# **Cukry - sacharidy**

Dělení na mono, oligosacharidy a polysacharidy – podle počtu monosacharidu v molekule.

**Monosacharidy** – chemicky jsou to buď cyklické poloacetaly hydroxyaldehydů, říkáme jim potom aldózy nebo aldocukry a nebo hydroxyketonů. Ty také proto někdy nazýváme ketózy nebo ketocukry. Proto taky mluvíme o dělení podle funkční skupiny monosacharidů – zda má monosacharid funkční skupinu aldehydickou nebo ketonickou. Nejednodušší je trojuhlíková struktura. To znamená buď **glyceradehyd** u aldehydické skupiny nebo **dihydroxyaceton** u skupiny keto – ten nemá chirální uhlík.

Monosacharidy dělíme podle počtu uhlíků a významu pro živou hmotu na triózy až heptózy. Od každé se základní aldóz nebo ketóz můžeme nahrazením jednoho vodíku na primární alkoholové skupině - CH2OH vytvořit další dva cukry ( tzv. homoformní řada**).**

**Stejné** monosacharidy pouze zrcadlově otočenými skupinami jsou svými optickými antipody D a L . Glyceraldehyd má jeden chirální uhlík (\*C ). Monosacharidů s více uhlíkovým řetězcem narůstá i počet \*C uhlíků. Mají více center chirality. Rozhodující je \*C s nejvyšším číslem.

**Vznik cyklického poloacetalu** – adicí vody nebo alkoholu na karbonylové sloučeniny vznikají poloacetaly. Jsou to sloučeniny velmi nestálé a snadno odštěpují vodu nebo alkohol. Výjimku tvoří sloučeniny, u kterých dochází k intramolekulární adici hydroxylu na karbonyl. Zde naopak dochází k ustálení a snížení reaktivnosti molekuly.

Protože cukry některé předpokládané reakce na aldehydy poskytovaly jen velmi neochotně vyslovil Tollens předpoklad o acetylaci aldehydické skupiny – dnes označované jako vnitřní poloacetal. V roztoku cukry snadno utvoří až 99% této formy.o formě. Pouze ribóza tvoří jen 92% a 8% ribózy je v roztoku acyklické formě. Proto ribóza patří k nejreaktivnějším cukrům.

Nové psaní vzorců v cyklické podobě navrhl Haworth..

**Chemické reakce monosacharidů.**

Je třeba rozlišovat reakce na karbonylové skupině a na ostatních skupinách.

**Oxidace** – monosacharidy snadno se oxidují, oxidací na karbonylu vznikají kyseliny. Ty také mohou vznikat postupnou oxidací alkoholových skupin. Tyto reakce až na výjimky probíhají na koncových uhlících molekul.

Oxidace na aldehydické funkční skupině – vznikají aldonové kyseliny . Příklad je kyselina glukonová vznikající s glukózy. Z této kyseliny mohou snadno vznikat laktony za odštěpení vody. Reakcí laktonů s amoniakem vznikají amidy.

Oxidací na aldehydické skupině a zároveň na koncové alkoholické skupině - vznikají aldarové kyseliny . Významnějším zástupcem je kyselina galaktarová ( slizová ) .

Oxidace na koncové alkoholické skupině - jsou zvláštním případem oxidace kdy je zachována aldehydická skupina a primární alkoholická zoxidována na karboxylovou skupinu - kyseliny alduronové. Tyto kyseliny mají minimální optické vlastnosti. Jsou však významné pro stavbu chrupavek, vaziv. Jsou významně obsaženy v synoviálních tekutinách ( kyselina glukuronová a galaktouronová ) .

**Redukce**

Redukce na karbonylové skupině -karbonylových skupiny vznikají redukcí alkoholy. Nazýváme je alkoholické cukry. Nemají poloacetalovou strukturu. Jsou minimálně opticky aktivní. Manitol, glucitol.

Redukce uvnitř molekuly **-** redukcí oxoskupiny ( nahrazením jedné nebo více OH skupin pouze vodíkovými atomy.) vznikají deoxycukry. Nejdůležitější z nich je 2-deoxyribóza, přesněji 2-desoxybeta D ribofuranóza. Je základním kamenem deoxyribonukleových kyselin. Je to jediný významný příklad oxidoredukční reakce cukru uvnitř molekuly a nikoliv na koncových uhlících.

**Anomerace –** forma izomerie. Monosacharid může tvořit alfa a beta – anomer. Je to poloha –OH skupiny na poloacetalovém uhlíku. Při anomeraci dochází k proměně alfy na beta anomery a naopak.

 **Epimerizace -** je změna polohy OH skupiny uvnitř řetězce cukru. Z glukózy vznikne například manóza. Reakce je energeticky náročná a v organismu neprobíhá.

**Isomerizace** - pomocí enzymů změna funkční skupiny cukru. Praktický význam v organismu má přeměna aldo cukru na keto cukr. V anaerobní glykolýze změna Glukózo 6 fosfát – enzym izomeráza – Fruktózo 6 fosfát.

**Esterifikace** - důležité reakce na OH skupině mimo karbonylové funkční skupiny. Důležité jsou estery s kyselinou fosforečnou a sírovou, lépe řečeno v organismu se zbytky těchto kyselin. S kyselinou fosforečnou je nejčastěji spojena esterovou vazbou ribóza v řadě důležitých sloučenin. ( ATP, řetězce nukleových kyselin apod. ) Estery se zbytkem kyseliny sírové jsou důležité pro stavbu chrupavek, či obsahem v synoviálních tekutinách ( chondroitinsulfáty )

Nahrazením H v poloacetalu alkylem nebo arylem za odštěpení vody vznikají **glykosidy**. Jsou stálejší, neredukují. Glykosidy se dělí na **homoglykosidy** (obsaženy pouze cukerné složky ) a **heteroglykosidy** – obsahují necukernou složku - **aglykon**

Podle prvku přes který je vázána druhá složka glykosidu je dělíme na **O, N a vzácně S glykosidy.**

Homoglykosidy jsou logicky jen O. Jiná vazba mezi cukry není možná. Je důležité přes který uhlík jsou podjednotky cukru vázány – obvykle to bývá 1, 4 nebo 6 uhlík. Takže nejčastější vazba je vazba 1 – 4 nebo méně častá je 1 – 6 . Protože první uhlík je poloacetalový tak je velmi důležité podle něj dělit vazby ještě na α nebo β vazby. Popis vazby pak může být α 1-4 O glykosidická vazba, nebo β 1-4 O glykosidická vazba. I když je glykosid složen například pouze z dvou molekul glukózy s vazbou 1 – 4 , tak jeho vlastnosti se budou velmi lišit podle toho zda je tato vazba v poloze α nebo β. Samozřejmě existují i jiné typy vazeb například 1 – 1 nebo 1 - 3 vazby.

Heteroglykosidymohou být typu **O** např. glukóza a metanol. Vzniká pak metylalfaDglukopyranosoid´.

Daleko důležitější z hlediska živé hmoty jsou **N** glykosidy - patří sem především nukleosidy – chemicky jsou to N-glykosidy beta D ribofuranózy nebo 2 – deoxybetaDribofuranozy (OH na 2 C nahrazen H – viz. redukční reakce) . Jejich necukernou složkou ( aglykonem ) jsou purinové a pyrimidinové báze a tvoří základ RNA a DNA.

Z dalších jsou důležité reakce při nichž je nahrazena skupina OH skupinou NH2 – buď na **poloacetalu – N-glykosidy zvané glykosilaminy** nebo na některé jiné – OH skupině většinou na uhlíku č.2  **– aminocukry**

**Mutarotace -** zvláštní jev při rozpouštění cukrů **-** neboli ustálení poměru stereoizomerů vroztocích. U části cukrů se po rozpuštění mění optická otáčivost .Je to způsobeno tí, že většina cukrů, která je v krystalické formě v 100% stabilní konfiguraci např. obecně ∝ D pyranóza. V roztocích se však vytvoří jak alfa tak beta anomery a dokonce jak pyranózu tak i částečně furanózu. Časem se rovnováha ustálí. Například glukóza v roztoku vytvoří 33% ∝ a necelých 67% β formu. Zbytek jsou furanózy. Proto se z původní otáčivosti 112 o se ustálí až za 4 hodiny a to na +52 0 .

**Důležité monosacharidy**

**Pentózy**

D ribóza – důležitá pro ribonukleové kyseliny, **L arabinóza** – součást polysacharidů a slizů, antokyanů. Tvoří cukernou složku těchto látek ( polyfenol - rostlinná barviva ) . **D xylóza** obdobně.

**Hexózy**

Glukóza - hroznový cukr – ukazatel fyziologického stavu organismu - jak v krvi tak v moči. Rychlý zdroj energie, ale per os riziko průjmů. Glukóza je silně osmoticky aktivní a ve větším množství táhne svojí osmotickou silou vodu do střeva. Intravenosně se podává s fyziologickým roztokem.

D galaktóza – součást laktózy. L galaktóza obsažena agaru, klovatině.

D – fruktóza – ketohexóza –součást sacharózy. Obsažena v 35 – 40 % v medu. Jako fruktózový sirup součást velkého množství potravin ( sirup ve směsi s glukózou, má vysokou sladivost ). Momentálně značně diskutovaná problematika z pohledu návyku populace na sladkou chuť a tím vznik nadváhy.

**Deriváty monosacharidů**

Vznikají výše uvedenými reakcemi

**Cukerné alkoholy (alditoly)** – D- glucitol a D-manitol od glukózy a manózy zůstává sladivost oproti sacharóze 60% , ale minimálně ovlivňují hladinu cukru v krvi – diabetická sladidla – riziko uvádějí se slabě karcinogenní účinky.

**Cukerné kyseliny - aldonové** glukonová

**Alduronové** jsou však přítomny hlavně jako glukuronová a galaktouronová kyselina v důležitých složitých cukerných sloučeninách jako jsou pektiny, chrupavkách, vazivech a rostliných klovatinách.

**Deoxycukry** – příkladem je deoxyribóza

**Aminocukry** - D-glukosamin, D galaktosamin oba v β formě – jsou jednou se základních složek mukopolysacharidů a jsou vázány např. v kyseliny hyaluronové, která je obsažena a hlavní funkci má ve sklivci, kloubních mazech,

D-galaktozamin – je dále součástí kyseliny chondroitin sírové a složených proteinů.

**Estery** – důležité v biochemických cyklech např. Glu 6,P apod., Dále estery ribózy s kys. fosforečnou – DNK,RNK, estery s kyselinou sírovou – sulfoestery jako stavební jednotka např. mukopolysacharidů.

**Oligosacharidy**

Obsahují 2-10 monosacharidových jednotek

Nejdůležitější jsou disacharidy. Chemicky je lze považovat za homo glykosidy. Důležitá je vazba mezi molekulami. Při spojování monosacharidů či polysacharidů s dalším monosacharidem se vždy uvolní voda ( vznik glykosidické vazby ). Pro vlastnosti oligosacharidu je důležité zda se vazby mezi monosacharidy účastní jeden nebo oba poloacetalové uhlíky. To rozhoduje zda si polysacharid podrží oxidoredukční i jiné vlastnosti monosacharidů. Nejčastější typ vazeb jsou 1-4 a 1-6. Vazby 1-1, 1-2 a 1-3 jsou méně časté.

### Rozdělení

Významné jsou až na výjimky disacharidy

**1. Glukooligosacharidy –** základem jsou dvě molekuly glukózy

Maltóza vazba α 1,4 – vzniká enzymatickou hydrolýzou škrobu – je jeho stavební jednotkou, med – 15%. Sladivost asi 50% sacharózy, využití medicínské – příprava sirupů.

Isomaltóza vazba 1,6 v  amylopektinu

Celobióza – β 1,4 vazba - stavební jednotka celulózy

Trehalóza - α 1,1 je neredukující v medu a víně

**2. Fruktooligosacharidy – základem je fruktóza**

Sacharóza neredukující β 1,2 vazba mezi glu a fru, obsažena v cukrové třtině 25%, v cukrovce 20%. Enzymovou hydrolýzou (i kyselou) vzniká **invertní cukr** ekvimolární směs d glu a d fru,

Zajímavost – sacharóza je pravotočivá, ale invertní cukr je levotočivý – levotočivá fruktóza je více opticky aktivní než pravotočivá glukóza.

Rafinóza je to trióza fru a glu 1,2, a na glu druhá glu s 1,6 vazbou. Je neredukující - obsažena v melase.

**3. Galaktooligosacharidy – základem galaktóza**

Laktóza - β 1,4 gala a glu, redukující, intolerance na na mléčný cukr. Pacientům chybí enzym β galaktozidáza. Mají ho však mikroby mléčného kvašení a proto kvašené výrobky nevadí.

Laktulóza ( β 1,4 gala a fru ) získá se izomerací laktózy. Je nestravitelná, ale sladí a stimuluje střevní mikroflóru

### Polysacharidy

11 a více monosacharidů. Vlastnosti různé, rozhoduje složení podjednotek a vazby. Jednoduché i velmi složité řetězce. Jsou základní složkou výživy zvířat hlavně přežvýkavců. Ty je umí využít. Většina monogastrů je neumí využít - vláknina - dietetický význam jako podpora činnosti střev.

Chemické rozdělení příliš složité – spíše rozdělit podle funkce v organismech.

### 1. Rostlinné - využitelné

Škrob - z rostlin - složen z amylózy a amylopektinu. Amylóza je rozpustná na čirý slabě viskózní roztok a zahříváním se nemění. Jodem se barví modře. Amylopektin je obsažen ve vnějších částech škrobových zrn, není rozpustný v studené vodě. Až v horké vodě a spíše mazovatí – jodem se barví fialově. Chemicky - amylóza vzniká z z D-glukopyranóz vazbou α 1-4 . Vzhledem k OH a H skupinám tvoří četné vodíkové můstky a tím vytváří velmi nepravidelné šroubovice. Amylopektin je taky z D glukopyranóz ,ale kromě α 1-4 má i α 1-6 - větvení. Větví se po 20-25 jednotkách v řetězci.Tím je molekulová hmotnost větší i rozmanitější ( 10-200 miliónů ). Ale dá se taky říci že stavebním vyšším kamenem je disacharid maltóza. Tím je škrobové zrno velmi amorfní a přijme až 30% vody aniž se změní. K tzv. bobtnání dochází až při záhřevu - dojde k rozrušení vodíkových vazeb. Zrna se tímto procesem zvětší až 25x. Ale teprve varem a mícháním se řetězce rozdělí - vzniká škrobový maz. Při ochlazování dojde k vytvoření intramolekulárních i intermolekulárních vodíkových vazeb - utvoří se trojrozměrná síť zadržující velké množství vody - škrobový gel. Využití - elektroforéza ,chromatografie.

**2.1. Rostlinné nevyužitelné**

Polysacharidy nevyužitelné (balastní,vláknina) - celulóza nejrozšířenější polysacharid na zemi. Základní skeletární hmota pro rostliny. Buňka rostliny je stejná jak živočišná, ale buněčná stěna vyztužena celulózou. Chemicky jako podobná amylóze, ale vazba mezi jednotkami je **β** 1, 4. Stavební jednotkou je disacharid celobióza( m.h. stovky miliónů ). Díky vodíkovým můstkům tvoří prostorovou síť, ale na rozdíl od škrobu pravidelnou(krystalickou), což jí dodává určitou pevnost a elastičnost. Díky této pravidelnosti je ve vodě a slabých kyselinách nerozpustná a tím odolává trávení u monogastrů. U přežvýkavců naopak hlavní zdroj živin.

**2.2. Rostlinné nevyužitelné s necukernou složkou - heteroglykosidy**

Pektiny

 směs polysacharidů hlavně galaktózy s velkou převahou kyseliny galaktouronové, vázané glykosydickou vazbou. Část těchto kyselin (70%) je esterifikovány metanolem. Tvrdost nezralého ovoce způsobuje protopektin ( vázán na celulózu buněčné stěny – jako pektocelulóza). Ten se enzymaticky dále mění při zrání na pektin. Pektin za přítomnosti Ca, Mg a esterově vázaného metanolu vytvoří ve vodě za pomocí cukru gely. Tím dochází k zrání a měknutí ovoce. Při záhřevu se protopektin rozkládá na pektin a za přítomnosti cukru měkne ( dozrání ovoce při zavařování ).

Rostlinné gumy

rostlinné gumy - využívají se jako zahušťovadla a jako emulgátory. Složení je rozmanité – polysacharidy obsahující manózu, galaktózu, ramnózu a různé typy vazeb mezi nimi a dále látky necukerné povahy.

Arabská guma **–** D galaktóza a L arabinóza, hlavně vazby β 1,3, větvící vazba 1,6 + na koncích postraních řetězců aminokyseliny (serin), využití je v potravinářství jako emulgátor.

Tragant – řetězce dvojího typu – zásaditá část především β 1,4 galaktóza a na koncích řetězců arabinóza, vazby 1-2,1-3 a 1-6., Kyselá část – základ glukuronová kyselina α 1-4 vazby a na 1-3 různé substituenty. Emulgátor a stabilizátor zmrzliny a náplní do pečiva.

Slizy

nejtypičtější představitel je **agar** z řasy agar - agar , složen z agarózy a galaktózy ,střídavě vazby β 1-4 a α 1-3. Jako základní podjednotka agarobióza. Rozpustný za horka a tvořící po ochlazení gel už při koncentraci 0,4%, základ řady mikrobiálních půd.

### 3. Živočišné využitelné

Glykogen - jediný využitelný polysacharid pro monogastrické živočichy. Chemicky je shodný s amylopektinem, ale je daleko více větven - z vnějšku molekuly každý asi 15tá jednotka se větví ,uvnitř molekuly každá 3-5. Vazby α1-4 i α1-6 . Netvoří gely. Označuje se taky jako zásobní polysacharid. Význam - organismy umí pro přímé získání energie používat pouze monosacharidy, hlavně glukózu. Tu získávají z potravy. V případě nadbytku glukózy ji ukládají ve formě glykogenu ( nutný inzulin ) částečně ve svalech, ale hlavně v játrech. Při nedostatku glukózy v organismu dochází k rozkladu glykogenu na glukózu ( nutný glukagon ). Rozkladem glukózy se tvoří se kys. mléčná, CO2,voda a hlavně ATP jako hlavní energetický donátor organismu. ATP se například potřebuje jako energetický zdroj pro přerušení aktomyozinu – svalového stahu. Proto po smrti při vyčerpání ATP dochází k posmrtnému ztuhlosti svalstva ( tvorba aktomyozinu neboli rigor mortis ). Další funkce glykogenu je snižování osmotického tlaku - na rozdíl od glukózy je málo osmoticky aktivní. Jeho velké zásoby osmoticky nevadí.

**Nevyužitelné**

Chitin – po celulóze druhá nejčastější organická sloučenina. Hlavní stavební kámen schránek korýšů, hmyzu a dalších bezobratlých. Složen s N-acetyl beta D glukosaminu(70-90%) a beta D glukosaminu.

Chitosan – složení stejné ale obrácený poměr jednotek, významně snižuje cholesterol , stabilizátor emulzí.

### Sacharidy složené

Mají i složku bílkovinou nebo lipidovou.

Hlavně zajímavé jsou sloučeniny s peptidy a bílkovinami

Podle toho která složka převažuje se rozlišují na :

 glykopeptidy a glykoproteiny --- sacharidy jsou v menším množství

 peptidoglykany a proteoglykany - převažuje sacharid

Nejdůležitější z hlediska živé hmoty jsou proteoglykany – kam se řadí velká skupina látek nazvaná mukopolysacharidy ( chemicky glykosaminoglykany)

### Mukopolysacharidy

Jako proteoglykany - kůže, krevní stěny, chrupavky, šlachy.

Jako glykoproteiny – rosoly a slizy v kloubech,kapalina očních jamek,sekrety a hleny,vaječný bílek.

Příklady důležitých mukopolysacharidů:

Kyselina hyaluronovákyselina složená z D- glukuronové kyseliny a N-acetylDglukosaminu s vazbou β 1-3. Molekula obsahující hodně disociovaných karboxylových skupin a tvorba vodíkových můstků je silně hydratována(náboj + polární charakter vody). Ve vodě má až 1000x větší objem než v suchém stavu.Mazání kloubů.pokožka,chrupavky,sklivec.

Chondroitin sulfát – podobný kyselině hyaluronové, složen s kys. glukuronová + esterifikace N-acetylgalaktosaminu na C4 nebo C6 zbytkem kys. sírové. Podle toho se také rozlišuje chondroitin 4 a chondroitin 6 sulfát. Až 40% tkáně chrupavek obsahuje tento mukopolysacharid. Velmi dobře váže vodu a tím zabraňuje otěru chrupavek – voda je nestlačitelná a utvoří kolem chrupavčité tkáně ochranný obal.

Dermatansulfát a Keratansulfát – D-galaktóza a N-acetyl-D glukosamin 4 nebo 6 sulfát střídavě vázané vazbami β 1-3 a β 1-4. Hlavní funkce je zpevňování  kůže a rohovky.

Heparinzabraňuje srážení krve. Základem je glurono2sulfát + α 1-4 N-sulfo-D-glukosamin-6-sulfát. Ale molekula složitá – několik set jednotek derivátů monosacharidů. Účinná část je velmi malá. Dnes se používají často nízkomolekulové hepariny, obsahující jen desítky derivátů – výrazně lépe se odhaduje dávkování. Různé výrobní názvy ( fraxiparin, plavix …)