

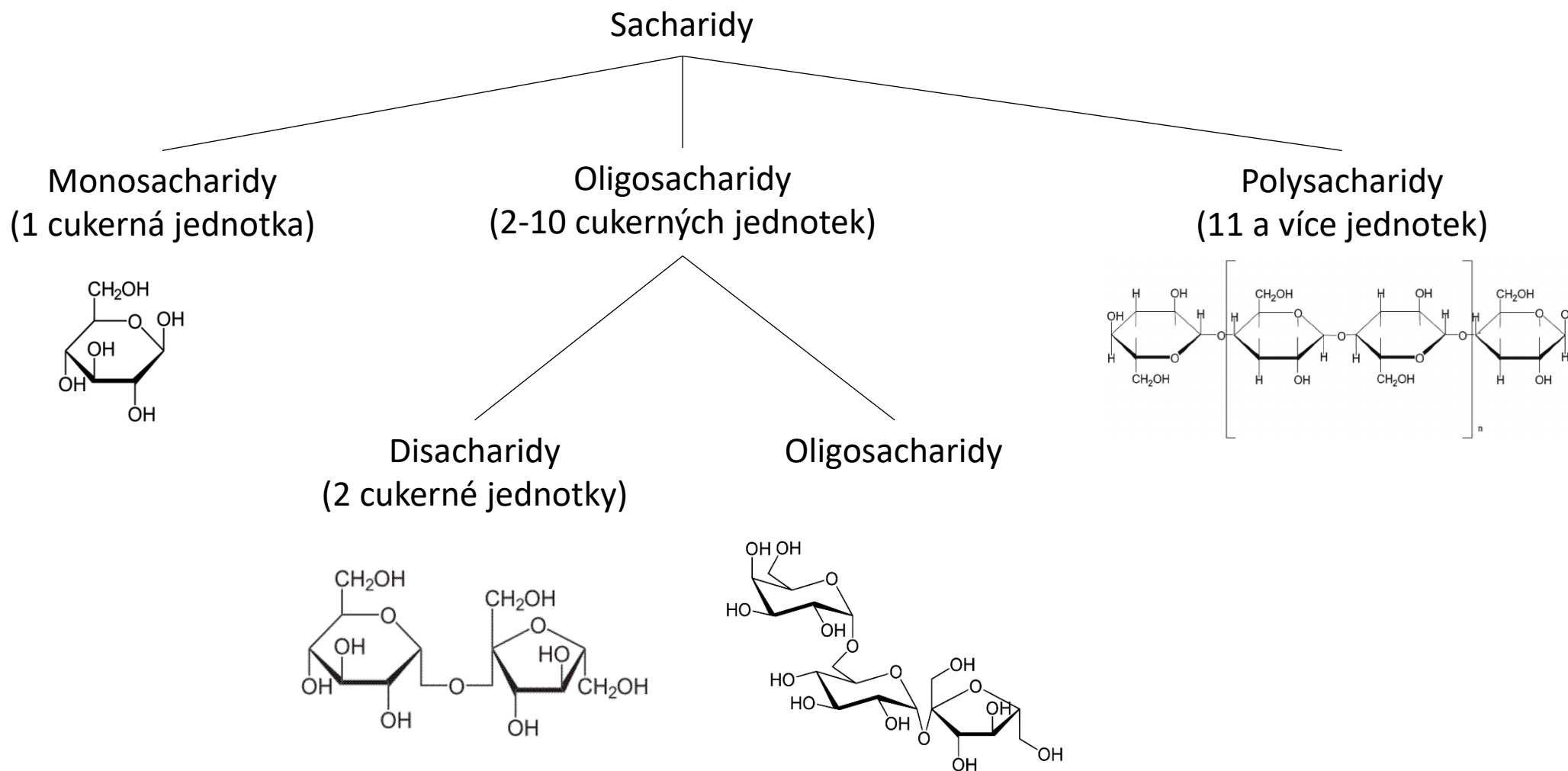
# Sacharidy



# Sacharidy

- Karbohydráty, uhlohydráty, glycidy nebo cukry
- Nejrozsáhlejší třída biologicky aktivních molekul
- Funkce
  - Zdroj energie
  - Zásobní látky
  - Stavební a podpůrná funkce
  - Složky nukleotidů, kofaktorů, glykoproteinů, glykolipidů
  - Prekurzory aminokyselin a lipidů
  - Antigeny na povrchu buněk

# Dělení podle počtu jednotek

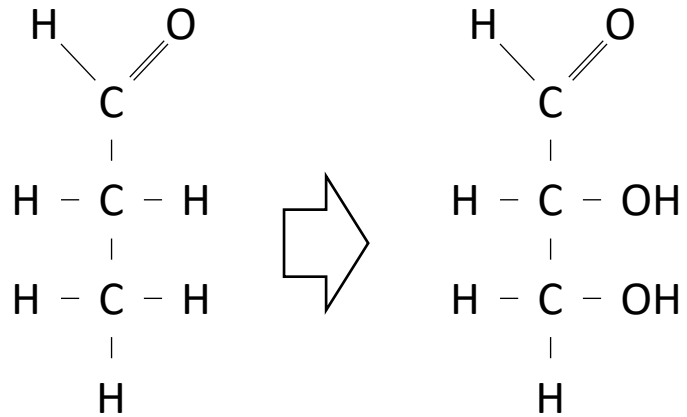


# Monosacharidy

- Základní jednotky sacharidů
- Bezbarvé, krystalické látky, rozpustné ve vodě
- Některé sladké = cukry
- Podle počtu uhlíků
  - Diózy (2C)
  - Triózy (3C)
  - Tetrózy (4C)
  - Pentózy (5C)
  - Hexózy (6C)
  - Heptózy (7C)

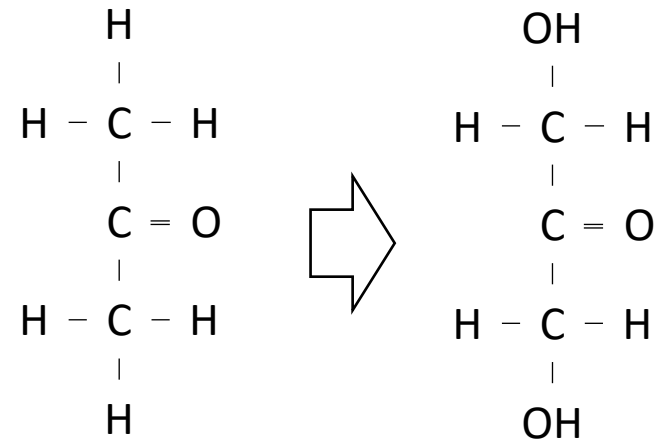
# Chemické vlastnosti sacharidů

- Polyhydroxyderiváty aldehydů = aldózy
- Polyhydroxyderiváty ketonů = ketózy



Propanal

Glyceraldehyd



Aceton

Dihydroxyaceton

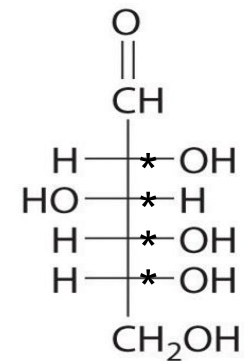
- Obecný vzorec  $C_m(H_2O)_n$  (neplatí např. pro deoxysacharidy a deriváty)

# Stereoizomerie cukrů

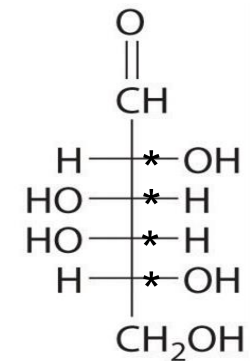
- Každý uhlík s OH skupinou je chirální = nese 4 různé substituenty
- Pozice OH skupiny vůči ostatním substituentům se může měnit
- Každý chirální uhlík dává vznik 2 stereoizomerům

- Hexóza

- 4 chirální uhlíky = 16 izomerů
- 8 unikátních názvů, v D a L formě



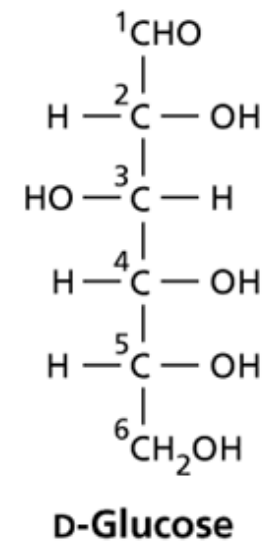
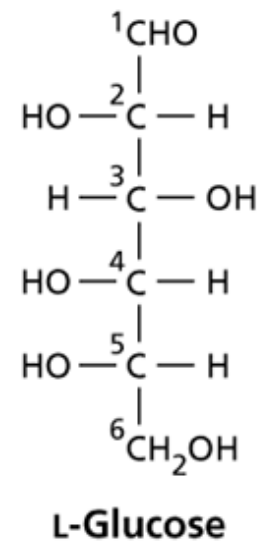
**Glucose**



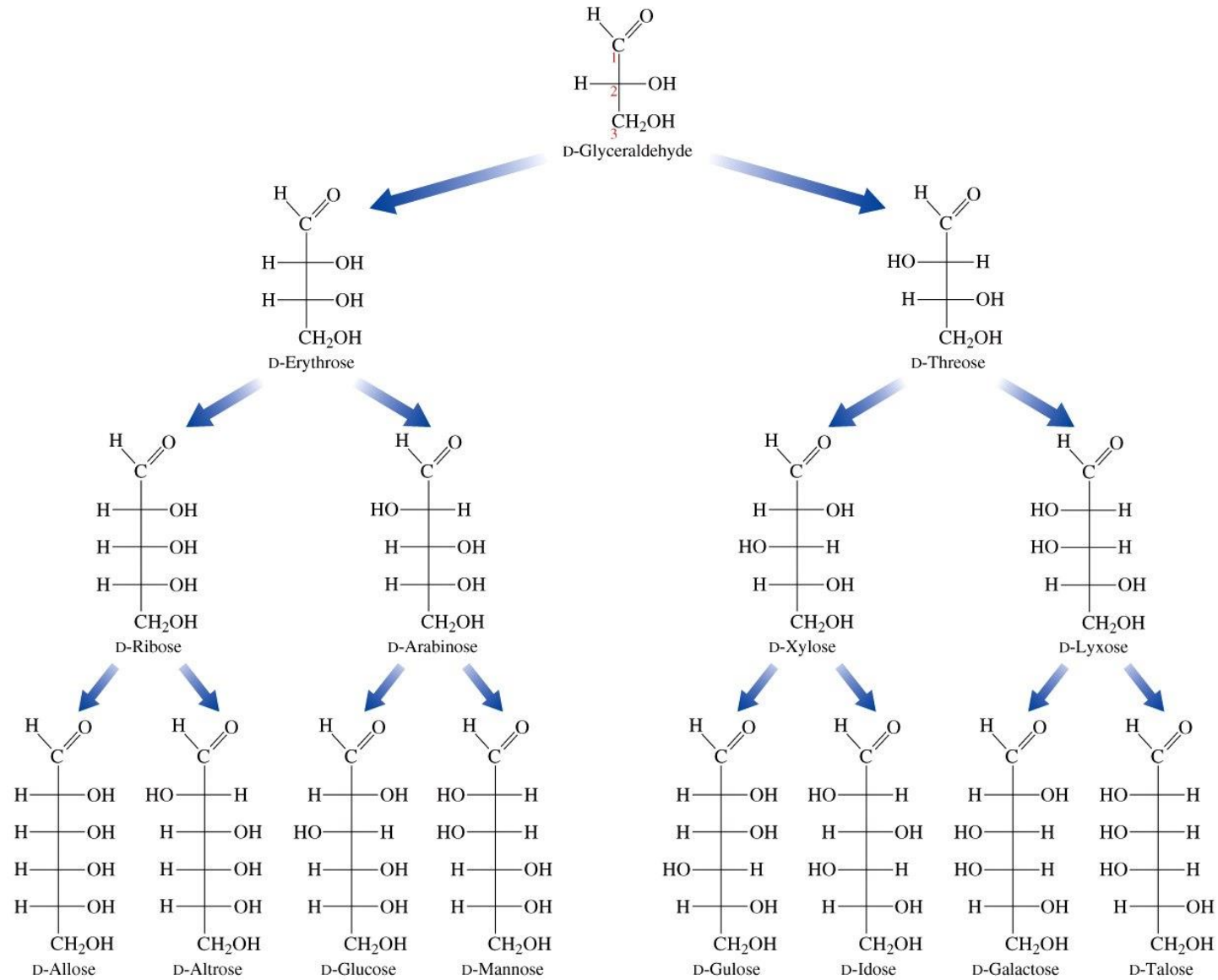
**Galactose**

# D a L forma

- Optické izomery, enantiomery – zrcadlové obrazy
- Rozdělení podle schopnosti stáčet rovinu polarizovaného světla
  - D – ve směru hodinových ručiček
  - L – proti směru hodinových ručiček
- Většina sacharidů převažuje v D formě
- Podle pozice OH skupiny na chirálním uhlíku s nejvyšší pořadovou hodnotou
  - D forma – OH na pravé straně
  - L forma – OH na levé straně



# Aldosy



**Figure 7-5 Concepts in Biochemistry, 3/e**  
© 2006 John Wiley & Sons



# Ketosy

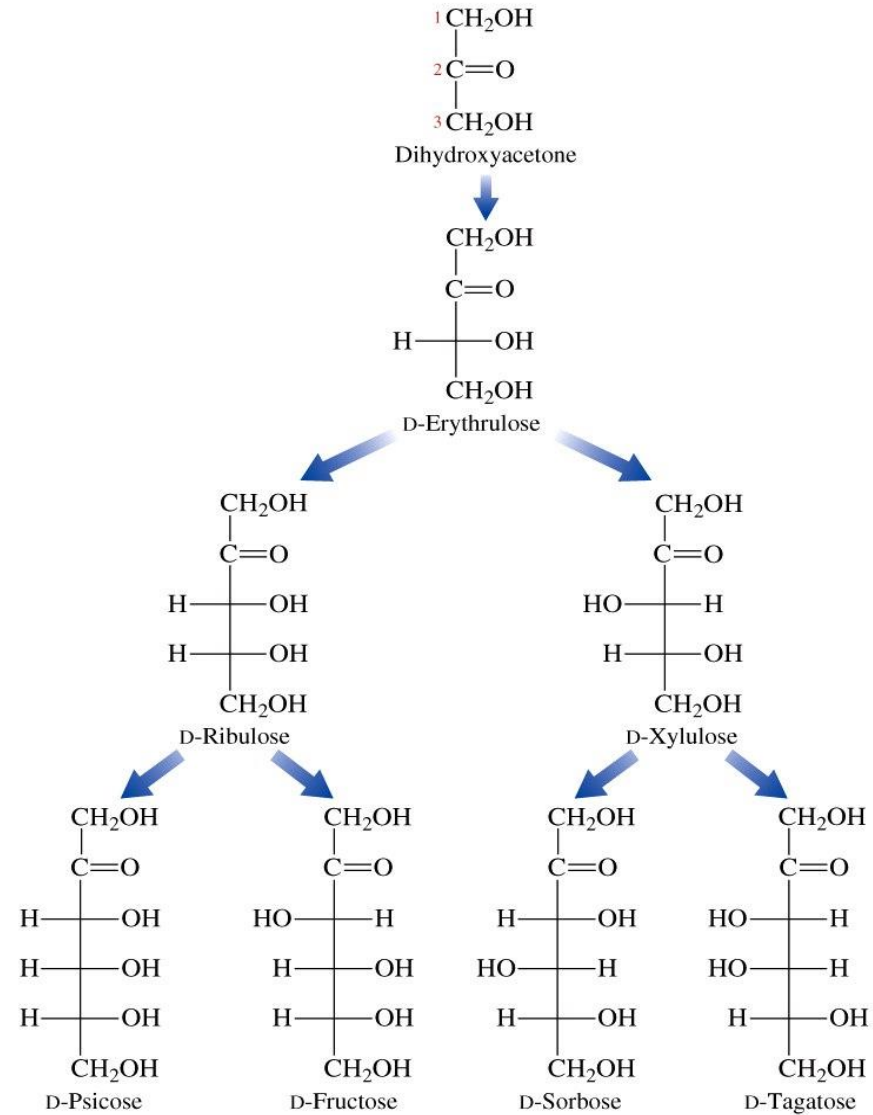
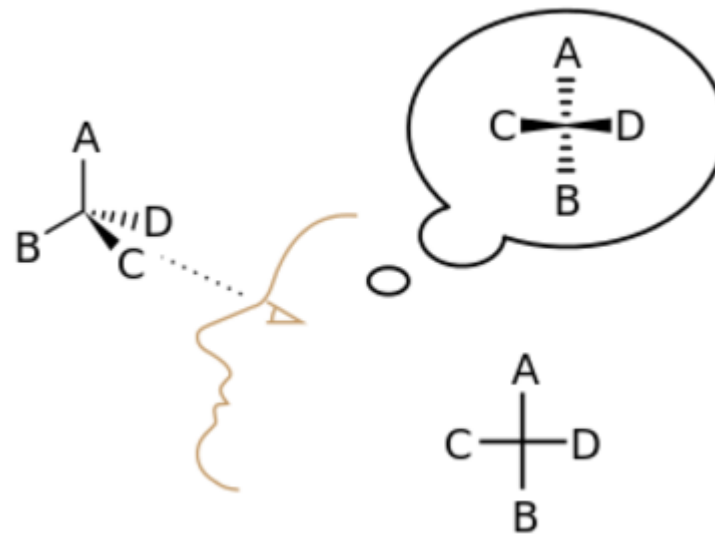
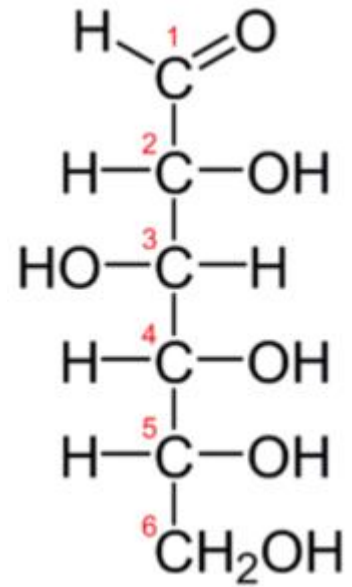


Figure 7-6a Concepts in Biochemistry, 3/e  
© 2006 John Wiley & Sons

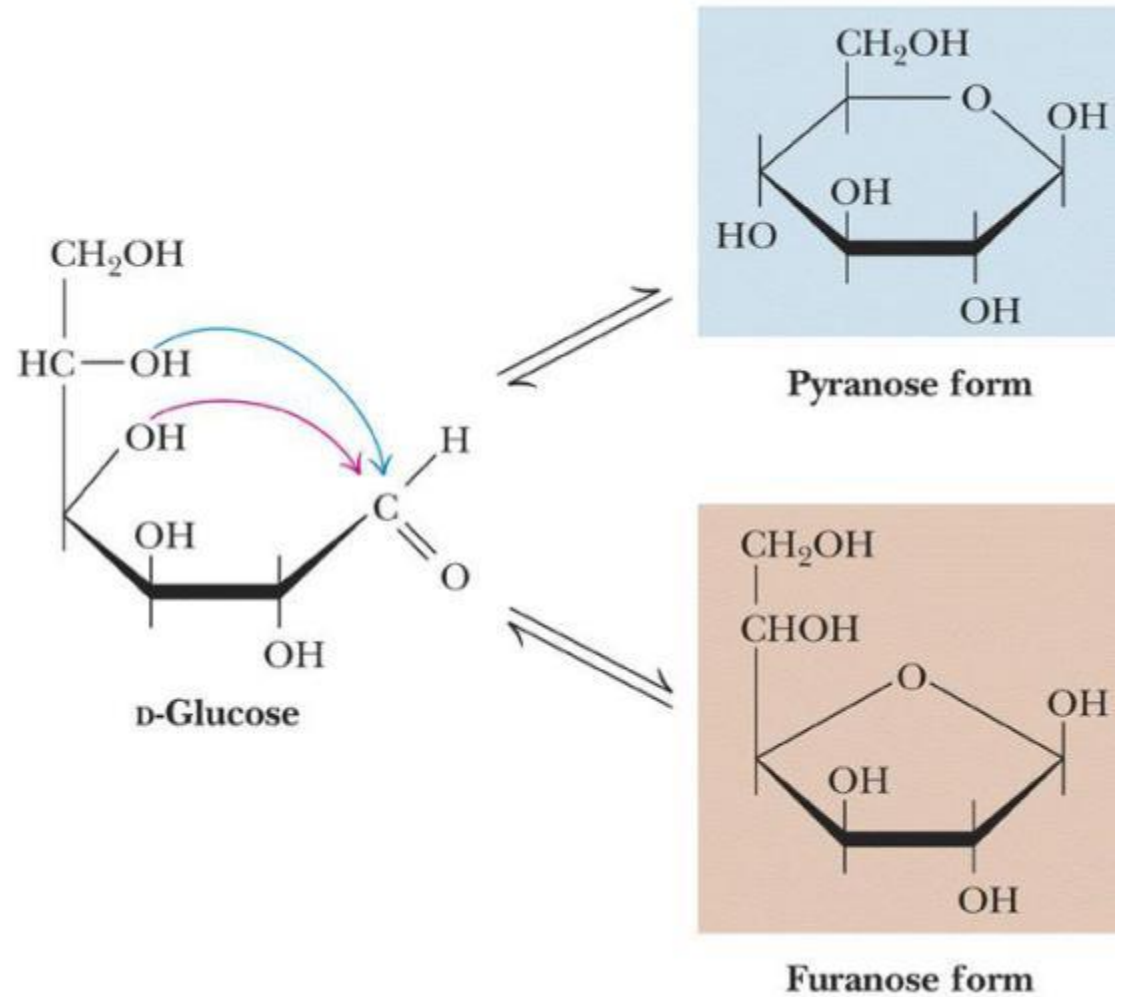
# Lineární a cyklická forma

Lineární – Fisherova projekce



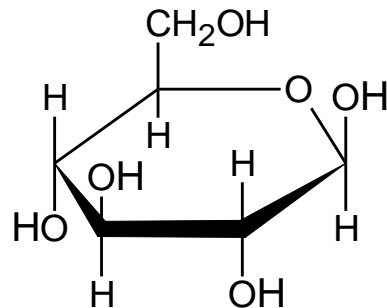
# Lineární a cyklická forma

- Cyklická forma
- Reakcí karbonylové skupiny s jednou OH skupinou
- Kyslíkový můstek
- Cyklus o 5 členech – furanosa
- Cyklus o 6 členech – pyranosa



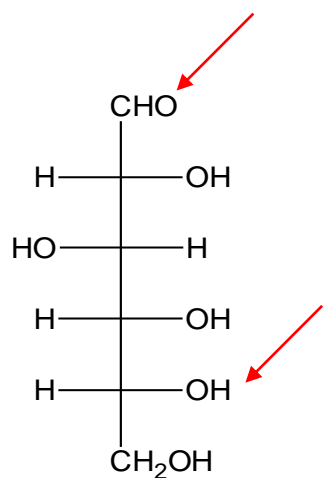
# Lineární a cyklická forma

- Pro popis cyklických forem se používá Haworthova projekce
- Cyklizací vzniká nový chirální uhlík (z původního karbonylového C)
- OH skupina pod ( $\alpha$ ) nebo nad ( $\beta$ ) rovinou nově vzniklého cyklu
  - Anomery

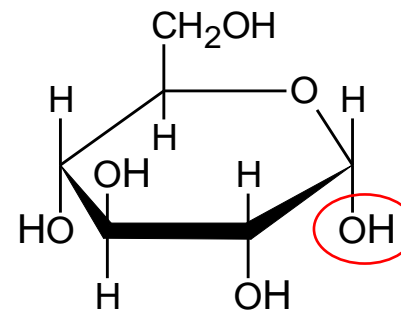
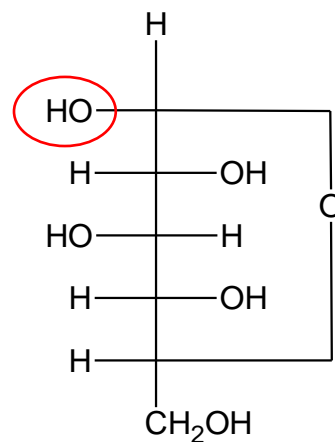
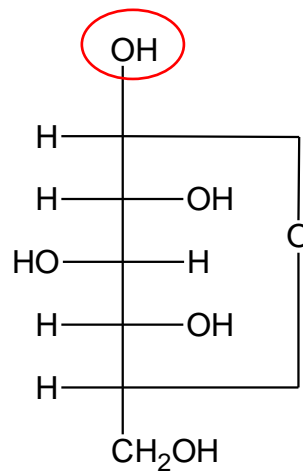


Tlustá linka prezentuje atomy blíže pozorovateli, tenké jsou naopak vzdálenější. Funkční skupina nacházející se ve Fisherově projekci na pravé straně, je na Haworthově pod rovinou kruhu.

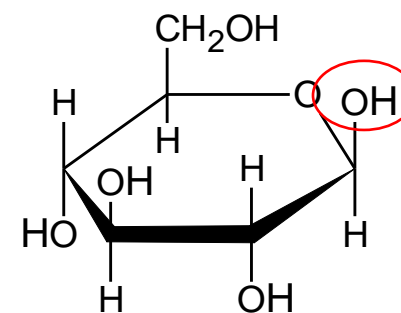
# Lineární a cyklická forma



D-glukosa

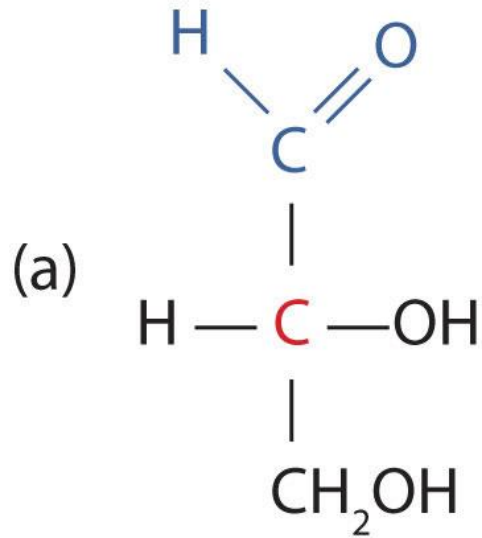


α-D-glukopyranosa

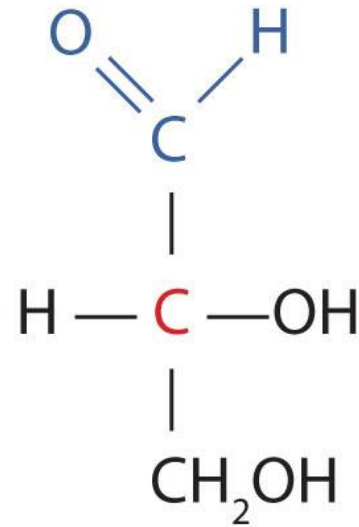


β-D-glukopyranosa

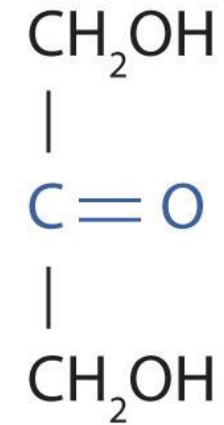
# Triosy



D-(+)-Glyceraldehyde



L-(-)-Glyceraldehyde

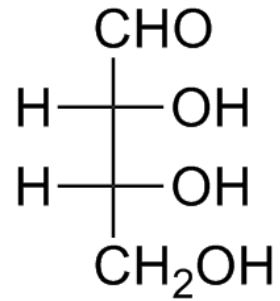


Dihydroxyacetone

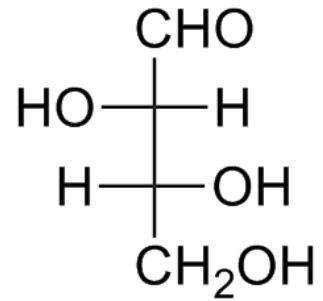
Součásti metabolických drah v buňce

# Tetrosy

## Aldotetroses

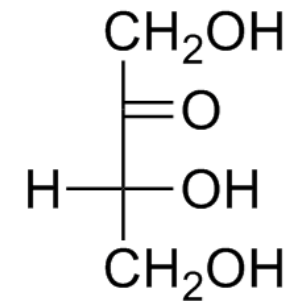


D-Erythrose



D-Therose

## Ketotetroses

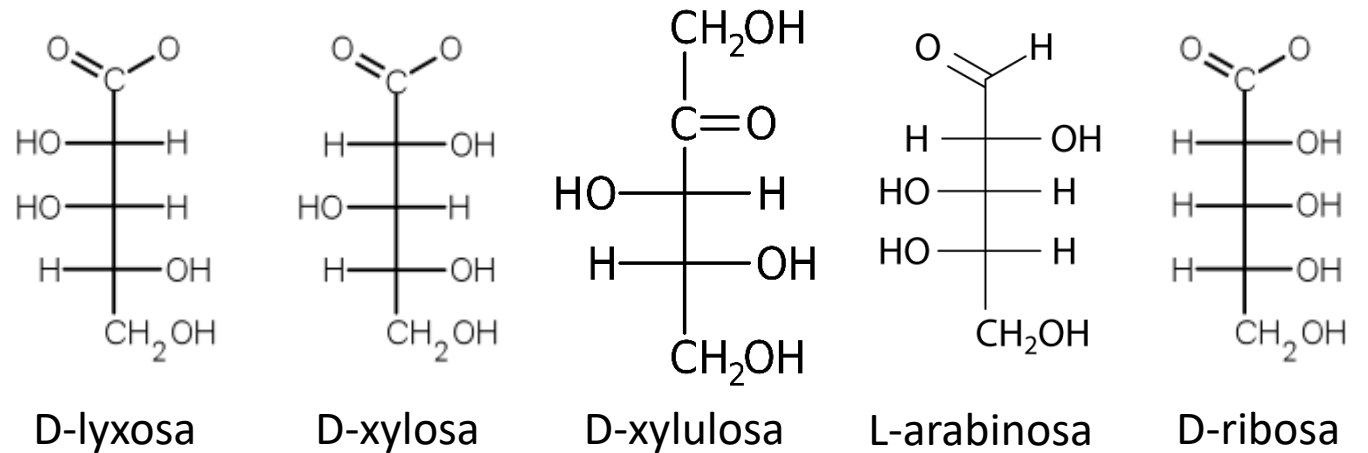


D-Erythrulose

Intermediáty sacharidového metabolismu

# Pentosy

- Lyxosa
  - Součást bakteriálních glykolipidů
- Xylosa
  - Součást hemicelulózy
- Xylulosa
- Arabinosa
  - Většina sacharidů převažuje v D formě, výjimkou je arabinóza, ta se častěji nachází v L formě. Cukr vyskytující se v celulóze nebo pektinu.
- Ribosa
  - $\beta$ -D-ribofuranóza je součástí kostry molekuly RNA, její deoxyforma zase DNA. Součást kofaktorů a molekul důležitých v energetickém metabolismu a buněčné signalizaci – NAD<sup>+</sup>, ATP, cAMP.







# Aldohexosy

- Allosa, altrosa, gulosa, idosa a talosa se v přírodě běžně nevyskytují
- Galaktosa
  - Méně sladký
  - Součást laktózy (galaktóza může být syntetizována matkou, ale většinou je využívána molekula získaná z potravy)
- Manosa
  - Součást glykoproteinů

# Aldohexosy

- D-glukosa
  - Hroznový cukr
  - V přírodě nejrozšířenější aldohexosa
  - Vytvářena při fotosyntéze, opačná reakce je důležitým zdrojem energie
  - Stabilnější než galaktóza, méně se nespecificky váže k proteinům a lipidům
  - L-forma lze uměle syntetizovat, je stejně sladká jako D, ale enzymy ji nedokáží metabolizovat

# Ketohexosy

- Psikóza
  - nulový energetický obsah, glykemická odezva nižší než sacharóza.
  - 70 % sladivost sacharózy
  - vhodné funkční vlastnosti – gelotvorná schopnost, příjemná chut a vůně, vysoké antioxidační vlastnosti
- Sorbosa
  - Sladká nezkvasitelná ketohexosa
  - Meziprodukt syntézy vitamínu C
- Tagatosa
  - Přírodní sladidlo, které se v malém množství vyskytuje v ovoci, kakau a mléčných výrobcích
  - Sladkostí dosahuje cca 92% sacharózy ale jen 38% její kaloričnosti

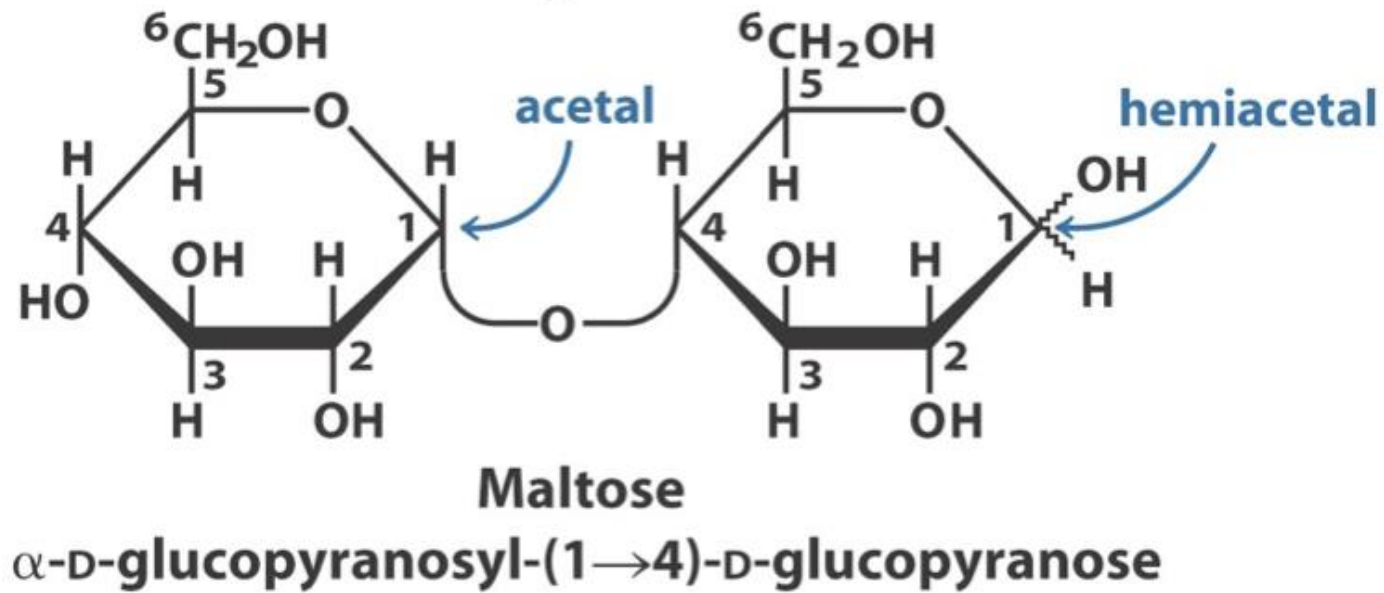
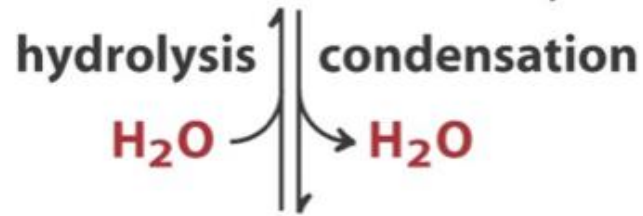
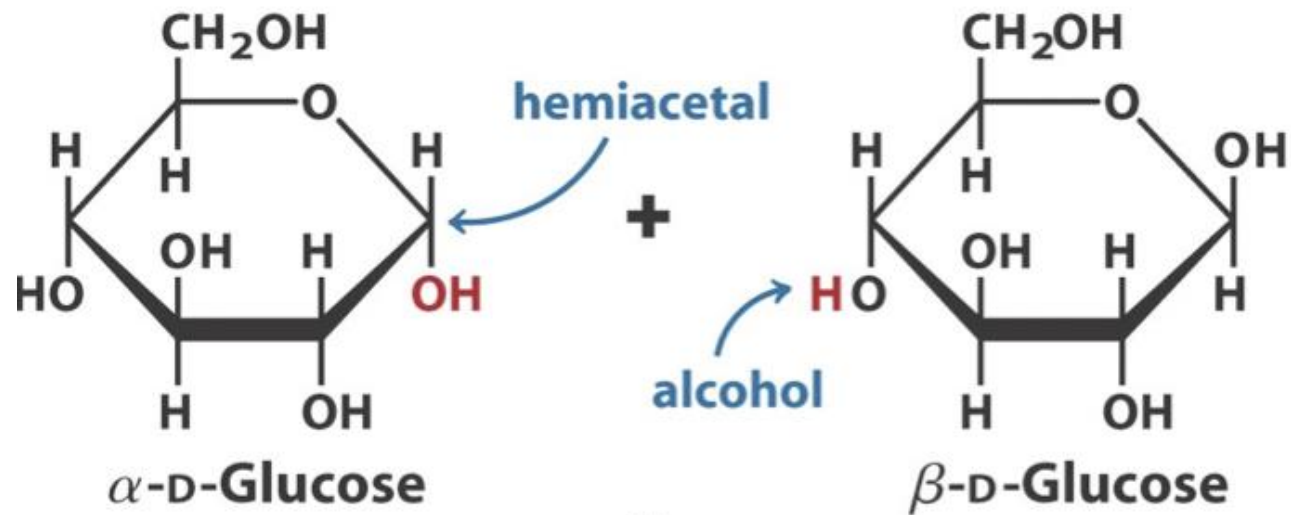
# Ketohexosy

- Fruktosa
  - Ovocný cukr
  - Společně s glukózou a galaktózou vstřebáván přímo z potravy
  - Med, ovoce, kořenová zelenina
  - Sladší než klasický cukr (sacharóza)



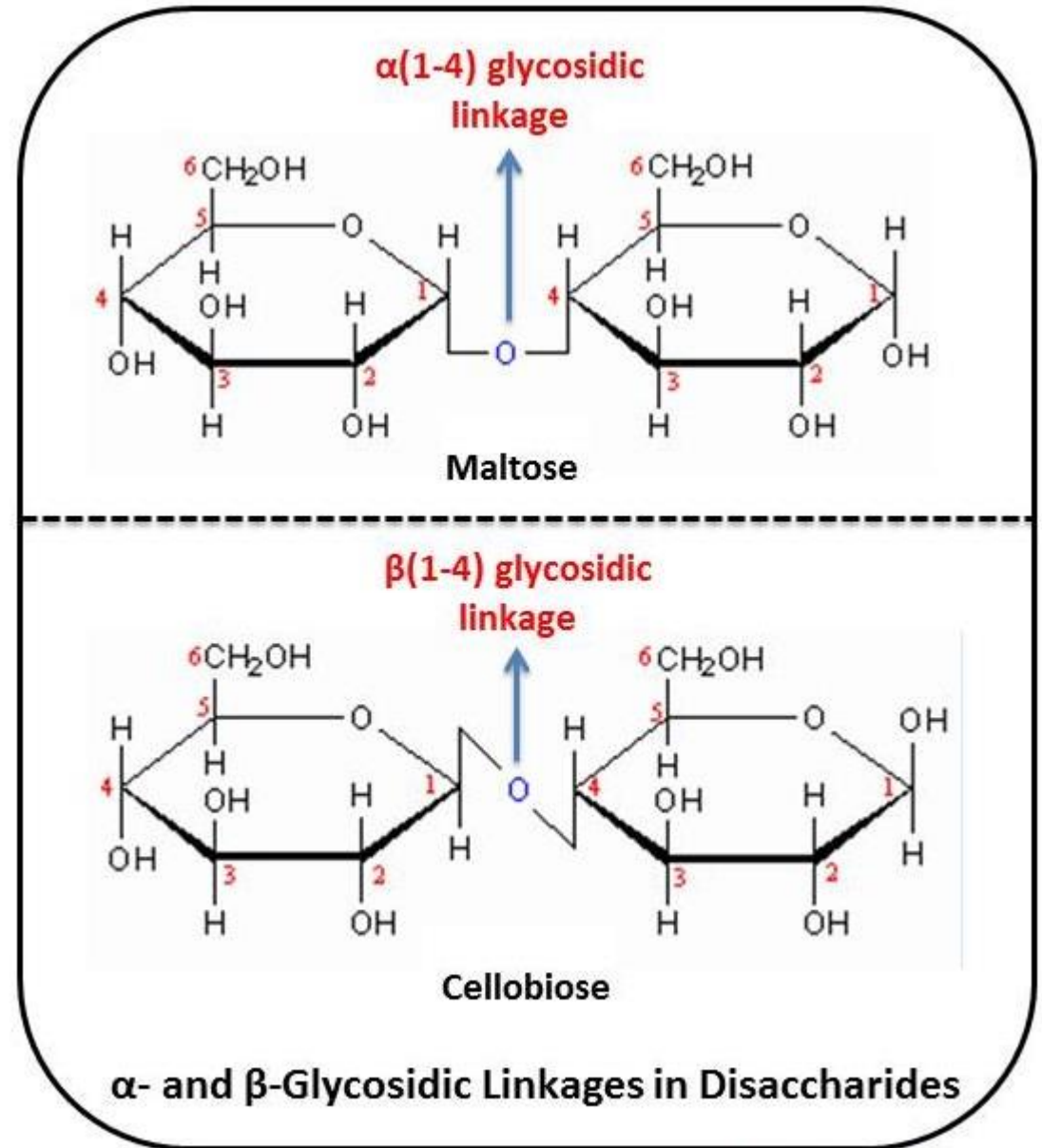
# Disacharidy

- Dvě monosacharidové podjednotky spojené glykosidickou vazbou
  - Dochází k uvolnění vody – kondenzační (dehydratační) reakce
- Glykosidická vazba – kovalentní vazba cukru s jinou molekulou, která nemusí být jiný cukr
- Molekula s glykosidickou vazbou = glykosid
- Vazba přes:
  - Kyslík – O-glykosidická vazba
  - Dusík – N-glykosidická vazba
  - Síru – S-glykosidická vazba
  - Uhlík – C-glykosidická vazba



# Glykosidická vazba

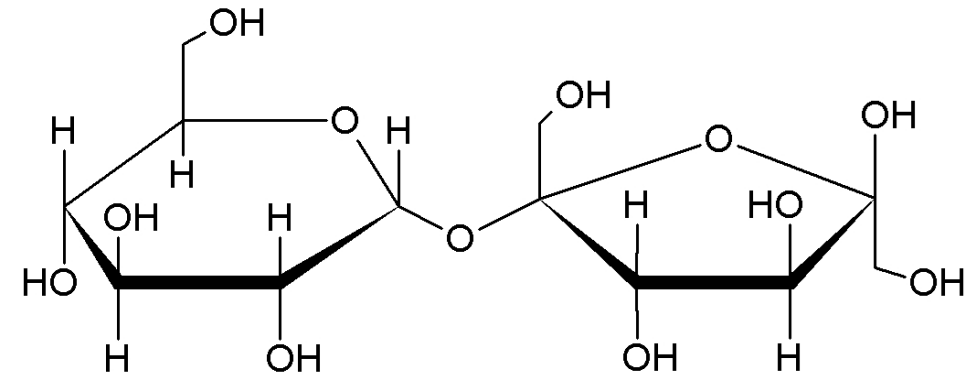
- Dvě konformace
  - $\alpha$  - glykosidická vazba je mezi uhlíky se stejnou stereometrií
  - $\beta$  - glykosidická vazba je mezi uhlíky s odlišnou stereometrií (jeden pod a druhý nad rovinou kruhu)
- Uvádí se, mezi kterými uhlíky došlo k vazbě





# Sacharosa

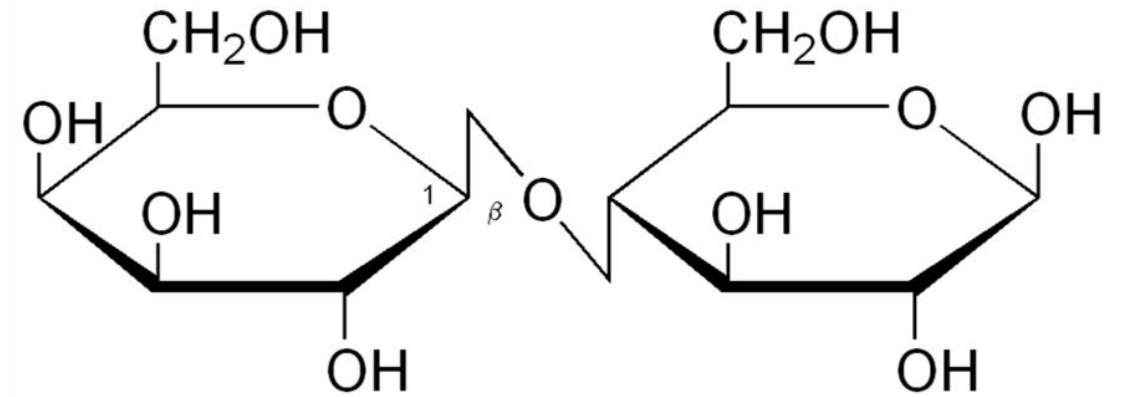
- Řepný cukr
- Složen z glukosy a fruktosy
- Při trávení je rozložen na monosacharidy, až ty mohou projít přes střevní stěnu



$\alpha$ -D-glukopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-fruktofuranosid

# Laktosa

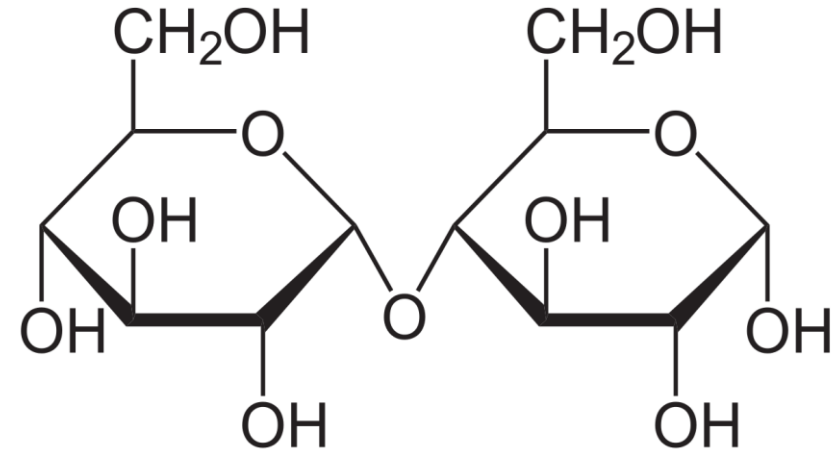
- Mléčný cukr, v mléce 2-8%
- Složen z galaktosy a glukosy
- Rozkládán enzymem laktáza – s věkem množství laktázy klesá
- Laktosová intolerance – nedostatek laktázy, nerozložená laktosa je metabolizována střevní mikroflórou, dochází k produkci plynu



$\beta$ -D-galaktopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-  $\alpha$ -D-glukopyranóza

# Maltosa

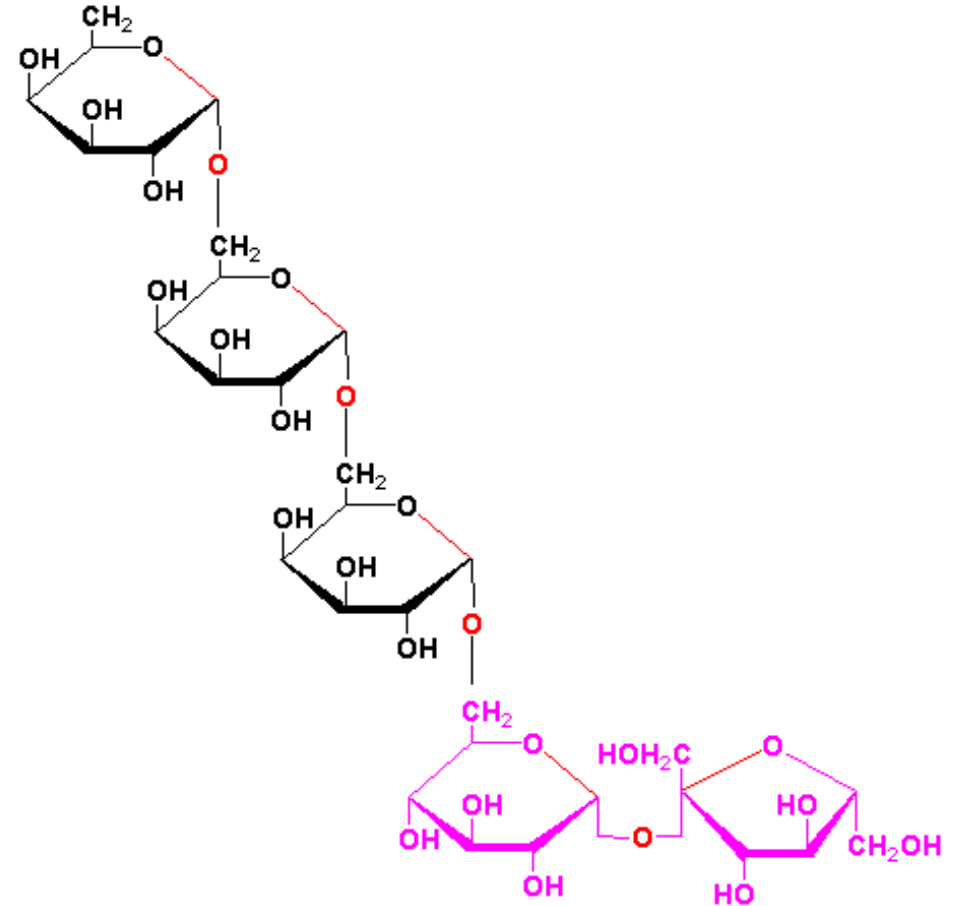
- Sladový cukr
- Tvořen 2 jednotkami glukosy
- Vzniká enzymatickým rozkladem škrobu – např. ve sladině, nebo karamelizací sacharózy
- Maltosová intolerance, podobně jako u laktosy



$\alpha$ -D-glukopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-glukopyranóza

# Oligosacharidy

- 3-9 cukerných jednotek
- Často navázány na proteiny a lipidy – glykoproteiny, glykolipidy
- O a N-glykosidické vazby



# Polysacharidy

- Dlouhé řetězce monosacharidů
- Zásobní (škrob, glykogen) nebo stavební (celulóza, chitin) molekuly
- Často amorfní, špatně rozpustné
- Špatně stravitelné polysacharidy – vláknina
  - Dokáže absorbovat cholesterol a cukry, brání jejich vstřebání

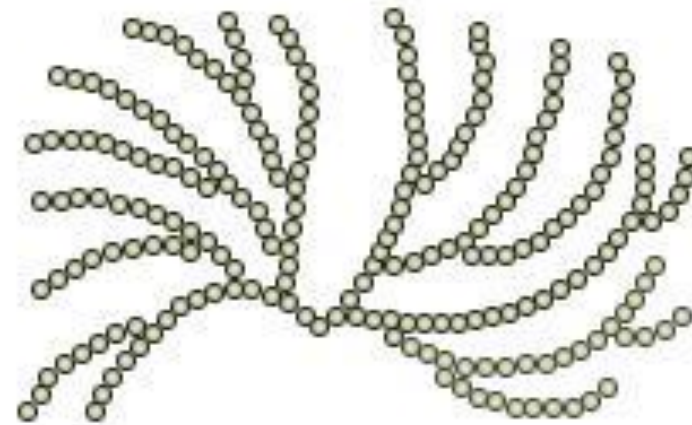


# Škrob

- Jednotky glukózy
- 2 odlišné molekuly
  - Amylosa
  - Amylopektin

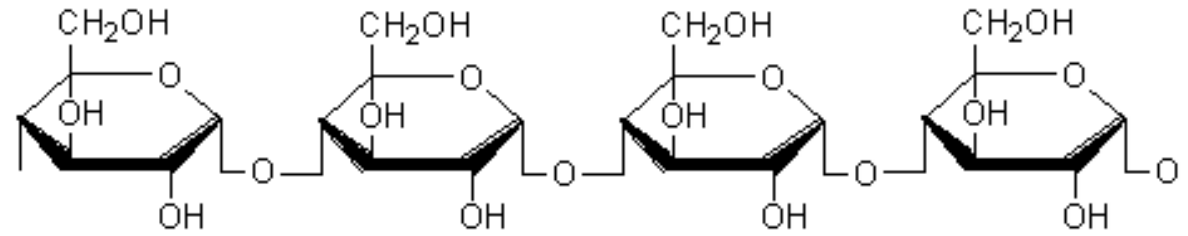


**Amylose**

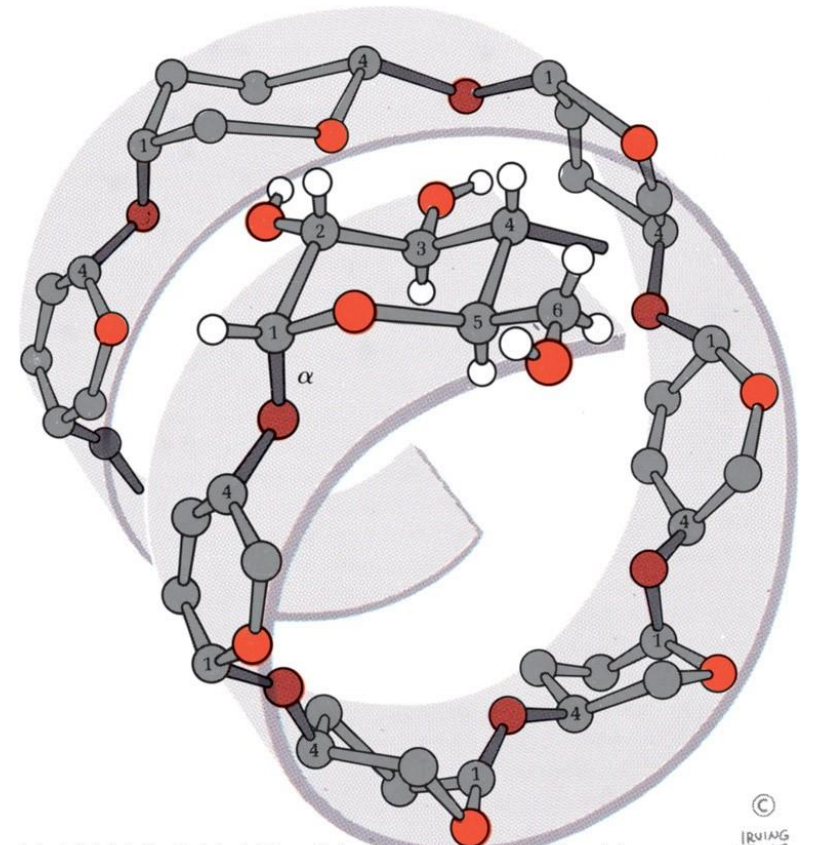


**Amylopectin**

# Amylosa

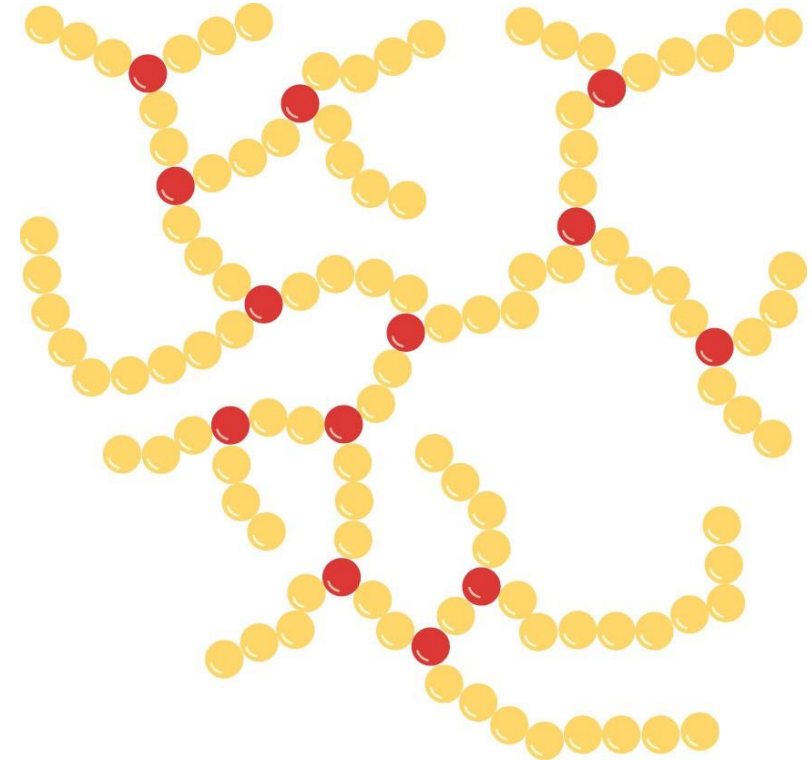
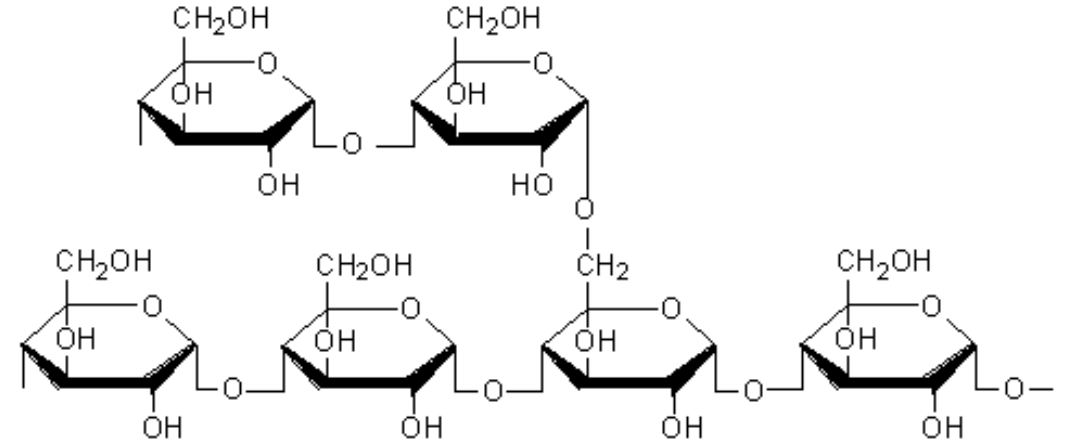


- Lineární a helikální polymer glukózy
- $\alpha$ -1,4-glykosidická vazba
- 300-3000 jednotek glukózy
- 20-30 % škrobu
- Rezistentní vůči trávicím enzymům, je pro ně špatně přístupný
- Prostorově zabírá méně místa



# Amylopektin

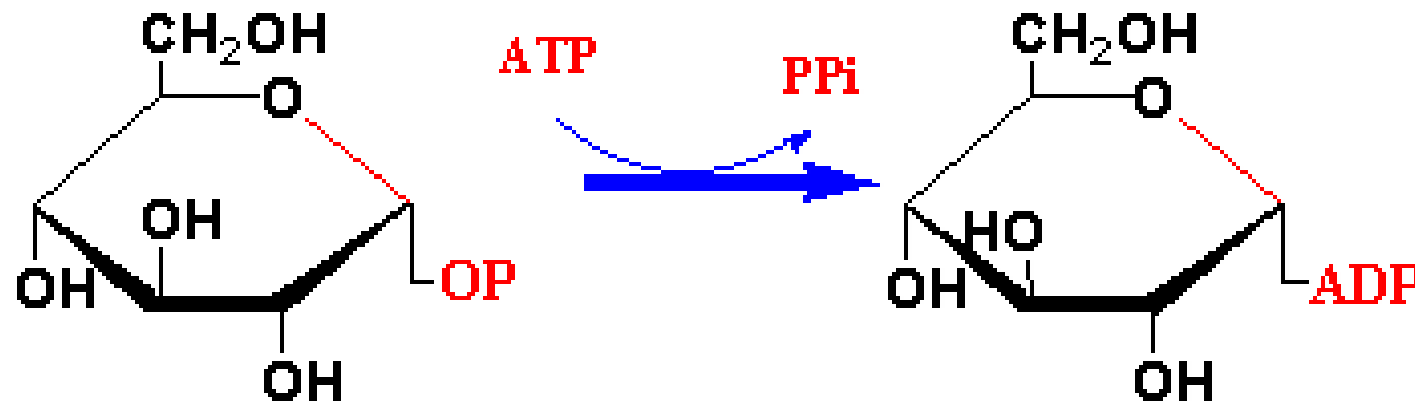
- Rozvětvený polymer
- $\alpha$ -1,4-glykosidická vazba, na každé 24.-30. glukose  $\alpha$ -1,6-glykosidická vazba
- Přístupnější, snadněji degradovatelný
- 70 % škrobu





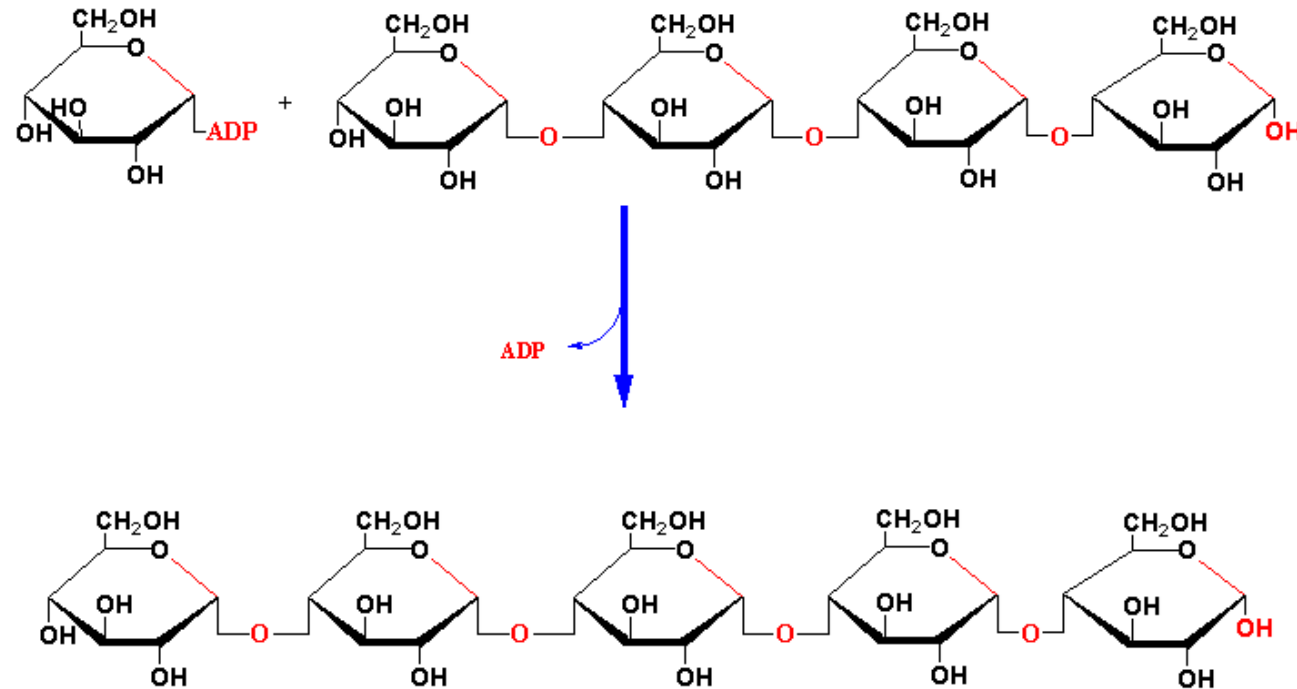
# Syntéza škrobu

- Vyžaduje energii (v podobě ATP)
- 1. glukosa-1-P – fosfátová skupina zaměněna za ADP; enzym **glukosa-1-fosfát adenyltransferáza**



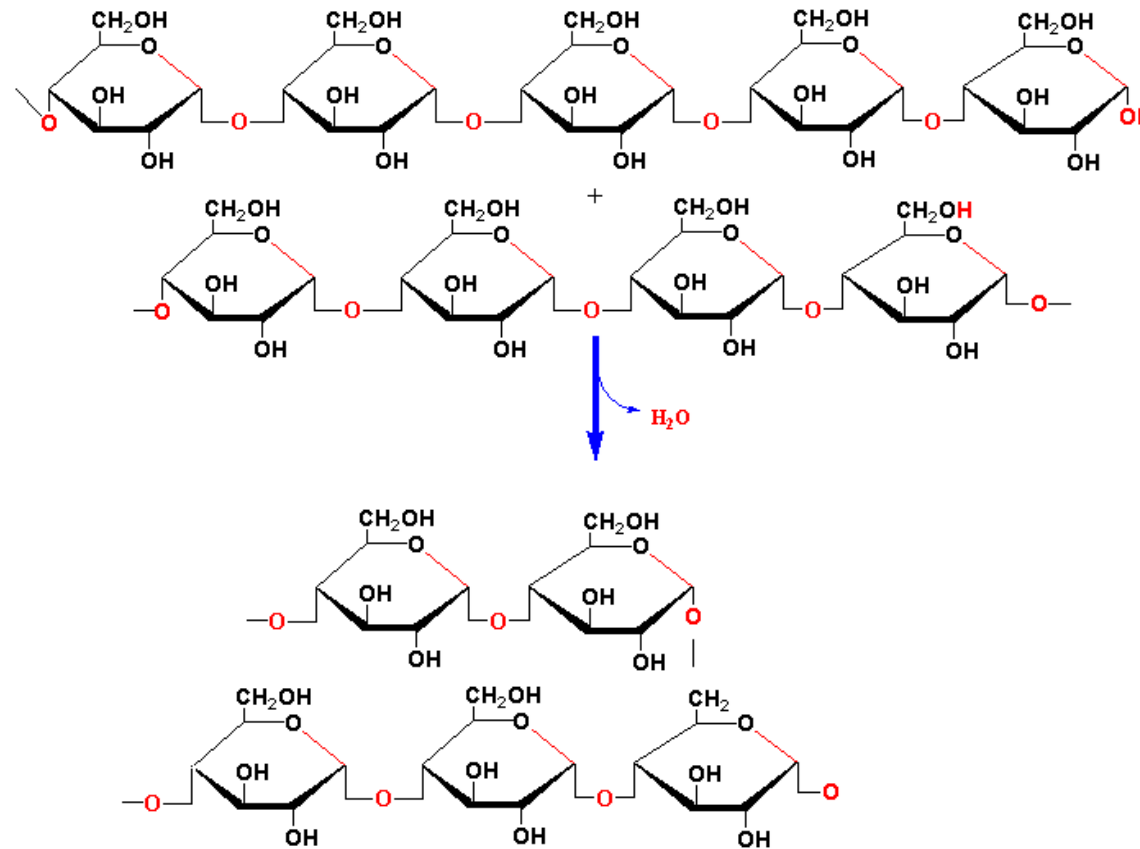
# Syntéza škrobu

2. Enzym **škrobová syntáza** připojí glukosu-1-ADP na C4 uhlík rostoucího řetězce amylosy, vzniká  $\alpha$ -1,4 glykosidická vazba



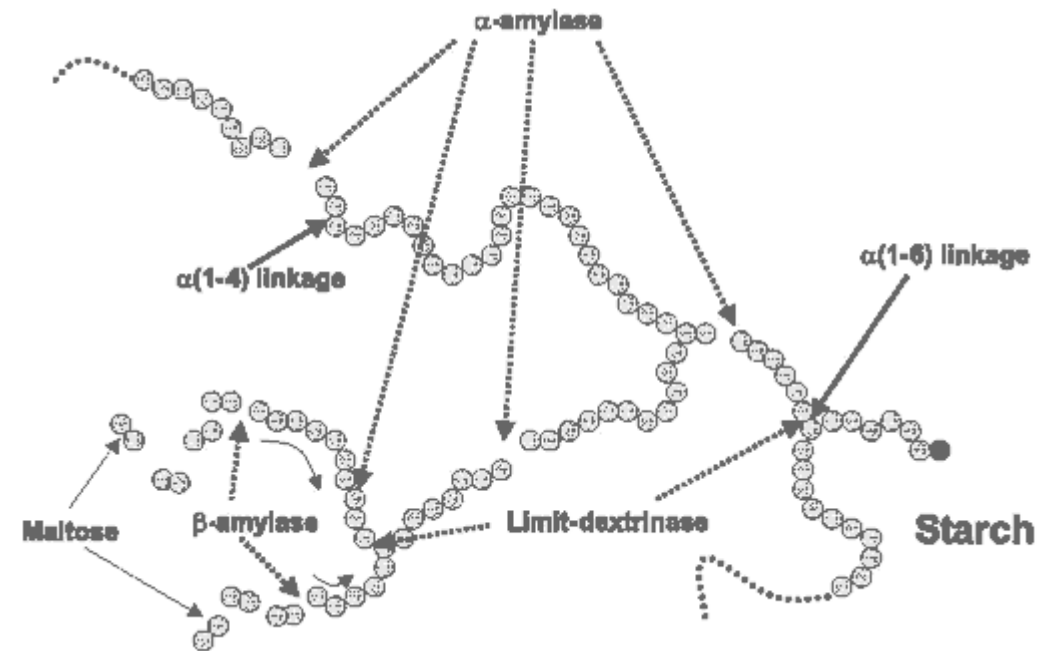
# Syntéza škrobu

## 3. Větvící enzym vytváří $\alpha$ -1,6-glykosidické vazby mezi řetězci



# Degradace škrobu

- Enzymy **amylázy**
- Hydrolýzy škrobu na kratší řetězce – di a trisacharidy
- U lidí ve slinách a pankreatické šťávě
- $\alpha$  a  $\beta$ -amylázy

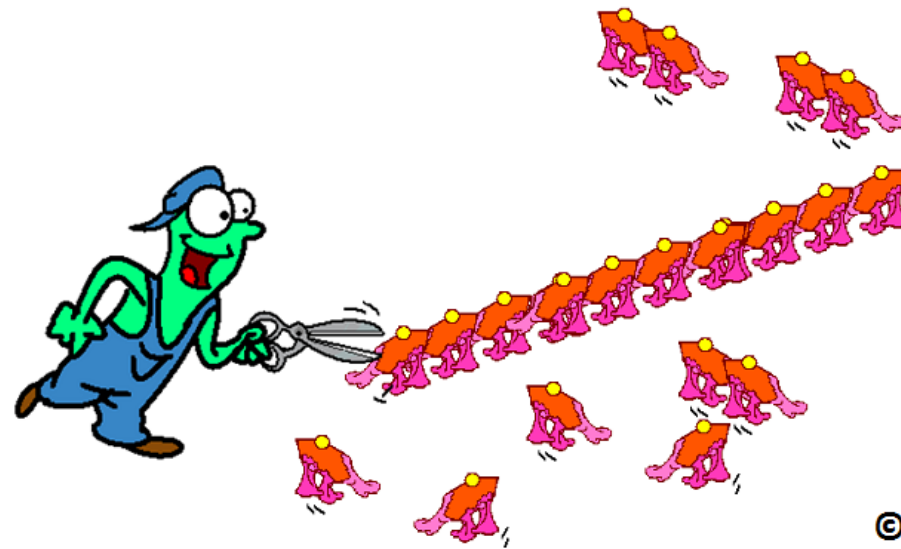


# $\alpha$ -amylázy

- Nasedá a štěpí náhodně
- Amyláza – maltotriosa, maltosa
- Amylopektin – maltosa, glukosa, dextrin
- Produkovány slinnými žlázami a slinivkou břišní

# $\beta$ -amylázy

- Štěpí od konců, vzniká maltóza
- Produkovány rostlinami, houbami a bakteriemi
- Působí během dozrávání ovoce, proto je sladší

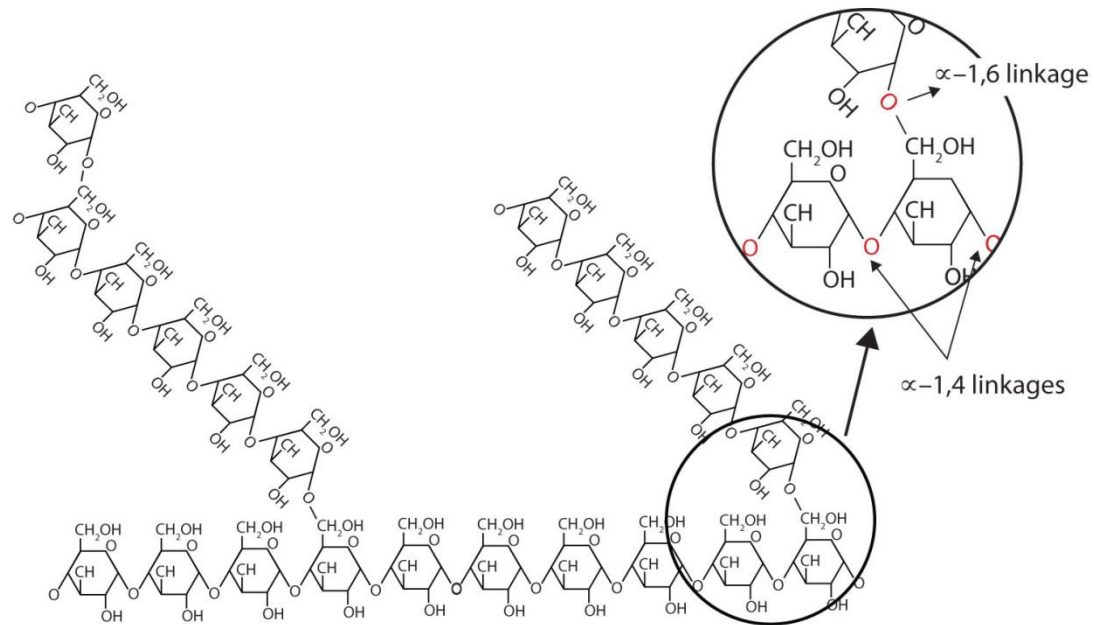


# Glykogen

- Živočichové a rostliny
- Uchovává glukózu a energii
- Rychlý krátkodobý zdroj energie
- Játra, svaly, erytrocyty, méně ledviny a neurony
- Granula v cytoplasmě

# Glykogen

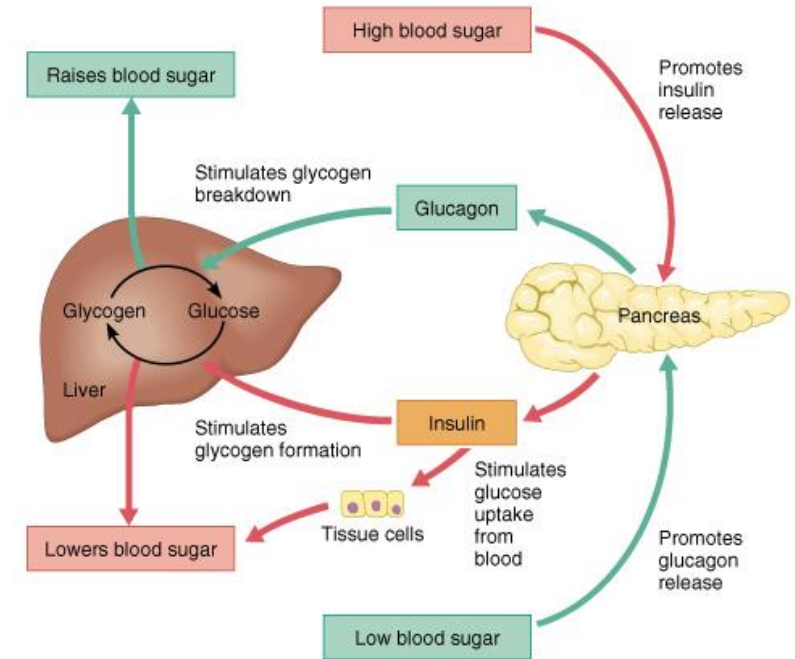
- Struktura jako amylopektin, uspořádanější
- $\alpha$ -1,4 – glykosidická vazba, řetězení po 8-12 glukosách  $\alpha$ -1,6 – glykosidickou vazbou





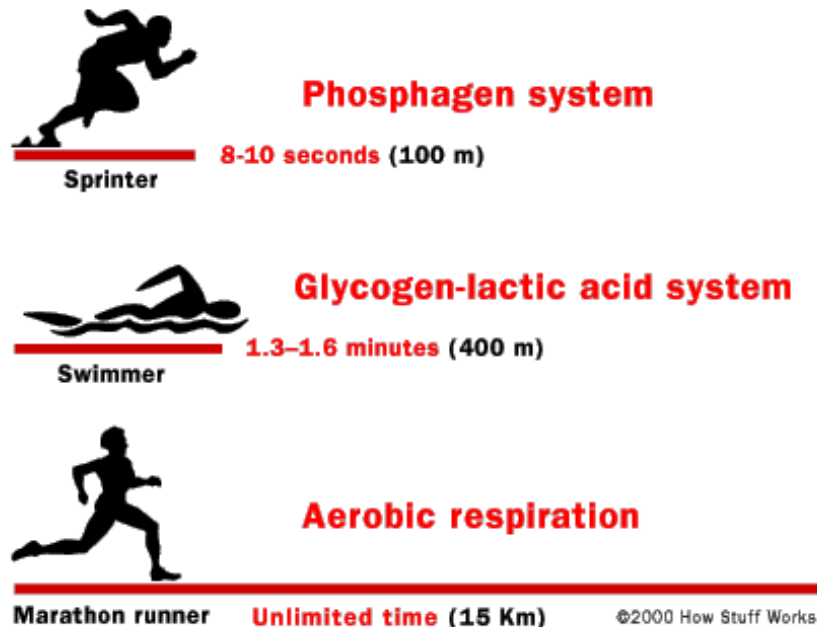
# Glykogen v játrech

- Vysoká hladina cukru v krvi → sekrece inzulinu → stimulace **glykogensyntázy**, která přidává molekuly glukosy ke glykogenu
- Inzulin dává signál, že je dostatek živin a je možné je ukládat
- Pokles glukosy v krvi → klesá sekrece inzulinu → produkce glykogenu se zastavuje
- V případě potřeby je glykogen štěpen **glykogenfosforylázou**
  - Stimulováno glukagonem



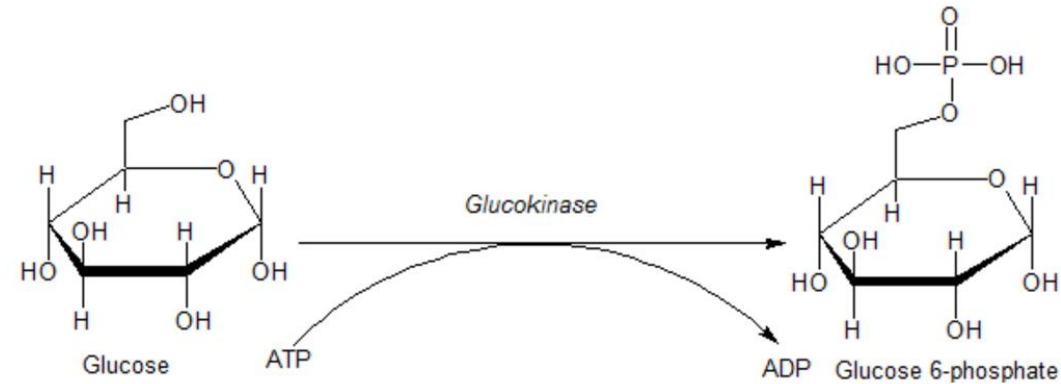
# Glykogen ve svalech

- Rychlý zdroj energie
- Glykogen ze svalů nepřechází do krve, nemůže zásobovat jiné orgány
  - Fosfátová skupina na C6, molekula má záporný náboj, nedokáže opustit buňku
  - Svaly neprodukují enzym **glykogen-6-fosfatázu**

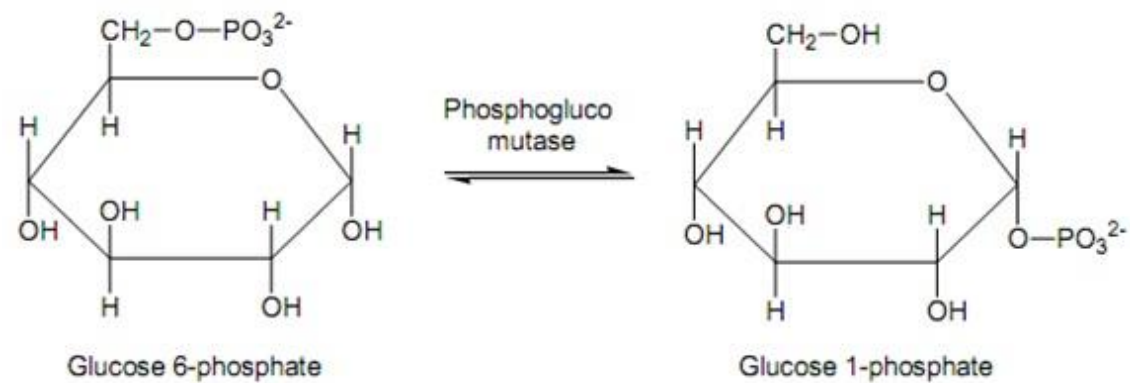


# Syntéza glykogenu

1. Glukosa je fosforylována na C6 enzymem **glukokinázou**



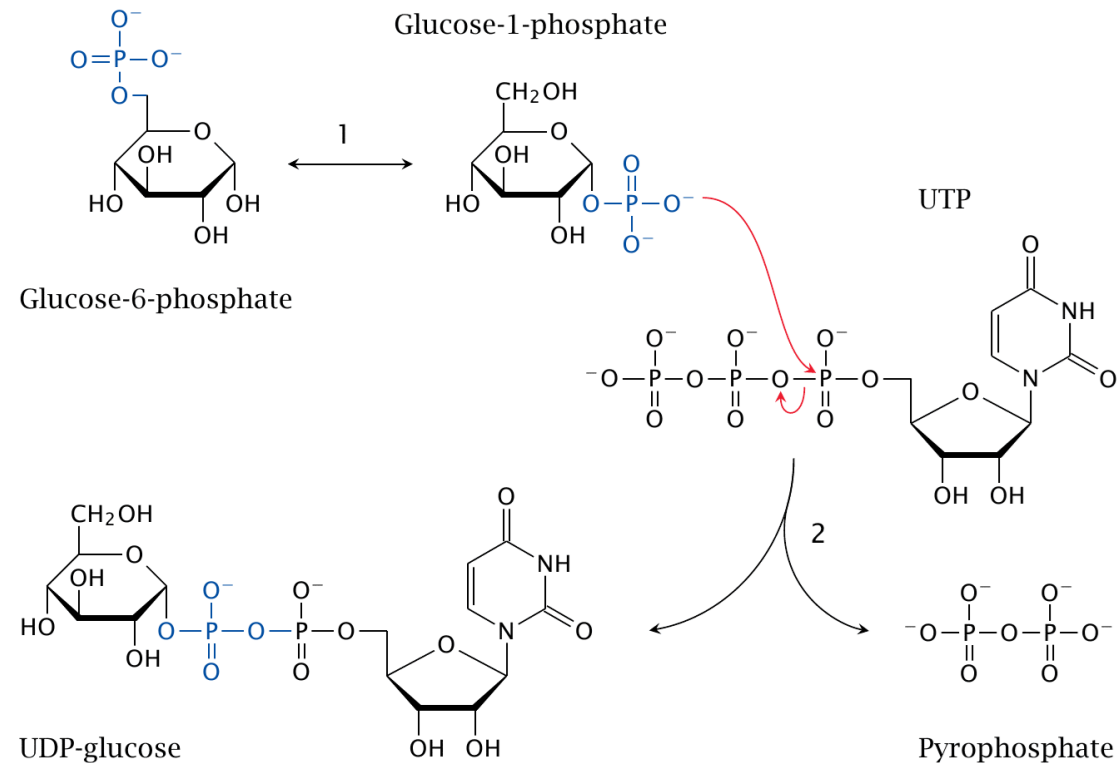
2. **Fosfomutáza** přenáší fosfátovou skupinu na C1



# Syntéza glykogenu

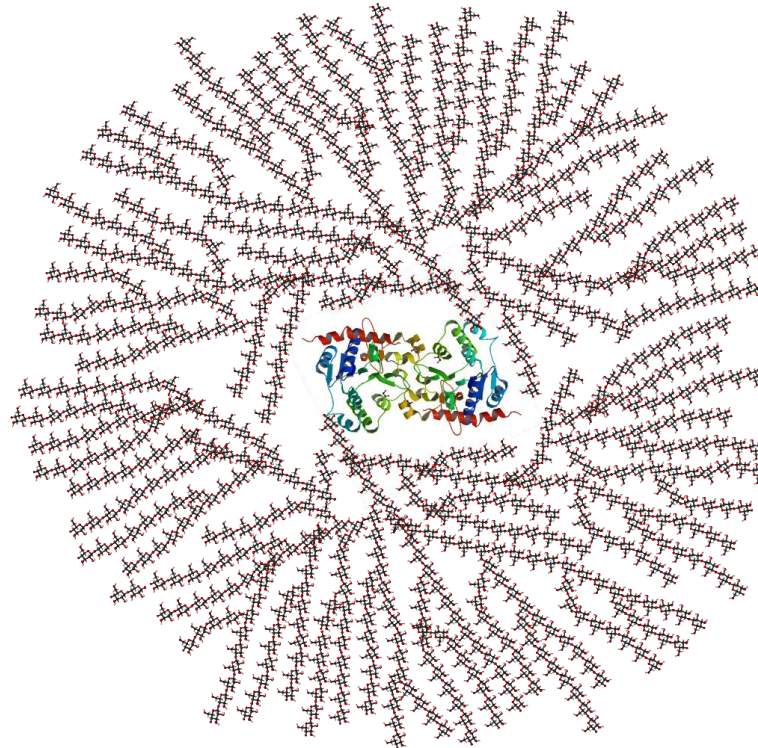
3. Vyžaduje energii, v podobě UTP

4. **UDP-glukózapyrofosforyláza** zamění fosfátovou skupinu za UDP



# Syntéza glykogenu

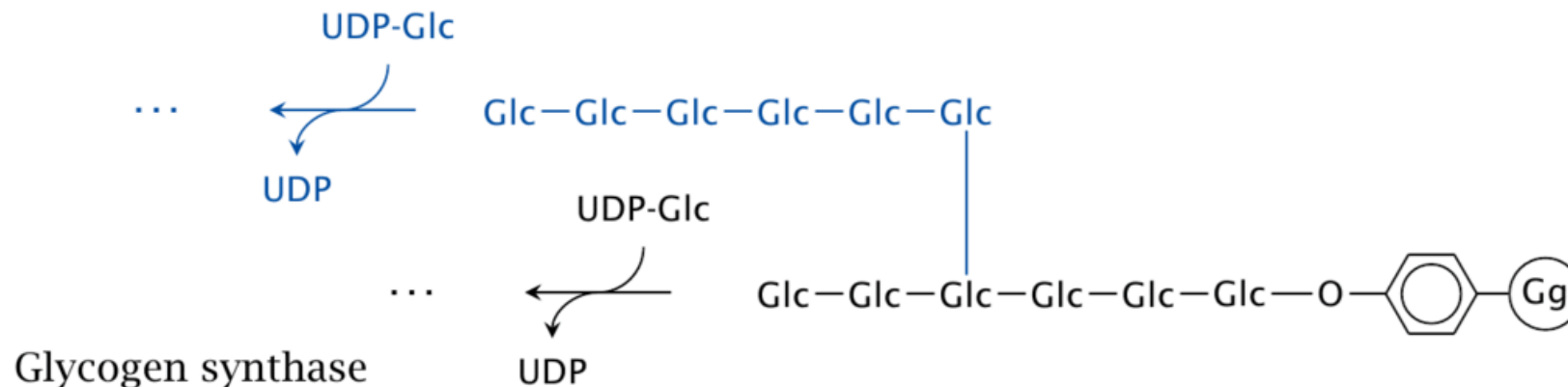
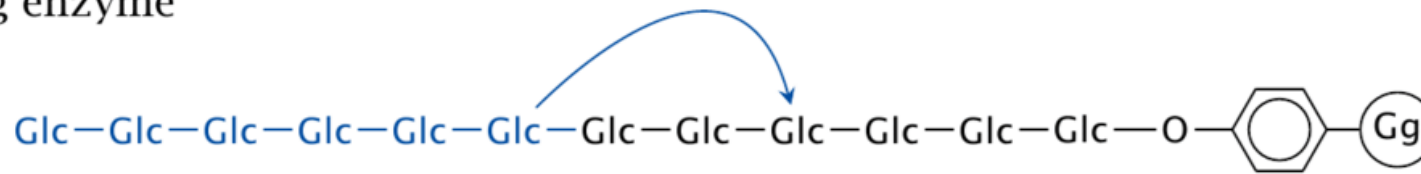
5. Glukosa-1-UDP se kovalentně naváže na Tyr zbytek **glykogeninu**
  - Glykogenin má 2 podjednotky, každá poskytuje 1 Tyr
6. **Glykogenin** zprostředkuje navázání prvních několika glukózových jednotek



# Syntéza glykogenu

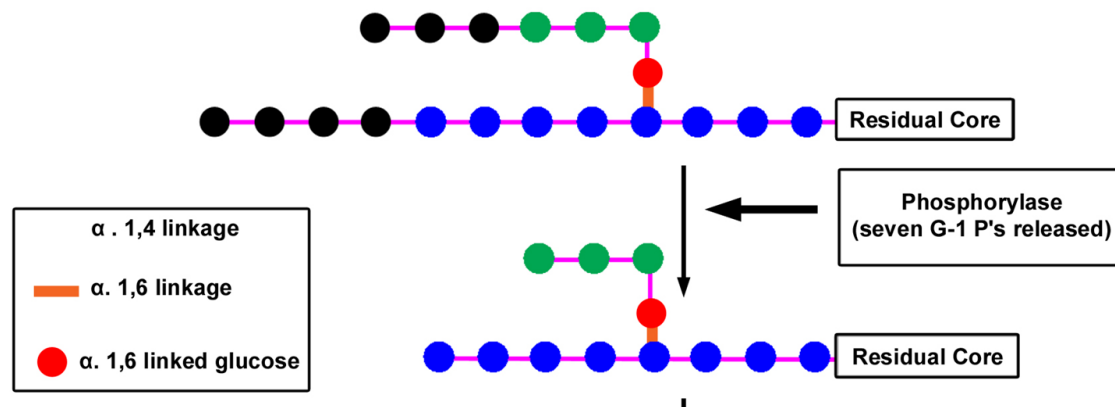
7. Hlavní enzym pro tvorbu glykogenu je **glykogensyntáza**
8. Po 8-12 glukosách přistupuje **glykogen větvicí enzym**, který přenáší fragmenty o délce 6-7 glukos na C6

Branching enzyme



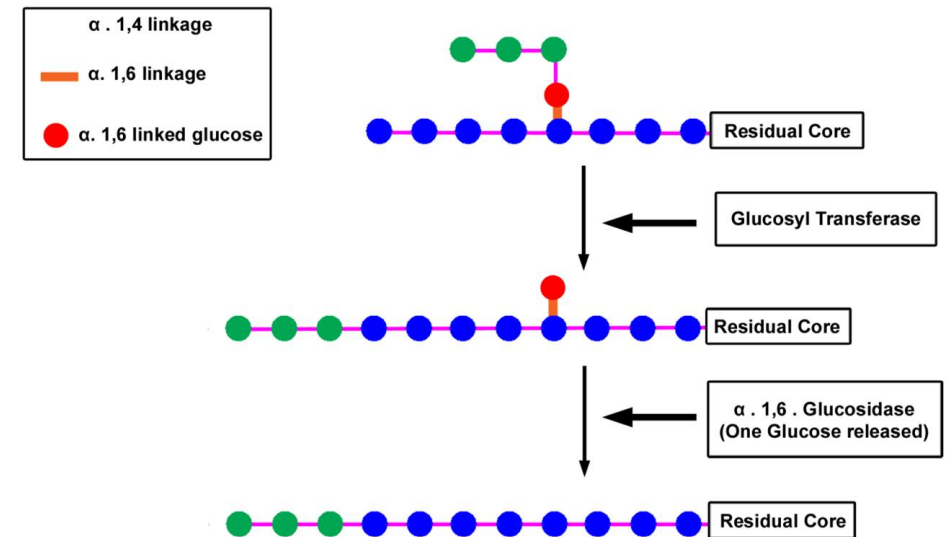
# Degradace glykogenu

- Glykogen je štěpen z C4 konce enzymem **glykogenfosforylázou** za vzniku glukosa-1-fosfátu
- Enzym štěpí glykogen po 4 jednotky od větvení
- V játrech je glukosa-1-fosfát převedena na glukosa-6-fosfát, protože buňkám chybí enzym, který dokáže odstranit fosfát z C1 konce



# Degradace glykogenu

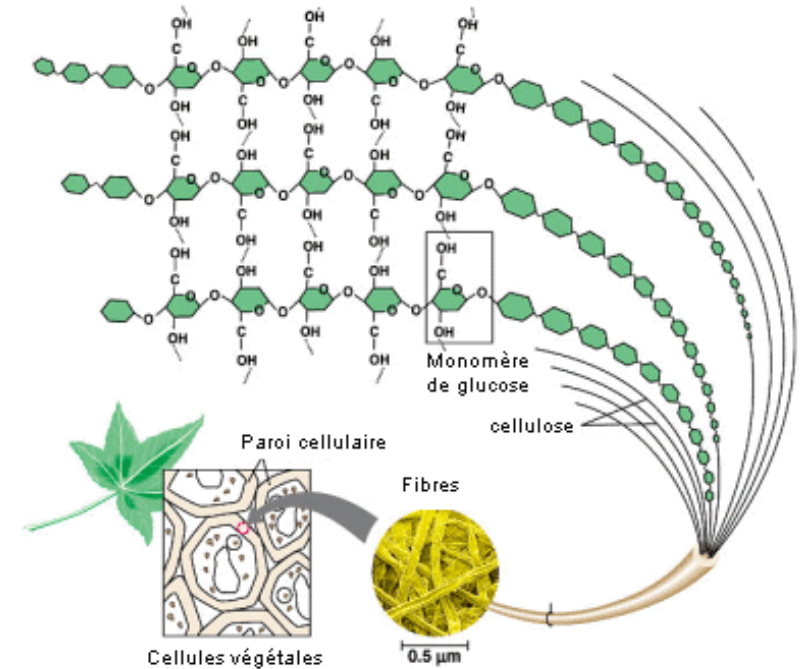
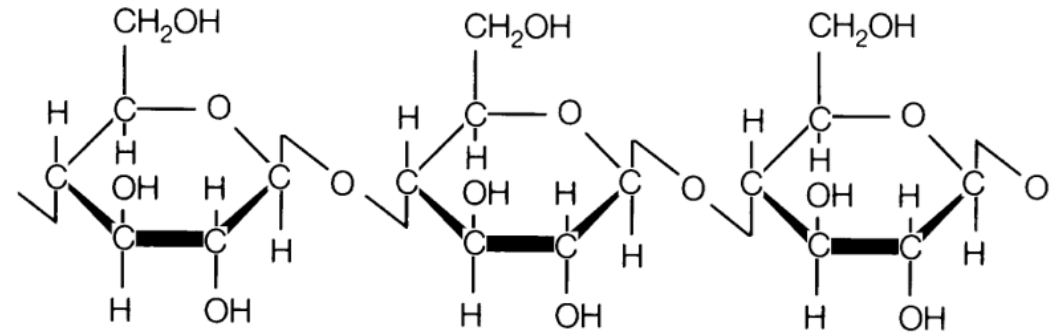
- **Odvětovací enzym**
  - Z místa větvení odstraní trisacharid
  - Přenese je na vedlejší lineární konec
- Zbylá glukóza je odštěpena hydrolyticky  **$\alpha$ -1,6 glukosidázou**
- **Glykogenfosforyláza** má vyšší aktivitu než **odvětovací enzym** – degradace je zpočátku velmi rychlá, pak se zpomaluje





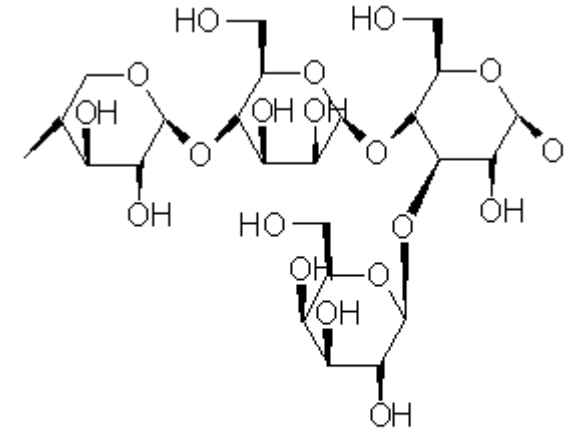
# Celulosa

- Lineární řetězce tisíců glukosových jednotek
- $\beta$ -1,4-glykosidická vazba
- Řetězce stabilizovány vodíkovými můstky
- Stavební polymer buněčné stěny u rostlin
- Ve vodě nerozpustná

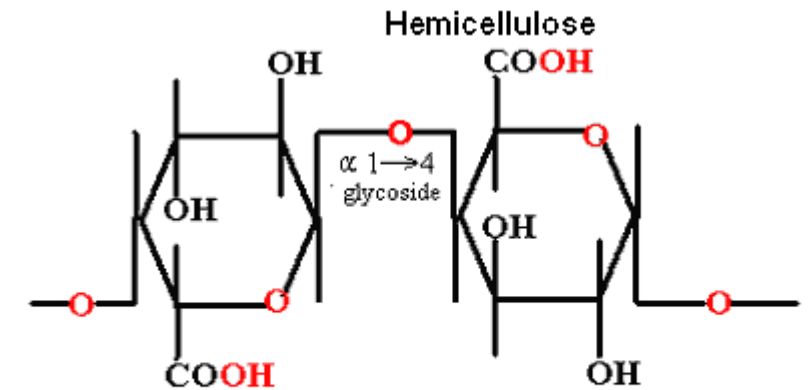


# Další složky buněčné stěny

- Hemicelulosa
  - Rozvětvený polysacharid
  - 500-3000 jednotek
  - Xyloza, mannoza, galaktosa
  - Spojuje řetězce celulosy
- Pektin
  - Lineární heteropolysacharid
  - Kyselina galaktouronová
  - Umožňuje prodlužování buněčné stěny a růst rostlin



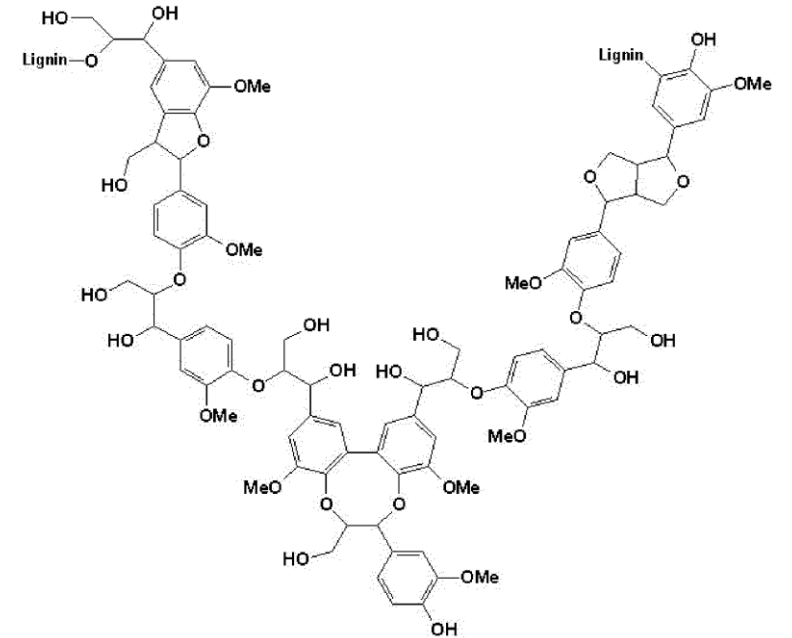
- Xylose -  $\beta(1,4)$  - Mannose -  $\beta(1,4)$  - Glucose -  
-  $\alpha(1,3)$  - Galactose



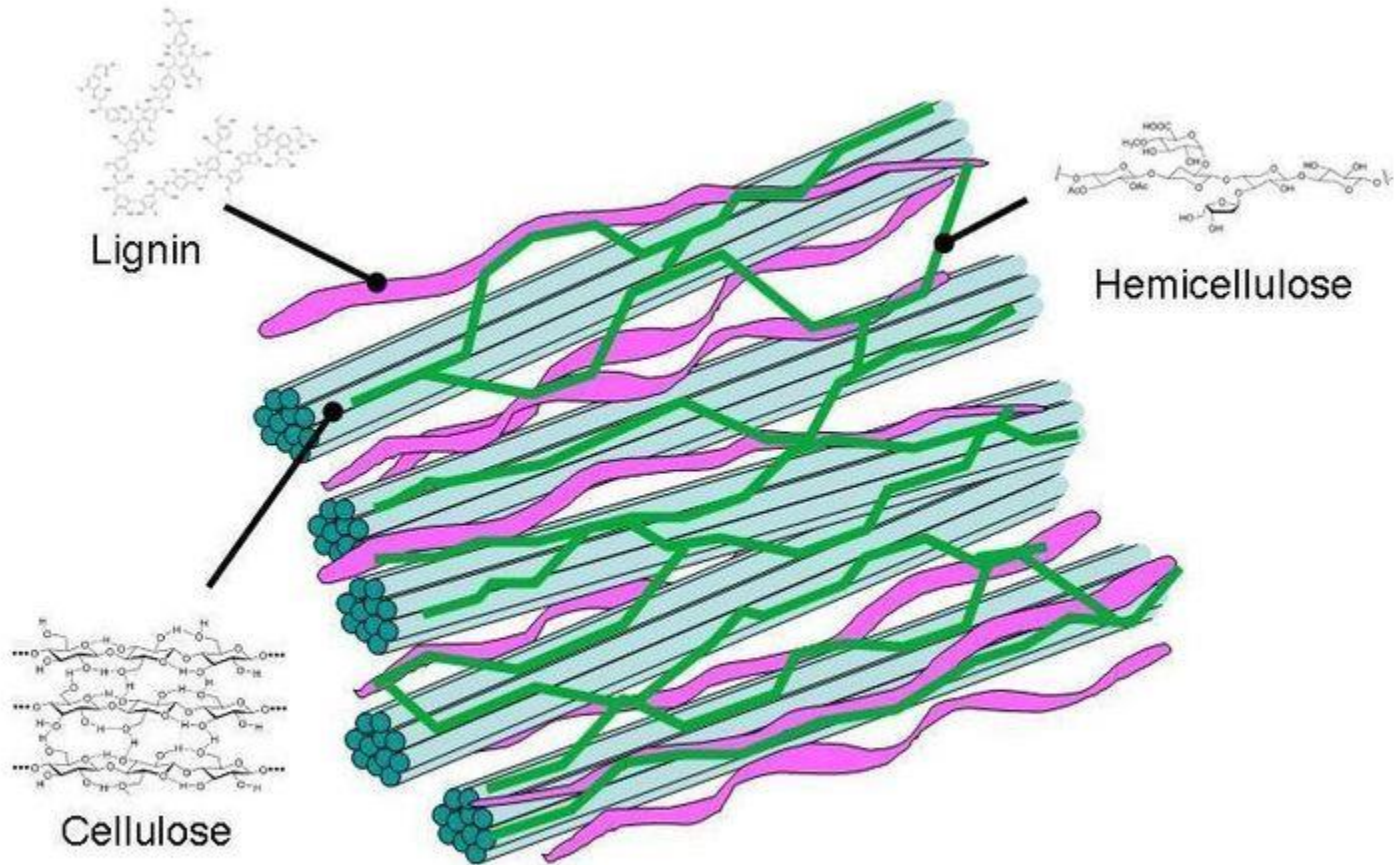
Basic Unit of pectin: poly[ $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4)-D-galacturonic acid]. Blocks of this simple polymer alternate with "hairy," non-gelling regions containing side-chains with other unusual sugars

# Další složky buněčné stěny

- Ligniny
  - Organické polymery – polyfenoly
  - Výplň mezi celulosou, hemicelulosou a ligninem
  - Kovalentní vazba s celulosou
  - Zvyšují pevnost buněčné stěny
  - Stavební složka dřeva
  - Po celulose nejčastější organická sloučenina na Zemi

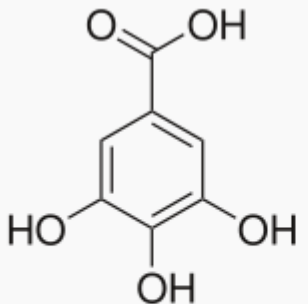
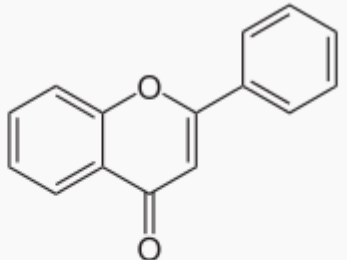
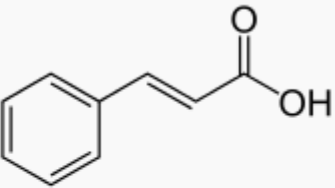


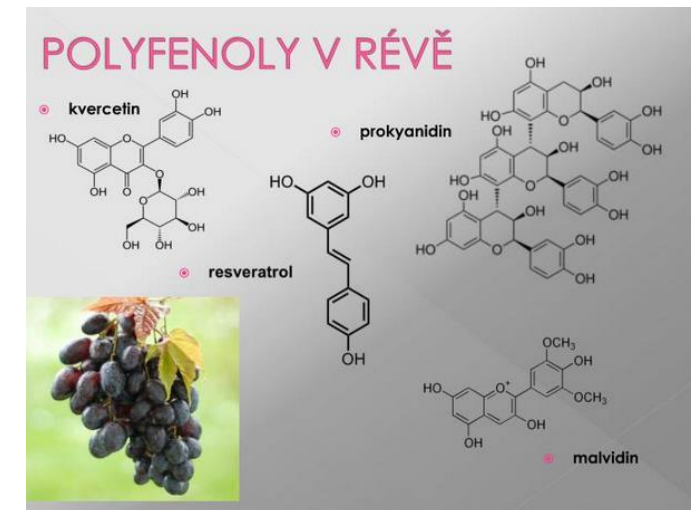
# Buněčná stěna



# Polyfenoly

- Více než 1 fenolová jednotka
- Chemické sloučeniny v rostlinách
- Dělí se:
  - Hydrolyzovatelné taniny (estery kyseliny gallové a glukosy nebo jiných cukrů)
  - Fenylypropanoidy (lignany, flavonoidy, kondenzované taniny)

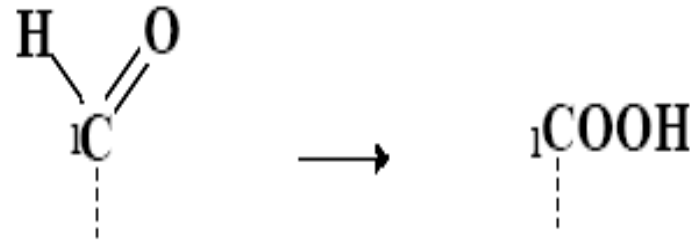
<b>Základní jednotka:</b>	 kyselina gallová	 flavon	 kyselina skořicová
<b>Třída/polymer:</b>	hydrolyzovatelné taniny	flavonoidy, kondenzované taniny	lignany



# Deriváty sacharidů - oxidace

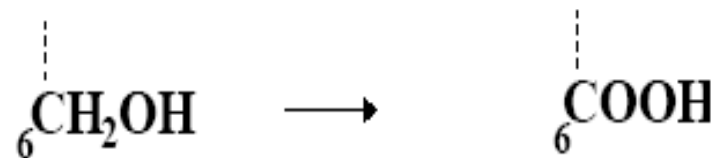
- Oxidace aldehydové skupiny → aldonové kyseliny

- Glukosa → k. glukonová



- Oxidace primární OH skupiny → uronové kyseliny

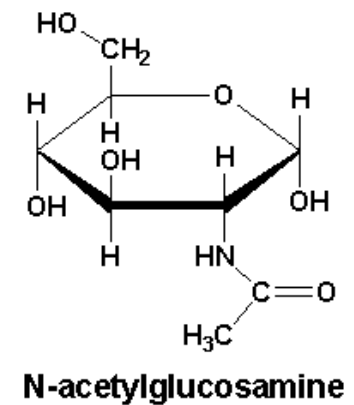
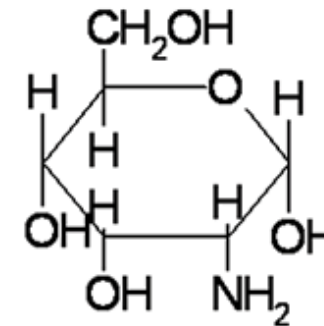
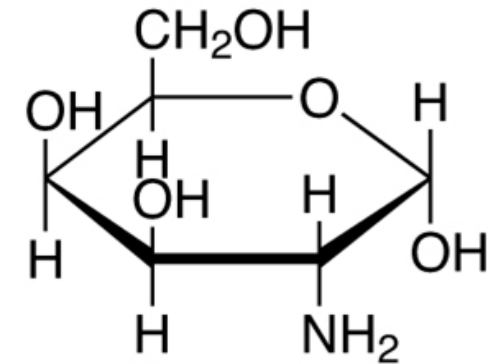
- Glukosa → k. glukuronová



- K. glukuronová – součást hyaluronanu, proteoglykanů; vazbou na organické látky zvyšuje jejich rozpustnost a umožňuje jejich vyloučení z těla

# Deriváty sacharidů - aminosacharidy

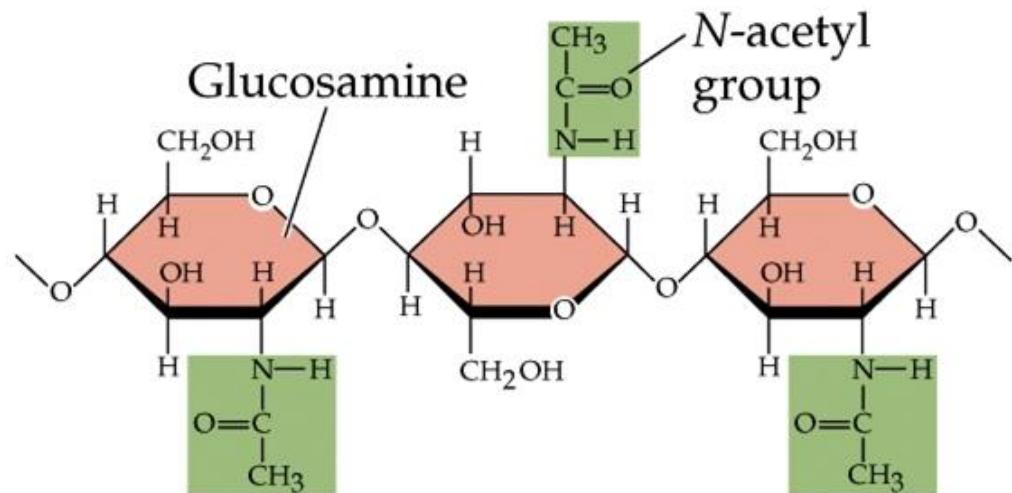
- Záměnou OH skupiny za  $\text{NH}_2$
- Galaktosamin
  - Součástí hormonů (folikuly stimulující hormon, luteinizační hormon)
  - Hepatotoxický při vysokých koncentracích
- Glukosamin
  - prekurzor N-glykosylovaných proteinů a lipidů
- N-acetylglukosamin
  - Základní stavební jednotka chitinu a hyaluronanu



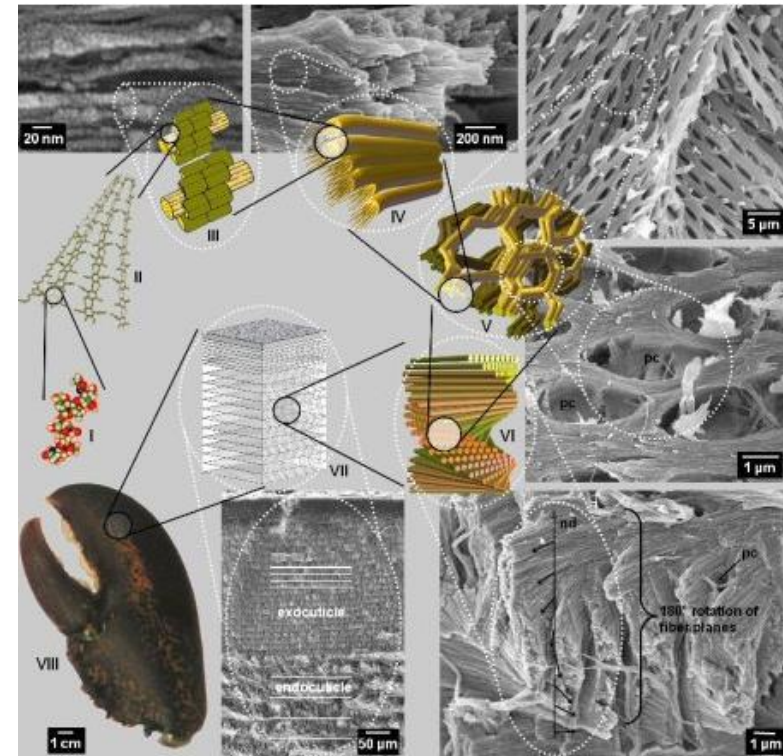


# Chitin

- N-acetylglukosaminy spojené  $\beta$ -1,4-glykosidickou vazbou
- Strukturně podobný celulóze
- Aminokupina vytváří více vodíkových můstků, je proto mnohem pevnější
- Kutikula členovců



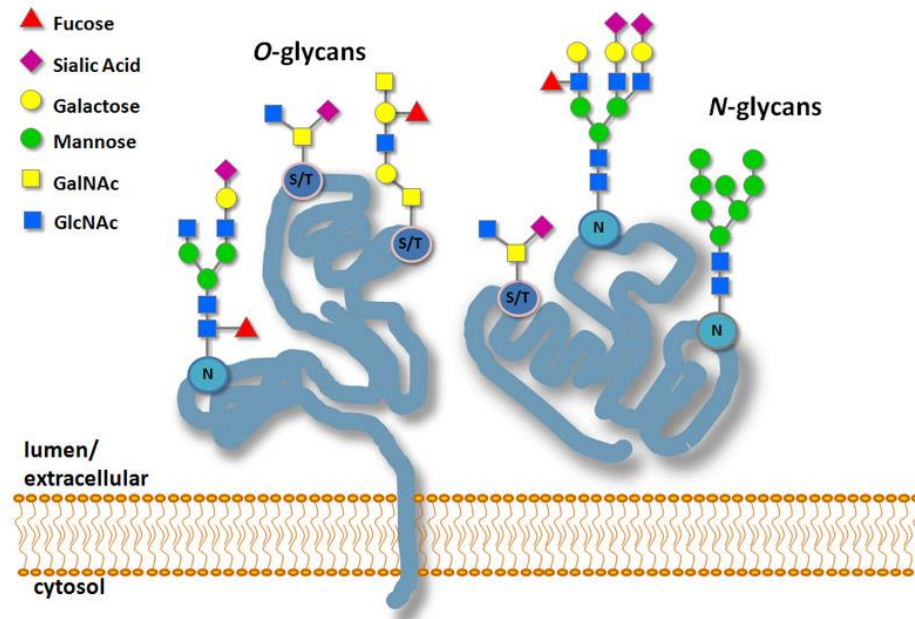
© 2001 Sinauer Associates, Inc.





# Glykoproteiny

- Proteiny s kovalentně navázanými oligosacharidy
  - N-glykosylace – vazba přes N asparaginu
  - O-glykosylace – přes O serinu, threoninu
  - C-glykosylace – přes C tryptofanu
- Často sekretované nebo extracelulární části membránových proteinů

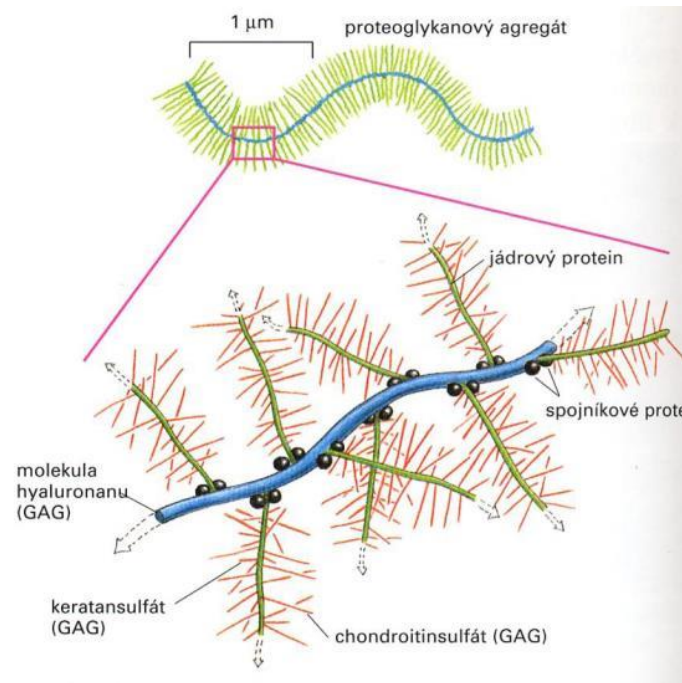
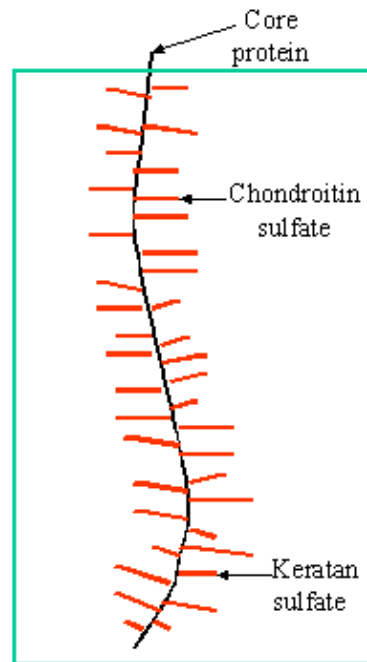


# Glykoproteiny

- Muciny
  - Hlen, ochraňující epitely dýchací a trávicí soustavy
  - Umožňuje proteinům zadržovat vodu a brání proteolýze
- Imunita
  - Rozpoznávací znaky pro leukocyty, protilátky...
- Hormony, kolagen, transportní molekuly (např. transferrin), některé enzymy...
- Krevní skupiny ABO

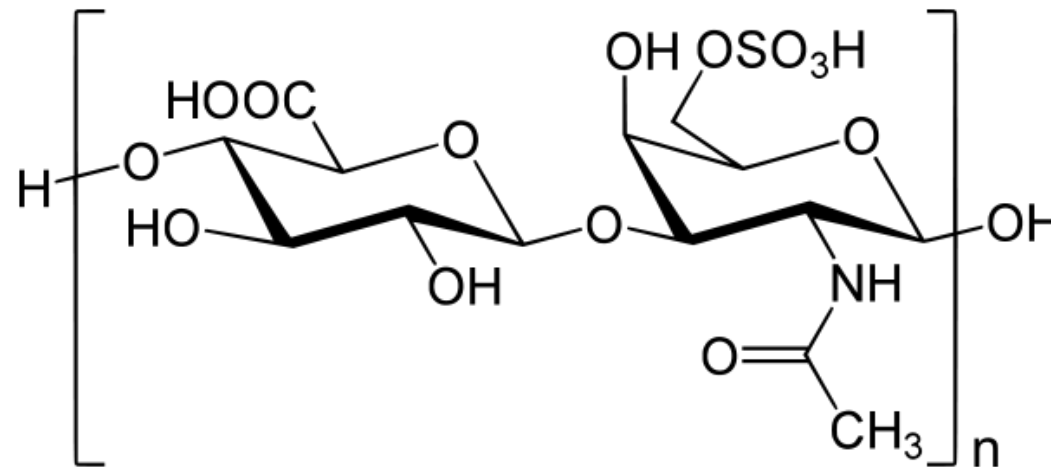
# Proteoglykany

- Obrovské molekuly s proteinovým jádrem obklopeným sacharidy
- Sacharidy tvoří asi 95 %
- Na proteinové jádro jsou navázány glykosaminoglykany (GAG) – nejčastěji keratan sulfát nebo chondroitin sulfát
- Tvoří agregáty, přes kyselinu hyaluronovou



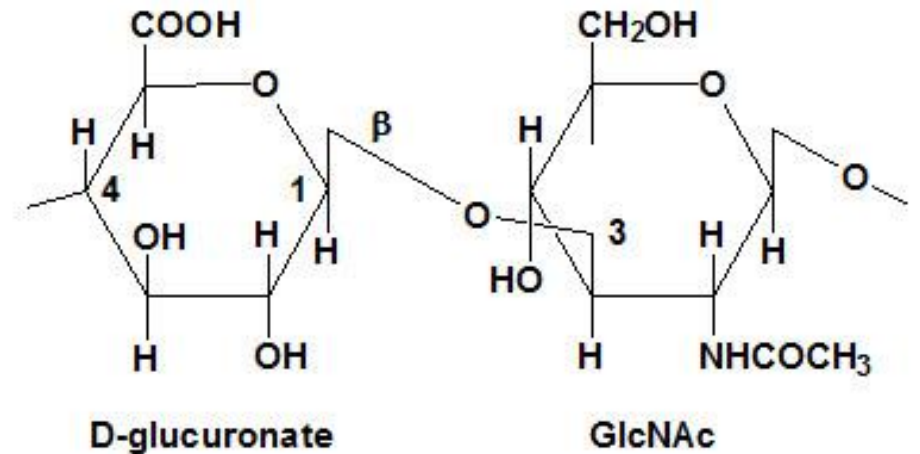
# Chondroitin sulfát

- opakující se disacharid N-acetylglukosaminu sulfatovaného na C4 nebo C6 a kyseliny glukuronové
- V chrupavkách
- Molekula absorbuje vodu, dodává chrupavce pružnost



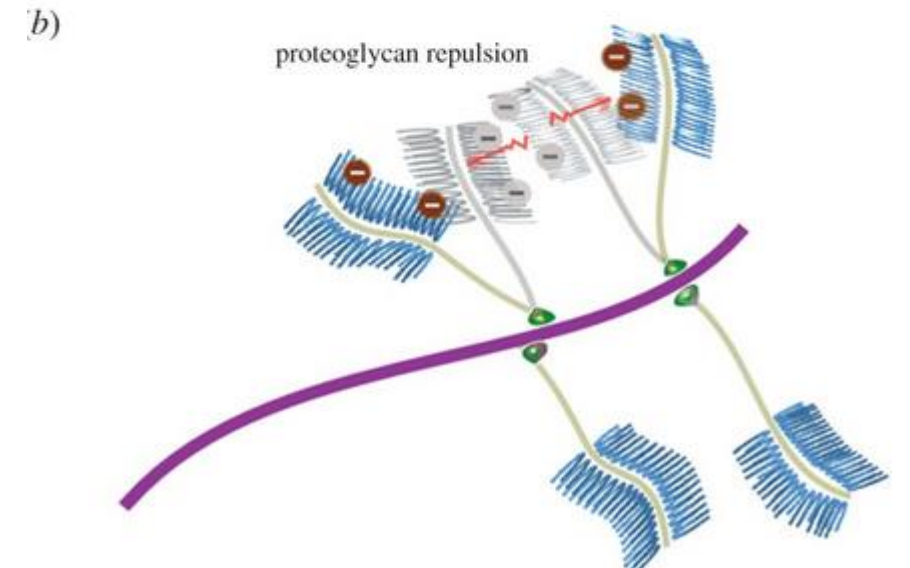
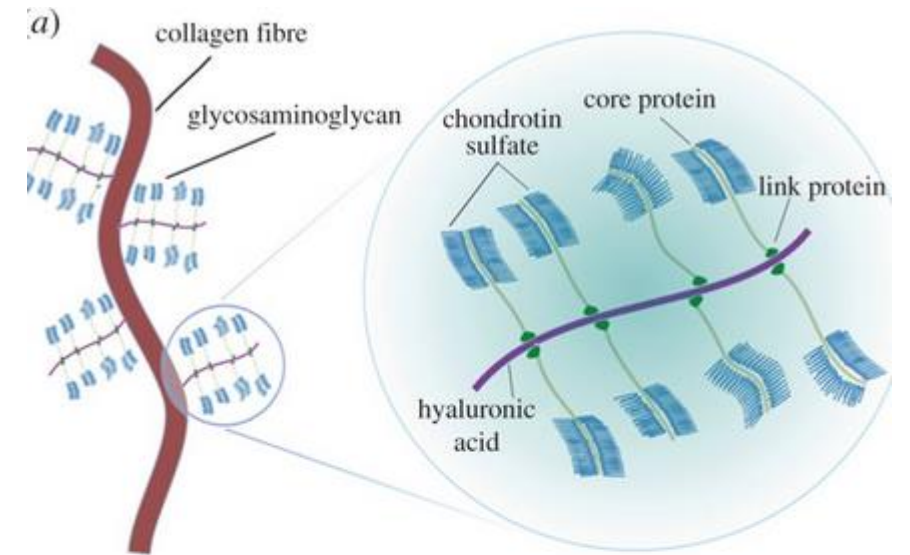
# Kyselina hyaluronová

- Polysacharid složený z N-acetylglukosaminu a kyseliny glukuronové
- V molekule až 25 000 jednotek
- V mezibuněčné hmotě, pojivové, epiteliální a nervové tkáni, ve sklivci i v kůži
- Proti infekci
- Brání ukládání kolagenu při hojení – jizvení
- Tlumič nárazů a lubrikant v kloubech



# Proteoglykany v kloubech

- Proteoglykany ve formě sítě spolu s kolagenem
- Navázáno mnoho molekul vody
- Při zatížení je voda vytlačena
- Záporně nabitě skupiny GAG se odpuzují a mají snahu vrátit se do původního stavu



# Take home message

- Stavební a zásobní látky
- Součásti větších molekul
- Dělení sacharidů
  - Počet jednotek
  - Povaha karbonylové skupiny
  - Počet uhlíků
- Syntéza a degradace škrobu a glykogenu
- Stereoizomery
- Enantiomery (D, L)
- Anomery ( $\alpha$ ,  $\beta$ )
- Glykosidická vazba



