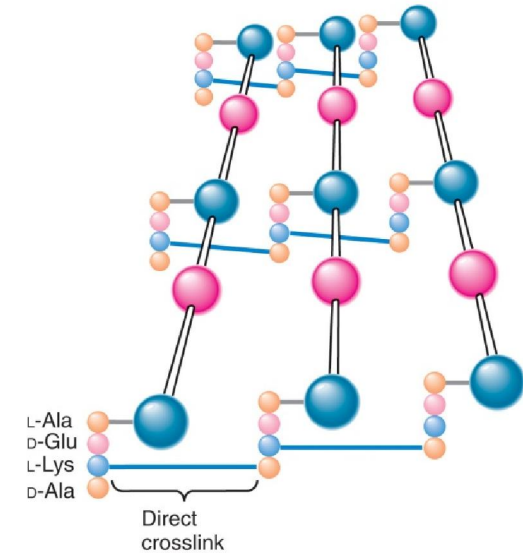


MUREÍN (PEPTYDOGLYKÁN)

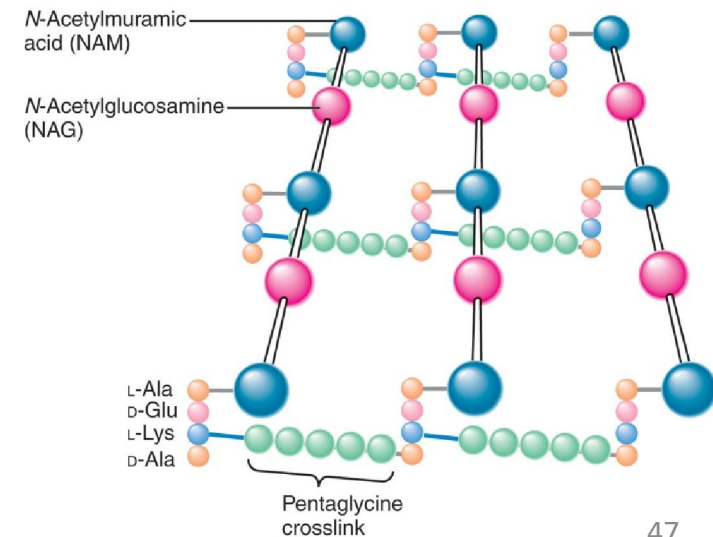
- tvorí bunkovú stenu baktérií



bunková stena Gram- baktérií

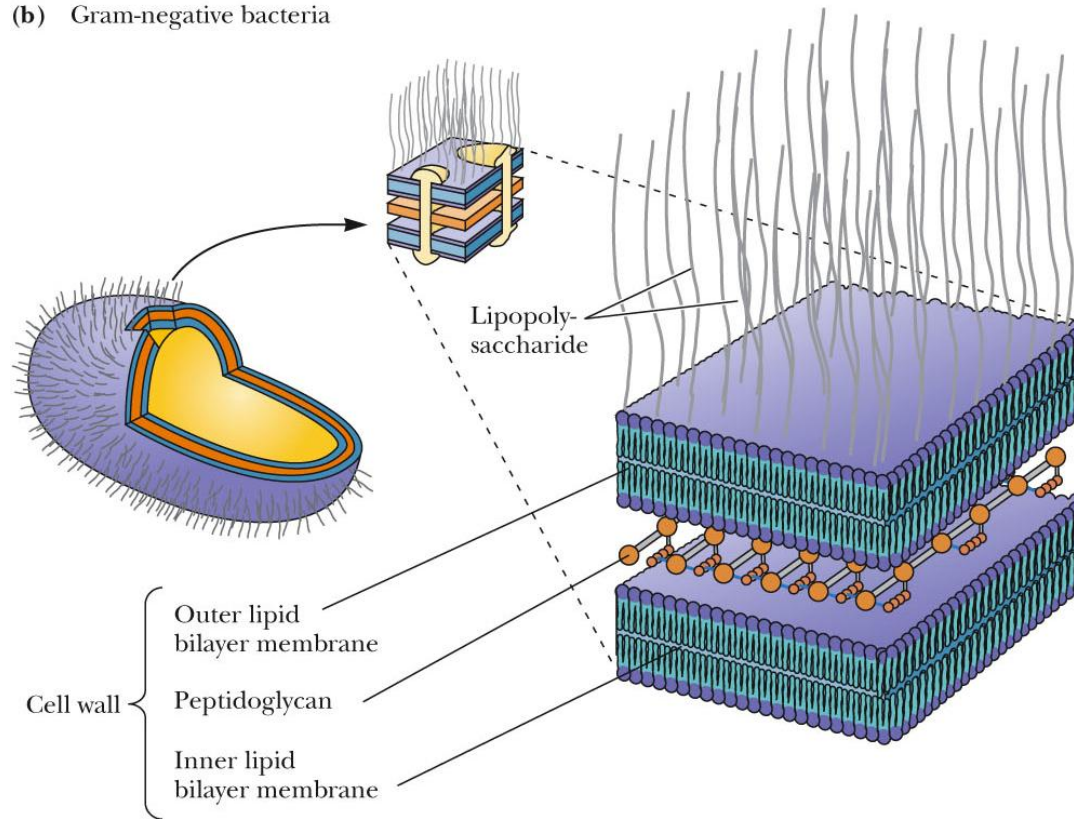


bunková stena Gram+ baktérií



GRAM- VS. GRAM+ BAKTÉRIE

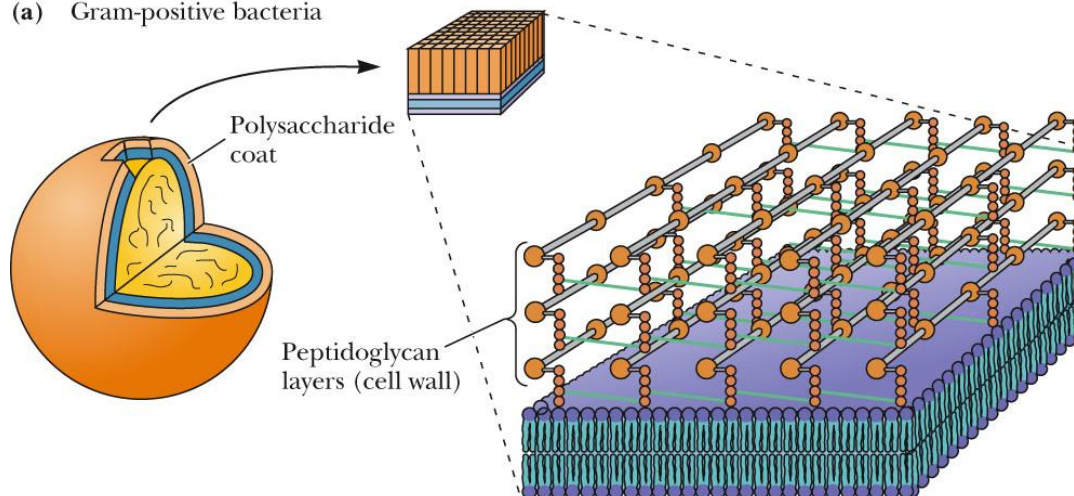
(b) Gram-negative bacteria



bunková stena Gram- baktérií

- tenšia (~ 2 - 3 nm)
- jedna vrstva peptidoglykánu
- + vonkajšia lipidová dvojvrstva

(a) Gram-positive bacteria



bunková stena Gram+ baktérií

- hrubšia (~ 25 nm)
- niekoľko vrstiev peptidoglykánu
- nemajú vonkajšiu lipidovú vrstvu

VI. HETEROGLYKOZIDY

HETEROGLYKOZIDY

- obsahujú aj nesacharidovú zložku = **aglykon**
- aglykonom môže byť napr.:
 - alkohol (fenol) }
 - karboxylová kys. } O-glykozidová väzba
 - amín — N-glykozidová väzba (C-glykozidová v prípade pseudouridínu)
 - tiol — S-glykozidová väzba
- nukleotidy (ribozidy, deoxyribozidy)
- súčasti rastlinných drog (salicín, amygdalín, saponíny, kardenolidy)
- antibiotiká (streptomycín, erytromycín)
- farbivá (antokyaníny, flavóny)

DOC. RNDr. MAREK SKORŠEPA, PhD.

MAREK.SKORSEPA@UMB.SK

KATEDRA CHÉMIE

FAKULTA PRÍRODNÝCH VIED

UNIVERZITA MATEJA BELA V BANSKEJ BYSTRICI