

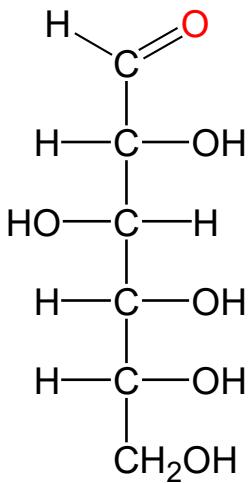
# Biologická chemie

## Sacharidy

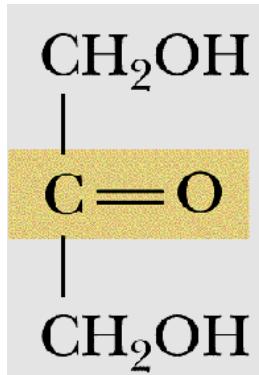
s použitím materiálů z:

D.L.Nelson, M.M.Cox: Lehninger Principles of Biochemistry, 2004, 2008 W. H. Freeman & Co

# Sacharidy



D-glucose



**polyhydroxylované aldehydy nebo ketony a jejich deriváty**

- **Vznikají v tělech zelených rostlin při fotosyntéze ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ )**
- **nejhojnější výskyt v přírodě (celulóza:  $10^{11}\text{t ročně}$ )**

# Sacharidy

nejčastější výskyt – vázané:

- ✓ Polysacharidy (škrob, celulóza, inulin...)
- ✓ Glykoproteiny a proteoglycany (hormony, antigeny krevních skupin, protilátky)
- ✓ Glykolipidy (cerebrosydy, gangliosidy)
- ✓ Glykosidy
- ✓ Mucopolysacharidy (kyselina hyaluronová)
- ✓ Nukleové kyseliny

# Funkce sacharidů:

zdroj energie

meziprodukty v biosyntéze jiných základních biolátek (tuky a proteiny)

spojená s funkcí složených biolátek – glykosidů, vitaminů a antibiotik

strukturní role v rostlinných tkáních a u mikroorganismů (celulóza, lignin, murein)

účastní se membránového transportu, buněčného rozpoznávání, aktivace růstových faktorů, modulují imunitní systém...

# Klasifikace sacharidů

Monosacharidy – aldózy, ketózy  
triózy, tetrózy, pentózy, hexózy ...

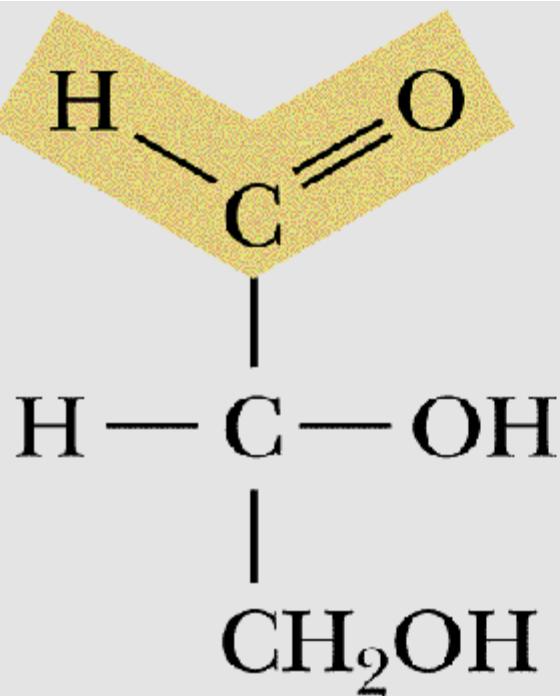
## Oligosacharidy

- ✓ Di, tri, tetra, penta, do cca 9 až 10 monosacharidových jednotek
- ✓ Nejdůležitější – disacharidy

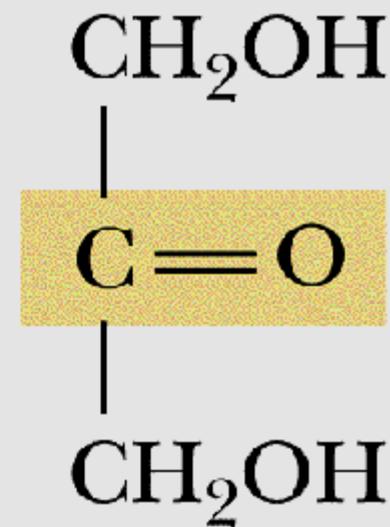
Mono- a oligo-sacharidy = cukry: sladké, krystalické, bezbarvé, rozpustné ve vodě

## Polysacharidy či glykany

# Klasifikace sacharidů



**aldotrióza**



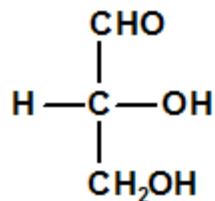
**ketotrióza**

# Optická izomerie

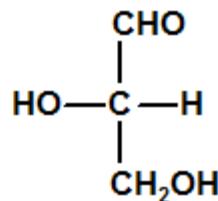
**izomerie u sacharidů – L, D –**

**Pokud je na chirálním uhlíku nejvzdálenějším od funkční skupiny (aldehydové nebo ketonové) hydroxylová skupina:**  
**orientována je vpravo = D vyskytuje se v přírodě**  
**orientována vlevo = L**

**Počet možných izomerů  $2^n$  (n počet chirálních uhlíků)**



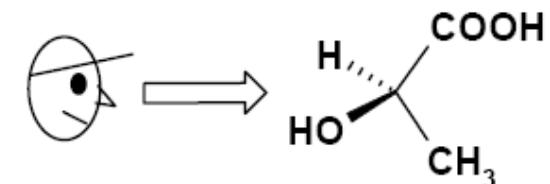
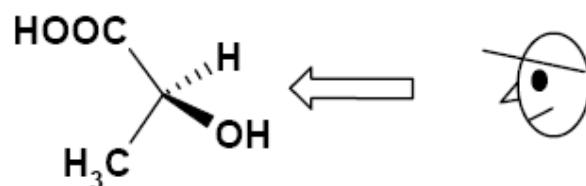
D-glyceraldehyd



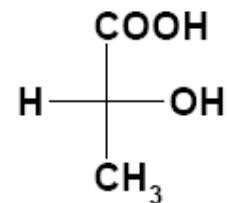
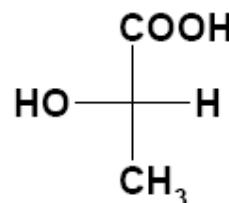
L-glyceraldehyd

# Fischerov projekce

Emil Fischer (1852-1919)

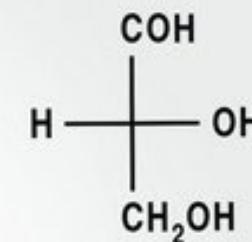
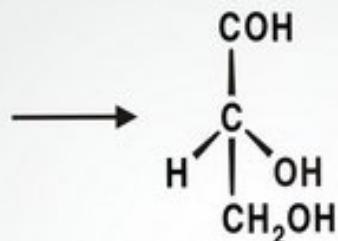
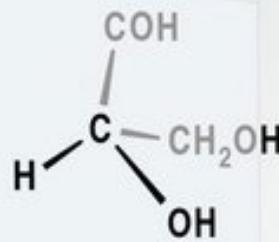


Optické isomery kyseliny 2-hydroxypropanové (mléčné)

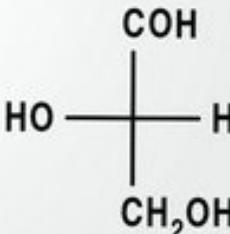
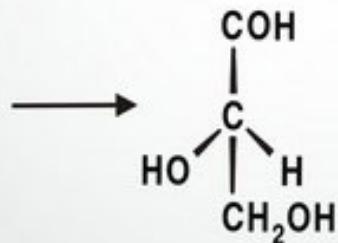
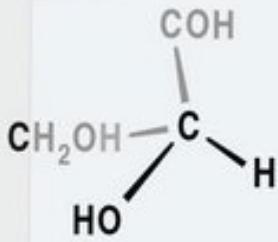


Model se orientuje tak, aby vazby mezi atomy uhlíku vycházející z asymetrického uhlíku ustupovaly od pozorovatele dozadu. Při takto uspořádaném modelu 2 vazby vycházející z asymetrického uhlíku směřují za nákresnu a dvě vazby před nákresnu. Vazby směřující za nákresnu se promítou do svislé přímky, vazby směřující před nákresnu se promítou do vodorovné přímky. Substituent, který se vidí napravo se píše na pravou stranu (D) a ten, který se vidí nalevo se kreslí na levou stranu (L).

### Konfigurace D- a L-glyceraldehydu



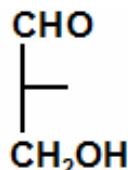
D-glyceraldehyd



L-glyceraldehyd

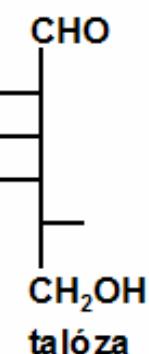
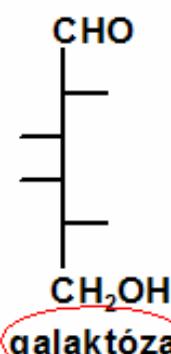
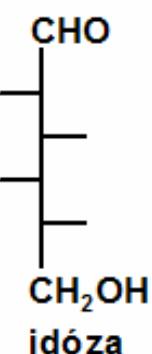
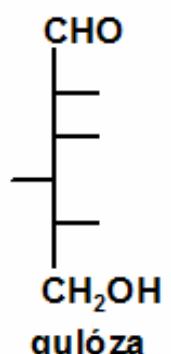
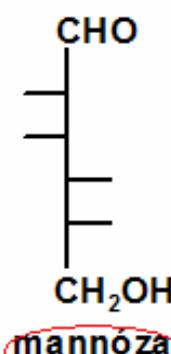
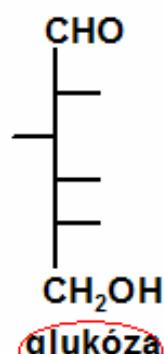
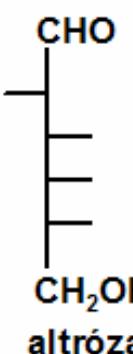
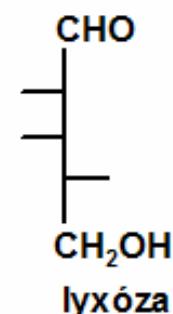
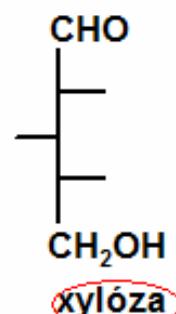
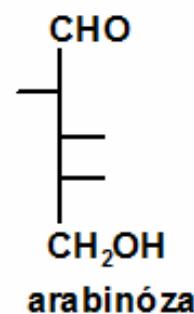
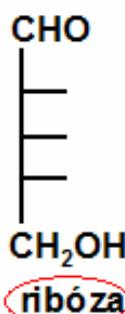
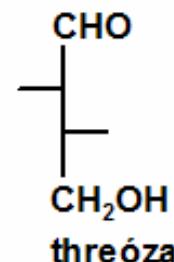
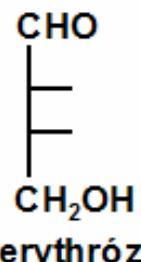
Pravidla Fischerova projekce: přípustné je otočení o 180° na ploše (konvence zachována), nesmí se však otáčet o 90° nebo 270°, pak by došlo ke změně L- na D-).

# Monosacharidy

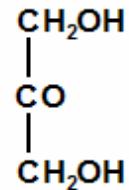


D-Aldózy

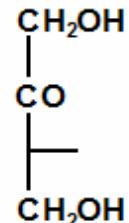
glyceraldehyd



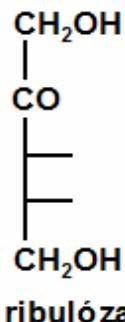
## D-Ketózy



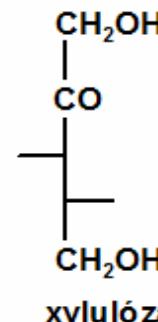
dihydroxyaceton



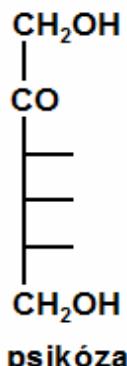
erythrulóza



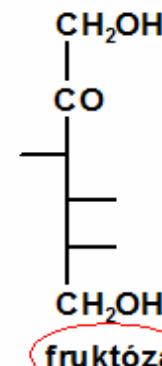
ribulóza



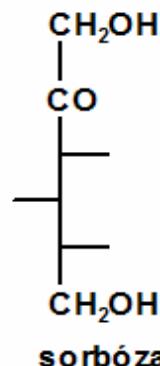
xylulóza



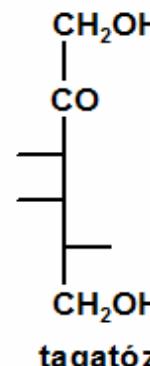
psikóza



fruktóza



sorbóza

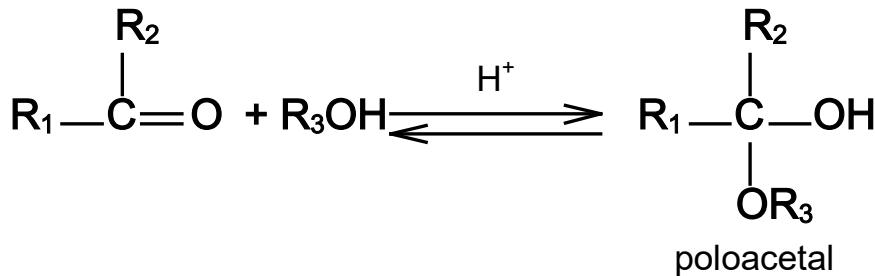


tagatóza

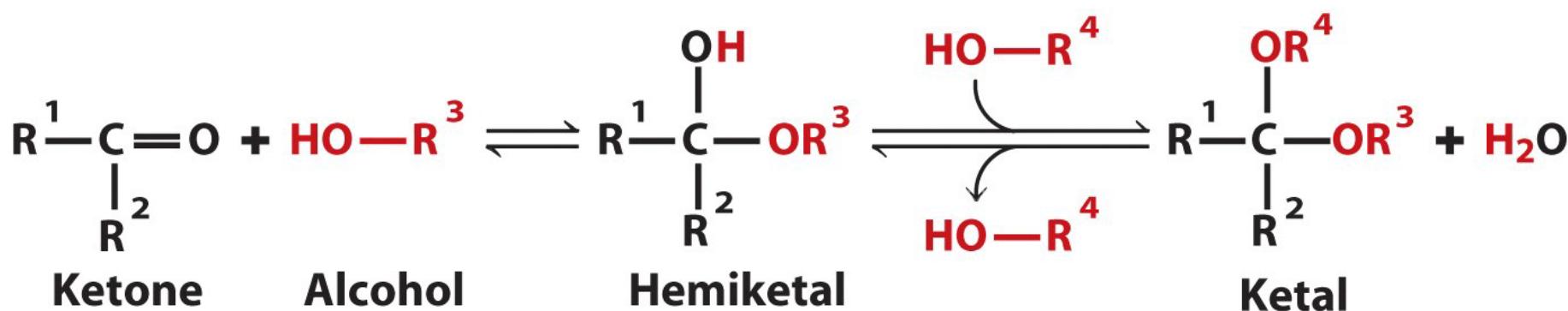
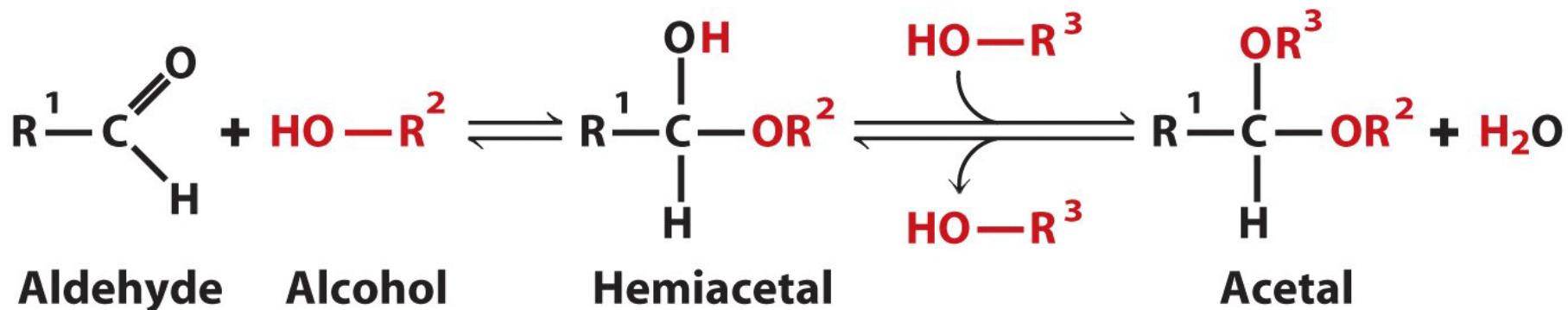
# Cyklické formy monosacharidů

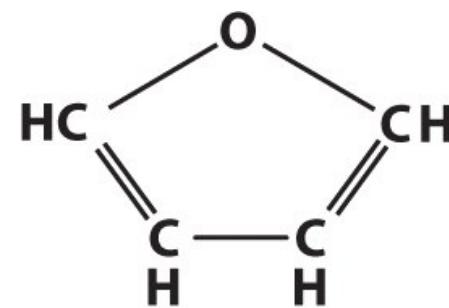
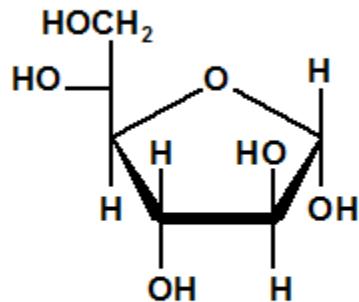
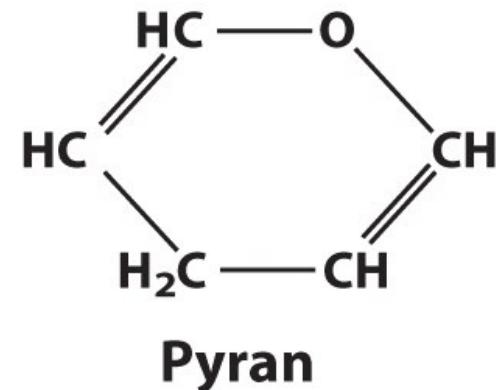
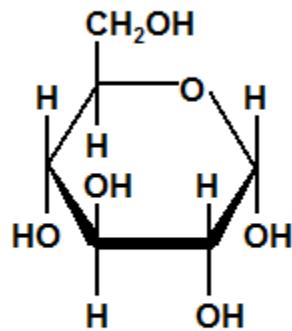
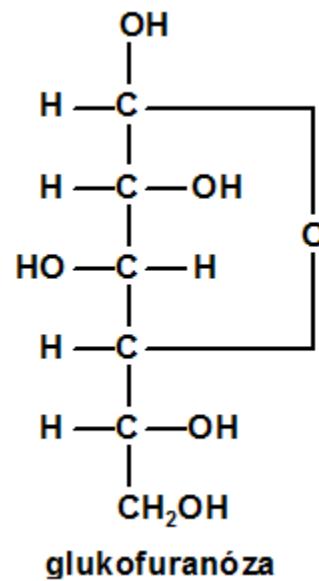
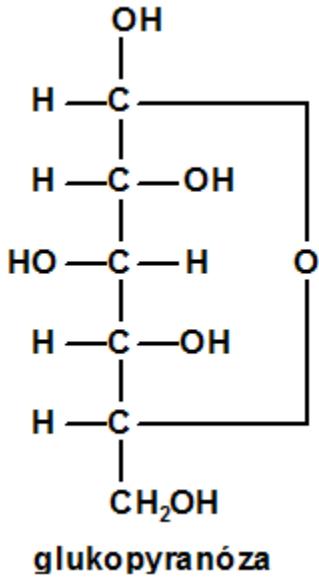
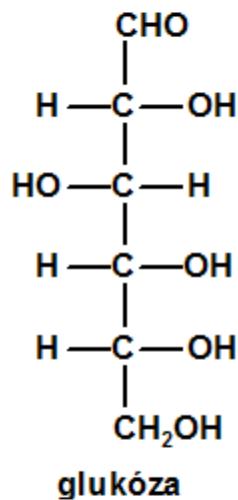
monosacharydy mohou přecházet na cyklickou strukturu pomocí poloacetalové vazby

- vznikající kruhy jsou buď pětičetné (furanózy) nebo šestičetné (pyranózy)
- mohou vznikat dva izomery - anomery ( $\alpha$ ,  $\beta$ ), liší se v orientaci poloacetalové OH skupiny, mutarotace - vzájemná přeměna anomerů



# Hemiacetály, acetály...



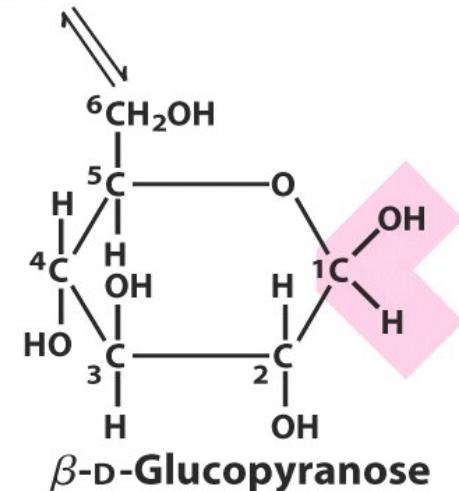
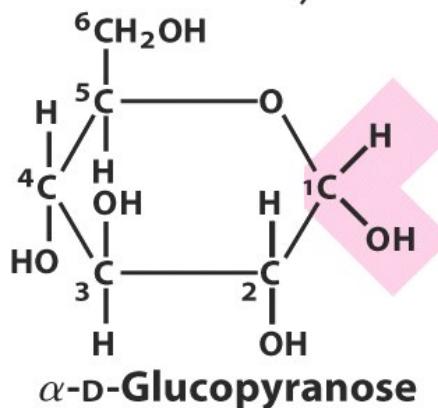
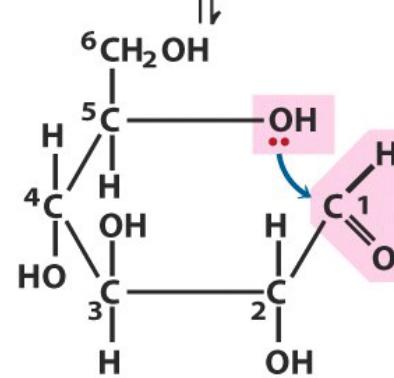
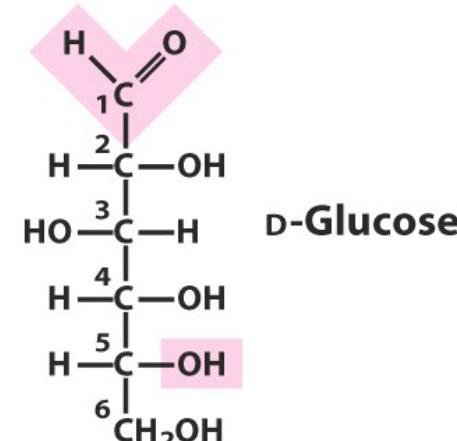


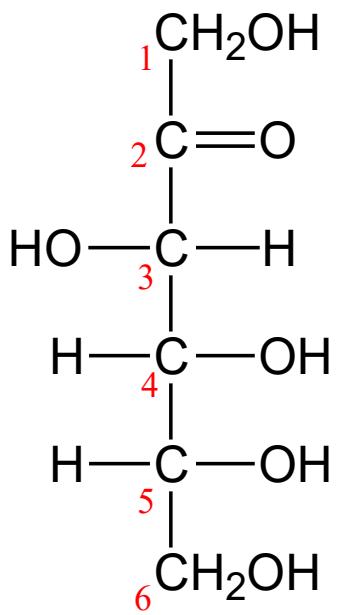
**Haworthovy vzorce**

**1. Nad rovinou kruhu to, co je vlevo. U D je  $\text{CH}_2\text{OH}$  nad rovinou kruhu**

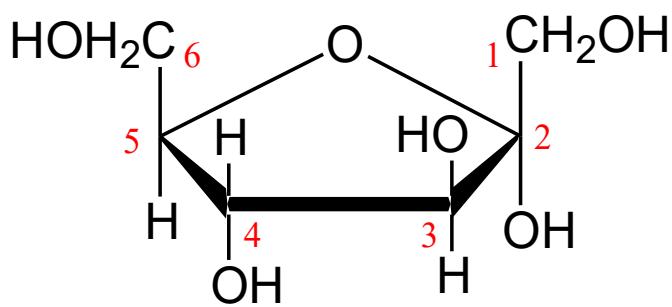
**2. Poloacetálový hydroxyl je pod rovinou kruhu ( $\alpha$ ) je nad rovinou kruhu ( $\beta$ )**

**ANOMERY**-liší se optickou otáčivostí, stáčí stejným směrem, ale o jiný úhel, tj. nejsou to enantiomery, přechází jeden ve druhý mutarotací





D-fructose (linear)



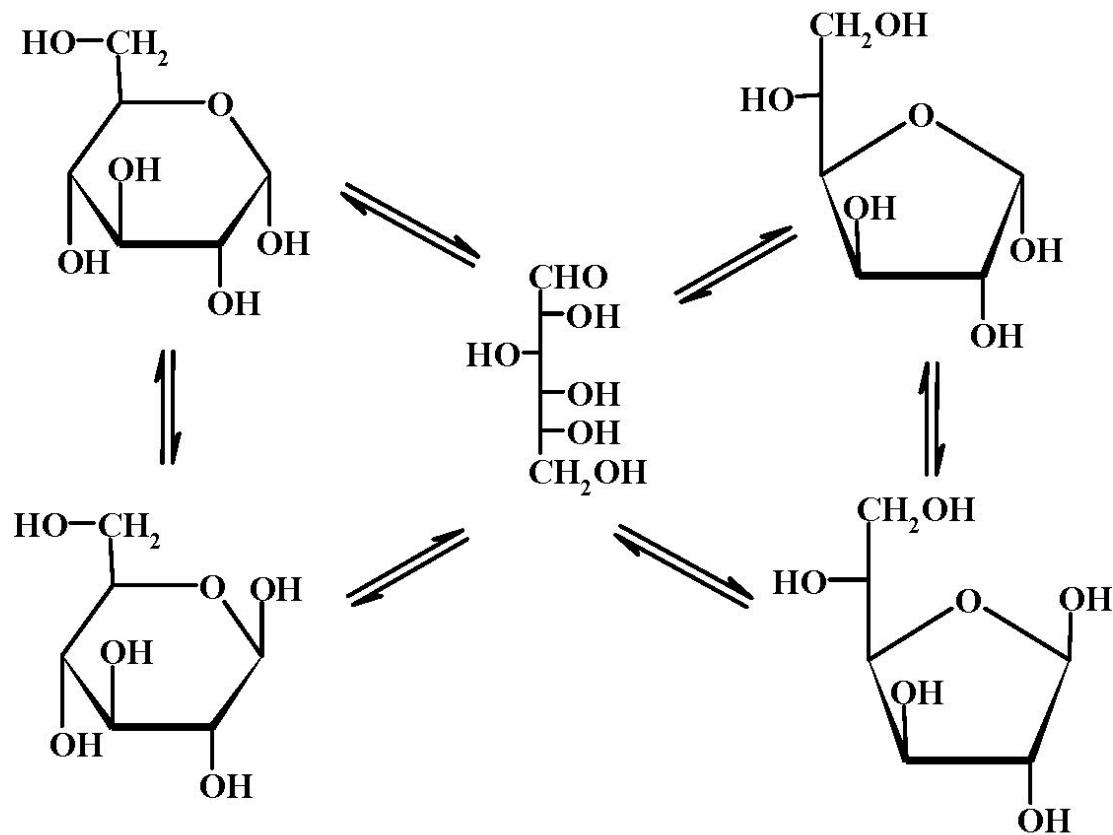
$\alpha$ -D-fructofuranose

# Mutarotace

**Mutarotace-**  
Změna otáčivosti ( $\alpha$ ,  $\beta$ )  
při rozpouštění ve vodě

**V roztoku rovnovážný stav**  
**D-glukosa:**  
**63.6%  $\beta$ -pyranózy**  
**36.4%  $\alpha$ -pyranózy**  
**<1% obou furanóz**  
**<0.1% acyklická forma**

## Mutarotace



# Konformace

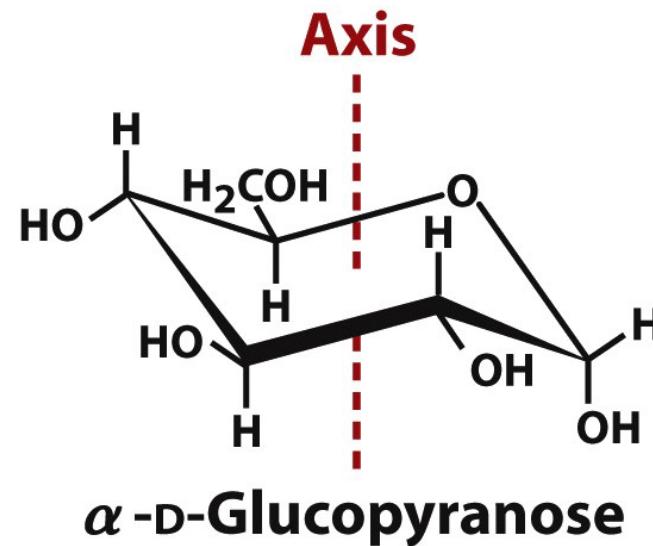
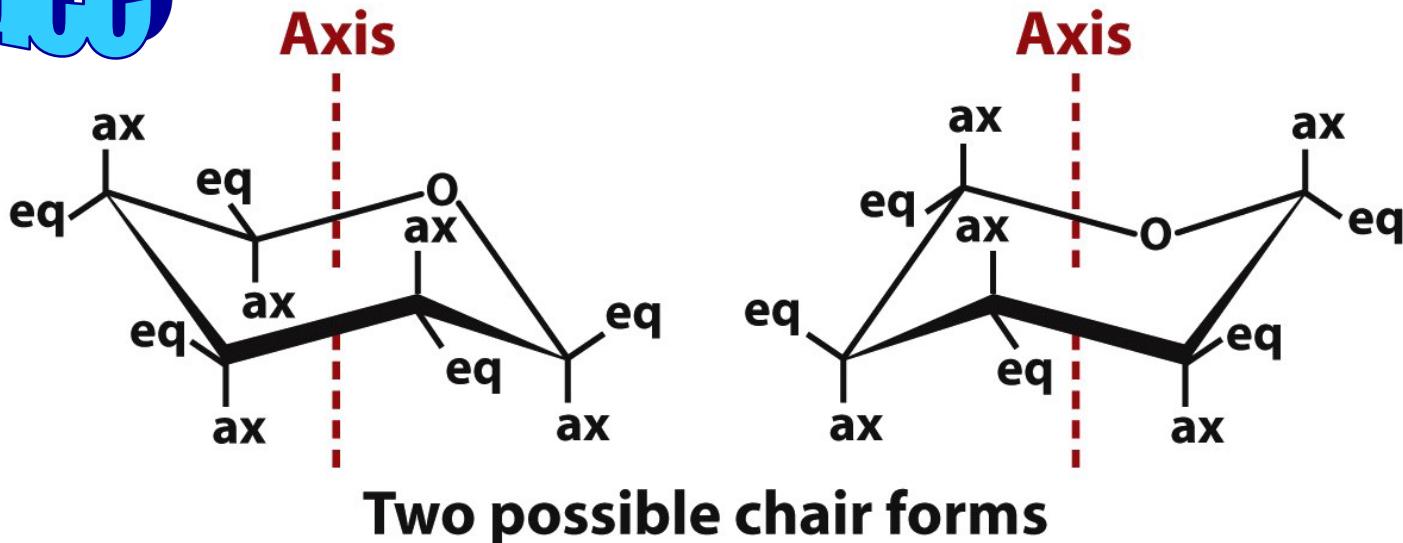


Figure 7-8

*Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition*

© 2008 W.H. Freeman and Company

## **TRIÓZY**

**glyceraldehyd a dihydroxyaceton**

- nejjednodušší, metabolismus všech sacharidů
- dihydroxyaceton není opticky aktivní

## **TETRÓZY**

**Erythróza - substrát pro biosyntézu aromatických sloučenin**

## **PENTÓZY**

**D- i L-arabinóza, xylóza**

- součást mnoha rozšířených polysacharidů (arabská guma, sláma, dřeviny)

**ribóza- kostra RNA**

- po redukci OH na C2 → deoxyribóza (DNA)

## **HEXÓZY**

**Glukóza - dextróza, hroznový cukr, krevní cukr**

- normální koncentrace v krvi do 0,1%
- nejrozšířenější organická látka v přírodě, pravotočivá
- umělá výživa

**Galaktóza - součást laktózy - mléčného cukru**

- nelze ji strávit, až po přeměně na glukózu

**(galaktosemie)**

**Fruktóza - ovocný cukr (ovoce, med)**

- nejsladší sacharid, levotočivá

**L-sorbóza - meziprodukt při biosyntéze kyseliny L-askorbové**

# Reakce monosacharidů

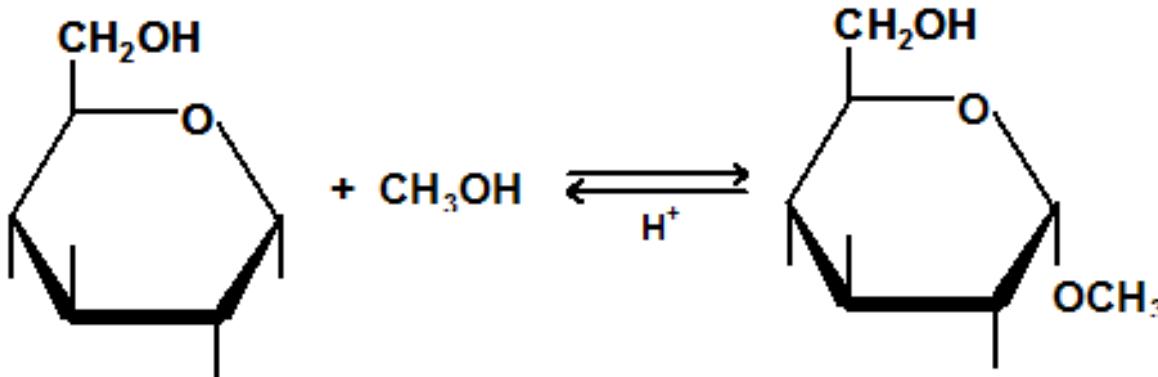
Hydroxyl:

- ✓ tvorba glykosidů
- ✓ tvorba esterů
- ✓ tvorba etherů

Karbonyl:

- ✓ tvorba osazonů a hydrazonů (důkaz cukrů)
- ✓ kyanhydrinová reakce
- ✓ redukce
- ✓ oxidace
- ✓ reakce s bazemi – tvorba solí
- ✓ reakce s kyselinami (silnými) - dehydratace

## Glykosidy



- poloacetalový hydroxyl je nahrazen organickou složkou
  - v kyselém prostředí vzniká opět sacharid
  - nejdůležitější dusíkaté glykosidy - nukleosidy (RNA, DNA, ATP, ...)

# Glykosidická vazba

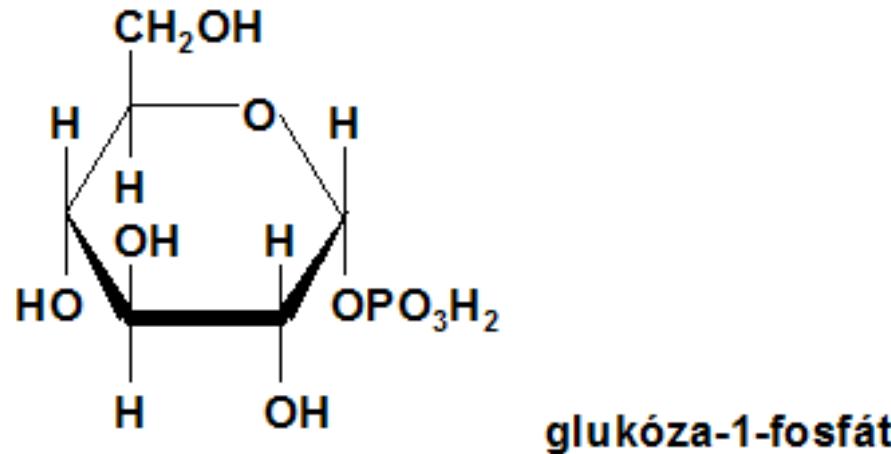
## O-glykosidy (+R-OH)

# N-glykosidy (+R-NH<sub>2</sub>)

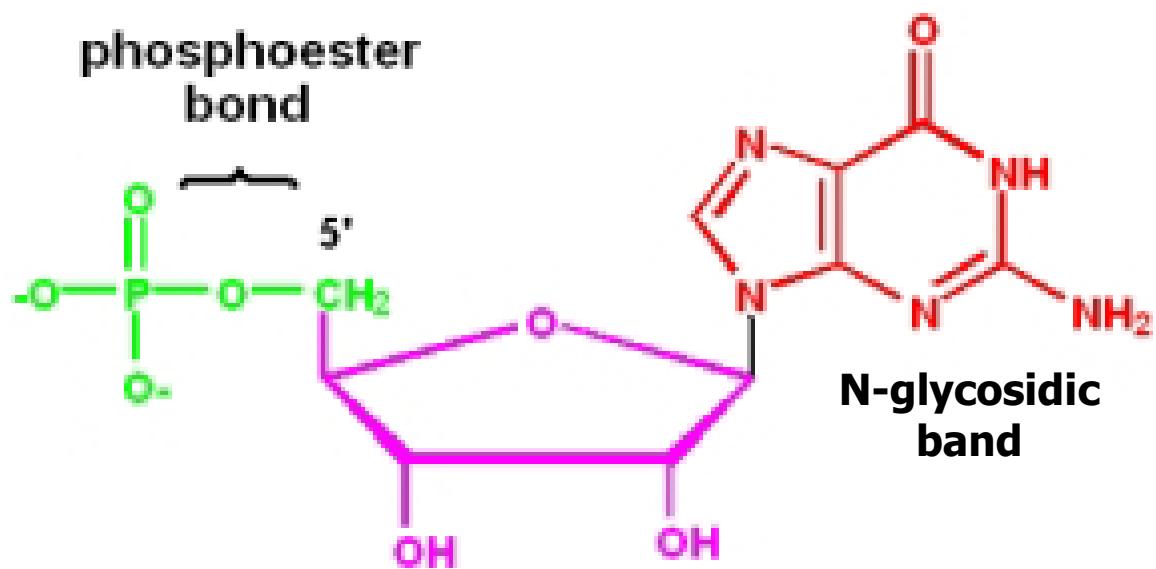
## S-glykosidy (+R-SH)

# Estery

- nejdůležitější estery s kys. fosforečnou - fosfáty

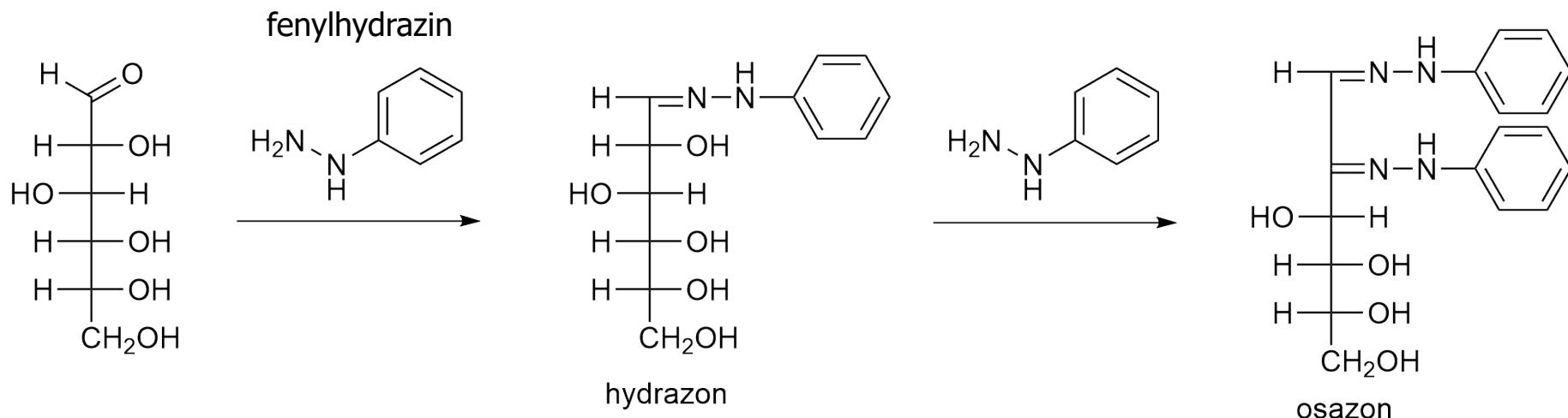


- v kyselém prostředí vzniká opět sacharid
- nejdůležitější dusíkaté glykosidy - nukleosidy (RNA, DNA, ATP, ...)



**Guanosine 5' monophosphate  
(5'-GMP)  
(Guanylic acid)  
a "nucleotide"**

# Důkaz cukrů



Krystaly osazonu-důkaz přítomnosti redukujícího cukru

Fehlingovo činidlo – roztok  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

V případě přítomnosti redukujícího cukru dochází k oxidaci aldehydické či ketonické skupiny na daném cukru a zároveň k redukci  $\text{Cu}^{2+}$  na  $\text{Cu}^+$ . Tento jev můžeme pozorovat jako změnu zbarvení – z modré na oranžovou či červenou až hnědočervenou.

# Oxidace

Aldózy – tři typy produktů:

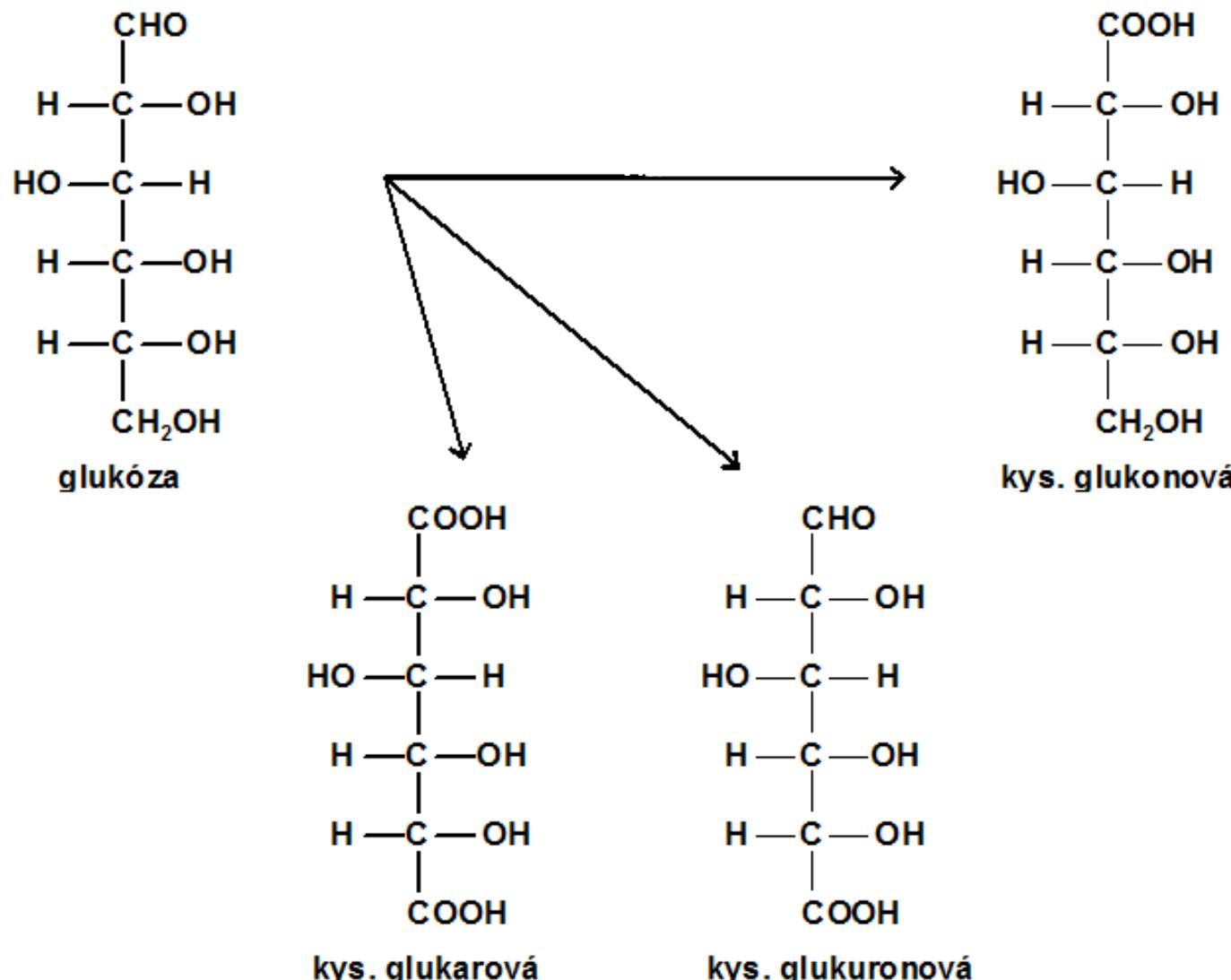
Aldonové kyseliny: -CHO na C1 → -COOH

Uronové kyseliny: -OH na Cn → -COOH

Aldarové kyseliny – oxidace na obou koncích monosacharidu

## Cukerné kyseliny

- vznikají oxidací sacharidů
- podle podmínek vznikají kyseliny aldonové, aldarové nebo alduronové
- kyselina glukuronová - detoxikace škodlivých látak v játrech



# Redukce

katalytická (H a katalyzátor) či enzymatická

Produktem je cukerný alkohol - polyol, resp. alditol

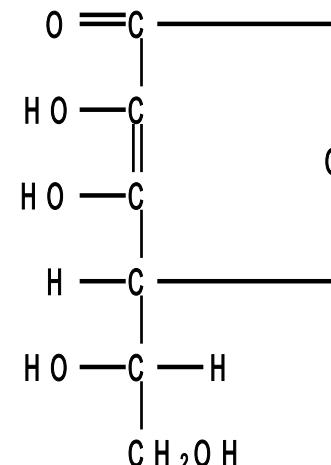
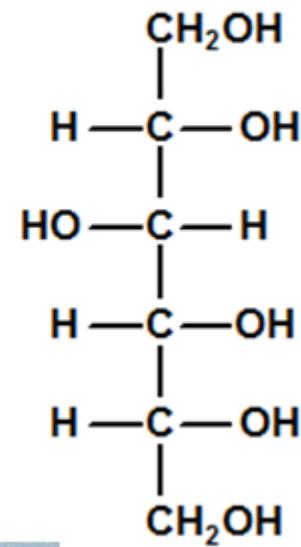
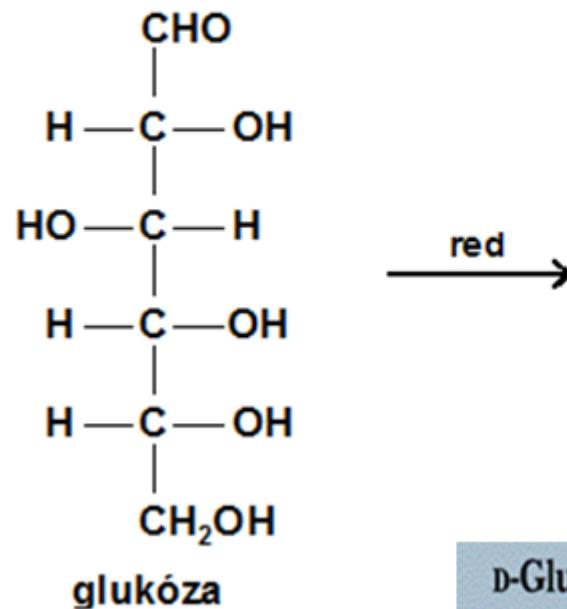
Glyceraldehyd → glycerol

Glukóza → sorbitol (glucitol)

Manóza → manitol

## Cukerné alkoholy

- vznikají redukcí karbonylové skupiny na hydroxyl



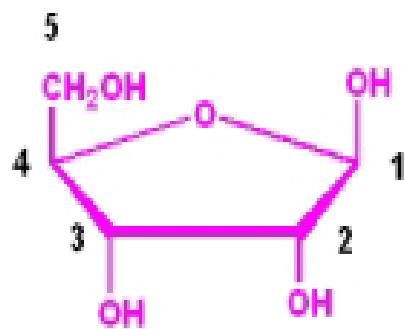
kys. L-askorbová

# Deoxysacharidy

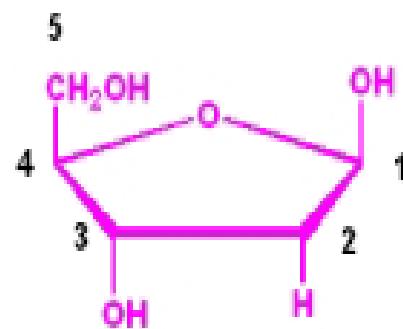
Jedna (či více) –OH chybí

Nejdůležitější:

2'-deoxy ribóza – v DNA

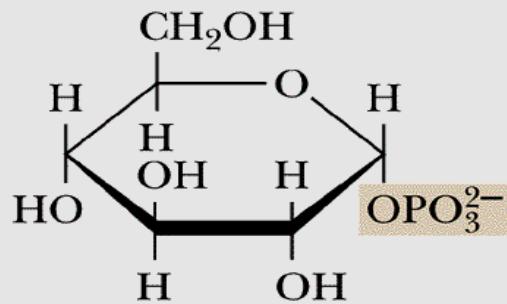


D-Ribose (furanose form)  
RNA

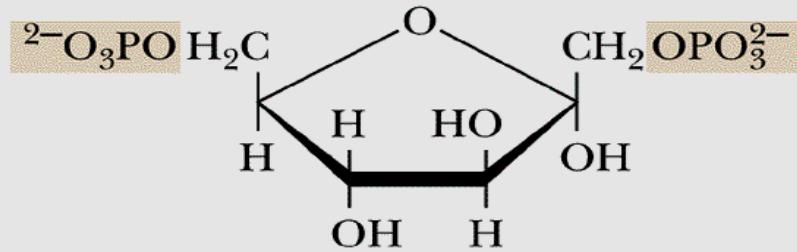


D-2-deoxyribose (furanose form)  
DNA

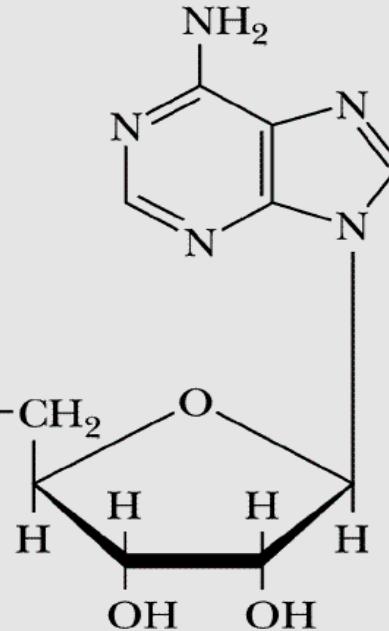
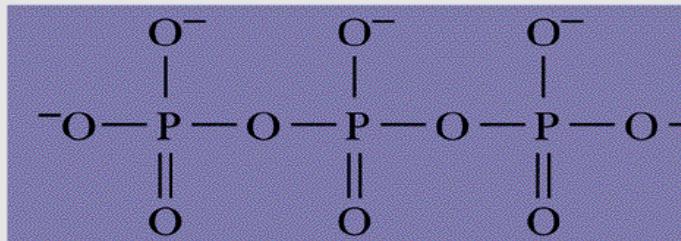
# Metabolicky důležité estery sacharidů



$\alpha$ -D-Glucose-1-phosphate

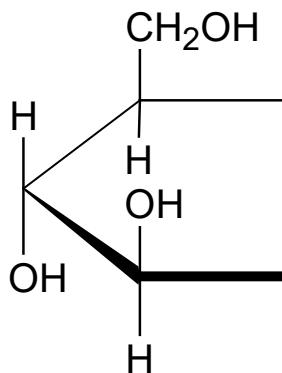


$\alpha$ -D-Fructose-1,6-bisphosphate

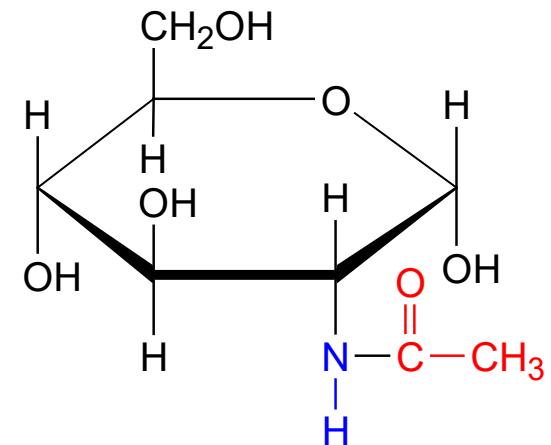


Adenosine-5'-triphosphate

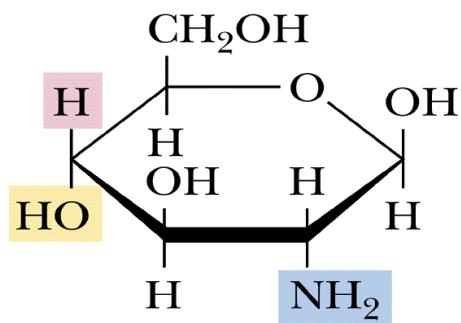
# Aminosacharidy



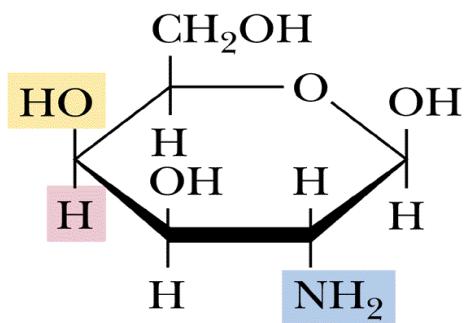
$\alpha$ -D-glucosamine



$\alpha$ -D-N-acetylglucosamine

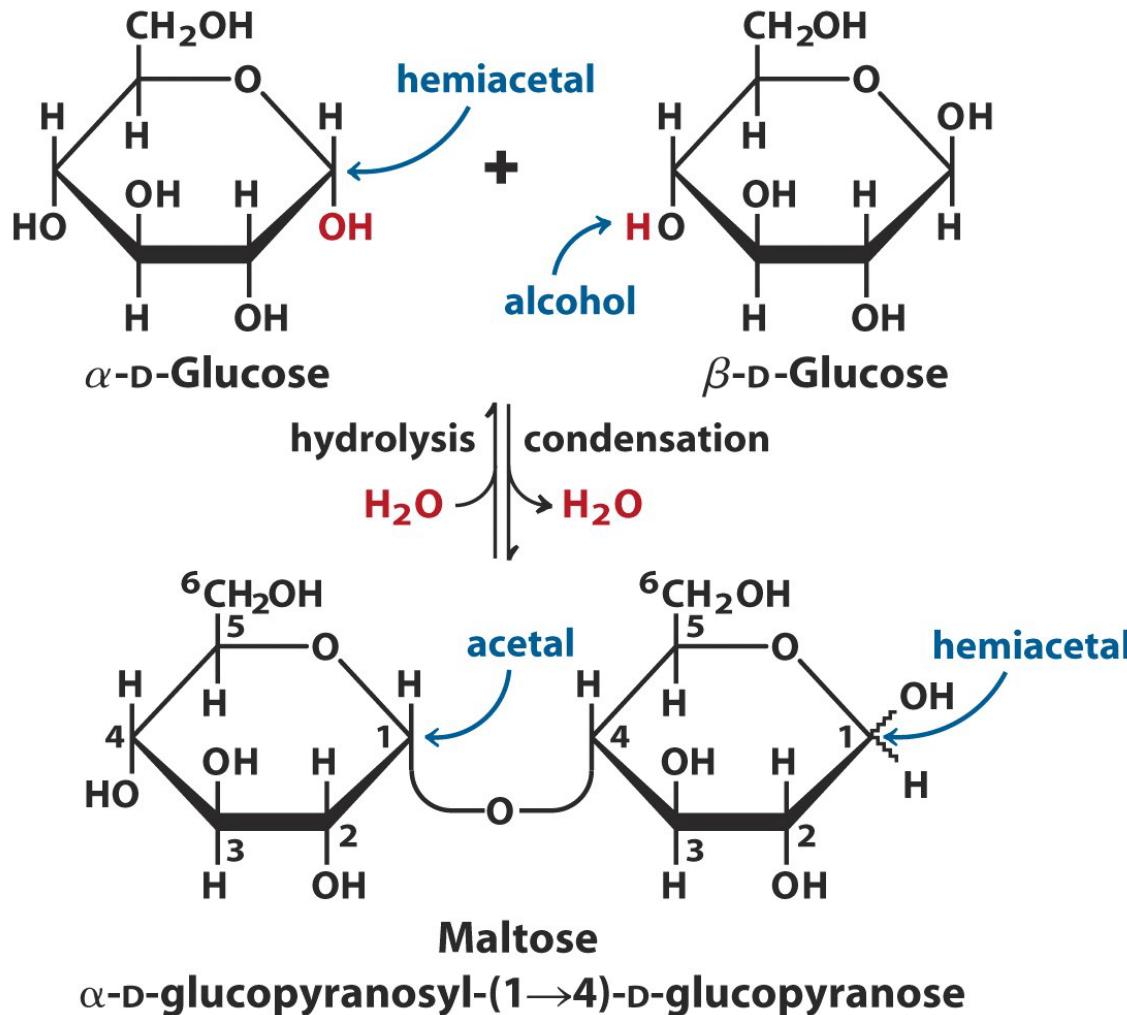


$\beta$ -D-Glucosamine



$\beta$ -D-Galactosamine

# Kondenzace

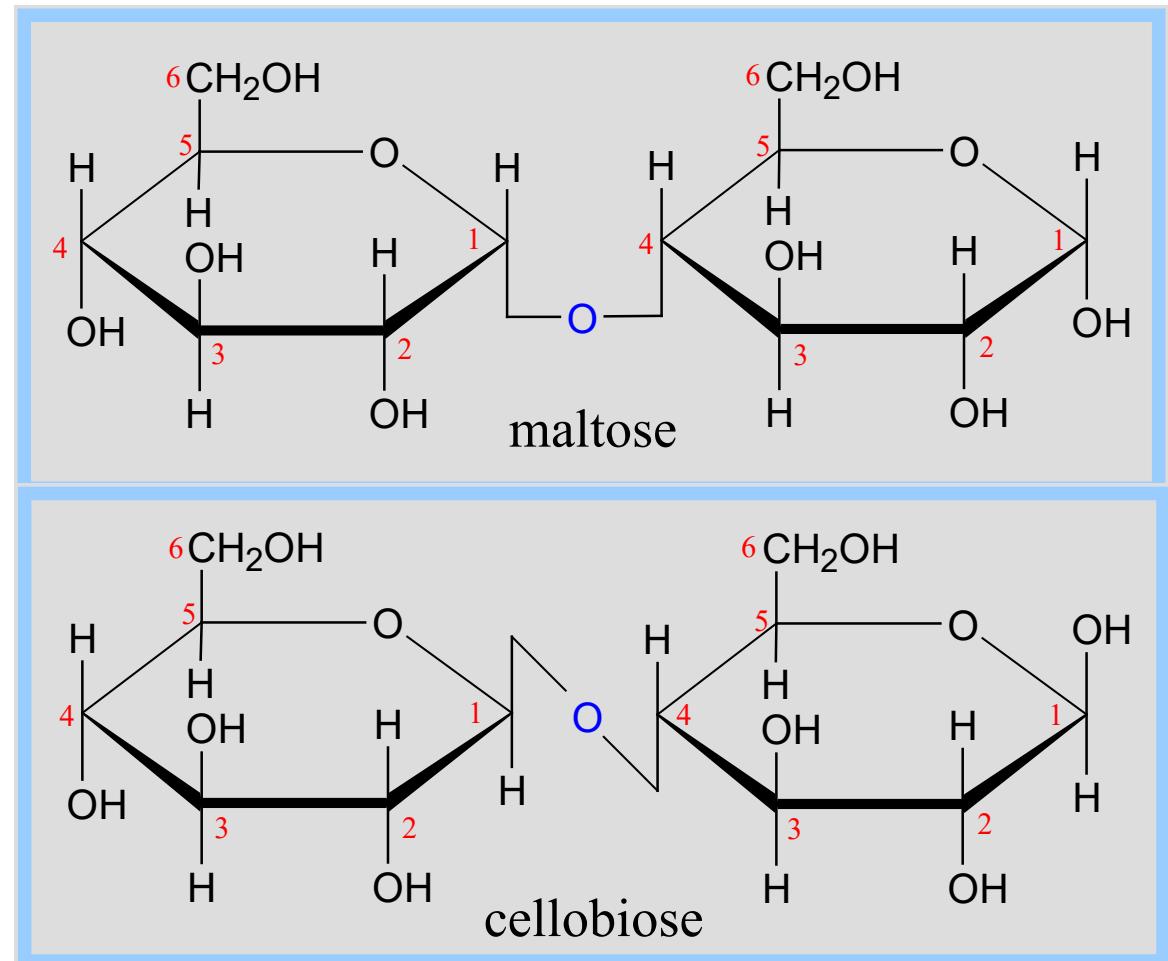


# Disacharidy

**Maltóza**  $\alpha(1 \rightarrow 4)$   
glykosidická vazba dvou  
glukózových jednotek

**Isomaltóza**  $\alpha(1 \rightarrow 6)$   
glykosidická vazba dvou  
glukózových jednotek

**Celobióza**  $\beta(1 \rightarrow 4)$   
glykosidická vazba dvou  
glukózových jednotek



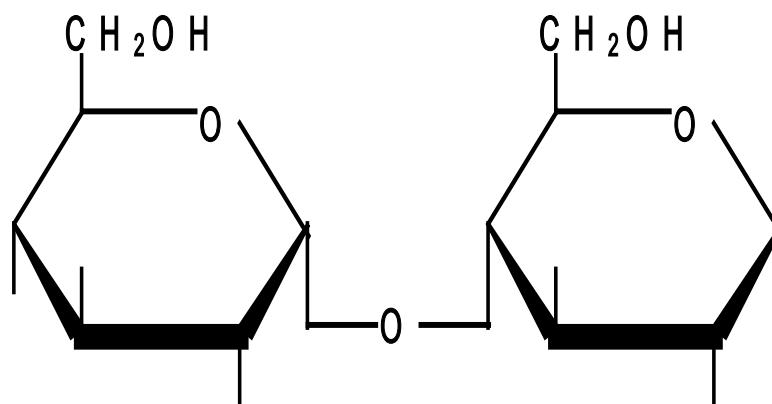
# Disacharidy

- **Maltóza** — (1→4) glykosidická vazba, jeden poloacetál a OH skupina, tj. jeden poloacetál, hydroxyl nezreagovaný
  - dvě  $\alpha$ -D-glukopyranózy
  - „maltosový typ“-redukční vlastnosti, mutarotace, tvoří osazony
- **Trehalóza** – (1→1) glykosidická vazba poloacetálových hydroxylů dvou glukózových jednotek, oba zreagovaly
  - „trehalosový typ“=neredukují, nemutarotují, netvoří osazony
  - ( $\alpha$ -D-glukopyranosyl-(1↔1)- $\alpha$ -D-glukopyranosid)

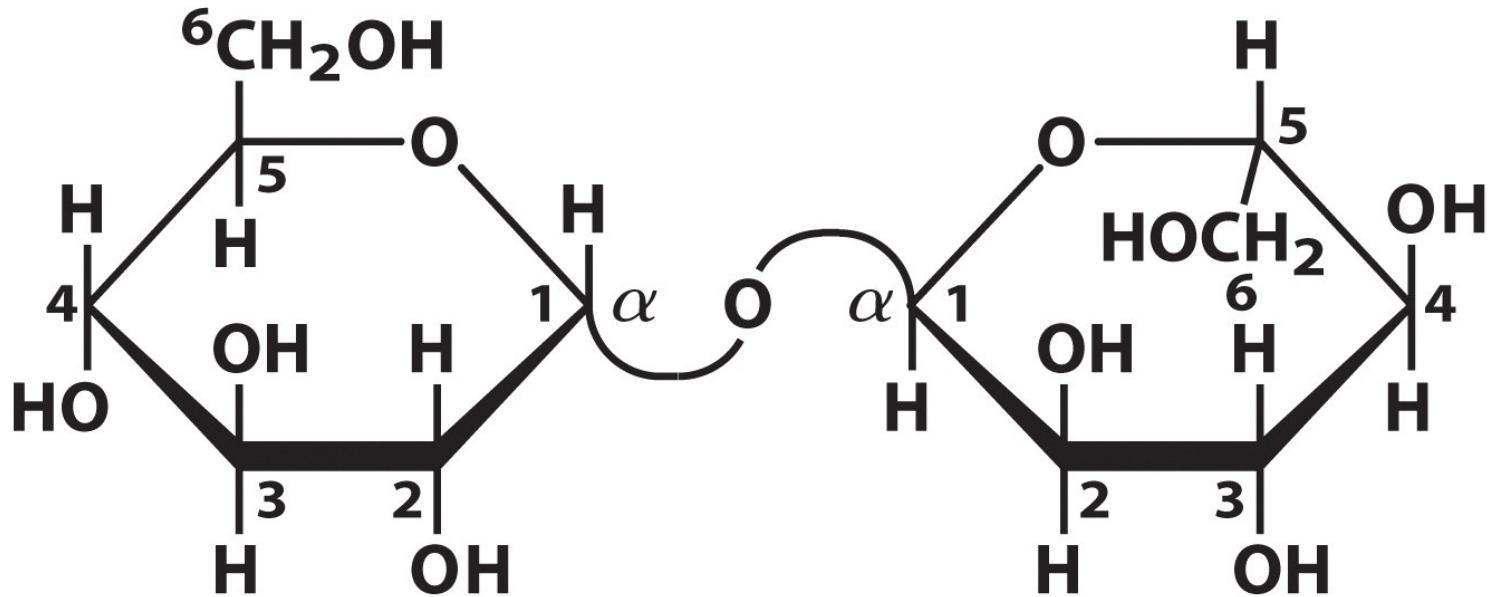
# Maltóza

**Maltóza**  
**dvě  $\alpha$ -D-glukopyranózy**  
**spojení 1,4**

- sladový cukr
- základ škrobu
- glukóza + glukóza
- klíčící zrna
- dětská výživa
- výroba piva
- vůně čerstvého pečiva



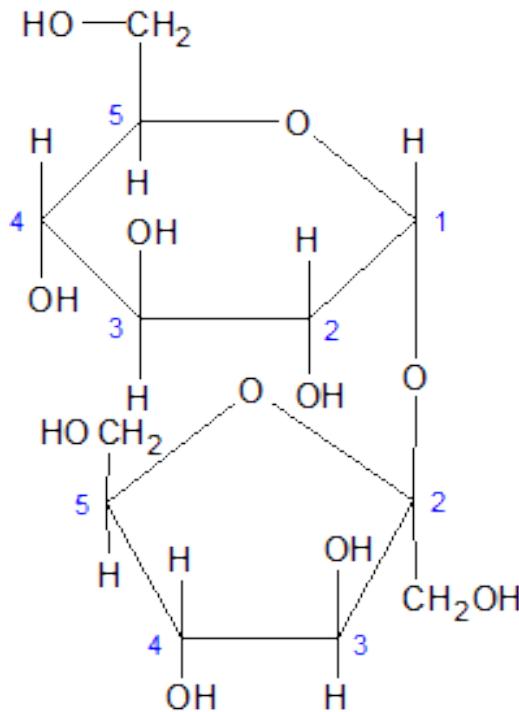
# Trehalóza



Trehalose

$\alpha$ -D-glucopyranosyl  $\alpha$ -D-glucopyranoside  
 $\text{Glc}(\alpha 1 \leftrightarrow 1 \alpha)\text{Glc}$

# Sacharóza



**glukóza + fruktóza**

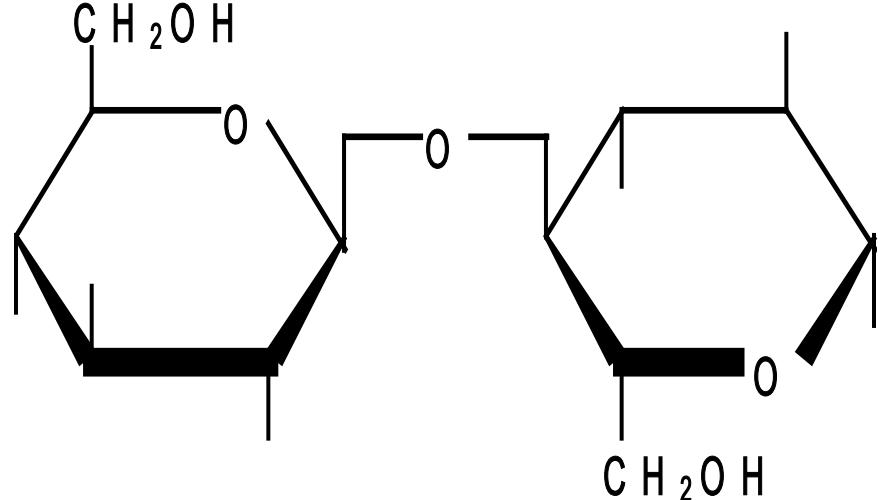
- $(\alpha\text{-D-glukopyranosyl}\text{-(}1\leftrightarrow 2\text{)}\text{-}\beta\text{-D-fruktopyranosid})$
- trehalózový typ
  - řepný cukr (**řepa, cukrová třtina**)
  - obsažena v mnoha rostlinách, v některých až 20%
  - kyselou hydrolýzou vzniká invertní cukr = směs glukózy a fruktózy
  - hlavní součást medu

# Laktóza

-glukóza + galaktóza

( $\beta$ -D-galaktopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -D-glukopyranosa),  
maltózový typ

- mléčný cukr  
- mléko savců (asi 3%)



# Celobióza

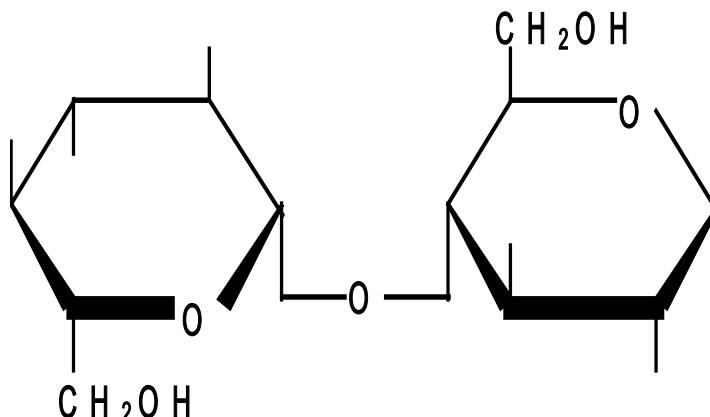
**Maltóza**

**dvě  $\beta$ -D-glukopyranózy  
spojení 1,4**

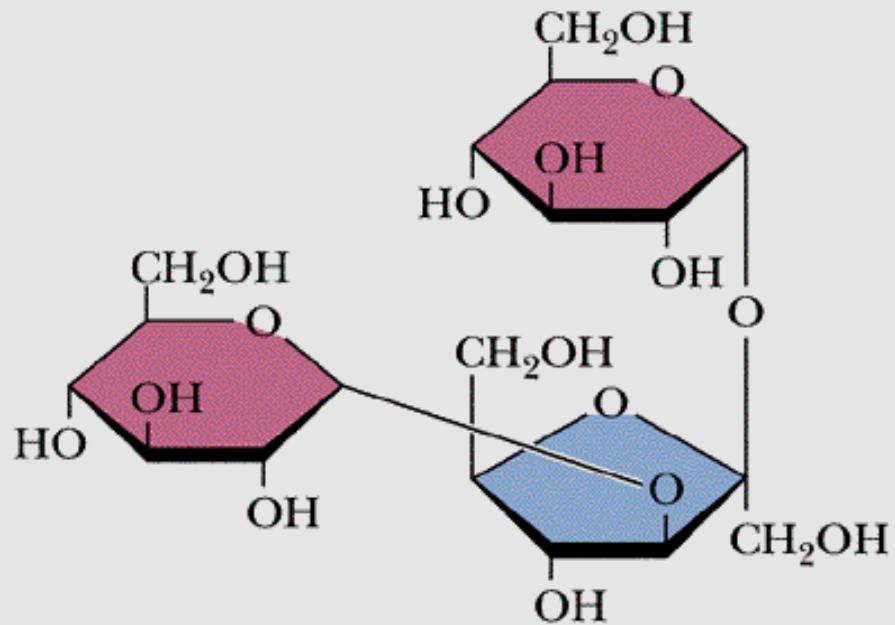
- sladový cukr
- glukóza + glukóza
- základ celulózy
- klíčící zrna - výroba piva

**Člověk nemá enzym na štěpení**

**$\beta$ -glykosidické vazby**

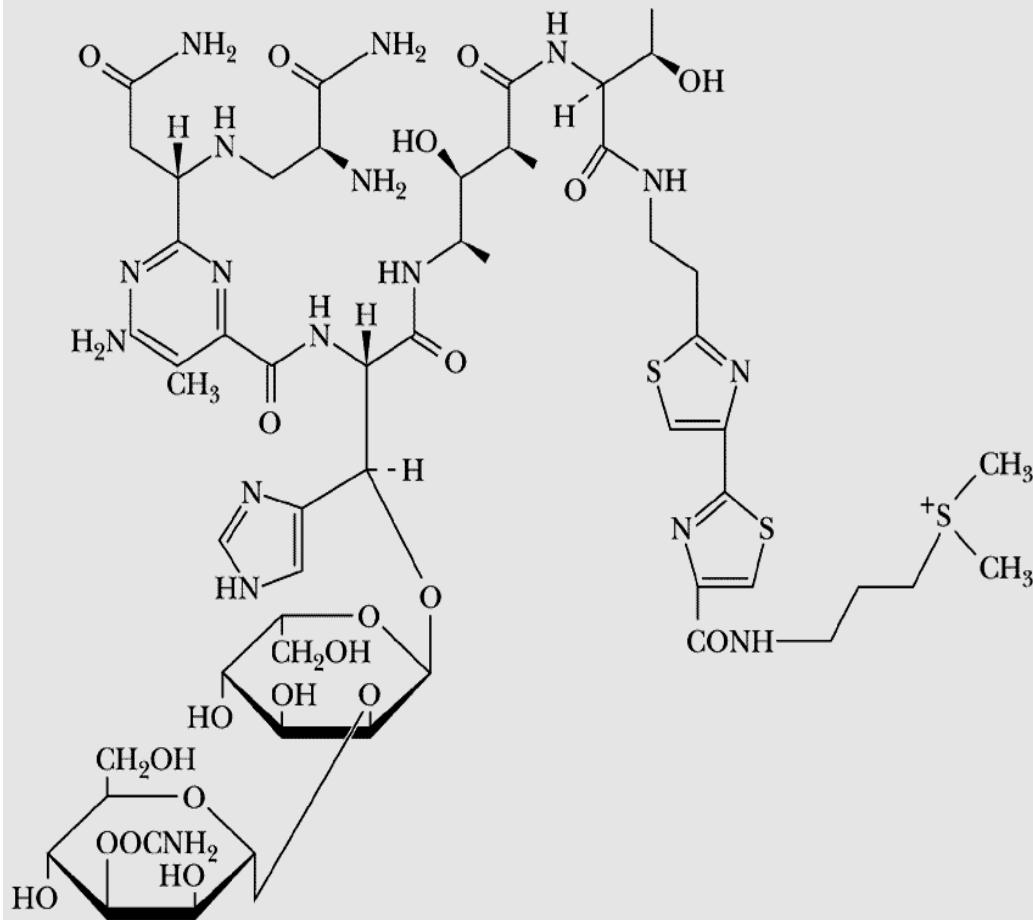


## **Melezitose (a constituent of honey)**

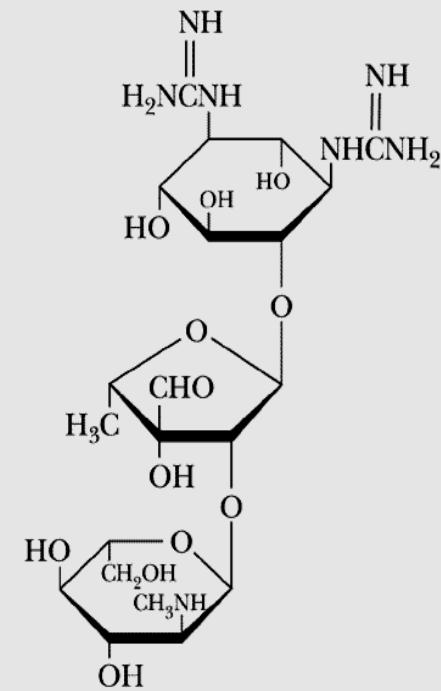


**Med obsahuje rovněž glukózu a fruktózu**

**Bleomycin A<sub>2</sub>** (an antitumor agent used clinically against specific tumors)



**Streptomycin** (a broad spectrum antibiotic)



**Oligosacharidy jsou součástí antibiotik**

# Polysacharidy-glykany

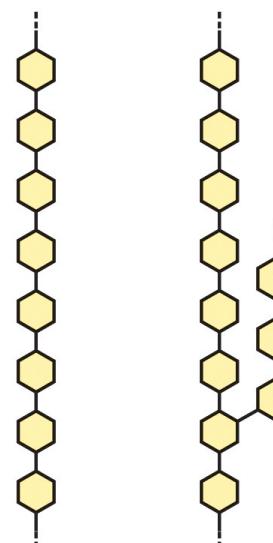
Homoglykany (škrob, celulóza, glycogen, inulin)

Heteroglykany

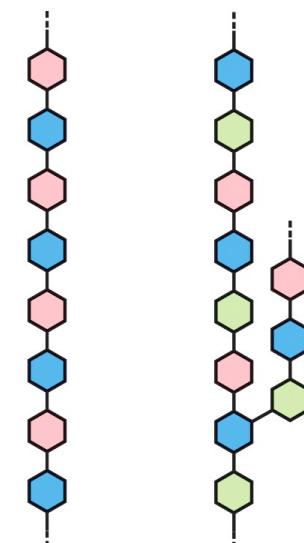
vlastnosti:

- polymerní sloučeniny (MW od cca 200,000)
- obvykle bílé, amorfní látky
- nesladké
- redukující x neredukující konce
- tvoří koloidní roztoky či suspenze

Homopolysaccharides  
Unbranched      Branched



Heteropolysaccharides  
Two monomer types, unbranched      Multiple monomer types, branched



# Polsacharidy-glykany

funkce:

- stavební (celulóza, chitin)
- zásobní (škrob, glycogen)
- buněčná adheze (GAG)
- signalizace (GAG, glykolipidy ...)
- rozpoznávání, aj.

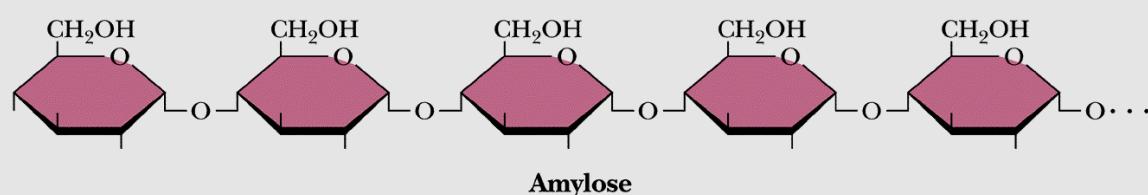
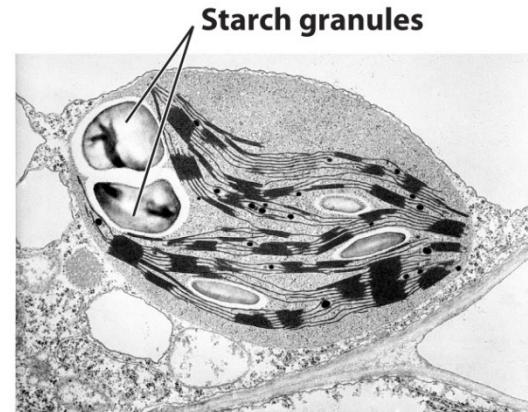
# Škrob

zásobní rostlinný polysacharid  
zásoba glukózy

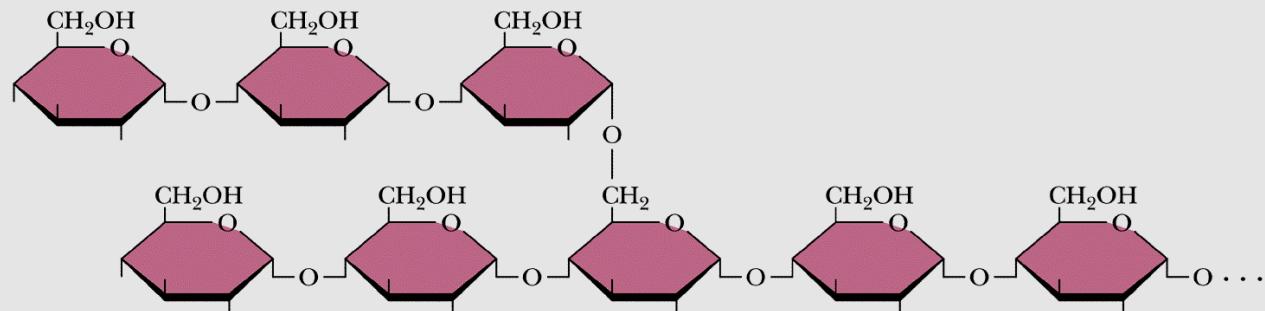
délka řetězce – MW  $10^3$  –  $10^6$

složení (podle zdroje):

- ✓ 10 – 30%  $\alpha$ -amylóza
- ✓ 70 – 90% amylopektin (rozvětvený polymerní řetězec)



Amylose



Amylopectin

# Amylóza

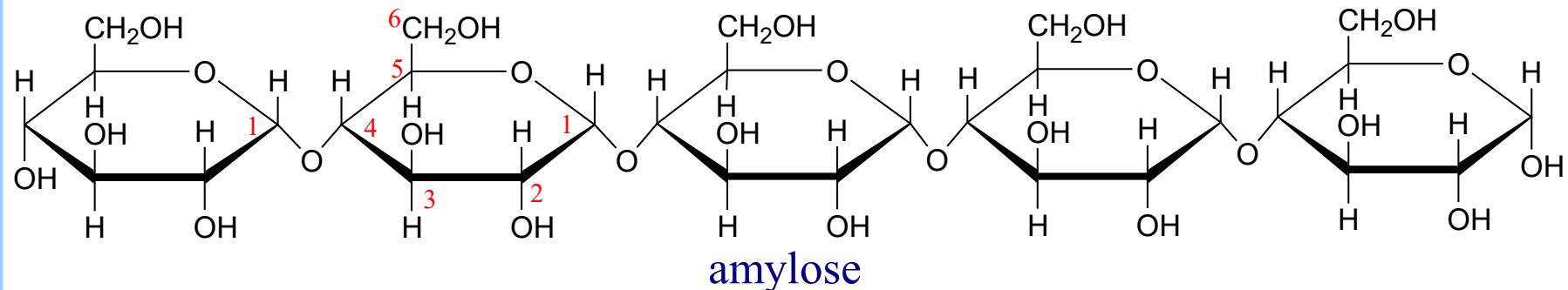
glukózový polymer s  $\alpha(1 \rightarrow 4)$  vazbami

maltóza

konformace –  $\alpha$ -helix

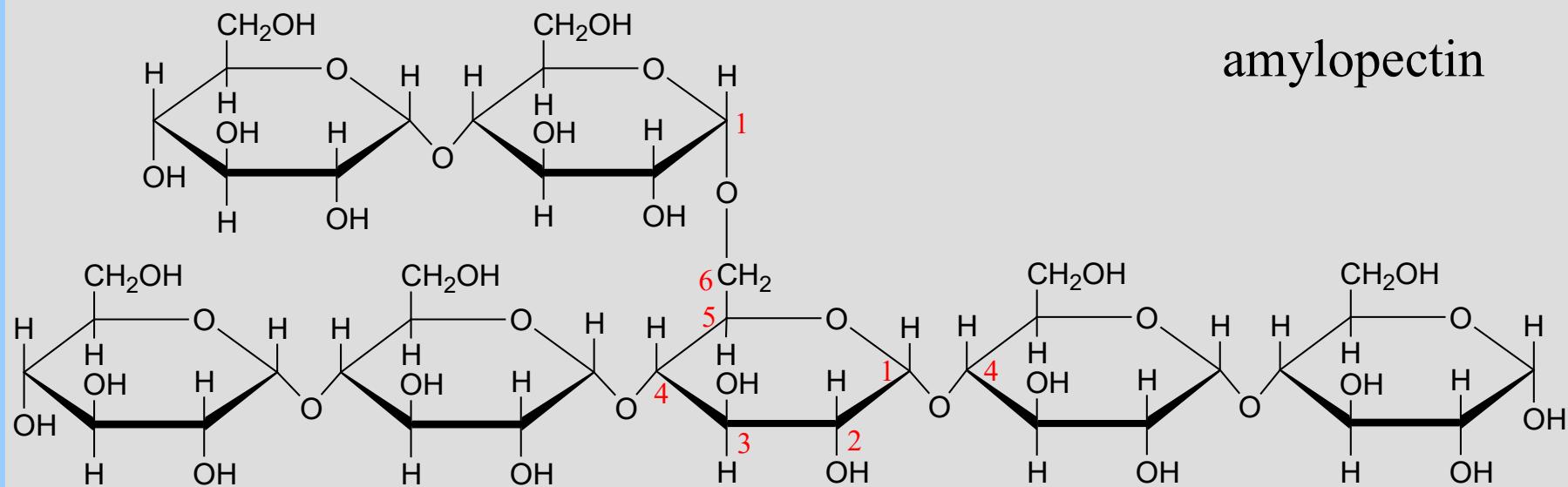
iod ( $I_2$ )

– interkalace / charakt. modrá barva



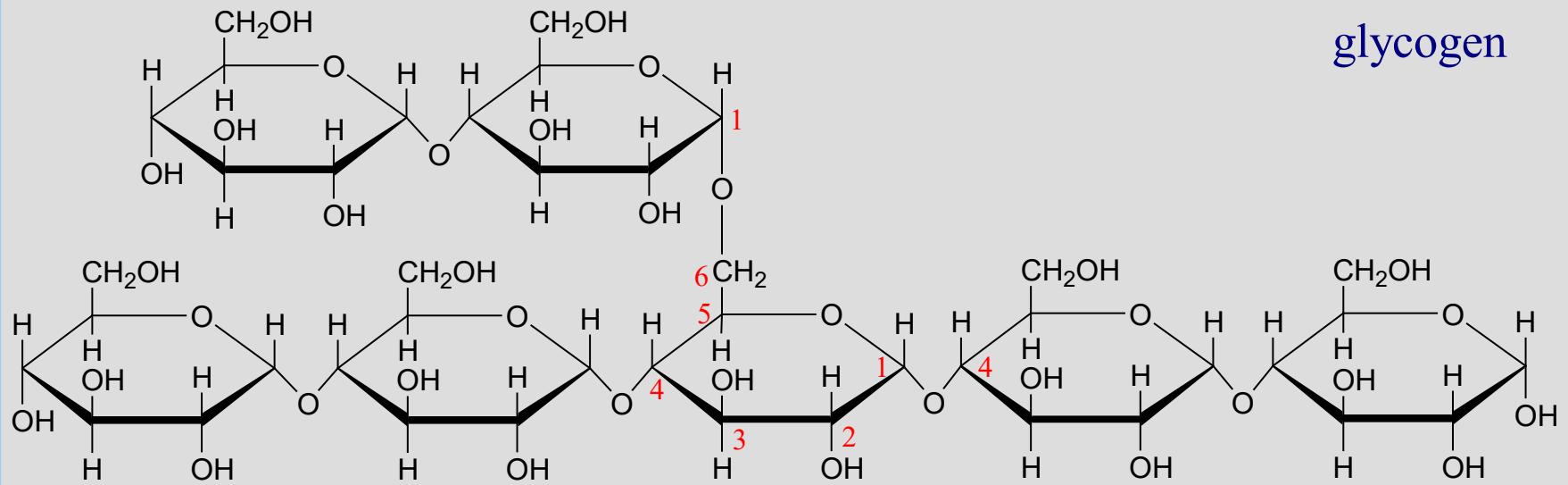
# Amylopektin

glukózový polymer s  $\alpha(1 \rightarrow 4)$  vazbami  
rozvětvený (cca po 24-30 glc.) –  $\alpha(1 \rightarrow 6)$  vazby  
maltóza & isomaltóza



# Glykogen

- zásobní živočišný polysacharid - homoglykan
- uložen zejména ve svalech a játrech
- vysoká MW
- obsahuje  $\alpha(1 \rightarrow 4)$  vázanou glukózu s větvením  $\alpha(1 \rightarrow 6)$  cca každých 8 až 12 glukózových jednotek
- kompletní hydrolyza → glukóza
- Iod → červeno-fialové zbarvení
- hydrolyza -  $\alpha$ -amylázy a glycogen phosphoryláza



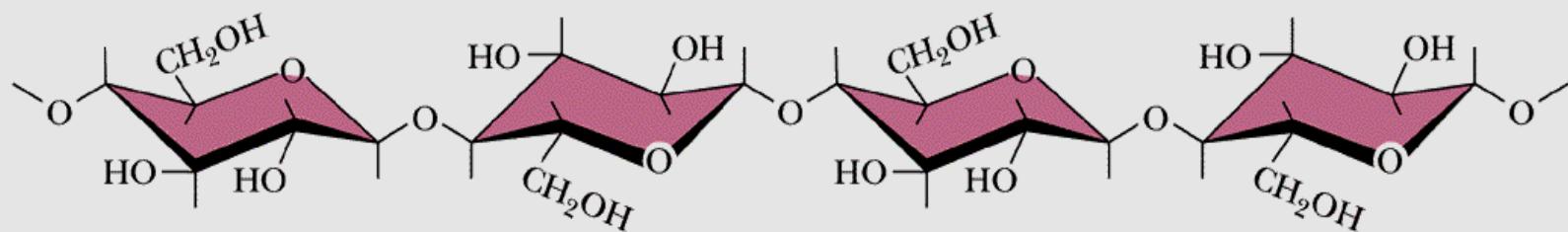
## Glykogen x amylopektin

- podobná struktura (živočišný x rostlinný polymer)
- zásoba glukózy
- glykogen – rozvětvenější (více  $\alpha(1 \rightarrow 6)$  vazeb)
  - ⇒ rychlosť uvolnení glukózy v prípade potreby

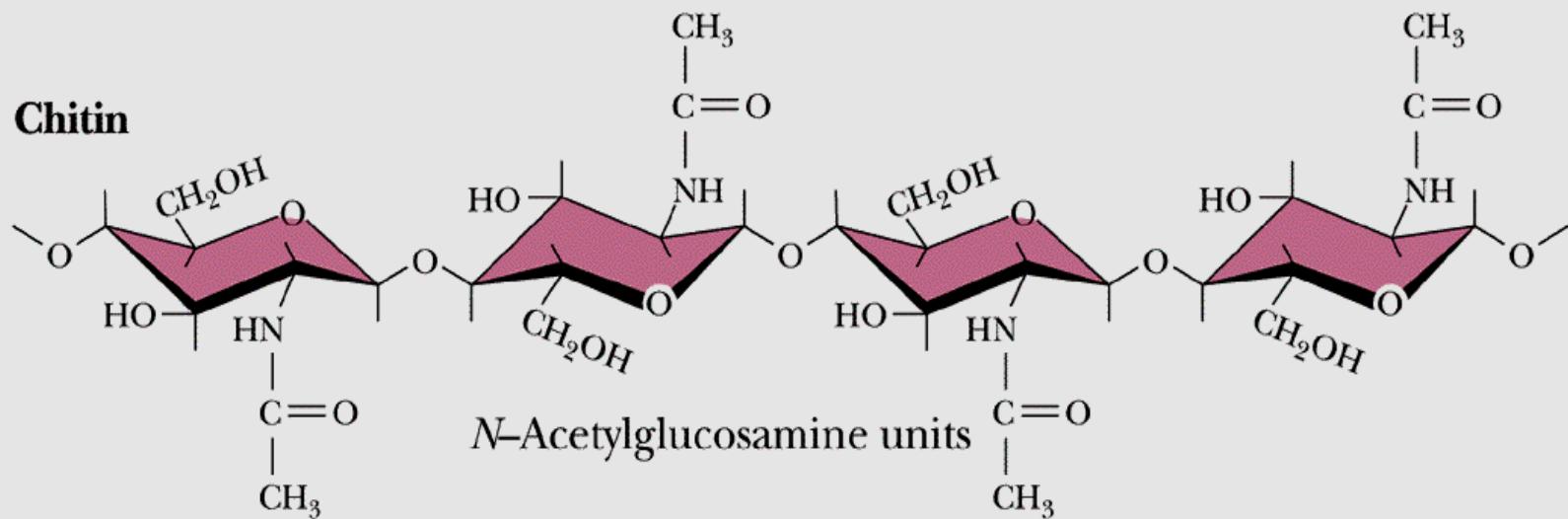
# Struktura celulózy a chitinu

(nejrozšířenějších polysacharidů vůbec...)

**Cellulose**



**Chitin**



*N*-Acetylglucosamine units

# Celulóza

Ročně jí vzniká asi  $10^{11}$  t, 50% veškerého C

výroba papíru - nitrace

lineární řetězec  $\beta(1 \rightarrow 4)$   
vázaných glukózových jednotek

**rostlinná buněčná stěna**

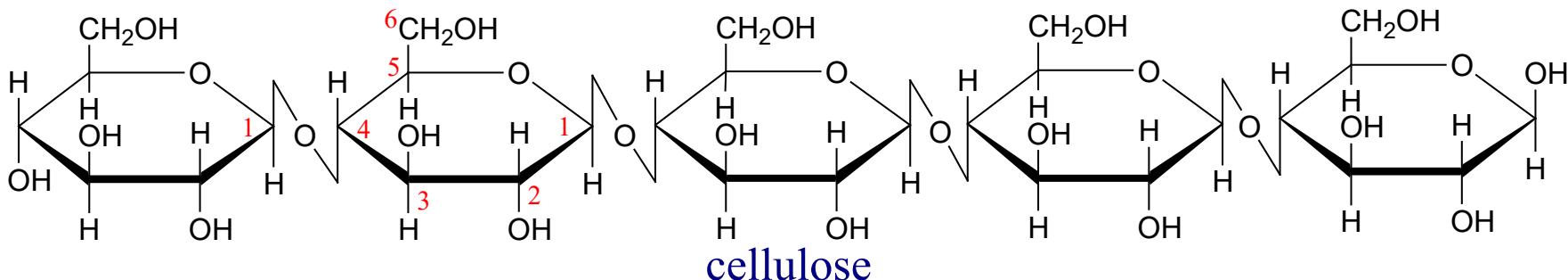
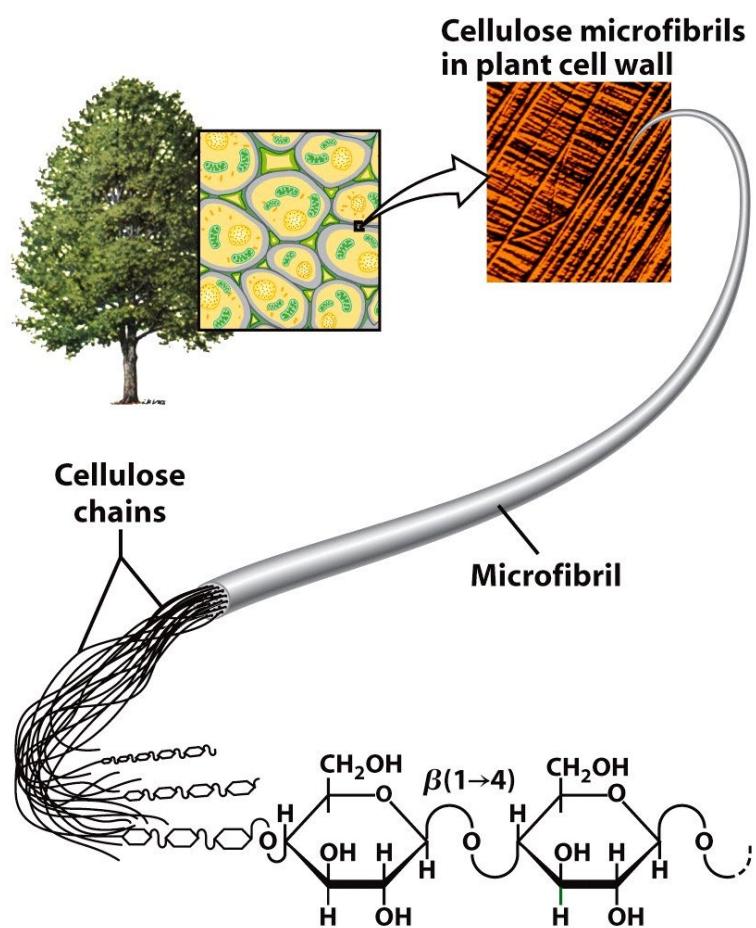
$\beta(1 \rightarrow 4)$  flipp  $\Rightarrow$  H-můstky

hydrolýza (kompletní x  
částečná) :

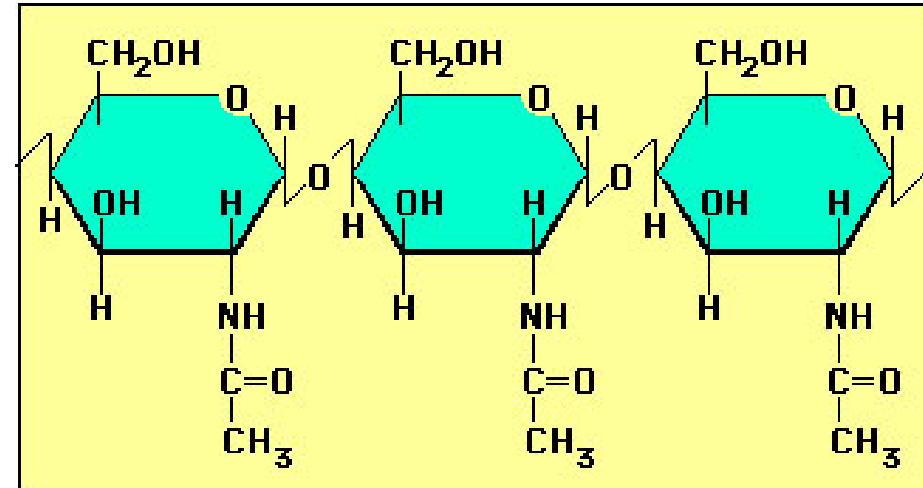
glukóza

celobióza

s iodem - bezbarvé



# Chitin



druhý nejrozšířenější polysacharid

Ročně ho vzniká asi 10<sup>9</sup> t

buněčná stěna hub

exoskeleton korýšů a hmyzu

N-acetylglukosamin

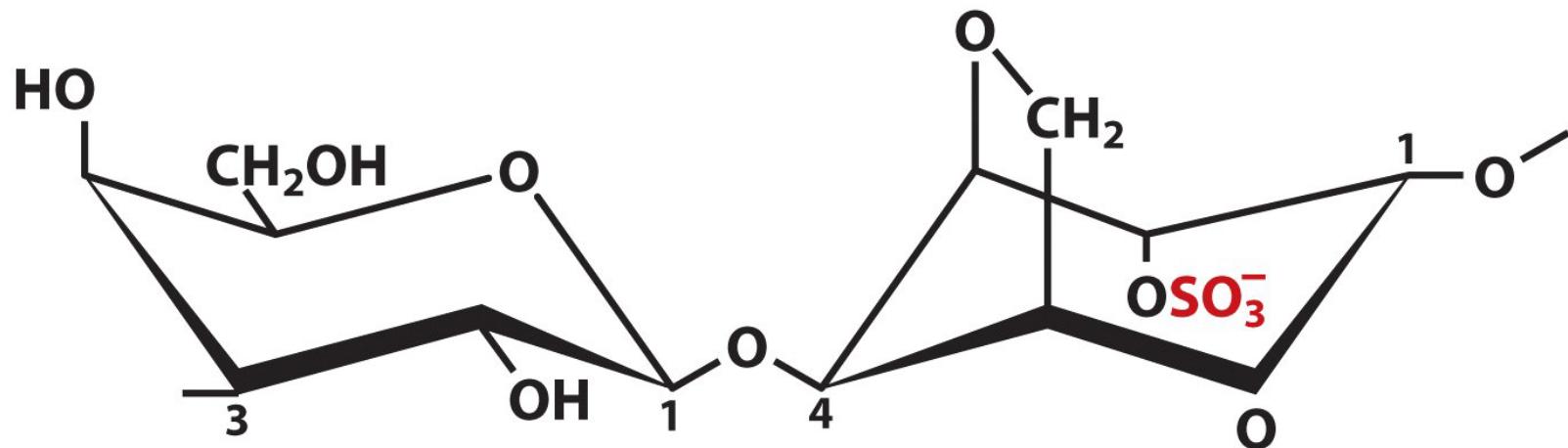


# Inulin



$\beta(1 \rightarrow 2)$  vázané fruktofuranózové jednotky  
lineární polymer  
iod → žluté zbarvení  
hydrolýza → fruktóza  
cibule, česnek, pampelišky, hlízy slunečnice

# Agar – agaróza & agaropektin



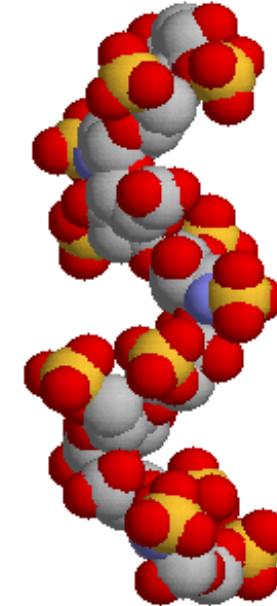
Agarose

3)**D-Gal**( $\beta$ 1→4)3,6-anhydro-L-Gal**2S**( $\alpha$ 1 repeats

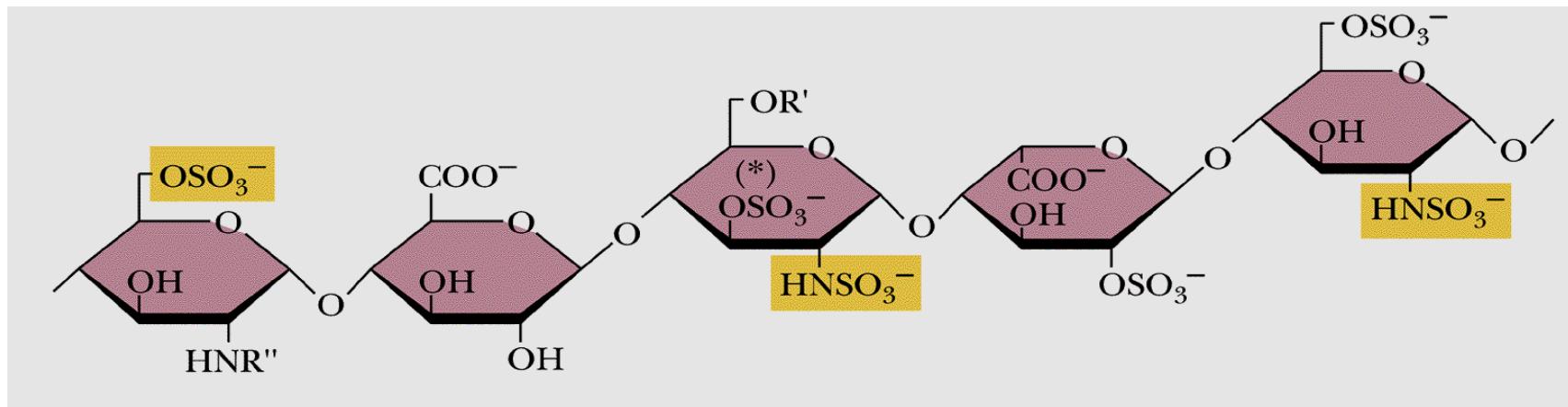
# Heparin

**antikoagulant** – snížení srážlivosti krve

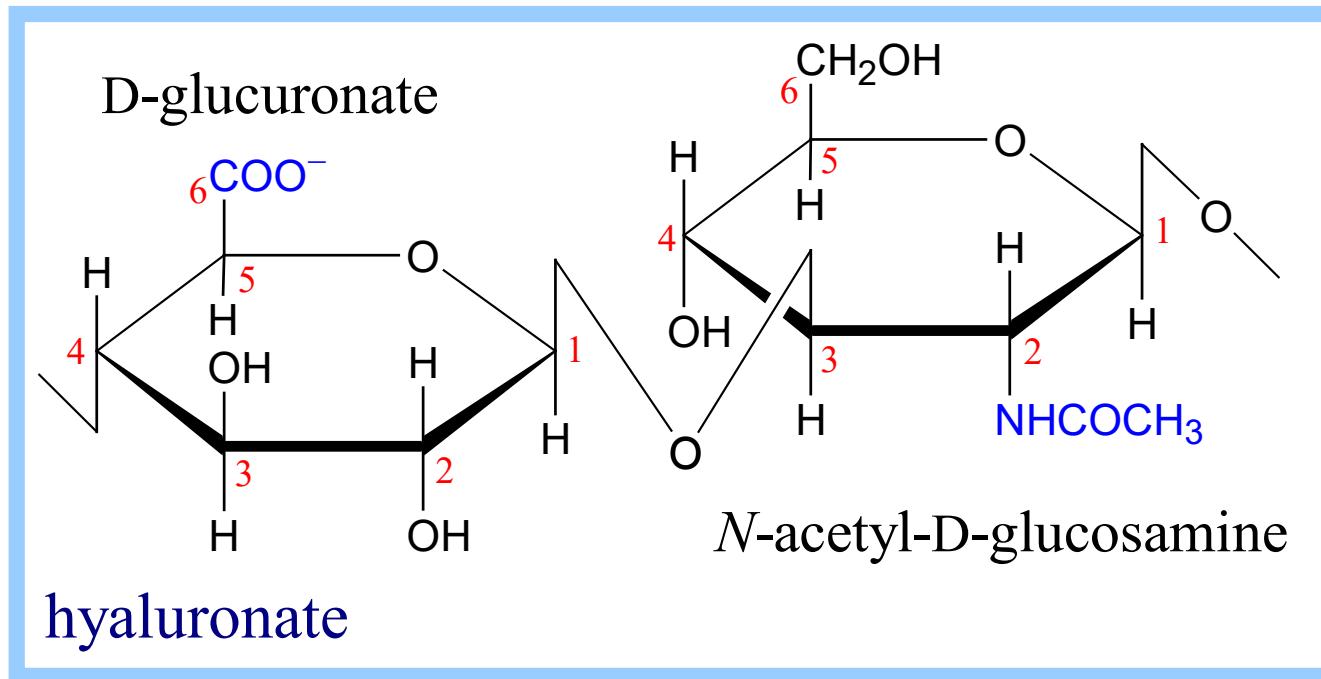
- inhibuje tvorbu sraženin
  - interakce s antithrombinem
- krevní banky
- pacienti po chirurgickém zákroku
- četné deriváty (LMWH, Fondaparinux)



heparin:  $(IDS\text{-}SGN)_5$



# Hyaluronát (kyselina hyaluronová)



glykosaminoglykan s opakujícím se disacharidem, který se skládá ze dvou derivátů glukózy:

- ✓ glukuronát (glukoronová kyselina)
- ✓ *N*-acetyl-glukosamin

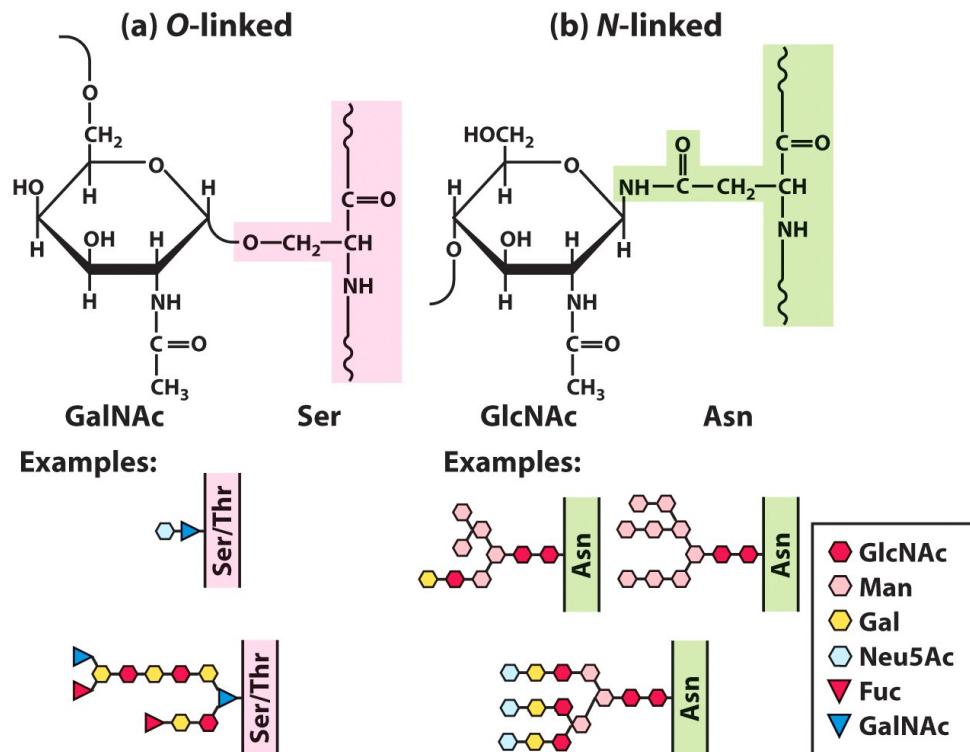
glykosidické vazby  $\beta(1 \rightarrow 3)$  &  $\beta(1 \rightarrow 4)$

# Glikoproteiny

# Proteiny s navázanými sacharidy (post-translační modifikace)

# Interakce leukocytů s endotelem při infekci

# Degradace nesprávně sbalených proteinů



# Glykofázy

Lipidy s navázanými sacharidy

V membránách

Buněčné rozpoznávání

Imunitní systém

