



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



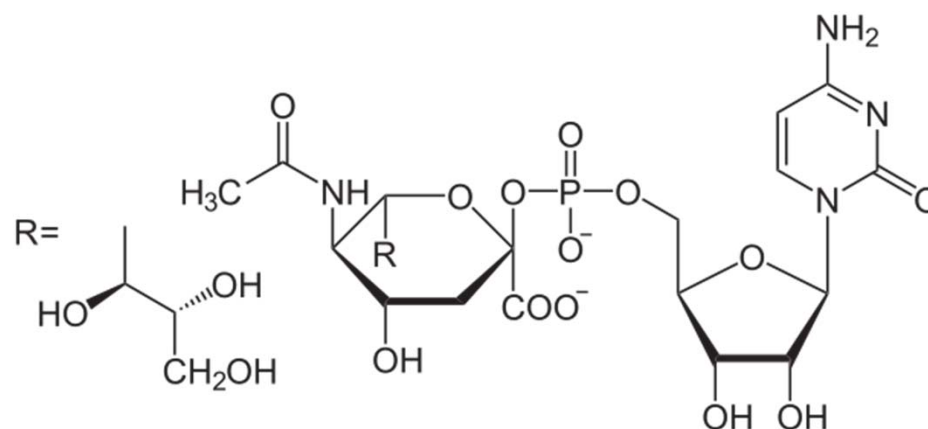
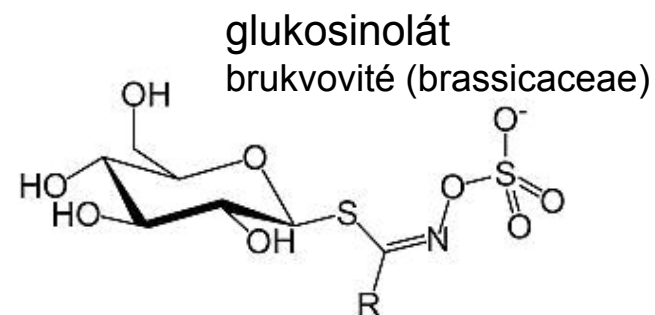
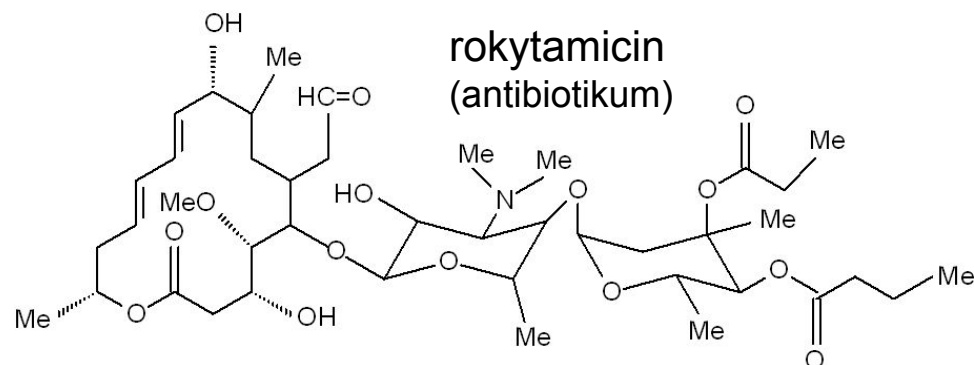
OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

# PŘÍRODNÍ LÁTKY

## DERIVÁTY MONOSACHARIDŮ

# Sacharidy



cytidinmonofosfát-N-acetylneuraminat

# Deriváty monosacharidů

Monosacharidy mohou být různě modifikovány, mohou být též výchozími látkami pro jiné přírodní (ale i jiné organické) látky a mohou být též plně rozloženy (metabolizovány). Rozlišujeme:

- Di- až polysacharidy
  - Poloacetalový hydroxyl reaguje s hydroxylovou skupinou jiného sacharidu
    - ❖ Při reakci dvou poloacetalových hydroxylů spolu vzniká neredukující di- až polysacharid (neredukující kombinace). Přípona názvu je –id.
    - ❖ Při reakci poloacetalového a kteréhokoliv jiného hydroxylu vzniká redukující di- až polysacharid (redukující kombinace). Přípona názvu je –osa.
  - Jednotlivé monosacharidy jsou spojeny glykosidickou vazbou (spojení glykon – glykon)
  - Ve své podstatě se jedná o kondenzaci až polykondenzaci (uvolňuje se voda), mechanismus reakce odpovídá vzniku acetalů (viz reakce aldehydů a ketonů ve slabě kyselém prostředí)



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

# Deriváty monosacharidů

## □ Glykosidy

- Poloacetalový hydroxyl reaguje jako hydroxyl s jinou vhodnou skupinou nesacharidické povahy - aglykonem
  - ❖ Při reakci s alkoholy či fenoly vznikají O-glykosidy
  - ❖ Při reakci s kyselinami vznikají estery
  - ❖ Při reakci s thioley vznikají S-glykosidy
  - ❖ Při reakci s aminy vznikají glykosylaminy (N-glykosidy)
- Jednotlivé složky jsou spojeny glykosidickou vazbou (spojení glykon – aglykon), kombinace je vždy neredukující
- Použití (blokace) poloacetalového hydroxyly se v názvu látky vyjádří příponou –id.
- Ve své podstatě se jedná o kondenzaci (uvolňuje se voda), mechanismus reakce závisí na produktu



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

# Deriváty monosacharidů

## □ Deoxysacharidy a jejich deriváty

- Hydroxylová skupina sacharidu (mimo poloacetalovou) je nahrazena vodíkem.
- Hydroxylová skupina sacharidu (mimo poloacetalovou) může být nahrazena jinou skupinou, často  $-\text{NH}_2$ . Pak se jedná o aminosacharid; obecně je to ovšem derivát deoxysacharidu.

## □ Redoxní reakce sacharidů

- Oxidace sacharidů
  - ❖ Na aldehydicke skupině nebo na primární hydroxyskupině (ne C1) – vznikají karboxylové kyseliny
  - ❖ Na sekundární hydroxylové skupině – vznikají oxoskupiny, příp. se cyklická struktura „trhá“, mohou vznikat až karboxylové kyseliny
  - ❖ Úplná oxidace vede k vodě a oxidu uhličitému
- Redukce sacharidů probíhá na karbonylové skupině, vznikají alkoholické sacharidy - alditoly



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

# Deriváty monosacharidů

## ❏ Ostatní deriváty

- Sacharid reaguje jako hydroxysloučenina, není použit poloacetalový hydroxyl.
  - ❖ Při reakci s hydroxysloučeninami (i se sacharidy mimo poloacetalový hydroxyl) vznikají ethery
  - ❖ Při reakci s kyselinami vznikají estery
  - ❖ Při reakci s thioley vznikají thioethery, příp. thioestery
- Ve své podstatě se jedná o kondenzaci (uvolňuje se voda), mechanismus reakce závisí na produktu



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost

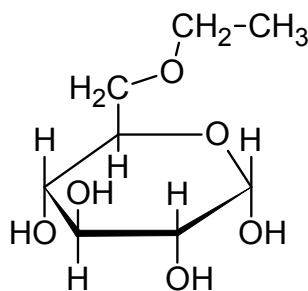
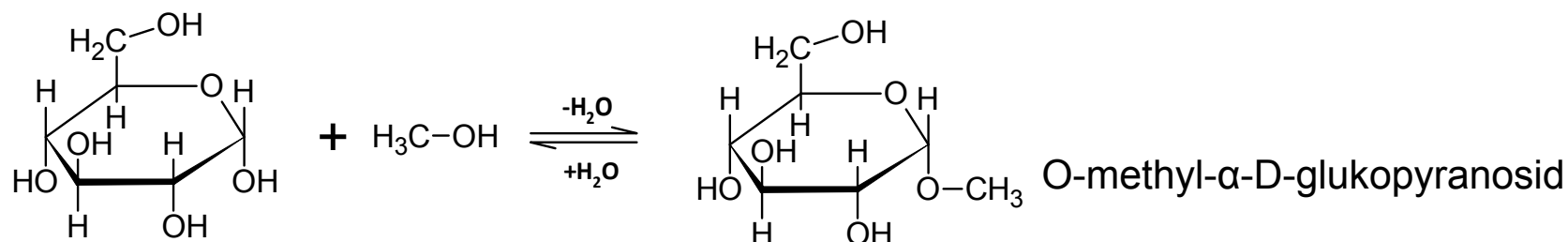
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Přírodní látky - sacharidy**

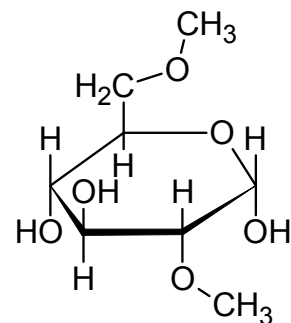
6

# Deriváty monosacharidů - Ethers

- Vznikají reakcí sacharidů s hydroxysloučeninami
  - Pokud reaguje poloacetalový hydroxyl jsou to O-glykosidy
  - V kyselém prostředí hydrolyzují na výchozí látky



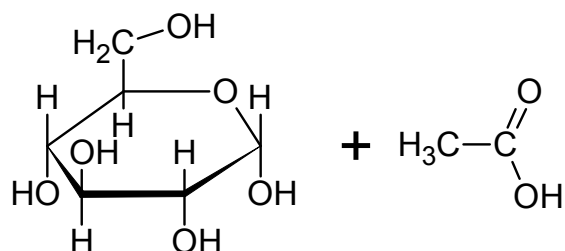
6-O-ethyl- $\alpha$ -D-glukopyranosa



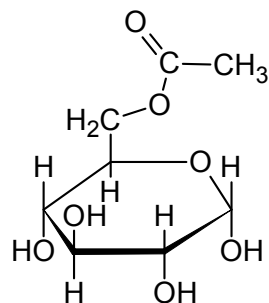
2,6-di-O-methyl- $\alpha$ -D-glukopyranosa

# Deriváty monosacharidů - Estery

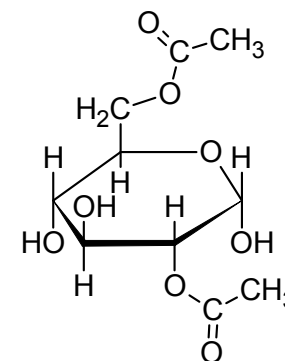
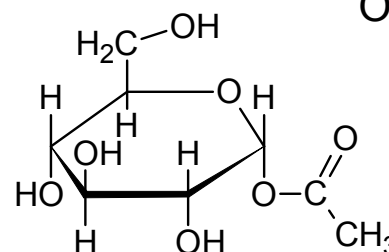
- Vznikají reakcí sacharidů s kyselinami
  - Pokud reaguje poloacetalový hydroxyl jsou to O-glykosidy
  - V kyselém prostředí hydrolyzují na výchozí látky, v alkalickém vzniká sůl původní kyseliny



O-acetyl-α-D-glukopyranosid



6-O-acetyl-α-D-glukopyranosa

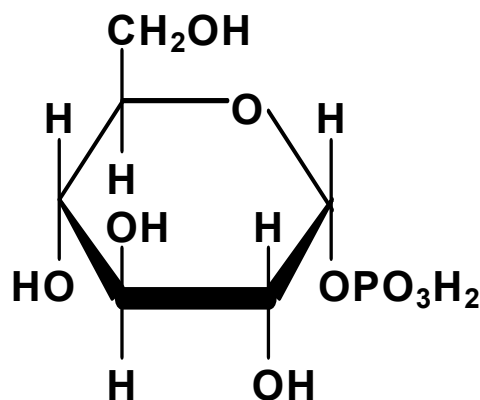


2,6-di-O-acetyl-α-D-glukopyranosa

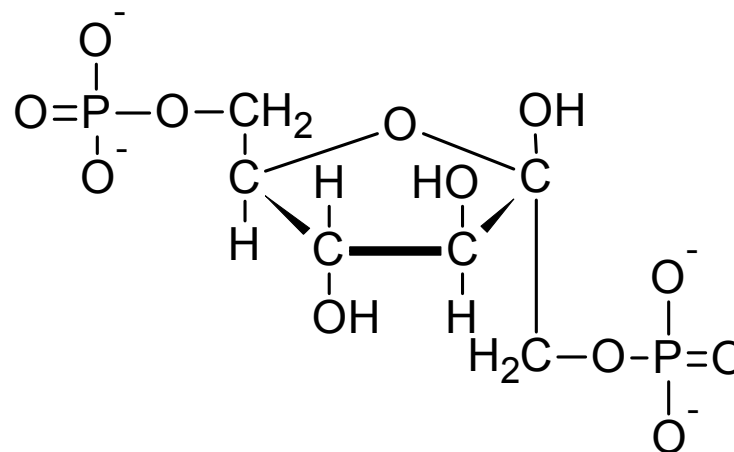


# Deriváty monosacharidů - Estery

- Mimořádně významné jsou estery s kyselinou trihydrogenfosforečnou



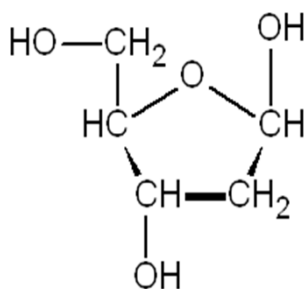
$\alpha$ -D-glukopyranosylfosforečná kyselina



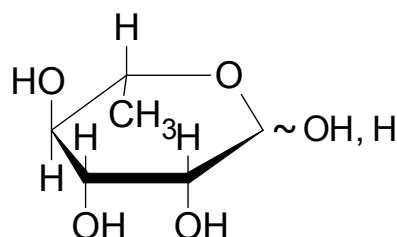
$\beta$ -D-fruktofuranosa-1,6-bis-fosfát

# Deriváty monosacharidů - Deoxysacharidy

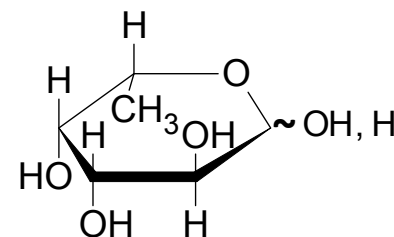
- ❑ Deoxysacharidy jsou v přírodě relativně hodně rozšířené.
- ❑ 2-deoxy-D-erythro-pentosa (2-deoxyribosa) je ve formě furanosy součástí deoxynukleové kyseliny (DNA) – viz panel pentosy
- ❑ L-rhamnosa (6-deoxy-L-mannopyranosa) se vyskytuje v buňkách rostlin
- ❑ L-fukosa (6-deoxy-L-galaktopyranosa) se vyskytuje v buňkách rostlin, na povrchu červených krvinek (krevní skupiny se liší právě různými antigeny na povrchu červených krvinek, což je směs proteinů a sacharidů či jejich derivátů)



2-deoxyribosa



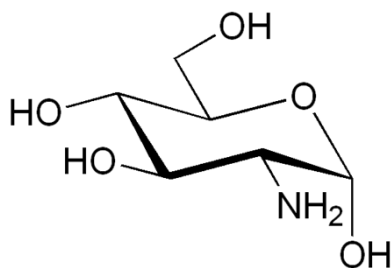
L-rhamnosa



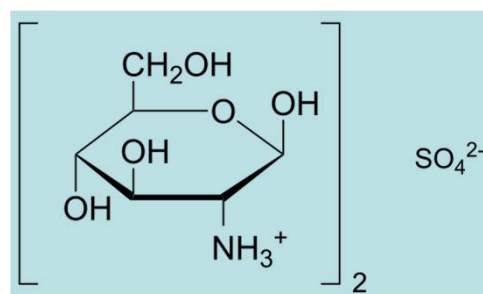
L-fukosa

# Deriváty monosacharidů - Aminosacharidy

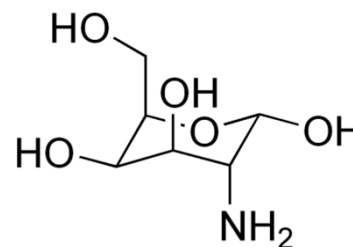
- Jsou to sacharidy, u nichž je –OH skupina nahrazena –NH<sub>2</sub> skupinou
- 2-amino-2-deoxy-α-D-glukopyranosa (D-glukosamin)
  - může tvořit soli, např. glukosamin sulfát
  - tvoří N-acetylderivát
  - je součástí řady polysacharidů, např. hyaluronové kyseliny, chitinu (β-anomer)
- 2-amino-2-deoxy-α-D-galaktopyranosa (D-galaktosamin)
  - tvoří N-acetylderivát
  - je součástí řady polysacharidů, např. chondroitinu



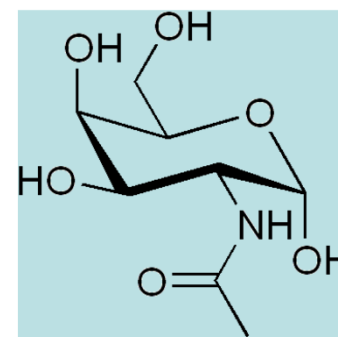
glukosamin



glukosamin sulfát



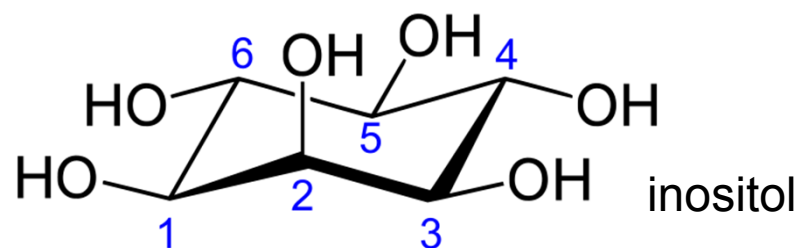
galaktosamin



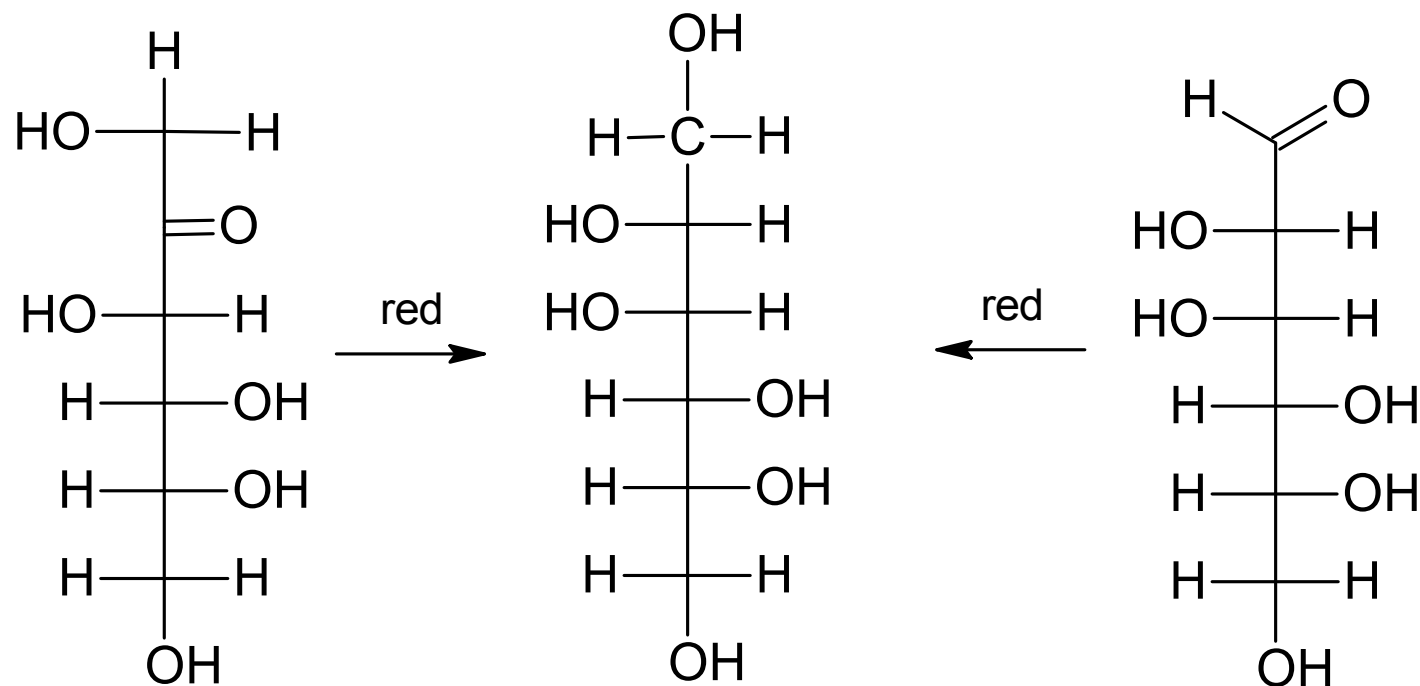
N-acetyl-galaktosamin

# Redukce monosacharidů - Alditoly

- ❑ Označují se též jako alkoholické sacharidy
- ❑ Vznikají redukcí karbonylové skupiny na primární (aldosy) nebo sekundární (ketosy) alkoholovou skupinu
  - redukce je obecně nestereospecifická, ketosy mohou poskytovat dva isomery (C2 se stává asymetrickým)
    - ✓ např. D-mannitol může vzniknout z D-mannosy i D-fruktosy
- ❑ Mezi alditoly patří **inositol**, cyklická sloučenina, může se vyskytovat až v devíti stereoisomerech. Je součástí stavebních fosfolipidů.



# Deriváty sacharidů - alditoly



D-fruktosa

D-mannitol

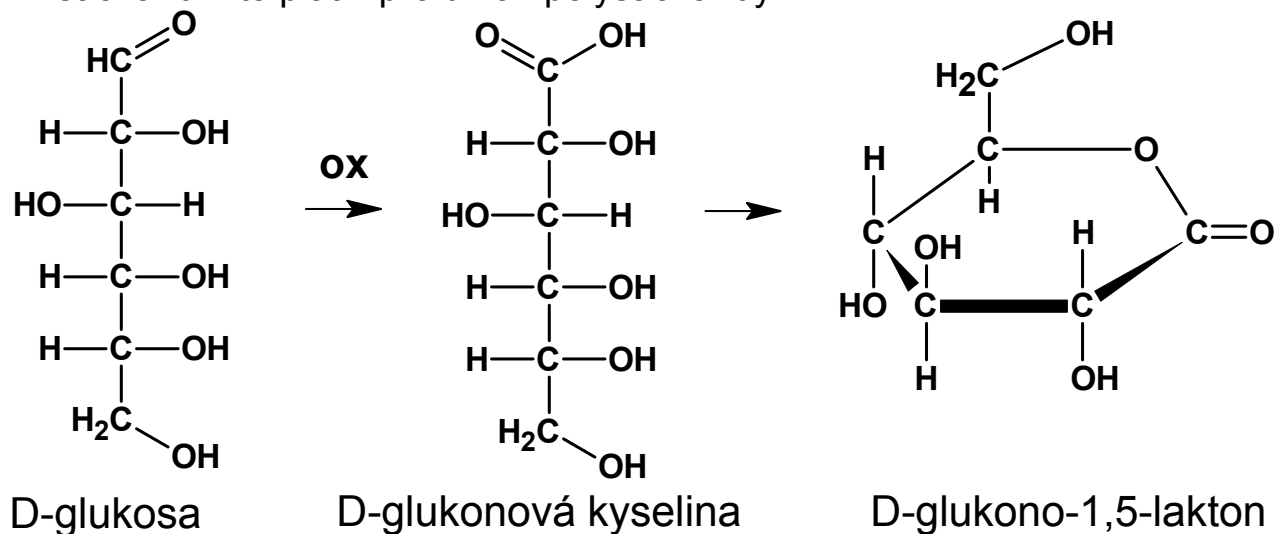
D-mannosa

# Oxidace sacharidů - Kyseliny

## ☐ Oxidace na C1

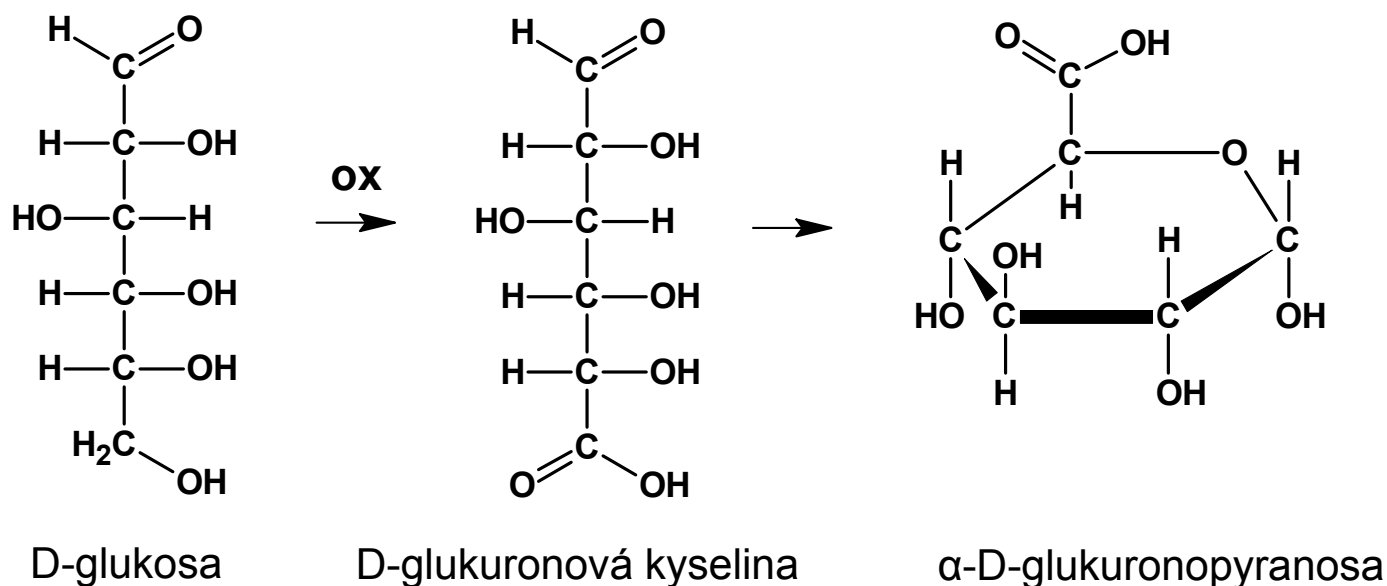
- mírná oxidační činidla: Fehlingův roztok, Tollensovo činidlo, halogeny
- vznikají aldonové kyseliny (příp. jejich laktony)
- reagují i ketosy, a to po přeměně na isomerní monosacharid (reakce „in vitro“ není stereospecifická, z D-fruktosy může vznikat D-glukonová i D-mannonová kyselina)

- ✓ sacharid s volným poloacetalovým hydroxylem je oxidovatelný na C1, je to redukující sacharid – to platí i pro di- až polysacharidy



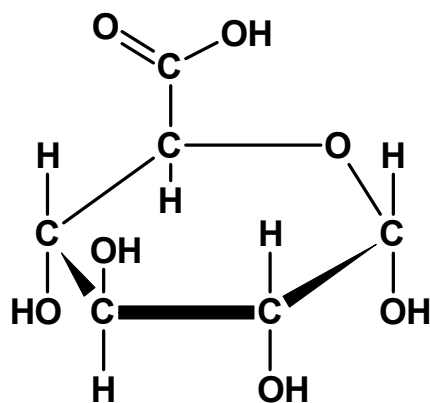
# Oxidace sacharidů - Kyseliny

- ❑ Oxidace na C6
  - silnější oxidační činidla: kyslík a katalyzátor (např. Pt)
  - aldehydická skupina na C1 se musí chránit, jinak by se též oxidovala
  - vznikají urononové kyseliny, resp. jejich cyklické poloacetaly
  - reagují aldosity i ketosy

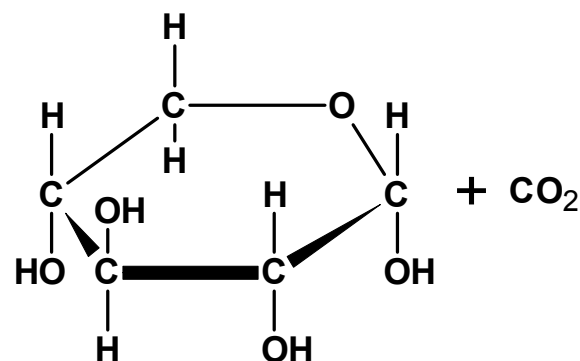


# Oxidace sacharidů - Kyseliny

- Další reakce uronových kyselin
  - mohou tvořit soli, uronidy
  - mohou se spojovat do polysacharidů (polyuronové kyseliny, příp. jejich soli polyuronidy)
  - na C6 mohou dekarboxylovat (uronidy reagují snadněji)



$\alpha$ -D-glukuronopyranosa

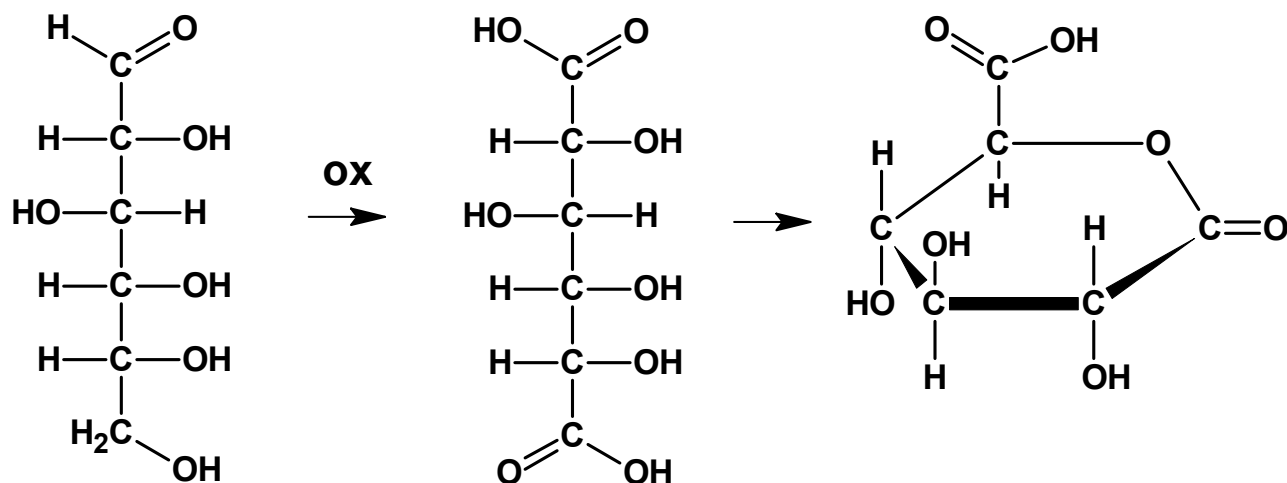


$\alpha$ -D-xylopyranosa



# Oxidace sacharidů - Kyseliny

- ❑ Oxidace na C1 i C6
  - silná oxidační činidla:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$
  - vznikají aldarové kyseliny (příp. jejich laktony)



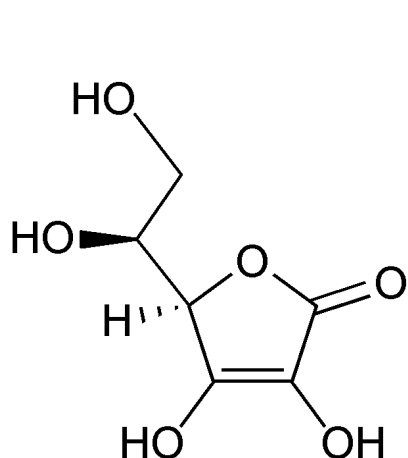
D-glukosa

D-glukarová kyselina

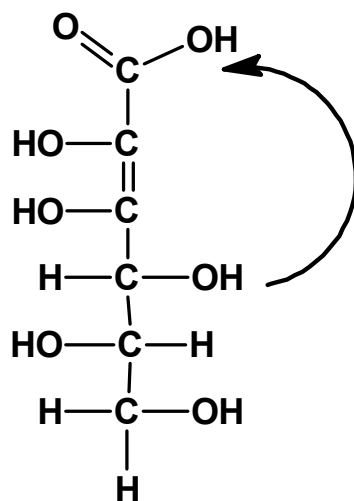
D-glukaro-1,5-lakton

# Oxidace sacharidů – vitamín C

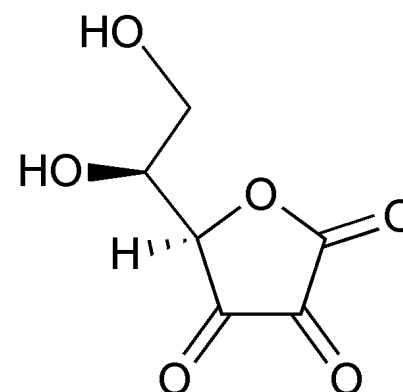
- ❑ Významnou látkou skupiny oxidovaných sacharidů je derivát L-gulosy, vitamín C neboli askorbová kyselina
- ❑ L-gulosa je oxidována na 2-oxo-L-gulonovou kyselinu, která po přechodu na endiolovou formu vytváří cyklický lakton



askorbová kyselina  
(redukována forma vitamínu C)



2-oxo-L-gulonová kyselina  
(endiolová forma)

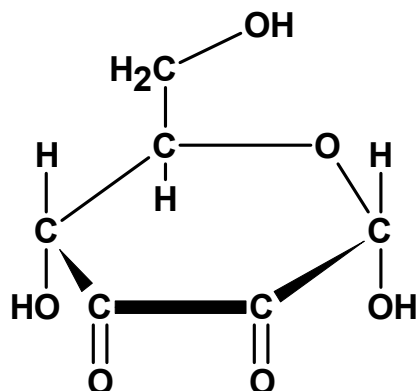


askorbová kyselina  
(oxidovaná forma vitamínu C)

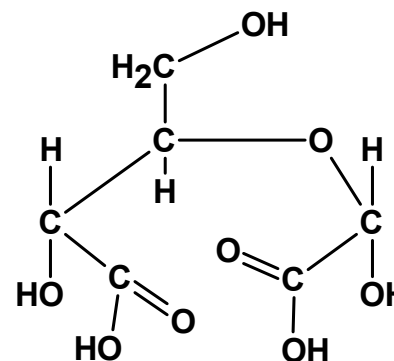
# Oxidace sacharidů - destrukce

## ❑ Oxidace na C2 i C3

- silná oxidační činidla mohou –OH skupiny na C2 a C3 v cyklických strukturách sacharidů postupně oxidovat. Vznikají oxoskupiny a dále při současném roztržení kruhu i dikarboxylové kyseliny



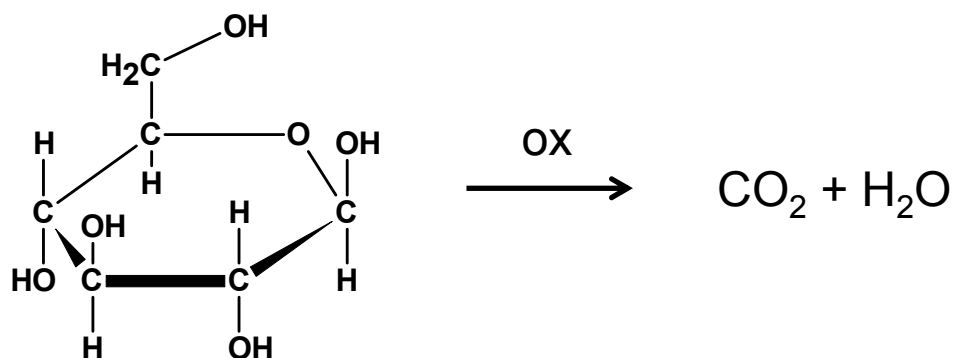
$\alpha$ -D-erythro-hexo-2,3-diulo-pyranosa



3[karboxy(hydroxy)methoxy]-2,4-dihydroxybutanová kyselina

# Úplná oxidace sacharidů

- ❑ Produkty oxidace jsou oxid uhličitý a voda
- ❑ Smyslem oxidace je energetický zisk a tvorba metabolicky významných meziproduktů
- ❑ Probíhá „in vivo“ enzymaticky v rámci biologické oxidace
- ❑ Substrátem biologické oxidace je D-glukosa, jiné sacharidy jsou na ni převáděny



# Výskyt derivátů sacharidů



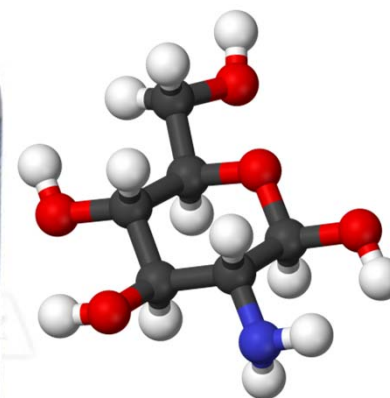
soja  
(zdroj fytové kyseliny)



jeřabiny  
(zdroj sorbitolu, E420)



list obsahuje ribuloso-1,5-bis-fosfát  
akceptor CO<sub>2</sub> v Calvinově cyklu



$\beta$ -D-glukosamin

