

# MONOSACHARIDY

..aneb UHLOVODANY nejsou UHLOVODÍKY.

Milé studentky, milí studenti,

dnes se budeme zabývat popisnou biochemií monosacharidů, kterou si musíme projít, abychom v budoucnu dokázali pochopit všechny příčiny a důsledky jejich typického chování, a to nejen v lidském organismu.

O mnohých z monosacharidů jste jistě už někdy slyšeli, takže v tom pro vás dnešní chemie může být nakonec docela pohodovou kratochvílí. Aby to ale nebylo jen prosté memorování strukturních vzorců a jejich názvosloví, podíváme se dnes společně například na to, **v čem tkví rozdíly mezi krevními skupinami**, zmíníme se **o cyklu, který vlastně ani cyklem není** a pokusíme se zjistit, **proč kouření způsobuje stárnutí kůže** (jako by nestačil ten infarkt a rakovina... 😊).

Ze všeho nejdříve si ale zopakujeme, co jsme se naučili minule. Opakovací otázky můžete řešit přímo zde v tomto materiálu nebo také online na [www.exp.er.cz](http://www.exp.er.cz), kde je vám k dispozici i správné řešení. **Až všechny otázky správně zodpovíte, otočte list a pustíme se do díla!**

## Opakovací test:

- 1) Kolikrát musí proběhnout cyklus  $\beta$ -oxidace, aby došlo k úplnému odbourání triacylglycerolu, který je tvořen dvěma zbytky kyseliny stearové a jedním zbytkem kyseliny olejové?
- a) 28×
  - b) 26×
  - c) 24×
  - d) Žádná z odpovědí není správná
- 2) Jak organismus zpracovává glycerol uvolněný např. z tuků?
- a) v procesu  $\beta$ -oxidace
  - b) na  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$
  - c) Organismus glycerol nijak nezpracovává; přímo jej vylučuje močí
  - d) společně s cukry
- 3) Které osoby mohou být ohroženy nedostatek vitamínu  $\text{B}_{12}$  a proč?
- a) vegetariáni / vegani (vitamín  $\text{B}_{12}$  obsahují pouze potraviny živočišného původu)
  - b) alkoholici (vitamín  $\text{B}_{12}$  je rozpustný v lihu, a tak se častým popíjením z těla vyplaví)
  - c) osoby s vyoperovaným žlučníkem (vitamín  $\text{B}_{12}$  je hlavní složkou žluči)
  - d) Ani jedna odpověď není správná, vitamín  $\text{B}_{12}$  si tělo tvoří samo.
- 4) Jak se vyrábí margarín? A jak mýdlo?
- 5) Mnozí výrobci potravin uchovávají své produkty v inertní atmosféře, aby tak prodloužili jejich trvanlivost. Inertní atmosféru většinou tvoří plynný dusík ( $\text{N}_2$ ). Posuďte, zda by máslo uchovávané v inertní atmosféře bylo odolnější proti žluknutí a svoji odpověď zdůvodněte.
- 6) Jakou úlohu v lidském organismu plní žluč?

Sacharidy jsou organické látky sestávající z uhlíku, vodíku a kyslíku, a to tak, že na každý atom uhlíku formálně připadá molekula vody. Na základě této skutečnosti byly sacharidy dříve nazývány jako **uhlovodany**, případně také jako **uhlohydráty**. [Jak navíc ukazují experimenty](#), dají se sacharidy na uhlík a vodu snadno rozložit.

**Jak koncentrovanou  $H_2SO_4$  byste použili, kdybyste chtěli experiment zopakovat? Zdůvodněte.**

**Poznamenejte si obecný sumární vzorec sacharidů:**

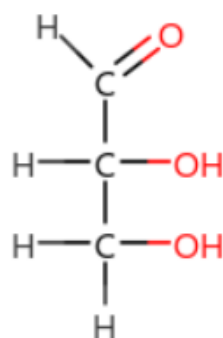
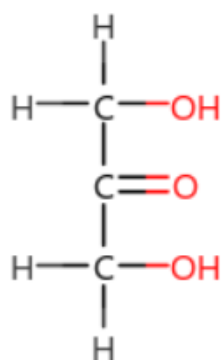
Sacharidy dělíme na **monosacharidy**, **oligosacharidy** a **polysacharidy**, přičemž první dvě uvedené kategorie (mono- a oligosacharidy) souhrnně označujeme též jako **cukry**. V dalším textu se prozatím budeme zabývat pouze monosacharidy.

## Monosacharidy

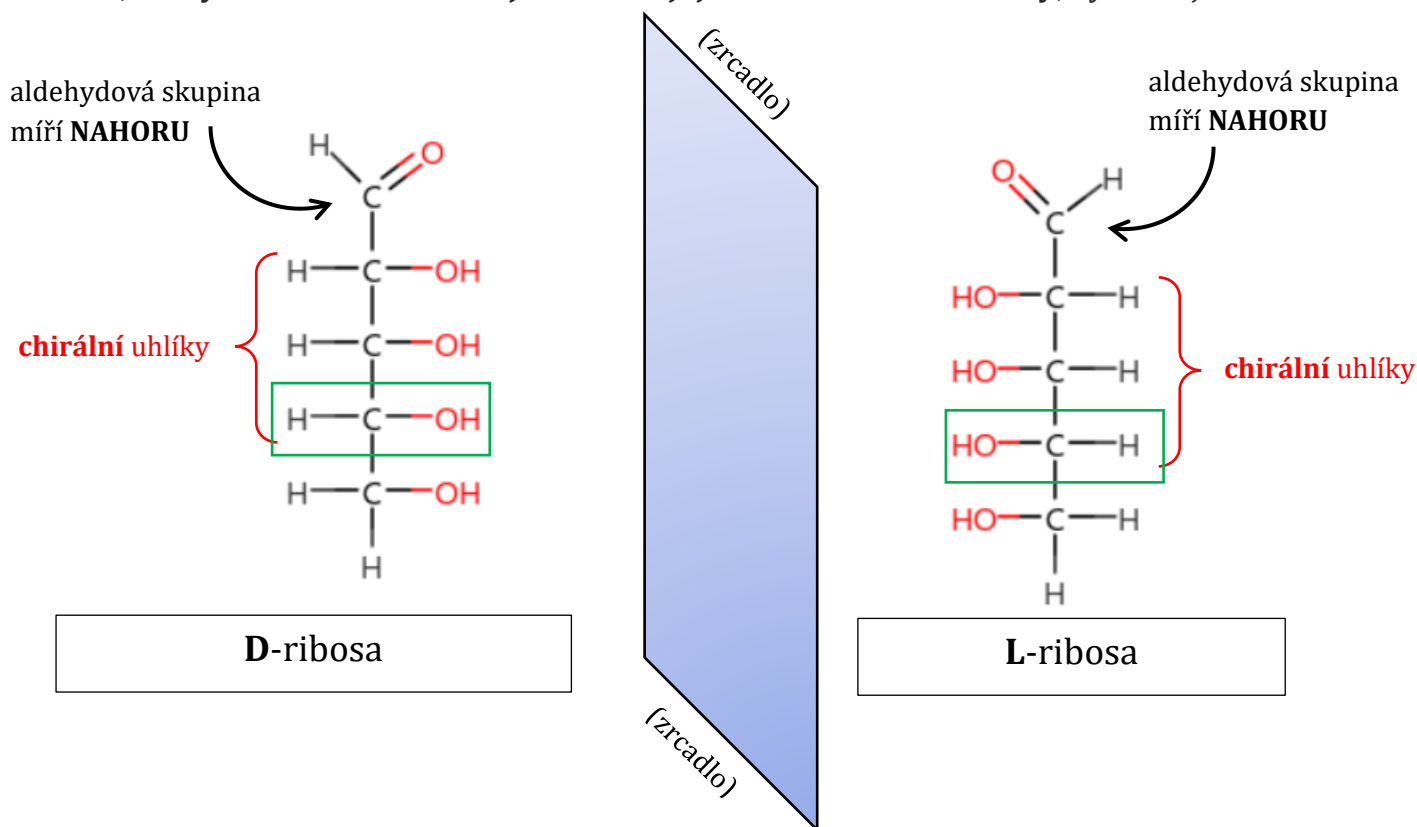
Monosacharidy jsou **bílé krystalické látky dobře rozpustné ve vodě**. Zahříváním hnědnou (karamelizují — viz [zde](#) nebo také [zde](#)).

Z pohledu organické chemie mohou být monosacharidy buď **polyhydroxyaldehydy (=aldosy)**, nebo **polyhydroxyketony (=ketosy)**.

Na obrázku vidíte dva nejjednodušší monosacharidy. Oba systematicky pojmenujte a správně vyznačte aldehydovou funkční skupinu a/nebo ketoskupinu.



Jak si můžete dále povšimnout, vyskytují se v molekulách většiny monosacharidů **chirální centra**. Značení, kterým se od sebe navzájem odlišují jednotlivé enantiomery, vysvětluje obrázek:



Obrázek zachycuje enantiomery (=zrcadlové obrazy) monosacharidu **ribosy** ve **Fischerově projekci**.

Červenou svorkou jsou označeny všechny chirální atomy uhlíku. Věnujte pozornost chirálnímu uhlíku, který je zakreslen nejnižší (na obrázku v zeleném rámečku):

Pokud z tohoto uhlíku směřuje **-OH skupina doprava** => jedná se o **D-enantiomer (D-ribose)**;  
pokud z tohoto uhlíku směřuje **-OH skupina doleva** => jde o **L-enantiomer (L-ribose)**.

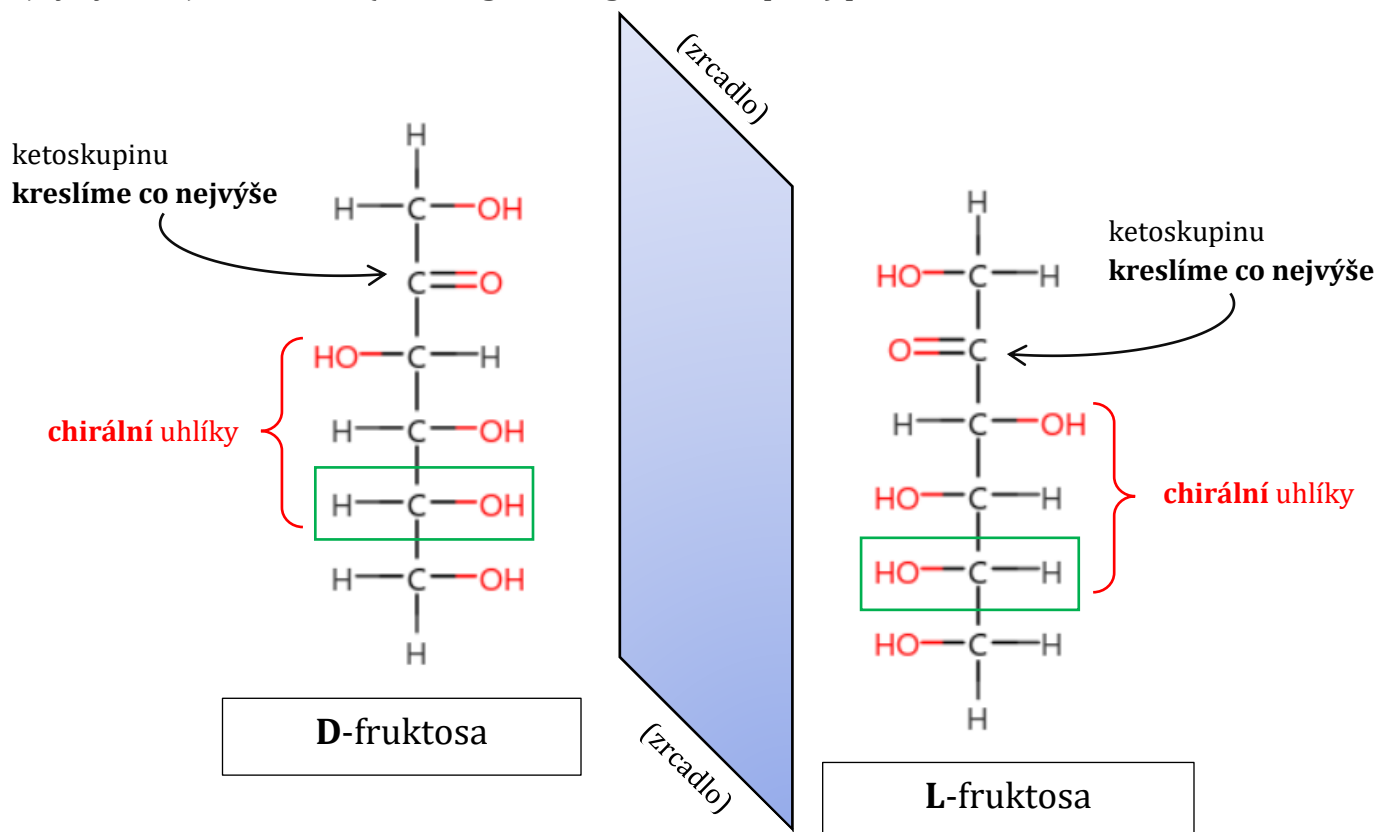
Zakreslete ve Fischerově projekci následující monosacharidy<sup>1</sup>:

- [D-glyceraldehyd a L-glyceraldehyd](#)
- [D-glukosa a L-glukosa](#)
- [D-galaktosa a L-galaktosa](#)

Neznáte-li požadované struktury z paměti, najděte si je v literatuře nebo na internetu. **Potom se je ale nazpaměť naučte, budeme je chtít!** (stačí samozřejmě umět jen D-isomery, protože L-isomery si hravě vytvoříte sami „pravolevým zrcadlením“ všech chirálních center... 😊)

<sup>1</sup> Správné řešení se zobrazí kliknutím na odkaz.

Stejný systém jako u aldós (ribosa, glukosa, galaktosa apod.) používáme i u ketos — viz obrázek:



Strukturu fruktosy ve Fischerově projekci se, prosím, naučte z paměti též. ☺

Mimo rozlišování D- a L- enantiomerů je zde nutno zmínit ještě **optickou aktivitu**, kterou monosacharidy vykazují:

**Stáčí-li sacharid rovinu polarizovaného světla doprava, značí se + (plus).**

**Stáčí-li sacharid rovinu polarizovaného světla doleva, značí se - (mínus).**

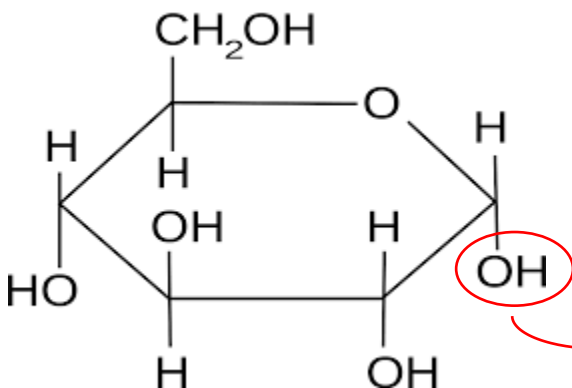
Kompletní zápis názvu monosacharidu by tak měl obsahovat informace o enantiomeru i o jeho optické aktivitě – např. **D-(+) glyceraldehyd**, **L-(-) glyceraldehyd**, **D-(-) fruktosa** atd.

**Pozor!!! Samotný směr stáčení roviny polarizovaného světla (+ nebo -) ovšem přímo nesouvisí s tím, zda se jedná o D- nebo L- enantiomer!!!**

Jsou-li dva monosacharidy **enantiomery**, mají navzájem **opačnou optickou aktivitu**. Ale zatímco např. **D-glukosa** má optickou aktivitu označenou (+) a **L-glukosa** (-), **D-fruktosa** je (-) a **L-fruktosa** je (+).

Třebaže Fischerovy vzorce monosacharidů vypadají přehledně (hezky zachycují rozdíl mezi aldosaми a ketosaми, dokážeme jednoznačně určit chirální uhlíky a odlišit D- a L- enantiomery), **nereflektují skutečnou podobu molekul sacharidů, které se ve velké míře zacyklují.**

Cyklický charakter monosacharidů vystihují tzv. **Haworthovy vzorce** — jeden takový vidíte na obrázku:



*Haworthův vzorec D-glukosy*

*nově se objevuje tzv. „poloacetalový hydroxyl“*

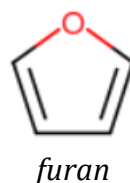
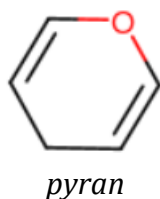
**Podívejte se prosím na video, jak se Haworthovy vzorce tvoří.** Video je sice v angličtině<sup>2</sup>, ale jinak velmi pěkně graficky zpracované, a proto (snad) pochopitelné. Kdyby měl kdokoliv s pochopením problém (ať už kvůli angličtině nebo kvůli chemii), jsme k dispozici na e-mailu. Kromě toho ještě můžete nahlédnout do učebnice, kde je Haworthovým vzorcům jistě věnována příslušná pasáž.

Pochopení látky si ověříme na příkladech — **nakreslete Haworthovy vzorce následujících sacharidů. Vycházejte z Fischerových vzorců, které jste si nakreslili dříve:**

- [β-D-galaktosa](#)
  
- [α-D-glukosa](#)
  
- [α-D-ribosa](#)
  
- [β-D-fruktosa](#)

<sup>2</sup> Pokud si budete chtít pustit titulky, tak se nenechte zaskočit výrazem „anima“, který má znamenat „anomer“.

Na obrázku vidíte dvě heterocyklické sloučeniny — pyran a furan.



Zamyslete se, v čem spočívá rozdíl mezi monosacharidy, které označujeme jako pyranosy a monosacharidy, které nazýváme furanosy.

## Výskyt a význam monosacharidů

Spojte pojmy v tabulce:

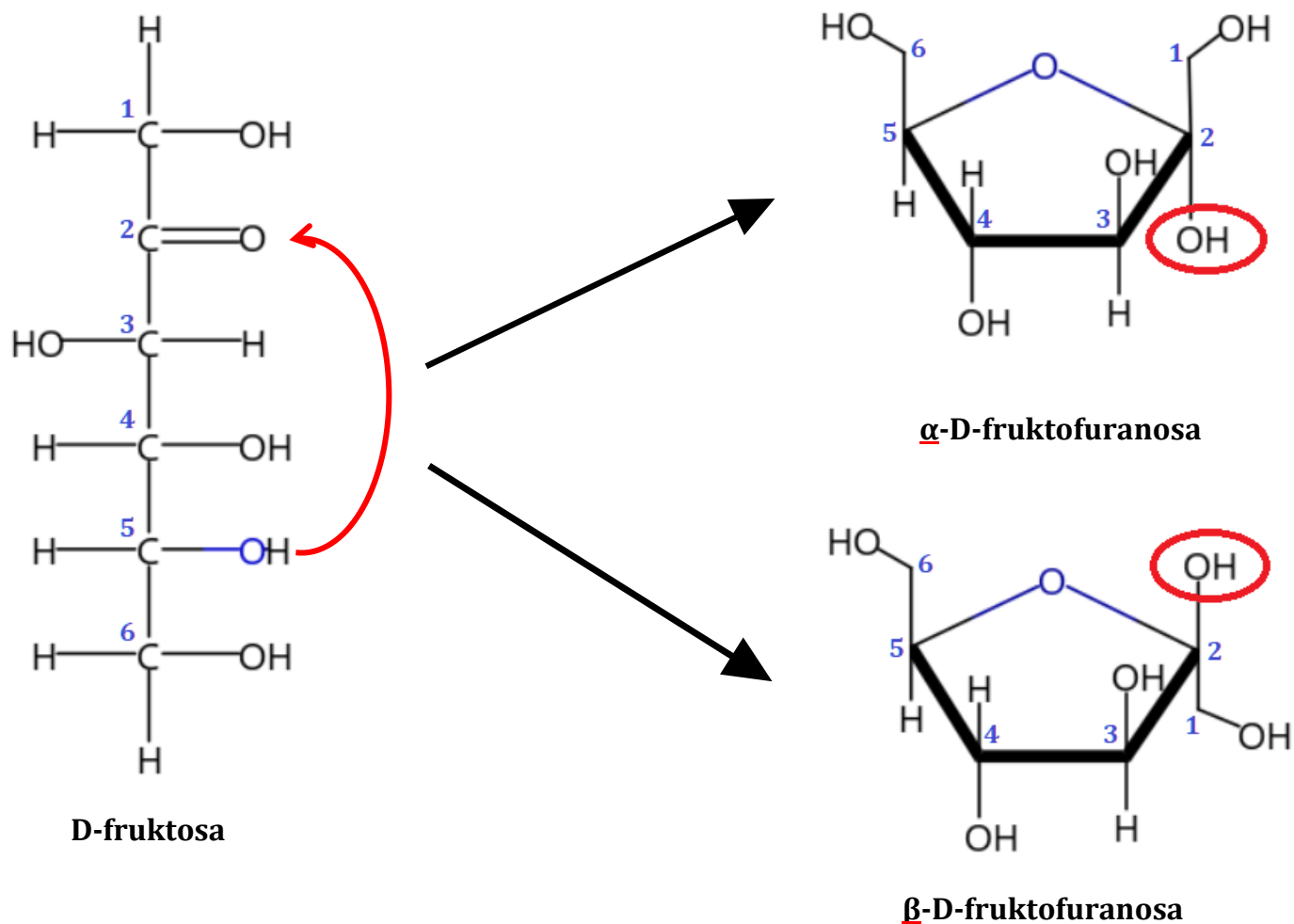
GLUKOSA	součást „CUKRU MLÉČNÉHO“
FRUKTOSA	SOUČÁST <a href="#">NUKLEOVÝCH KYSELIN</a>
MANNOSA	„CUKR HROZNOVÝ“, vzniká fotosyntézou
GALAKTOSA	„CUKR Z KVASINEK“
RIBOSA	„CUKR OVOCNÝ“, nejsladší ze všech

Galaktosa má zcela klíčovou funkci, pokud jde o **typizaci krevních skupin**. Na povrchu červených krvinek se nacházejí tzv. **antigeny**, které mají povahu **glykolipidů (popř. glykoproteinů)** — tj. látek složených částečně z lipidů (či proteinů) a **částečně ze sacharidů**. Tyto antigeny se pak mohou navzájem lišit složením sacharidové složky:

- má-li sacharidová složka antigenu na svém konci **N-acetylgalaktosamin** (=derivát galaktosy s navázaným zbytkem kyseliny octové), jde o antigen **A => krevní skupinu A**
- končí-li sacharidová složka antigenu **dvěma spojenými galaktosami**, jde o antigen **B => krevní skupinu B**
- jestliže sacharidová složka antigenu končí **pouze jednou molekulou galaktosy**, jde o **krevní skupinu 0**.

# Fruktosa a Haworthovy vzorce

Fruktosa<sup>3</sup> se umí cyklit hned dvěma různými způsoby. Ten, který vám bude možná známější, naznačuje následující schéma:



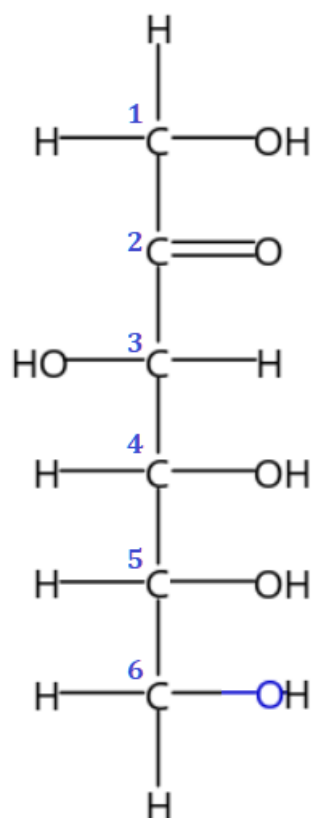
Červená šipka ukazuje, že bude docházet ke vzniku nové vazby mezi kyslíkem na **uhlíku C5** (znázorněn modrou barvou) a ketoskupinou. Přitom mohou vzniknout **dva anomery,  $\alpha$  a  $\beta$** , které se liší polohou **poloacetalového hydroxyly** (v červeném kroužku).

Protože vznikl **5členný cyklus**, který vypadá jako furan (viz předchozí stranu), nazývá se takto vzniklá forma fruktosy **fruktofuranosa**.

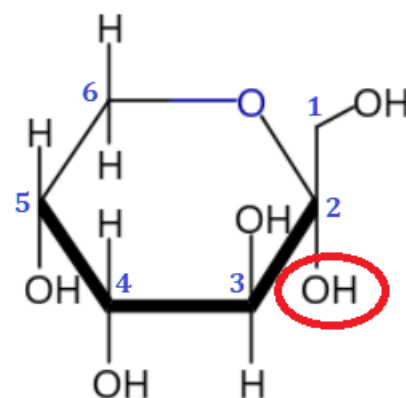
<sup>3</sup> jakož i další monosacharidy, avšak u fruktosy je schopnost tvořit cyklus dvěma způsoby pozorována nejčastěji



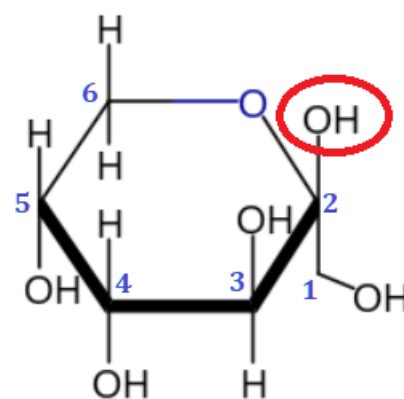
Přípustná je ovšem i varianta, kdy fruktosa tvoří 6členný cyklus, neboť i 6členné kruhy jsou stabilní:



**D-fruktosa**



**α-D-fruktopyranosa**



**β-D-fruktopyranosa**

Červená šipka ukazuje, že bude docházet ke vzniku nové vazby mezi kyslíkem na **uhlíku C6** (znázorněn modrou barvou) a ketoskupinou. Přitom mohou vzniknout **dva anomery, α a β**, které se liší polohou **poloacetalového hydroxyly** (v červeném kroužku).

Protože vznikl **6členný cyklus**, který vypadá jako pyran (viz dvě strany zpátky), nazývá se takto vzniklá forma fruktosy **fruktopyranosa**.

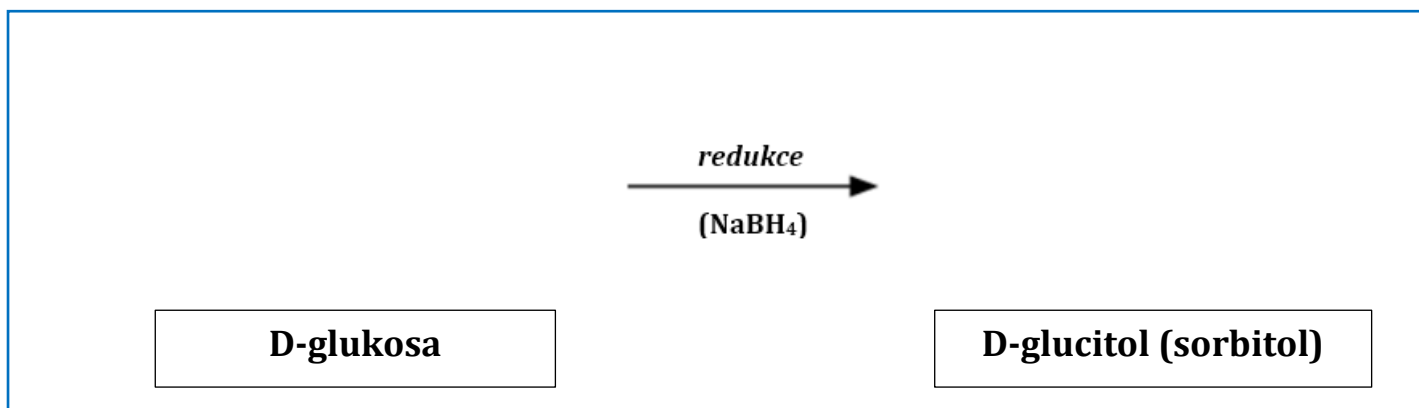
V přírodě se běžně vyskytují jak fruktofuranosa, tak fruktopyranosa. Když budete mít vytvořit cyklickou formu fruktosy a nebude specifikováno, o který typ (furanosa × pyranosa) má jít, vyberte si způsob, který se vám líbí víc. 😊

# Reakce monosacharidů

1) **REDUKCE** — Redukce probíhá na aldehydové skupině či ketoskupině a **vznikají alkoholy**.

— např. **D-glucitol** (sorbitol) **používaný jako náhradní sladidlo** (pro diabetiky)

**Dokreslete si do schematu Fischerovy strukturní vzorce jmenovaných látek:**



2) **OXIDACE** — probíhá především na „paloacetalovém hydroxyly“ po cyklizaci molekuly monosacharidu

— silnější oxidační činidla vedou ke vzniku **karboxylových kyselin** (bližší informace pro zájemce jsou k nalezení třeba [na Wikipedii](#)).

3) **FEHLINGOVA REAKCE A TOLLENSOVA REAKCE** — najděte si obě reakce v literatuře a stručně si zapište jejich princip (měli byste je znát už z organiky, kde jste je používali k důkazu aldehydů).

4) **ZMĚNA POČTU ATOMŮ UHLÍKU V MOLEKULE** — Různé monosacharidy jsou tvořeny různým počtem uhlíků. Většinou jde o **5 uhlíků** (pak takové sacharidy můžeme nazvat též jako **pentosy**<sup>4</sup>) nebo o **6 uhlíků** (a pak takové sacharidy můžeme nazvat jako **hexosy**<sup>5</sup>).

Pro živé organismy je výhodné, když mezi sebou pentosy a hexosy (ale také ostatní sacharidy s jiným počtem uhlíků) dokážou navzájem převádět. K tomu jim slouží **pentosofosfátová dráha**. (Někde se můžete setkat i s pojmem „pentosofosfátový cyklus“, ale tento pojem je chybný, protože o žádný cyklus nejde a kdo tvrdí, že ano, tak lže. 😊)

Pentosofosfátová dráha je komplexní biochemický děj, který zde pro jeho složitost nebudeme probírat. Stačí jen, když si zapamatujete, že něco takového vůbec existuje...

<sup>4</sup> příkladem **pentosy** je třeba **ribosa**, protože má v molekule **5 atomů uhlíku**

<sup>5</sup> příkladem **hexosy** může být třeba **glukosa** nebo také **fruktosa**, protože obě mají v molekule **6 atomů uhlíku**. Obdobně pak definujeme také např. **triosy** (tvořené 3 atomy uhlíku), **tetrosy** (tvořené 4 atomy uhlíku) apod.

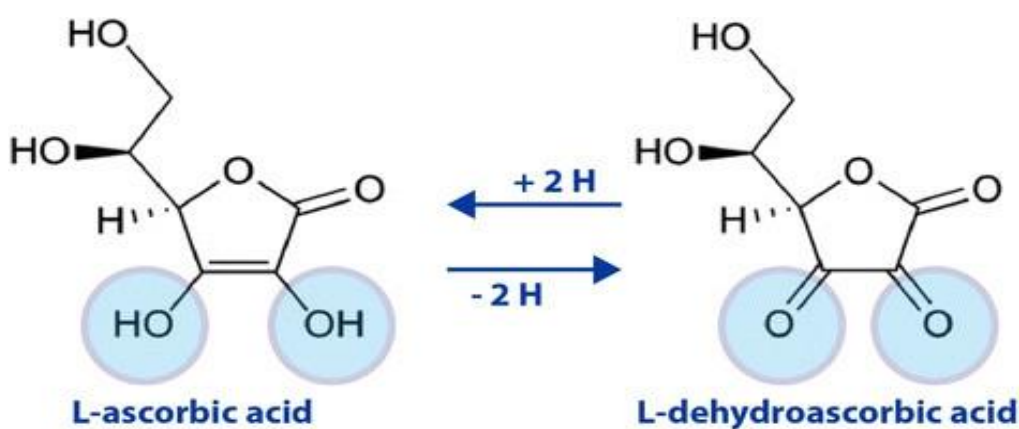
Některé monosacharidy (jako např. glukosa) podléhají **alkoholovému kvašení**, které pozorujeme například u ovoce. Krom ethanolu vzniká ještě plynný CO<sub>2</sub>. **Zapište tento děj chemickou rovnicí:**



kvašení  
→  
(a následná destilace)



**Strukturu sacharidu má také vitamín C** <sup>(6)</sup>. Díky snadno oxidovatelným hydroxylovým skupinám má vitamín C **redukční účinky** — „vychytává“ různé volné radikály, které poškozují buňky, a zredukuje je, čímž riziko poškození buněk omezí.



Na obrázku vidíte oxidaci hydroxylových skupin vitamínu C. Jako oxidační činidlo působí mj. volné radikály, zpravidla tvořené různými reaktivními formami kyslíku.

Mimo to **se vitamín C podílí na syntéze kolagenu** — proteinu, který zajišťuje pružnost a elasticitu našich tkání, mj. také kůže (připomeňte si v materiálu o proteinech). To představuje **problém pro kuřáky**, neboť při kouření vzniká spousta volných radikálů, které mají tendence poškozovat buňky.

**Veškerý vitamín C**, který je v danou chvíli v těle kuřáka dostupný, **se tak spotřebuje** na redukci volných radikálů vzniklých kouřením **a pak už se jej nedostává pro syntézu kolagenu**.

**Proto kouření způsobuje stárnutí kůže...**

<sup>6</sup> neboli kyselina L-askorbová

A na závěr dnešní hodiny si ještě zopakujeme základní pojmy ze stereochemie sacharidů.  
**Pospojte pojmy v tabulce.**

EPIMERY	= zrcadlové odrazy (liší se v konfiguraci <b>všech</b> chirálních center)
DIASTEREOISOMERY	= molekuly, které se liší v konfiguraci <b>právě jednoho</b> chirálního centra (např. glukosa a galaktosa)
ENANTIOMERY	= molekuly téhož sacharidu, které se liší <b>pouze v konfiguraci „poloacetalového hydroxyly“</b>
ANOMERY	= všechno ostatní, co nejsou anomery, epimery ani enantiomery

---

<sup>7</sup> Zdroje obrázků na předchozí stránce:

<https://www.shutterstock.com/cs/search/plum+brandy> (kvašení švestek)

<https://www.researchgate.net/publication/306111617/figure/fig2/AS:403296855576577@1473164871264/The-oxidation-reduction-redox-reaction-of-vitamin-C-molecular-forms-in-equilibrium.png> (vitamín C).