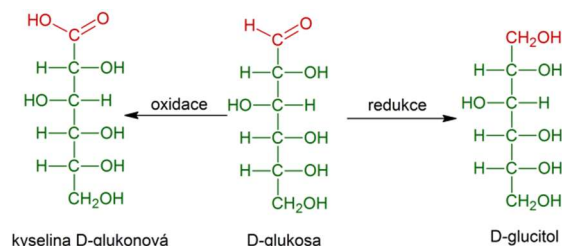


SACHARIDY

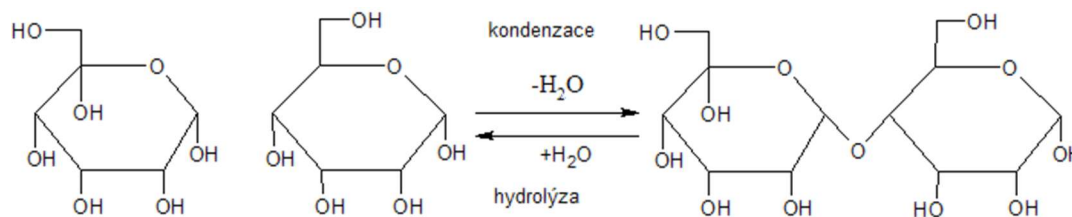
SACHARIDY (glycidy) jsou rozsáhlou a velmi pestrá skupinou přírodních látek patřících do skupiny polyhydroxyderivátů karbonylových sloučenin s minimálně třemi atomy uhlíku. Sacharidy jsou z chemického hlediska hydroxyaldehydy (**aldózy**), které mají navázaný jeden řetězec a jeden atom H, nebo hydroxyketony (**ketózy**), které mají navázané dva různé řetězce. Společný sumární vzorek všech sacharidů je $(\text{CH}_2\text{O})_n$, kde $n \geq 3$.

Aldosy se díky přítomnosti aldehydicke skupiny mohou oxidovat nebo redukovat (Obr. 1).



Obr. 1: Oxidace a redukce aldosy

Primárně vznikají fotosyntézou. Monosacharidické jednotky se mohou spojovat do vyšších útvarů přes tzv. glykosidovou vazbu. Ke spojení do vícecyklických sacharidů dochází **kondenzací** (Obr. 2), tedy odštěpením vody. Naopak rozklad těchto sloučenin probíhá opačným procesem, tedy **hydrolyzou** (Obr. 2).



Obr. 2: Vznik a rozklad polysacharidů

Podle počtu sacharidových jednotek rozdělujeme monosacharidy, oligosacharidy (2-10 molekul) a polysacharidy.

Sacharidy lze rozdělit na redukující a neredukující sacharidy. **Redukující** sacharidy obsahují volnou aldehydovou nebo ketonovou funkční skupinu a mohou fungovat jako redukční činidla. Ketózy se nejprve musí tautomerizovat na aldózy a až pak mají redukční účinky. Redukující jsou všechny monosacharidy a patří tak mezi aldózy. Některé di- (laktóza, maltóza), oligo- i polysacharidy (mají-li poloacetátový hydroxyl). **Neredukující** sacharidy (sacharóza) nemají poloacetal a zůstávají tak v cyklické formě

Nízkomolekulární sacharidy (mono- a oligo-) jsou rozpustné ve vodě a mají více či méně sladkou chuť a lze je označit jako cukry (na potravinách označovány kategorií „z toho cukry“). Makromolekulární polysacharidy jsou většinou bez chuti a jsou ve vodě jen omezeně rozpustné (škrob, agar), nebo zcela nerozpustné (celulóza a jiné neškrobové polysacharidy z vlákniny).

Rostliny jsou schopny je vyrábět fotosyntézou z vody, CO₂ a sluneční energie. Ostatní organismy jsou závislé na jejich příjmu.

Sacharidy mají několik funkcí:

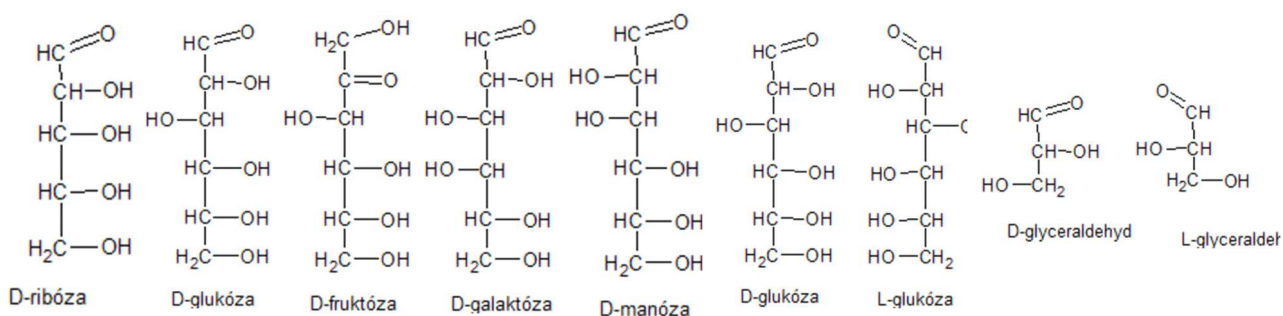
- **zdroje energie** (glukóza, fruktóza) – díky jednoduché struktuře jsou nejrychlejším zdrojem energie, na rozdíl od lipidů a proteinů).
- **zásobní látky** (inulin, škrob)
- **stavební funkce** – řetězením do dlouhých řetězců (polysacharidy) vzniká např. celulóza, která tvoří buněčnou stěnu většiny rostlin.
- **složky složitějších látek** (nukleové kyseliny, hormony, koenzymy)

MONOSACHARIDY (z řečtiny *monos*: jednoduchý, *sacchar*: cukr) jsou základní stavební jednotky všech sacharidů. Jsou charakteristické tím, že se nedají štěpit na sacharidy jednodušší. Monosacharidy jsou typicky krystalické látky dobře rozpustné ve vodě a v polárních rozpouštědlech. Monosacharidy jsou chirální sloučeniny, to znamená, že jsou opticky aktivní a stáčí rovinu polarizovaného světla.

Podle počtu uhlíků se dělí na triosy, tetrosy, pentosy a hexosy.

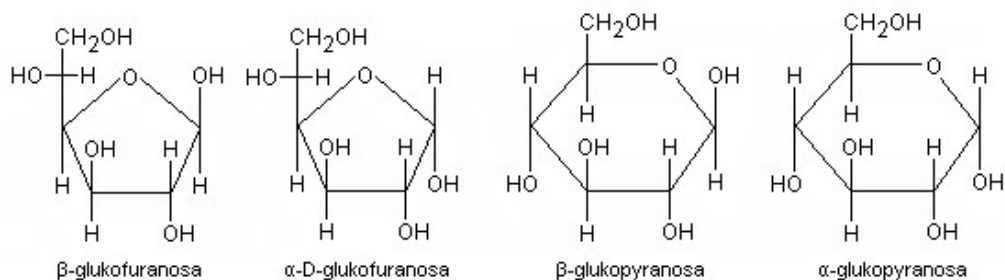
Monosacharidy lze zapsat ve formě lineární (vyjádřené Fisherovým vzorcem, viz Obr. 3) a cyklické (vyjádřené Haworthovým vzorcem, viz Obr. 4).

Fisherův vzorec je vhodný, chceme-li vidět orientaci jednotlivých funkčních skupin (Obr. 3).



Obr. 3: Přehled základních lineárních monosacharidů – Fisherův vzorec

Haworthův vzorec znázorňuje skutečnou, cyklickou strukturu sacharidů¹ (Obr. 4).



Obr. 4: Cyklické monosacharidy – Haworthův vzorec

U obou forem představují jednotlivé uhlíky asymetrická centra způsobující optickou aktivitu – jedná se o tzv. chirální centra. Díky nim existuje velké množství stereoisomerů

¹ Orientace hydroxylových skupin a atomů uhlíku v Haworthově vzorci se určuje tak, že je-li daná částice zapsaná ve Fischerově vzorci vpravo, nachází se v Haworthově dole. Pokud je částice ve Fischerově vzorci zapsána vlevo, píše se v Haworthově nahoru.

(prostorových izomerů) se stejným sumárním vzorcem. Jejich maximální počet je 2^n (n = počet chirálních center). Dvojice stereoizomerů, které jsou vzájemně právě zrcadlovými obrazy, nazýváme enantiomery a označujeme je stejným názvem doplněným symbolem L- (levotočivý) nebo D- (pravotočivý).

Podle orientace -OH skupiny na posledním stereogenním uhlíku ve Fischerově projekci tedy rozlišujeme **L-cukry** (orientované doleva) a **D-cukry** (orientované doprava).

V roztoku existují převážně v cyklických formách, přičemž formy s pětičlenným kruhem označujeme jako **furanosy** (konformačně flexibilnější, preferují obálkové konformace). Šestičlenné kruhy nazýváme **pyranosy** (nejčastěji v židličkových konformacích). Při uzavření cyklické formy dochází k vzniku dvou anomerů, které rozlišujeme za pomoci anomerních konfiguračních symbolů α a β .

Nejdůležitějšími monosacharidy (Obr. 3) jsou:

- **D-glukóza** (hroznový cukr) – obsažena ve sladkých plodech, medu, hroznech; primární produkt fotosyntézy, základní sacharid, průmyslově se vyrábí ze škrobu
- **D-fruktóza** (ovocný cukr) – nejsladší, obsažena v medu, získává se z polysacharidu inulinu
- **D-ribóza** – složka kyseliny ribonukleové

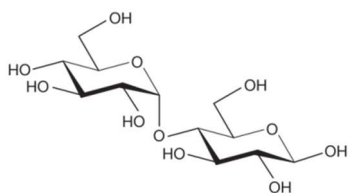
OLIGOSACHARIDY vznikají kondenzací 2–10 monosacharidových jednotek, konkrétně glykosidovou vazbou za odštěpení vody.

Disacharidy se dělí dle typu glykosidové vazby na redukující a neredukující. **Redukující** disacharidy (laktózy, maltóza) jsou spojeny na 1,4 a 1,6 koncích. **Neredukující** sacharidy (sacharóza) jsou spojeny vazbami na 1,1 a 1,2 koncích.

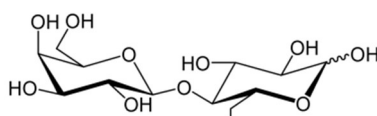
Podle počtu monosacharidových jednotek vázaných v jejich molekulách rozlišujeme disacharidy, trisacharidy, tetrasacharidy atd. Hydrolýzou se z nich opět uvolňují monosacharidy. Nejdůležitějšími z disacharidů jsou:

- **maltóza** (sladový cukr) (Obr. 5) – vzniká dehydratací 2 glukózových jednotek glykosidovou vazbou α C1→C4 (je tedy redukující); získává se enzymatickou hydrolýzou škrobu
- **laktóza** (mléčný cukr) (Obr. 6) – vzniká spojením glukózy a galaktózy vazbou β C1→C4 (redukující); je obsažen v mléce savců (4–7 %)
- **sacharóza**² (řepný, třtinový cukr) (Obr. 7) – vzniká glykosidovou vazbou mezi glukózou a fruktózou, vazba α, β C1_{gluk}→C2_{fruk} (neredukující); nejrozšířenější disacharid obsažený ve všech rostlinách; hydrolýzou vzniká D-glukóza a L-fruktóza = invertní cukr; v rostlinách se mění na škrob, případně se ukládá jako zásobní látka; získává se z cukrové řepy a třtiny

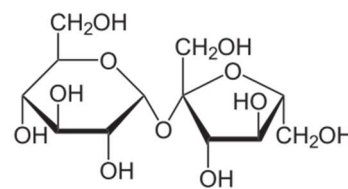
² Anglicky je sacharóza **SUCROSE**! Někdy se mylně uvádějí jako neredukující cukry sukróza a sacharóza. To je pustý omyl, kdy si autoři nepřeložili do češtiny název **SUCROSE**.



Obr. 5: Maltóza



Obr. 6: Laktóza



Obr. 7: Sacharóza

Produkty jejich hydrolýzy obsahují více redukujících sacharidů, zastoupení redukujících sacharidů v těchto produktech se nazývá dextrózový ekvivalent (DE).

POLYSACHARIDY jsou nejrozšířenějšími přírodními polymery. Jsou složeny z mnoha monosacharidových jednotek (řádově 10–100 000) s vysokou Mr. Vznikají spojením monosacharidových jednotek vždy přes poloacetalový hydroxyl (nemají redukční účinek). Hydrolýzou dochází ke štěpení na monosacharidy, které opět mají redukční schopnost.

Mají obecný sumární vzorec $C_n(H_2O)_{n-1}$.

Molekula sacharidu složená pouze z jednoho druhu monosacharidu se označuje jako **homopolysacharid**. Pokud obsahuje různé monosacharidy označuje se jako **heteropolysacharid**.

Nemají sladkou chuť a nenazývají se proto cukry, ve vodě jsou jen těžko rozpustné nebo častěji nerozpustné. Mají funkci především stavební (celulóza) a zásobní (škrob).

Nejvýznamnější polysacharidy jsou:

- škrob – viz níže
- celulóza – viz níže
- glykogen (živočišný škrob) – složený z α -D-glukopyranózových jednotek, struktura je podobná amylopektinu ale větvenější; zásobní polysacharid živočichů (uložen především v játrech a svalch) a hub; rozpustný ve vodě
- chitin
- inulin
- heparin, aj.

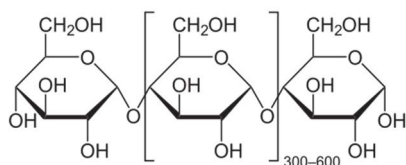
Škrob je nejdůležitější produkt metabolismu rostlin a zásobní polysacharid rostlin. V našem zeměpisném pásmu je spojován hlavně s bramborami, ale celosvětově je nejdůležitější plodinou pro výrobu škrobu kukuřice.

V rostlinách se vyskytuje jako heterogenní částice, nikoli jako rozpuštěná látka. Podle druhu plodiny má různý tvar a velikost (Obr. 8). Některé plodiny (např. pšenice) mají zrna dvou různých velikostí.

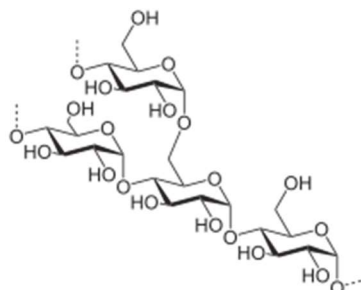


Obr. 8: Zrna různých škrobů

Chemicky je škrob poly (1,4) α -D-glukopyranosa s obecným sumárním vzorcem (C₆H₁₀O₅)_n. Je směsí makromolekul amylozy (10–20 %) a amylopektinu (80–90 %) jejichž vzájemný poměr se liší dle druhu rostliny. **Amylóza** (Obr. 9) má lineární nebo šroubovicovité uspořádání, obsahuje několik set glukózových jednotek, je rozpustná a s jódem se barví modře³. **Amylopektin** (Obr. 10) tvoří rozvětvené molekuly obsahující několik tisíc glukózových jednotek, nerozpustný sacharid obsahující další glykosidovou vazbu (1,6) α .



Obr. 9: Amylóza

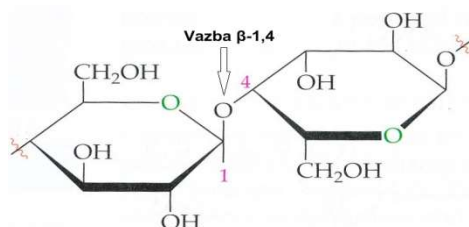


Obr. 10: Amylopektin

Škrob lze chemicky (kyselá hydrolýza) i enzymaticky (amyláza) štěpit v hlavním řetězci na oligosacharidy (např. maltóza) až monosacharidy. Štěpení chemické je obvykle kyselé katalyzované běžnými anorganickými kyselinami (HCl, H₂SO₄).

Využívá se k výrobě obalového papíru, lepenky, lepidel, sádkartonových desek, škrobení prádla. V současnosti se začíná využívat jako „bioplast“ a začínají se z něj vyrábět např. kompostovatelné obaly (sáčky, tašky)

Celulóza je nejrozšířenějším BIOPOLYMEREM na zemském povrchu. Tvoří základní stavební složku rostlin. Celulóza je tvořena molekulami β -D-glukopyranózy spojenými pomocí β -1,4 glykosidové vazby (Obr. 11) do lineární struktury s množstvím vodíkových můstků.



Obr. 11: β -D-Glukóza, β -1,4 glykosidová vazba

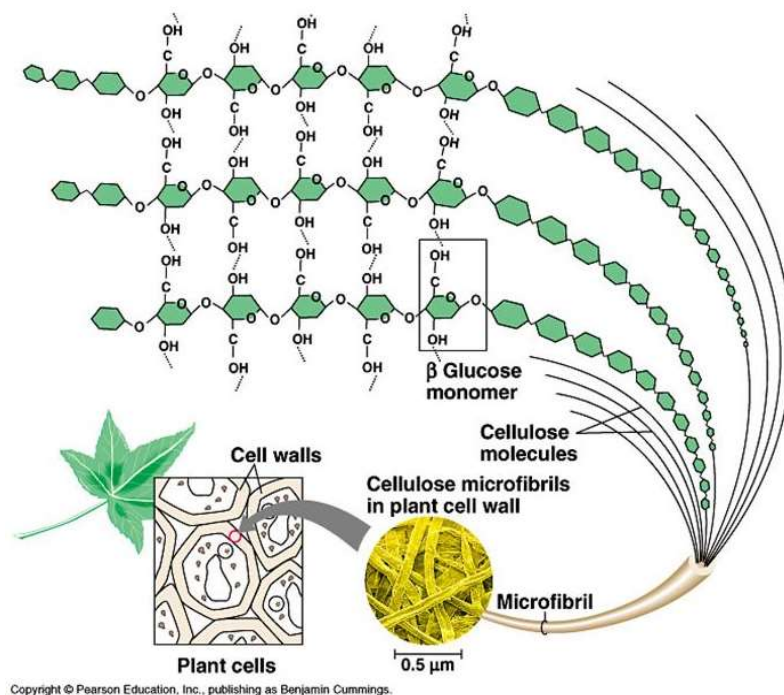
Podílí se na buněčné stavbě stěn mikroorganismů (Obr. 12). Pro živočichy je nestravitelná, ale v potravě má význam ve formě vlákniny.

Díky vláknité nadmolekulární struktuře má celulóza velkou pevnost. Celulóza je hygroskopická. Její rozpustnost je velmi omezená a často při ní dochází ke štěpení hlavního řetězce. Hlavní řetězec celulózy lze štěpit chemicky (kyselá katalýza) i enzymaticky (enzym celulóza). Rozpustnost závisí na molekulové hmotnosti celulózy.

Kratší molekuly celulózy, často substituované a větvené, se nazývají hemicelulózy. Hemicelulóza tvoří rovné, lineární řetězce obsahující pentózy i hexózy. Doprovází celulózu

³ K tomuto jevu dochází, protože velikost dutiny šroubovice amylozy odpovídá velikosti molekuly jódu I₂ se kterou tvoří barevný komplex

v jednotlivých vrstvách buněčné stěny rostlin. Tvoří tmelící vrstvu mezi celulózními řetězcovými makromolekulami, váže se na ni lignin. Ze dřeva je lze extrahovat pomocí zředěných bází a snadno hydrolyzovat zředěnými kyselinami za tepla.



Obr. 12: Stavba dřeva

Lignin je vysokomolekulární polyfenolická amorfní látka. Základní stavební jednotkou jsou deriváty fenylypropanu, které jsou vázány do trojrozměrných struktur etherovými vazbami nebo vazbami mezi dvěma uhlíky. Je kovalentně vázán na polysacharidy. Lignin zabezpečuje dřevnatění buněčných stěn. Při využití dřeva jako paliva množství ligninu určuje jeho výhřevnost.

Chemickou stavbu dřeva tvoří ze 40–50 % celulóza, 20–30 % hemicelulóza, 20–30 % lignin, 1–15 % dalších organických látek (terpeny, tuky, vosky, třísloviny, pektiny, steroly, pryskyřice), 0,1–0,5 % anorganických látek a voda. Obsah jednotlivých látek se liší v závislosti na druhu suroviny, viz Tab. 1. Celulóza a hemicelulóza patří mezi polysacharidy a bývají souhrnně označovány jako *holocelulóza*. Lignin je vysokomolekulární látka.

Tab. 1: Složení bavlny, listnatého a jehličnanového dřeva

Komponenta	Bavlna [%]	Jehličnaté dřevo [%]	Listnaté dřevo [%]
Celulosa	90-94	50-58	52-54
Pentosa	1,5-2,0	11,0	25,0
Lignin	2,0-3,0	26,0-28,0	17,0
Pektinové látky	2,0	1,0	1,5-2,0
Bílkoviny	1,5-2,0	0,5-0,8	0,5-0,8
Tuky a vosky	0,5-1,0	1,0-2,0	1,0-2,0
Popel	1,0	0,25-0,5	0,25

Celulóza se pro komerční účely izoluje ze dřeva odstraněním ostatních složek (ligninu, hemicelulózy, olejů). Celulózová vlákna se používá v papírenském a textilním průmyslu. Celulóza je hlavní složkou buničiny, z níž se vyrábí papír, a rostlinných vláken z bavlny, lnu a konopí.

Jejími deriváty jsou:

- acetáty celulózy – acetylací na C6 vzniká acetátové hedvábí; reakcí s NaOH a CS₂ vzniká xantoghenát používaný k výrobě celofánu a viskózového hedvábí
- dinitrát celulózy (koloidová vlna) – smísením nitroglycerinem vzniká třaskavá želatina, reakcí s kafrem vzniká celuloid
- trinitrát celulózy (střelná bavlna) – nitrovaná celulóza je výbušná a vysoce hořlavá, používá se k výrobě granátů, min, bezdýmých střelných prachů