

SEC IX	<b>Biochémia, látky v živých sústavách</b>
SEC IX.2	<b>Sacharidy</b>

**Cieľové požiadavky:**

**Obsahový štandard:** Sacharidy, jednoduché sacharidy, oligo- a polysacharidy. Aldózy, ketózy, tri-, penta hexózy. Glycerinaldehyd, dihydroxyacetón. Optická izoméria, enantiomér, anomér. Chiralita, chirálne centrum, D- a L-formy. Ribóza, deoxyribóza, glukóza, fruktóza, sacharóza, laktóza, škrob, glykogén, celulóza. Energetická hodnota sacharózy. Glykémia. Cyklické štruktúry monosacharidov, furanóza, pyranóza.

**Výkonový štandard:**

- Charakterizovať sacharidy z hľadiska významu, výskytu a pôvodu.
- Napísať všeobecnú chemickú schému fotosyntézy.
- Prepísať Fischerove vzorce základných sacharidov (glyceraldehyd, dihydroxyacetón, D-ribóza, 2-deoxy-D-ribóza, D-fruktóza, D-glukóza, D-manóza, D-galaktóza, sacharóza, laktóza, škrob), ktoré sú súčasťou maturitného zadania na Haworthove vzorce.
- Klasifikovať sacharidy podľa zloženia a stavby molekúl (monosacharidy, oligosacharidy a polysacharidy).
- Klasifikovať monosacharidy podľa prítomnej funkčnej skupiny.
- Porovnať a vysvetliť rozdielne redukčné schopnosti dvoch konkrétnych sacharidov.
- Vysvetliť význam D-glukózy a D-fruktózy, sacharózy a laktózy pre výživu človeka.
- Charakterizovať škrob, glykogén a celulózu z hľadiska výskytu, vzniku a významu pre človeka.
- Vysvetliť negatívny účinok nadmerného príjmu sacharózy pre človeka.
- Opísať podmienky a princíp vzniku etanolu a kyseliny mliečnej z glukózy.
- Vysvetliť na príklade glyceraldehydu význam pojmov chiralita, chirálne centrum, optická izoméria.
- Určiť chirálny atóm uhlíka vo vzorci sacharidu.
- Aplikovať pravidlá vzniku poloacetálového hydroxyly v molekule monosacharidov pri vzniku cyklických štruktúr monosacharidov (glukóza, fruktóza).
- Navrhnuť a zrealizovať experiment - redukčné účinky sacharidov, dôkaz Tollensovým a Fehlingovým činidlom, dôkaz škrobu jódom.

Najrozšírenejšie prírodné látky, ktoré sú súčasťou všetkých živočíšnych a rastlinných tel

**Spôsob vzniku**

**1.V rastlinách-** fotosyntézou ( za prítomnosti slnečného žiarenia a chlorofylu)

**2.V živočíchoch-** prevažne z potravy alebo glukoneogenezou

**Glukoneogenéza**

- v prípade nedostatočného množstva cukrov v potrave
- tvorba glukózy z aminokyselín alebo glycerolu
- v pečeni a obličkách
- za katalýzy enzýmami a reguláciou hormónmi( inzulín, glukagón, kortizol)

**Význam sacharidov**

<b>1.energetická</b>	najrýchlejší zdroje energie (glukóza, fruktóza)
<b>2.zásobná</b>	zásoba energie v podobe zásobných cukrov (škrob, glykogén)
<b>3.stavebná</b>	súčasť buniek, tkanív, pletív- celulóza, štruktúrne zložky niektorých bielkovín( glykoproteínov), lipidov ( glykolipidy), nukleových kyselín( ribóza, deoxyribóza)

<b>4.metabolická</b>	súčasť metabolicky aktívnych nízkomolekulových látok- vitamíny, nukleotidy, koenzýmy
----------------------	--

### Rozdelenie

A. Jednoduché	B. Zložené	
monosacharidy	1. oligosacharidy	2. polysacharidy
Jedna cukorná jednotka	2-10 monosacharidových jednotiek	viac ako 10 monosacharidových jednotiek

### A.Jednoduché sacharidy. Monosacharidy

- hydroxyaldehydy alebo hydroxyketóny ( *aldehydy alebo ketóny viacsýtnych alkoholov*)

### Rozdelenie

#### I.podľa funkčných skupín

a. aldózy	b. ketózy
Hydroxylová a aldehydová skupina	Hydroxylová a ketoskupina

II.podľa počtu atómov uhlíka: 1.triózy, 2.tetrózy, 3.pentózy, 4.hexózy.....

### Najjednoduchšie sacharidy

Glyceraldehyd

Dihydroxyacetón

### Optická izoméria- forma priestorovej konfiguračnej izomérie

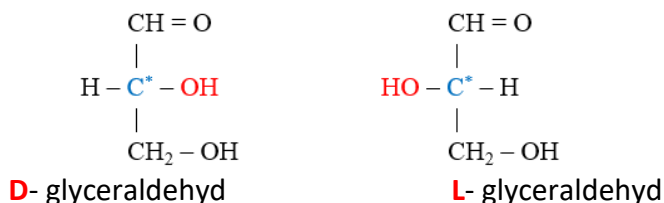
**Priestorová-** izoméry majú rovnaký sumárny aj konštitučný vzorec, líšia sa priestorovým usporiadaním atómov  
**Konfiguračná-** rôzne priestorové usporiadanie nesúvisí s rotáciou okolo jednoduchej väzby

### Optické izoméry (enantioméry)

- stereoizoméry, ktoré sa líšia konfiguráciou na **chirálnom uhlíku C\*** (*asymetrický uhlík, na ktorom sú naviazané štyri rôzne druhy skupín*)
- Navzájom predmet a obraz v zrkadle
- Počet enantiomérov  $2^n$ , n= počet chirálnych uhlíkov
- rovnaké chemické vlastnosti, líšia sa niektorými fyzikálnymi vlastnosťami ( *napr. otáčavosť polarizovaného svetla*)
- opticky aktívne-** otáčajú rovinu o rovnaký uhol, ale opačným smerom- **optické antipódy** (*ľavotočivé -, pravotočivé +*)
- Racemická zmes-** zmes dvoch antipódov v pomere 1:1, ktorá je opticky neaktívna

### Typy enantiomérov

<b>D- enantiomér</b> (D- dexter=pravý)	OH skupina po pravej strane od chirálneho uhlíka -v prírode je ich viac
<b>L- enantiomér</b> (L- laevus=ľavý-	OH skupina po ľavej strane od chirálneho uhlíka



## Najdôležitejšie sacharidy

### Fisherové vzorce

#### A. pentózy

#### B. hexózy

**Fischerov vzorec**- necyklické zobrazenie (*nevystihuje presne štruktúru a vlastnosti sacharidov*)

**Tollensov vzorec**- znázorňuje reálnu cyklickú štruktúru sacharidov **poloacetálové (hemiacetálové) formy sacharidov**

- pri vnútromolekulovej reakcii sacharidov medzi -OH a -CO/-COH skupinami dochádza k vzniku **poloacetálovej väzby a poloacetálového hydroxyly**
- vznikajú 5-6 článkové cyklické štruktúry s atómom kyslíka:
  1. **Furanózy**- 5 článkové cyklické, podobnosť s furánom, (*napr. z ribózy- ribofuranóza*)
  2. **Pyranózy**- 6 článkové cyklické, podobnosť s pyránom (*napr. z glukózy- glukopyranóza*)
- Zánikom karbonylovej skupiny sa aj daný uhlík stáva chirálny a vznikajú dva **anoméry** jednej opticky aktívnej konfigurácie (*nie sú predmet a obraz*)

**Typy anomérov**

<b><math>\alpha</math>- anomér</b>	ak poloacetálová hydroxylová skupina je na rovnakej strane ako hydroxylová skupina na poslednom chirálnom atóme
<b><math>\beta</math>- anomér</b>	ak poloacetálová hydroxylová skupina je na opačnej strane ako hydroxylová skupina na poslednom chirálnom atóme

**Hawthov vzorec**- názornejšie vyjadrenie cyklickej štruktúry sacharidov

**Pravidlá pri tvorbe:**

- päťčlánkové kyslík v strede hore, šesťčlánkové hore napravo
- číslovanie uhlíkov od kyslíka smerom dole v smere hodinových ručičiek
- Pod rovinou sú H a OH v Tollensovom vzorci napravo
- $-\text{CH}_2\text{OH}$  skupina nad rovinou cyklu pre D sacharidy, pod rovinu pre L-sacharidy
- $-\text{OH}$  skupina na  $\text{C}_1$  (*poloacetálová hydroxylová*) pri D- sacharidoch
  1.  $\alpha$ - forma pod rovinou cyklu
  2.  $\beta$ - forma nad rovinou cyklu

**Skutočný vzhľad glukózy**- stoličková konformácia, väzbový uhol  $109^\circ$

## Vlastnosti monosacharidov

### Fyzikálne

#### 1. Skupenstvo a vzhľad

- kryštalické bezfarebné látky, sladká chuť
- pri zahrievaní sa rozkladajú- karamelizujú

#### 2. Rozpustnosť- vo vode

#### 3. Opticky aktívne- tie, ktoré majú chirálne uhlíky

**Chemické** - závisia od typu skupiny v molekule ( *karbonylová a hydroxylová* )

### 1. Oxidačno- redukčné reakcie

#### A. Oxidácia- vznikajú **hydroxykarboxylové kyseliny**( cukrové kyseliny)

a. **Silná oxidácia** pomocou  $\text{HNO}_3$  (oxiduje sa primárna -OH skupina aj aldehydová )- vznikajú **aldárové kyseliny**

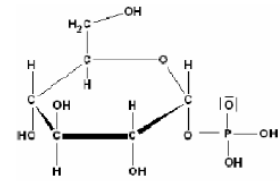
#### b. Mierna oxidácia

- oxiduje sa iba primárna -OH skupina bez aldehydovej - vznikajú **urónové kyseliny**
- oxiduje sa aldehydová skupina- vznikajú **aldónové kyseliny**
- Ketózy nepodliehajú oxidácii

#### B. Redukcia- vznikajú **alkoholy**

## 2. esterifikácia

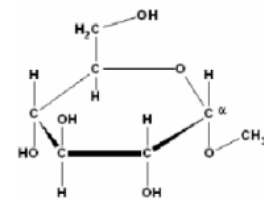
- reakcia hydroxylovej skupiny (poloacetál, alebo na poslednom uhlíku) sacharidov s kyselinami- **vznik esterov**
- počas metabolických dráh najčastejšie estery kyselina fosforečnej
- Napr. z glukózy vzniká  $\alpha$  alebo  $\beta$ - D- glukóza- 1-fosfát



$\alpha$ -D- glukóza-1-fosfát

## 3. vznik glykozidov

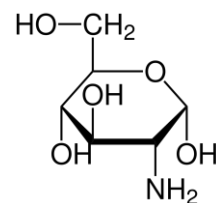
- reakcia poloacetálovej hydroxylovej skupiny sacharidov s alkoholmi
- uvoľňuje sa molekula vody a vzniká  **$\alpha$  a  $\beta$  glykozidová väzba**
- vznikajú  **$\alpha$  a  $\beta$  glykozidy** ( už nemajú redoxné vlastnosti, dôkazové reakcie neprebehnú ani pri vysokej teplote)
- Využitie napr. fytofarmácia, súčasť DNA ako nukleozidy(N-glykozidová väzba), vznik oligo a polysacharidov



metyl- $\alpha$ -D-glukopyranozid

## 4. Vznik amidov

- nahradenie hydroxylovej skupiny amino skupinou
- vznik aminosacharidov
- napr. D- glukozamín v chrupavkách



## Biologicky významné monosacharidy

### D-glukóza (ovocný cukor)

- ľahko stráviteľná
- Stavebná zložka sacharózy
- Výskyt**- voľná v ovocí a mede, viazaná v zložených sacharidoch, v bunke vo forme esteru s kyselinou  $H_3PO_4$ , v krvi

**Glykémia**- Hladina koncentrácie glukózy v krvi regulovaná inzulínom

### Typy glykémie

- hypoglykémia**
- Hyperglykémia**- zvýšená hladina koncentrácie glukózy v krvi
  - Pri vyššom poklese- možná mozgová disfunkcia
  - Pri väčšom poklese- upadnutie do kómy, nezvratné poškodenie, smrť

**Cukrovka ( diabetes)**- ochorenie spojené s poruchami hladiny glukózy v krvi

**Využitie glukózy**

- 1. Umelá výživa**- v medicíne vo forme infúzii intravenózne
- 2. Karamel**- vzniká zahriatím, využitie v potravinárstve ako hnedé farbivo (liehoviny, ocot)
- 3. Biotechnológia**- výroba organických zlúčenín pomocou mikroorganizmov ( etanol, vitamín C, kyselina mliečna, kyselina citrónová, antibiotiká)

**Rozklad glukózy**

**1. Alkoholové kvasenie**- rozklad glukózy pôsobením kvasiniek bez prístupu kyslíka  
- ( fermentácia)- výroba vína a piva

**2. Mliečne kvasenie**- rozklad glukózy pôsobením baktérií na kyselinu mliečnu  
- Tvorba kyslej kapusty, svalovka, mliečne výrobky

**D-fruktóza (hroznový cukor)**

- najsladší cukor, starý názov levulóza( otáča ako jediná svetlo doľava)
- **Výskyt**- ovocie, med ( glukóza: fruktóza=1:1)
- **Význam**- stavebná zložka sacharózy ( potravinárstvo)

**D-galaktóza (mliečny cukor)**

- Zložka laktózy
- **Výskyt**- mlieko
- **Význam**- Súčasť lipidov, zložených sacharidov, glykoproteínov

**D-manóza- výskyt**- semená palmy, škrupinkách orechov, pomarančová šťava

**D-ribóza a 2-deoxy- D-ribóza**- stavebné zložky nukleových kyselín

**B.Zložené sacharidy**

- zložené z dvoch a viacerých molekúl monosacharidov navzájom pospájaných **glykozidovou väzbou**

**Rozdelenie zložených sacharidov**

<b>1.oligosacharidy</b>	<b>2.polysacharidy</b>
2-10 monosacharidových jednotiek	viac ako 10 monosacharidových jednotiek
sladká chuť	bez sladkej chuti
rozpustné vo vode	väčšinou nerozpustné vo vode( <i>iba napučávajú</i> )
Sacharóza, maltóza, laktóza	Škrob, glykogén, celulóza

## 1. Oligosacharidy

### Sacharóza (repný, trstinový cukor)

Stavebné jednotky	$\alpha$ - D- glukopyranóza a $\beta$ - D fruktofuranóza
Typ väzby	$\alpha(1\rightarrow2)$ glykozidová
Výskyt	v cukrovej repe alebo trstine
Vlastnosti	<ul style="list-style-type: none"> <li>• zahrievaním hneď a mení sa na karamel</li> <li>• Neredukujúci sacharid (<i>na glykozidovej väzbe sa podieľajú oba poloacetálové hydroxyly</i>)</li> </ul>
Význam	sladidlo v potravinárstve, farmaceutický priemysel
Zaujímavosti	<b>Med-</b> produkt včiel, ktorý vzniká hydrolýzou sacharózy v tráviacom systéme včiel <b>zubný kaz a obezita-</b> nadmerná konzumácia sacharózy

### Laktóza (mliečny cukor)

Stavebné jednotky	$\beta$ - D- galaktopyranóza, $\alpha$ - D- glukopyranóza,
Typ väzby	$\beta(1\rightarrow4)$ glykozidová
Výskyt	v mlieku cicavcov ( <i>kravské 4-5%, materské 6-7%</i> )
Vlastnosti	redukujúci sacharid
Význam	zdroj výživy
Zaujímavosti	<b>laktózová intolerancia-</b> neschopnosť človeka tráviť laktózu

### Maltóza (sladový cukor)

Stavebné jednotky	$\alpha$ - D- glukopyranóza
Typ väzby	$\alpha(1\rightarrow4)$ glykozidová
Výskyt	v klíčkoch semien ,vznik enzýmovou hydrolýzou škrobu
Vlastnosti	redukujúci sacharid
Význam	výroba piva( v naklíčenom jačmeni maltáza štiepi maltózu na glukózu)

## 2. Polysacharidy

**D-glukány-** polysacharidy zložené iba z D-glukózových jednotiek( škrob, celulóza, glykogén



**Škrob (zásobný rastlinný cukor)**

<b>Stavebné jednotky</b>	<b>1.amylóza (20%)</b> - $\alpha$ - D- glukopyranóza nerozvetvená závitnica, rozpustná vo vode <b>2.amylopektín (80%)</b> - $\alpha$ - D- glukopyranóza rozvetvená závitnica, nerozpustný vo vode
<b>Typ väzby</b>	V amylóze $\alpha$ (1→4) glykozidová väzba V amylopektíne $\alpha$ (1→4) a $\alpha$ (1→6) glykozidová väzba
<b>Výskyt</b>	zemiakové hľuzy, obilniny
<b>Vlastnosti</b>	Vo vode tvorí koloidný roztok
<b>Význam</b>	zdroj energie, dextríny ( <i>technické lepidlá</i> ), potravinárstvo, farmaceutický priemysel ( <i>výroba tabliet</i> )
<b>Zaujímavosti</b>	<b>Dôkaz Lugolovým roztokom</b> ( I <sub>2</sub> v KI)

**Rozklad škrobu**

- hydrolýzou alebo vysokou teplotou
- **hydrolýza**- princíp trávenia škrobu v tráviacej sústave slinnou amylázou ( *začiatok v ústnej dutine*)

**Glykogén (zásobný živočíšny cukor)**

<b>Stavebné jednotky</b>	$\alpha$ - D- glukopyranóza ( <i>podobný amylopektínu, viac rozvetvený</i> )
<b>Typ väzby</b>	$\alpha$ (1→6) glykozidová väzba a $\alpha$ (1→4) glykozidová väzba
<b>Výskyt</b>	pečeň, svaly
<b>Vlastnosti</b>	Rozpustný vo vode
<b>Význam</b>	zdroj energie ( <i>v prípade potreby sa štiepi na glukózu a transportuje krvou- napr. pri hladovaní</i> )

**Celulóza (stavebný rastlinný cukor)**

<b>Stavebné jednotky</b>	$\beta$ -D- glukopyranózy <i>nerozvetvený rovný polymér, stabilizovaný vodíkovými mostíkmi</i>
<b>Typ väzby</b>	$\beta$ (1→4)glykozidové väzby
<b>Výskyt</b>	rastlinné pletivá ( <i>napr. drevo- spoločne s lignínom, hemicelulózou a živcami</i> )
<b>Vlastnosti</b>	nestráviteľná pre človeka
<b>Význam</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• zložka vlákniny- podporuje trávenie</li> <li>• papierenský priemysel a textilný priemysel( viskózový hodváb, bavlna)</li> <li>• súčasť bunkovej steny, zdroj potravy pre bylinožravce</li> <li>• z nitrátov celulózy- výroba kolódia, celuloиду, strelnej bavlny</li> </ul>
<b>Zaujímavosti</b>	<b>Celofán</b> - obalový materiál <b>xantogenan celulózy</b> - surovina na výrobu celofánu a hodváhu (vznik pôsobením NaOH a CS <sub>2</sub> na celulózu) <b>hemicelulóza</b> - látky v dreve sacharidovej povahy

**Iné zložené sacharidy****Chitín**

**Zloženie**- monosacharidové jednotky obsahujúce dusík

**Význam**- základná zložka kutikuly článkonožcov, bunkových stien húb, rias

**Pektíny**

- Zásobné cukry

**Výskyt**- jablká, šupka citrusov

**Vlastnosti**- pri zahrievaní tvoria gél

**Význam**- výroba džemov, marmelád, rôsolov

**Inulín**

**Výskyt**- čelad' astrovité

**Význam**- príprava diabetických jedál

**Agaróza**

**Výskyt**- morské riasy

**Význam**- živná pôda (**agar**) mikrobiológia a potravinárstvo

**Dôkazové reakcie sacharidov**

- Ovplyvnené cyklickými formami sacharidov (reagujú až po zahriatí)

<b>Molischova</b>	
<b>Špecifickosť:</b>	dôkaz prítomnosti sacharidu ( nešpecifická)
<b>Činidlo:</b>	konc. kyselina sírová, Molischovo činidlo( 10% roztok naftolu v etanole)
<b>Podstata:</b>	Účinkom kyseliny sírovej dochádza k dehydratácii monosacharidov na furfural ( alebo jeho deriváty). Následne tieto produkty kondenzujú s 2 molekulami 1-naftolu za vzniku fialového produktu ( trifenylmetánové farbivo). Ten sa javí ako prstenec na rozhraní kyseliny sírovej a roztoku sacharidu s Molischovým činidlom.
<b>Farebná zmena:</b>	<i>fialový prúžok na rozhraní kyseliny a roztoku</i>
<b>Selivanová</b>	
<b>Špecifickosť:</b>	rozlíšenie aldóz a ketóz
<b>Činidlo:</b>	10% HCl, Selivanovo skúmadlo( 50cm <sup>3</sup> 36%HCl- 50cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O- 0,05g resorcín)
<b>Podstata:</b>	Účinkom kyseliny chlorovodíkovej dochádza k dehydrogenácii ketózy ( fruktózy) na 5- hydroxymetylfural, ktorý kondenzuje s rezorcínom na produkt višňovočervenej farby. Reakcia sa používa na rozlíšenie ketózy, ktorá dehydratuje skôr. Aldózy reagujú 20x pomalšie ( negatívna reakcia) V prípade použitia sacharózy s okyslením HCl dôjde k pozitívnej reakcii( kyselina rozštiepi glykozidovú väzbu za vzniku fruktózy a glukózy)
<b>Farebná zmena:</b>	<i>višňovočervená farba</i>

Fehlingom činidlom	
Špecifickosť:	dôkaz redukujúcich cukrov
Činidlo:	Fehling I. roztok síran meďnatý $\text{CuSO}_4$ + Fehling II. roztok 9% hydroxid sodný NaOH, 26% vlnan draselný, pomer FI: FII/1:1
Podstata:	<b><math>\text{R-COH} + 2\text{Cu}^{2+} + 5\text{OH}^- \rightarrow \text{R-COO}^- + \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}</math></b> Pozitívna reakcia všetky monosacharidy a disacharidy s voľným poloacetálovým hydroxylom, dochádza k oxidácii sacharidov na ich príslušné kyseliny/soli kyselín a redukcii katiónu $\text{Cu}^{2+}$ z Fehlingovho činidla $\text{Cu}^+$ alebo až $\text{Cu}^0$ .
Farebná zmena:	Zmena modrého na červenohnedé zafarbenie
Tollensovým činidlom	
Špecifickosť:	Dôkaz redukujúcich cukrov
Činidlo:	Tollensovo činidlo(5% dusičnan strieborný $\text{AgNO}_3$ , 10% NaOH, 2% hydroxid amónny $\text{NH}_4\text{OH}$ )
Podstata:	<b><math>\text{R-COH} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \rightarrow \text{R-COONH}_4 + 2\text{Ag} \downarrow + 3\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}</math></b> Pozitívna reakcia všetky monosacharidy a disacharidy s voľným poloacetálovým hydroxylom, dochádza k oxidácii sacharidov na ich príslušné kyseliny/soli kyselín a redukcii katiónu $\text{Ag}^+$ z Tollensovho činidla $\text{Ag}^0$ .
Farebná zmena:	Z bezfarebného roztoku vznikne strieborné zrkadlo na stene skúmavky
Lugolovým roztokom	
Špecifickosť:	dôkaz škrobu
Činidlo:	Lugolov roztok(roztok jódu v jodide draselnom)
Podstata:	Škrob sa skladá z 20% z amyulózy a 80% amylopektínu. Amylóza (nerozvetvená časť škrobu) vytvára helixy(závitnice), do ktorých sa vmedzerí jód, zmení sa absorpcia svetla a vzniká charakteristické tmavomodré sfarbenie. Po zahriatí dokážeme rôzne frakcie hydrolýzy škrobu (tmavofialové - modré - červené - oranžové - žlté sfarbenie)
Farebná zmena:	Zo žltého zafarbenia vznikne tmavomodré, tmavofialové až čierne

## Iné:

1. Nitrochrómová- dôkaz monosacharidov ( karmínovočervená)