

2.2 SACHARIDY

V angličtině se doposud sacharidy označují pojmem **carbohydrates**.

Koncentrovaná kyselina sírová H_2SO_4 má dehydratační schopnosti, tedy dokáže odjímat látkám vodu.

Při kvantitativní analýze sacharidů bylo již v minulosti zjištěno, že se dá jejich složení vyjádřit sumárním vzorcem $C_m(H_2O)_n$. Proto se dříve předpokládalo, že jejich skutečná struktura spočívá v hydrataci m atomů uhlíku C n molekulami vody H_2O . Tuto představu podporovalo pozorování, kdy dochází při působení koncentrované kyseliny sírové na cukr k jeho zuhelnatění. Pro sacharidy se tedy používalo označení **uhlovodany**, **uhlohydráty** či **karbohydráty** (kromě toho se používal i pojem **glycidy**). V současnosti je již však známá chemická struktura sacharidů a představa o hydratovaných atomech uhlíku vyvrácena.



„Na dno vysoké kádinky se nasype krystalový cukr a zalije se 10 mL koncentrované kyseliny sírové H_2SO_4 . Ústí kádinky se přikryje hodinovým sklíčkem. Postupně se pozorují změny, kterými prochází cukr v průběhu času, a změny na hodinovém sklíčku.“

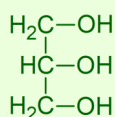
Z chemického hlediska jsou sacharidy **hydroxyaldehydy** (aldosy) či **hydroxyketony** (ketosy). Základní strukturální jednotkou sacharidů jsou **monosacharidy** (tzv. 1 monosacharidová jednotka). Monosacharidy jsou tvořené 3-7 atomy uhlíku. Podle počtu atomů uhlíku v molekule monosacharidu se rozlišují **triosy** (3), **tetrosy** (4), **pentosy** (5), **hexosy** (6) a **heptosy** (7).

Nejjednoduššími monosacharidy jsou **glyceraldehyd** a **dihydroxyaceton**. Zatímco glyceraldehyd je opticky aktivní a může se vyskytovat ve 2 různých enantiomerech, dihydroxyaceton je jediný opticky neaktivní monosacharid.

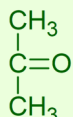
Tab. 2.7 Struktura nejjednodušších monosacharidů

| | | |
|--|--|--|
| $\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}^*-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{C}^*-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ |
| | | |
| D-glyceraldehyd (aldotriosa) | L-glyceraldehyd (aldotriosa) | dihydroxyaceton (ketotriosa) |

Pro porovnání jsou zde uvedeny také vzorce **glycerolu**



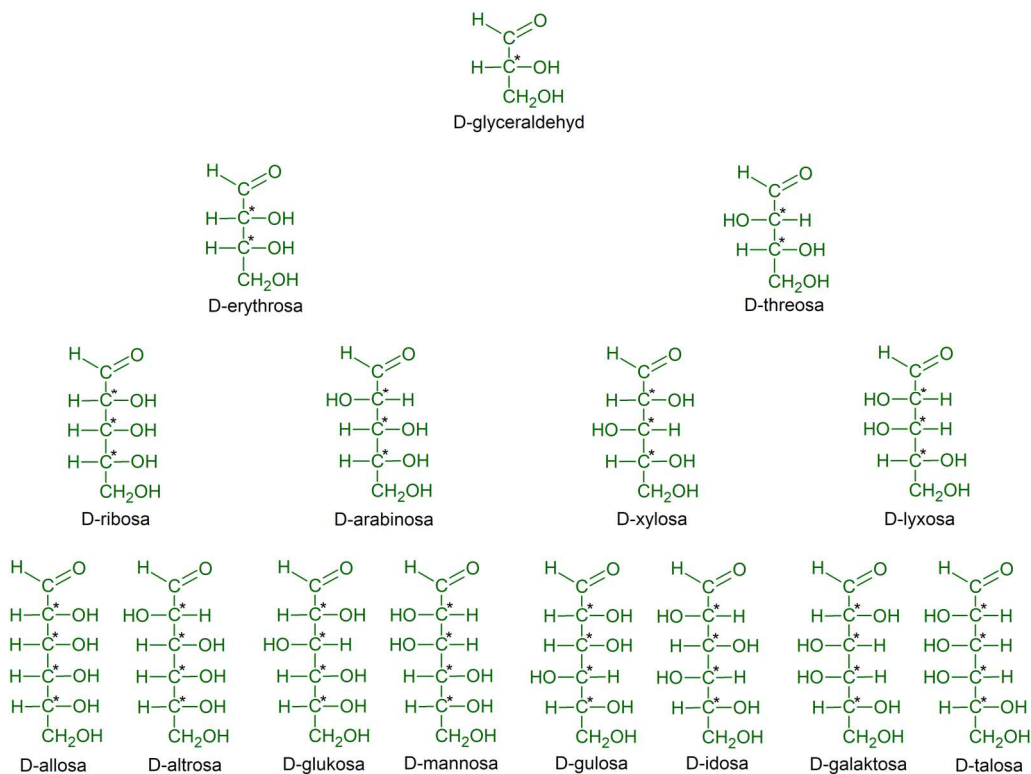
a **acetonu**:



Konfigurace *D*- a *L*- nemají žádnou souvislost s tím, zda daný enantiomer stáčí rovinu lineární polarizovaného světla doprava či doleva.

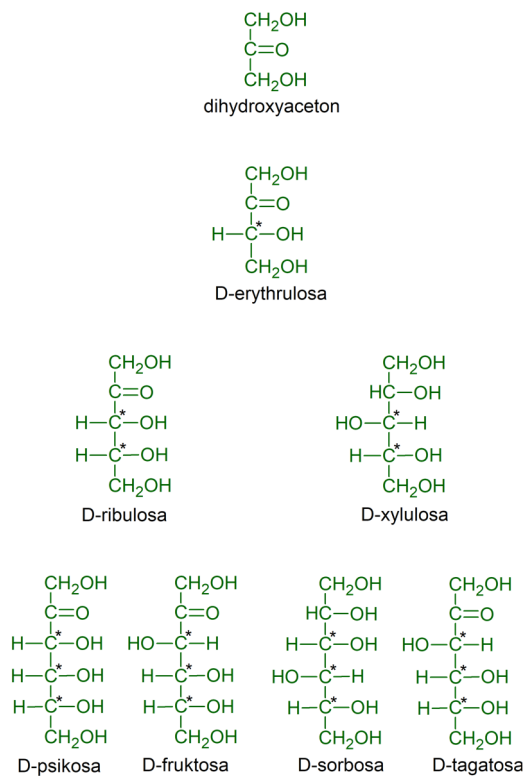
Další monosacharidy se odvozují vnořením jednotky $\text{H}-\text{C}-\text{OH}$, resp. $\text{HO}-\text{C}-\text{H}$, mezi 1. a 2. atom uhlíku glyceraldehydu (u aldos) či dihydroxyacetonu (u ketos). Konfigurace *D*- a *L*- se určuje na základě umístění hydroxylové skupiny na předposledním atomu uhlíku. Enantiomer *D*- ji má orientovanou vpravo, enantiomer *L*- vlevo. V přírodě se vyskytují sacharidy výhradně v konfiguraci *D*-.

Přehledy 2.13 a 2.14 zobrazují zástupce monosacharidů trios, tetros, pentos a hexos z řad aldosa a ketos.



2.13 Přehled trios, tetros, pentos a hexos z řady aldosa

Veškeré molekuly aldosa (obr. 2.13) a ketosa (obr. 2.14) jsou zobrazeny v tzv. **Fischerově projekci**.




2.14 Přehled trios, tetros, pentos a hexos s řady ketos

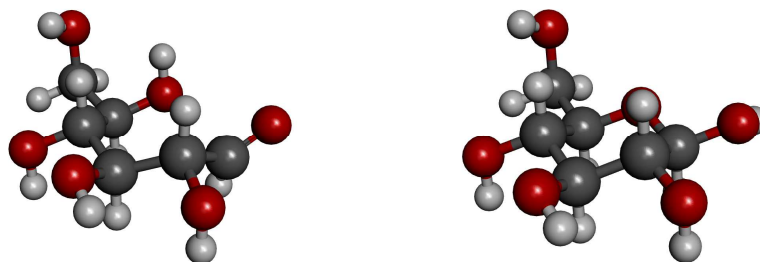
Nejběžnějšími aldosa je ribosa, glukosa a galaktosa. Z ketos je patrně nejznámější fruktosa.




Hermann Emil Fischer
(1852-1919), německý chemik,
který popsal strukturu sacharidů.

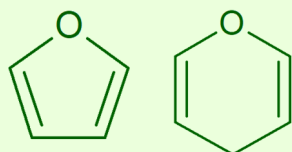
 „Do čtvrtiny objemu 3 zkumavek postupně nalijte destilovanou vodu, glycerol a nasycený roztok glukosy. Poté do každé z nich přilijte 2 mL Fehlingova činidla, zkumavky zazátkujte a jejich obsah dokonale protřepte.“

Z Fischerových vzorců aldosa a ketosa se může zdát, že monosacharidy mají vždy zcela volnou karbonylovou skupinu. Měla by tak třeba glukosa poskytovat pozitivní výsledek důkazové reakce se Schiffovým činidlem. To se však neděje, jelikož se projevuje vazebná interakce mezi atomem kyslíku hydroxylové skupiny a atomem uhlíku s navázanou karbonylovou skupinou. Mezi těmito atomy dochází ke vzniku **poloacetalu** a vzniku **cyklu**, jak naznačuje obrázek 2.15.



Obr. 2.15 Acyklická a cyklická molekula glukosy

 „Do čtvrtiny objemu tři zkumavek se postupně nalije destilovaná voda, vodný roztok formaldehydu a nasycený roztok glukosy. Následně se do každé zkumavky přidají 3 kapky Schiffova činidla.“



Struktura **furanu** a **pyranu**

Při cyklizaci mohou vznikat pětičlenné či šestičlenné řetězce se začleněným atomem kyslíku (heterocyklické cykly). Tyto řetězce se poté označují jako **furanosy** či **pyranosy** podle analogické heterocyklické sloučeniny (furanu či pyranu).

Silová interakce mezi atomy uhlíku v řetězci sacharidů se znázorňuje pomocí Tollensovy projekce. Haworthova projekce již znázorňuje přímo cyklickou formu sacharidů. Již při zakreslení struktury sacharidů pomocí Tollensovy projekce je zřejmý zánik aldehydicke skupiny.

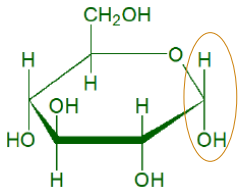
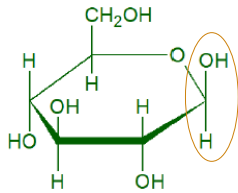
Tab. 2.8 Struktura D-glukosy ve Fischerově, Tollensově a Haworthově projekci

| Fischerův vzorec | Tollensův vzorec | Haworthův vzorec |
|--|---|------------------|
| $ \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ | $ \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ | |

Hydroxylová skupina na prvním atomu uhlíku může být orientovaná pod či nad rovinu cyklu. Podle toho se rozlišují izomery (tzv. **anomery**) α a β , výše znázorněná struktura je tedy α -D-glukopyranosa.

Anomery se odlišují svými fyzikálními vlastnostmi, např. absolutní hodnotou optické otáčivosti, jak je znázorněno v tabulce 2.9.

Tab. 2.9 Struktura a vlastnosti anomerů D-glukosy

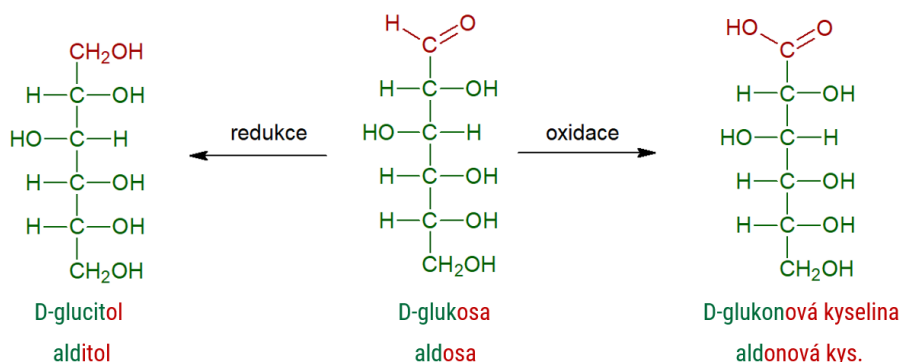
| Název anomeru | α -D-glukopyranosa | β -D-glukopyranosa |
|-------------------------------|---|--|
| Struktura anomeru |  |  |
| Hodnota optické otáčivosti | +112° | +18° |
| Zastoupení v rovnovážné směsi | 37,3 % | 62,6 % |

Pouze méně jak 0,1 % molekul D-glukosy se v rovnovážné směsi vyskytuje v acyklické podobě. Zastoupení acyklických molekul lze zvýšit například zahřáním roztoku.

V rovnovážné směsi postupně přechází jeden anomer v druhý, přičemž výsledná koncentrace obou anomerů je konstantní. Při těchto přechodech dochází na krátkou dobu k roztěpení cyklického řetězce. Tento jev se nazývá **mutarotace**. Hodnota optické otáčivosti cukerného roztoku vychází z procentuálního zastoupení obou anomerů v ní, v případě D-glukosy to je +53°.

CHEMICKÉ VLASTNOSTI MONOSACHARIDŮ

Při zahřátí může docházet k rozvětvení cyklického řetězce monosacharidů, čímž dochází k aktivaci karbonylové skupiny. Monosacharid se tak stává přístupný pro **oxidačně-redukční reakce**. Aldosy se tak mohou redukovat na **alditol** nebo oxidovat za vzniku **aldonové kyseliny**. Redukce D-glukosy poskytuje D-glucitol, její oxidace D-glukonovou kyselinu.



„Připraví se 6 zkumavek, první dvě naplněné do třetiny objemu nasyceným roztokem D-glukosy, další dvě obsahující stejný objem vodného roztoku formaldehydu a zbývající dvě pouze destilovanou vodu. Do jedné zkumavky s glukosou, jedné s formaldehydem a jedné s vodou se přidá Fehlingovo činidlo, do zbývajících tří se přidá Tollensovo činidlo. Všechny zkumavky se ponoří do vodní lázně.“

Redukce stříbra z **Tollensova činidla** pomocí glukosy se od roku 1835 využívala pro stříbření zrcadel. Předtím se vyráběla s využitím amalgamu rtuti a cínu, avšak tato směs byla značně toxická. V současnosti se při výrobě zachovává princip redukce stříbra, avšak využívají se jiná redukční činidla na místo glukosy.

D-glucitol se pod názvem **sorbitol** využívá jako náhradní sladidlo.

Fehlingovo činidlo je modrý měďnatý komplex, který při redukcí poskytuje oranžovou sraženinu oxidu měďného Cu₂O. **Tollensovo činidlo** je bezbarvý amoniakální stříbrný roztok, jehož redukcí vzniká elementární stříbro.

Tento monosacharid je základním sacharidem, který savci využívají jako významný zdroj energie. D-glukosa je zastoupena v krvi, její optimální koncentrace se pohybuje v intervalu 3,3-5,6 mmol·L⁻¹ a tato hodnota je regulována hormonem **insulinem**. Nedostatek glukosy (hypoglykémie) je akutním stavem, člověk může přecházet do bezvědomí a mít příznaky podobné opilosti. Zvýšená hodnota glukosy v krvi (hyperglykémie) se u lidí reguluje umělým dodáváním insulinu.



Měření koncentrace glukosy v krvi pomocí **glukometru**.

Při výrobě lihovin se využívá **alkoholové kvašení** (fermentace) D-glukosy pomocí kvasinek. Tímto procesem vzniká ethanol C₂H₅OH a oxid uhličitý CO₂:



Působením bakterií **mléčného kvašení** se D-glukosa mění na mléčnou kyselinu:



D-galaktosa je společně s D-glukosou složkou laktosy (mléčného cukru).

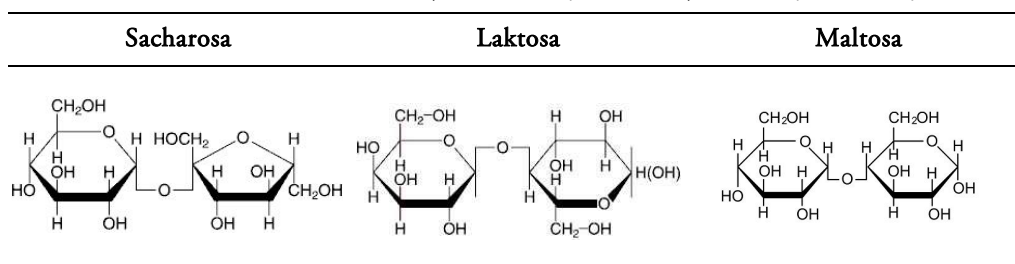
D-mannosa se vyskytuje v semenech palem, skořápkách ořechů, luscích svatojánského chleba či pomerančové kůře.

D-fruktosa (ovocný cukr) je nejsladší sacharid, vyskytuje se hojně v ovoci či medu. Od většiny z nich se liší směrem stáčení rovin lineárně polarizovaného světla (doleva, odtud dřívější název používaný pro fruktosu - levulosa). Z hlediska výživy je problematická, neboť snadno vytváří glykogen, což přispívá k obezitě. Neméně zdravý je také glukoso-fruktosový sirup používaný jako levné sladidlo.

DISACHARIDY

Kondenzačním spojením monosacharidových jednotek vznikají disacharidy, přičemž se eliminuje molekula vody. Ke spojení může dojít buď tak, že zůstává volná poloacetalová jednotka či nikoliv. Podle toho dané disacharidy mají redukční schopnosti či nikoliv (viz tab. 2.10).

Tab. 2.10 Vzorce neredukující sacharosy a redukující laktosy a maltosy



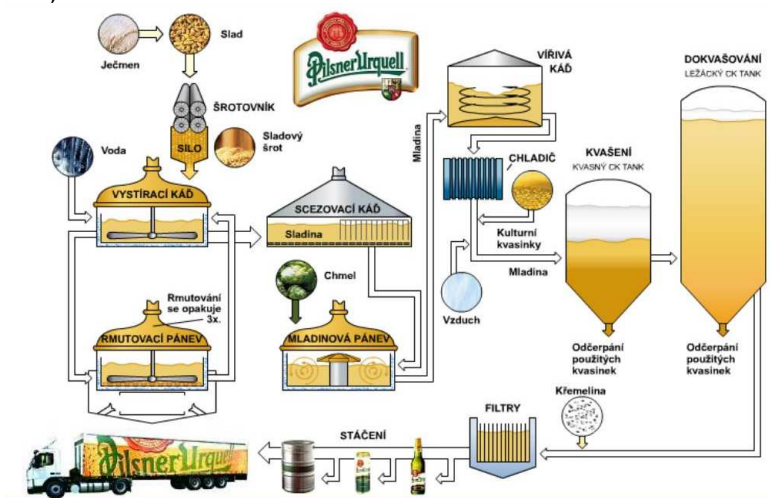
Sacharosa (řepný či třtinový cukr) je příkladem neredukujícího disacharidu. Vzniká kondenzačním spojením α-D-glukopyranosy a β-D-fruktofuranosy. Jeho současným hlavním zdrojem je **cukrová řepa**, která se pro tyto účely pěstuje od 18. století, a dále pak **cukrová třtina**. Zahříváním se z něj získává karamel.

Sacharosa je disacharid tvořený z jednotek glukosy a fruktosy. Ačkoliv je sacharosa pravotočivá, směs obou monosacharidů v poměru 1:1 je levotočivá. Sice glukosa stáčí rovinu lineárně polarizovaného světla doprava, fruktosa to však dělá výrazněji doleva. Proto směs produktů rozpadu sacharosy se označuje jako **invertní cukr**.

Kromě laktosové intolerance je závažným imunologickým onemocněním **alergie na laktosu**. Proto se mléko uvádí na seznamu alergenů.

Laktosa (mléčný cukr) je redukující sacharid. Strukturně je tvořený z jednotek α -D-glukopyranosy a β -D-galaktopyranosy. Vyskytuje se v **mateřském mléce** savců (6-7 %) i v kravském mléku (4-5 %). Tento sacharid je vůbec nejméně sladký. U osob s nízkou aktivitou enzymu β -galaktosidasy (s úkolem štěpit molekuly laktosy) se projevuje **laktosová intolerance**. Nerozštěpená molekula laktosy na sebe naváže vodu, zkvasí a při jejím vylučování má člověk průjem.

Maltosa (sladový cukr) je disacharid tvořený ze dvou zkonenzovaných jednotek α -D-glukopyranosy. Jedná se o produkt enzymatické hydrolýzy škrobu. Při **výrobě piva** (viz obr 2.16) se využívá enzym maltasa vyskytující se v naklíčeném sladovnickém ječmenu. Tento enzym štěpí maltosu na 2 jednotky glukosy, které poté podléhají alkoholovému kvašení.



Obr. 2.16 Schématické znázornění postupu výroby piva

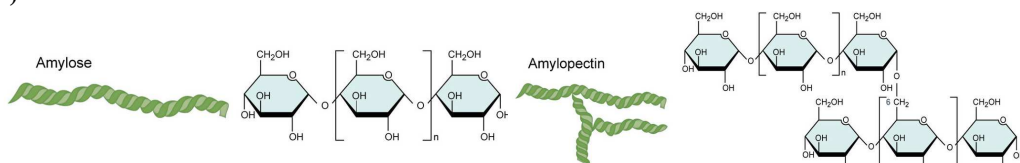
POLYSACHARIDY

Kondenzačním spojením velkého počtu monosacharidových jednotek vznikají polysacharidy.



Pozitivní výsledek důkazové reakce na přítomnost škrobu provedená pomocí Lugolova roztoku obsahujícího jod.

Škrob je produktem kondenzace velkého počtu jednotek α -D-glukopyranos. Strukturně je tvořen z jednotek **amylosy** (cca 20 %) a **amylopektinu** (cca 80 %). Zatímco amylosa má tvar šroubovice a rozpouští se ve vodě, amylopektin má větvenou strukturu a ve vodě se nerozpouští (viz obr. 2.17). V důsledku struktury škrobu je pro něj charakteristická jeho důkazová reakce s roztokem jodu poskytující modro-fialové zbarvení.



Obr. 2.17 Strukturní jednotky škrobu - amylosa a amylopektin

Štěpením molekul škrobu (pomocí enzymů, tepla či kyselin) vznikají **dextriny** používané jako technická lepidla. Štěpením i těchto řetězců vzniká až disacharid maltosa, potažmo monosacharid glukosa. Typickým zdrojem škrobu jsou bramborové hlízy (cca 20 %, v sušině až 80 %) či obilná zrna (50 - 80 %).

Glykogen („živočišný škrob“) je zásobní polysacharid u živočichů. Vyskytuje se především v játrech (2/3) a částečně ve svalech (1/3). Člověk má v sobě přibližně 500 g glykogenu. Strukturně se glykogen podobá amylopektinu, má složité větvenou strukturu. V organismu dochází k jeho metabolickému štěpení.

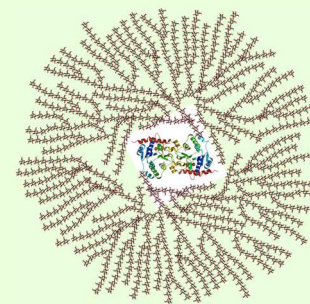



Schéma struktury **glykogenu**.

Celulosa se vyskytuje v přírodních vláknech, kde tvoří podpůrné tkáně rostlin a buněčné stěny. Velmi čistou celulosou je bavlna (90 %). Ve dřevě zaujímá přibližně polovinu jeho hmotnosti, složkami jsou lignin, hemicelulosa či pryskyřice (tyto další složky se při výrobě papíru odstraňují). V listech rostlin je zastoupena jen asi z 10-20 %.

Člověk není schopen na rozdíl od přežvýkavců celulosu trávit. Těm to umožňují vhodné enzymy a složitější systém trávení. V přírodě ročně vznikne cca 10^{11} tun celulosy a je v ní obsažena až polovina veškerého pozemského uhlíku. Acetylace celulosy se provádí za účelem získání **acetátového hedvábí**, nitrace pak pro přípravu zápalné **nitrocelulosy**.



Hoření **nitrocelulosy**.

 „Vatová buničina se ponoří do směsi tvořené z 20 mL koncentrované kyseliny sírové H_2SO_4 a 10 mL koncentrované kyseliny dusičné HNO_3 . Pomocí skleněné tyčinky se buničina míchá v tomto roztoku po dobu alespoň 3 minut tak, aby v něm byla neustále ponořena. Poté se opatrně pomocí pinzety vyjme a opláchne vlažnou tekoucí vodou. Produkt se nechá volně vyschnout do dalšího dne a poté zapálí.“

Z dalších polysacharidů lze zmínit **pektiny**, přítomné v mladých tkáních rostlin a slupkách ovoce (využívají se při výrobě džemu), **inulín** (zásobní polysacharid nahrazující škrob u hvězdicovitých a zvonkovitých rostlin) či **vlákninu**. Její rozpustná forma na sebe váže vodu, v žaludku zkvasí a vyvolává pocit nasycení. Nerozpustná vláknina usnadňuje průchod potravy trávicím traktem.

SLOŽENÉ POLYSACHARIDY

Ve strukturách polysacharidů se může vyskytovat i dalších chemický prvek či skupina. Tomu tak je u složených polysacharidů. **Chitin** obsahuje atomy dusíku a je součástí koster členovců. **Heparin** je směs sulfonovaných polysacharidů, zabráňuje srážení krve. Nechvalně známý je případ „heparinového vraha“ Petra Zelenky z nemocnice v Havlíčkově Brodě (2006). Z aminocukrů je známý **glukosamin** (součást léků a kloubní výživy) a **galaktosamin** přítomných v chrupavčitých tkáních. **Fluoroglukosa**, na jejímž studiu se významně podílel český tým, se nemetabolizuje a tak může být používána při pozitronové emisní tomografii.



Heparin pro použití v lékařství.

FUNKCE SACHARIDŮ

Sacharidy plní celou řadu funkcí, především pak **zásobní** (škrob u rostlin, glykogen u živočichů), **stavební** (celulosa v buňkách a tkáních rostlin) či **strukturní** (cukerné složky nukleových kyselin DNA a RNA). Z hlediska zásob energie je klíčová přeměna polysacharidů na glukosu, která se dále odbourává a poskytuje energii. Konečným produktem tohoto odbourávání je oxid uhličitý CO_2 a voda H_2O . V případě nedostatku glukosy začíná tělo odbourávat především aminokyseliny (složky bílkovin) a poté metabolity tuků.

SACHARIDY A VÝŽIVA

Člověk potřebuje přijímat sacharidy v potravě, avšak je potřeba rozlišovat mezi těmi, které se vyskytují v potravinách **přírozně** (například v ovoci, zde jsou obvykle doprovázené vlákninou) či jsou do nich **uměle přidáné**. Podíl přírozně se vyskytujících sacharidů by měl být alespoň 90 %. Mezi uměle přidáné sacharidy se počítá také **med** (50 % fruktosa, 44 % glukosa, 4 % galaktosa). Pro srovnání, **javorový sirup** je z 96 % tvořen sacharosou, 3 % glukosou a 1 % fruktosou.

V minulosti se pro slazení potravin využívaly **olovnaté soli**. Ty jsou však toxické, a tak se kvůli riziku otrav od jejich užívání opustilo. Podle jedné z teorií zemřel na dlouhodobou otravu olovem i hudební skladatel Ludwig van Beethoven, jelikož požíval levnější vína slazená právě těmito sloučeninami.

Nyní se velice často používají **umělá či přírodní sladidla**, která nejsou sacharidové povahy. Z umělých sladidel je velice známý **aspartam**, **acesulfam-K**, **sacharin** či **sukralosa**. Prospěšnost aspartamu je diskutabilní, jelikož mezi jeho metabolické produkty patří asparagová kyselina, fenylalanin a methanol. Poslední dvě uvedené sloučeniny jsou pro lidský organismus toxické. Aby však užívání aspartamu představovalo reálnou hrozbu, musel by být užíván ve velmi nadměrném množství. Vhodným přírodním sladidlem jsou **steviosidy** zastoupené v rostlině **stévii sladké**. Tyto látky neobsahují žádné kalorie a jsou 300× sladší než sacharosa. Sladivost jednotlivých látek zřehledňuje tabulka 2.11.



Listy **stévie sladké**.

Tab. 2.11 Přehled vybraných sladidel a jejich relativní sladivosti

| Sladidlo | Typ | Sladivost |
|-------------|----------------|-----------|
| laktosa | disacharid | 16 |
| glukosa | monosacharid | 75 |
| sacharosa | disacharid | 100 |
| fruktosa | monosacharid | 175 |
| aspartam | syntetický | 18 000 |
| acesulfam-K | syntetický | 20 000 |
| sacharin | syntetický | 35 000 |
| sukralosa | semisyntetický | 600 |
| alitam | semisyntetický | 2 000 |

OTÁZKY A ÚLOHY

1. Jaké chemické prvky a funkční skupiny se vyskytují v molekulách sacharidů?
2. Vysvětlete rozdíl mezi sacharidy a cukry.
3. Proč je zdravější jablečný mošt než jablečný džus?
4. Ve kterých potravinách lze nalézt škrob?
5. Objašněte princip ketodiety (omezení sacharidů, zvýšený příjem bílkovin).