

# Reakce a deriváty monosacharidu, disacharidy, O- a N- glykosidová vazba, příklady

Monosacharidy jsou deriváty uhlovodíků, resp. heterocyklů furanu a pyranu, od kterých se odvozuje jejich základní dělení na **furanózy** a **pyranózy**. Jsou základní složkou potravy živočichů včetně člověka. Obsahují **několik chirálních uhlíků**, což umožňuje tvorbu epimerů a enantiomerů (pravo- a levotočivé antipody, které v roztoku stáčí světlo na opačnou stranu).

 Podrobnější informace naleznete na stránce *Sacharidy*.

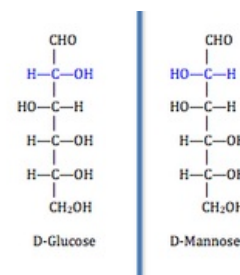
## Reakce monosacharidů

### Mutarotace

V rámci jednoho cyklu sacharidu může dojít k tzv. mutarotaci. Je to stav, kdy sacharid **mění svou optickou otáčivost** při rozpouštění. To je umožněno tím, že C-1 uhlík aldóz je chirálním centrem cyklické molekuly. Odpovídající izomery nazýváme **anomery**.

### Epimerizace

Izomerizační reakce, která probíhá v slabě zásaditém prostředí. V případě přítomnosti opticky aktivní látky (např. glukóza) dochází ke **změně její konfigurace**. D-glukóza tak může přecházet D-manózu, která se pouze liší v konfiguraci na C-2. Epimerem glukózy je také D-galaktóza, která se odlišuje konfigurací na C-4. Takovéto páry pak nazýváme **epimery**.



Epimery D-glukóza a D-manóza

### Redoxní reakce

**Redukcí** monosacharidů v místě C-1 (v přítomnosti Ni, Pt) vzniká cukerný alkohol **glucitol** (redukce glukózy → sorbitol).

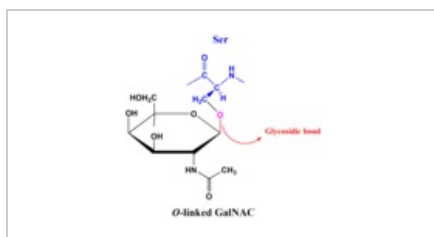
**Oxidace** probíhá přednostně na prvním uhlíku, kdy dochází k oxidaci aldehydové skupiny za vzniku karboxylu. Tak dochází ke vzniku cukerných kyselin → **kyselina aldonoá** (v případě glukózy – glukonová). Oxidace může probíhat i na posledním uhlíku za vzniku **kyseliny uronové** (glukuronová) nebo může proběhnout na obou uhlících zároveň a tím vzniká **kyselina aldarová** (glukarová).

### Esterifikace

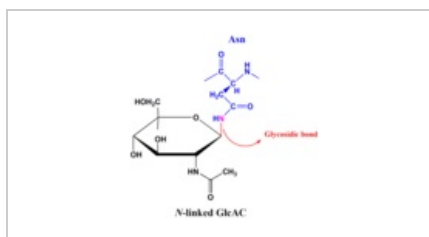
Reakce monosacharidů (hydroxylové skupiny) s kyselinami. V organismu je nejčastější reakcí monosacharidů s kyselinou fosforečnou (fosforylace), při které vzniká například glukóza-6-fosfát.

### Glykosidová vazba

Acetátová **vazba sacharidů s -OH skupinou** (např. alkoholů, lipidů, jiných sacharidů - vznik oligo- a polysacharidů) nebo s **-NH<sub>2</sub>** (např. dusíkaté báze v DNA a RNA). Všechny monosacharidy s karbonylovou skupinou mohou reagovat s -OH za vzniku **poloacetálu**. Probíhající reakce je nukleofilní adice. Poloacetál může dále reagovat s další nukleofilní skupinou za vzniku celkového acetalu za vzniku glykosidu a vody. Tímto se cukr stabilizuje a ztrácí své redukční účinky. Vazbě se říká **O-glykosidová**. **N-glykosidová** vazba vzniká reakcí monosacharidu **se skupinou -NH<sub>2</sub>, případně -NH**. Vzniklé sloučeniny pak nazýváme nukleosidy. V lidském organismu se vyskytují ve spojení s kyselinou fosforečnou (fosforečné estery nukleosidu → nukleotidy). Tvoří základ pro ATP, ADP atd.



O-glykosidová vazba



N-glykosidová vazba

## Průkaz sacharidů

Pokud se monosacharid ocitne v silně kyselém prostředí, z daného monosacharidu vznikne derivát furanu, popř. pyranu. Z ribózy vznikne dehydratací **furfural**, z glukózy vznikne dehydratací **5-hydroxymethyl-furfural**. Tento produkt následně může reagovat s fenoly a aromatickými aminy, nastává kondenzace a vzniká barevný kondenzační produkt. Tyto reakce používáme na **průkaz sacharidů** a odlišení aldóz od ketóz a pentóz od hexóz.

reakce	průkaz	použitá činidla	výsledek a hodnocení
Molischova	obecná zkouška na sacharidy	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , naftol	fialový produkt (monosacharidy rychlejší než oligo-/polysacharidy)
Bialova	odlišení pentóz od hexóz	HCl, orcinol, FeCl <sub>3</sub>	<i>pentózy</i> – modrozelené zbarvení <i>hexózy</i> – hnědé zbarvení
Selivanova	odlišení aldohexóz od ketohexóz	HCl, resorcinol	červené zbarvení <i>ketózy</i> – 1-2 min. <i>aldózy</i> – více než 3 min. <i>disacharidy</i> (obsahující ketohexózu) – 3 min.
Schiffova	průkaz volné aldehydové skupiny	Schiffovo činidlo	reakcí činidla s aldehydem vzniká fialovočervený produkt, reakce s aldózami je pomalejší
Benedictova	redukční vlastnosti sacharidů	zásadité prostředí, Benedictovo činidlo	dochází k redukci Cu <sup>2+</sup> na Cu <sup>+</sup> <i>monosacharidy</i> – oranžovočervená sraženina Cu <sub>2</sub> O <i>redukující disacharidy</i> – oranžovočervená sraženina Cu <sub>2</sub> O <i>neredukující disacharidy</i> – bez změny zbarvení
Barfoedova	redukující monosacharidy od redukujících disacharidů	kyselina octová, octan měďnatý	redukují Cu <sup>2+</sup> za vyšší teploty za vzniku červenooranžové sraženiny Cu <sub>2</sub> O <i>monosacharidy</i> – rychlý průběh <i>disacharidy</i> – pomalý průběh
Lugolova	škrob	polyjodidové ionty	tmavě modré zbarvení

Redukující vlastnosti sacharidů můžeme prokázat díky jejich schopnosti **redukovat ionty těžkých kovů** (za vyšší teploty), které jsou vázané v komplexu. Na tomto principu jsou založeny **Tollensova** a **Fehlingova** reakce, případně **Barfoedova** a **Benedictova zkouška** (viz tabulka).

Redukují všechny monosacharidy (aldózy i ketózy). Ketózy v zásaditém prostředí izomerují na aldózy, které se mohou redukovat. Pozitivní reakci poskytují také disacharidy obsahující volný poloacetalový hydroxyl (laktóza, maltóza). Škrob téměř neredukuje, pouze jeho koncové glukózy obsahující poloacetal.

V medicíně používáme tyto zkoušky pro jednoduché **vyšetření moči** (např. při podezření na metabolickou poruchu sacharidů).

## Deriváty monosacharidů

### Estery

Vznikají reakcí sacharidu (-OH) s kyselinou. Nejdůležitější estery sacharidů v organismu jsou estery vzniklé reakcí s kyselinou trihydrogenfosforečnou (fosfáty). Mezi takové estery patří například **glukóza-6-fosfát, fruktóza-6-fosfát, fruktóza-1,6-bisfosfát**, které se účastní např. procesu glykolýzy. Fosforečné estery můžeme najít také v **nukleotidech a nukleových kyselinách**.

### Aminoderiváty

Deriváty, které mají -OH skupinu na C-2 nahrazenou aminoskupinou, která bývá acetylovaná. Vzniká tak sloučenina **N-acetylaminoderivát** (amid kyseliny octové). Mezi nejdůležitější aminoderiváty řadíme **N-acetyl-D-glukosamin a N-acetyl-D-galaktosamin**, které jsou charakteristické pro heteropolysacharidy a glykolipidy.

### Uronové kyseliny

Produkty oxidace hydroxylu na C-6. Mohou tak vytvářet sloučeniny – glykosiduronáty. Mezi uronové kyseliny řadíme např. kyselinu **D-glukuronovou**, která je typickou stavební složkou heteropolysacharidů. Dále má důležitou úlohu v detoxikačních reakcích v játrech.

### Aldonové kyseliny

Vznikají oxidací aldehydové skupiny na C-1. Metabolicky významné aldonové kyseliny je kyselina **D-glukonová**, která vzniká jako metabolit oxidační části pentózového cyklu.

## Aldioly

Také se nazývají cukerné alkoholy. Vznikají redukcí karbonylové skupiny sacharidu. D-glukóza i D-fruktóza umožňují vznik **D-sorbitolu**, který se využívá jako umělé sladidlo.

## Disacharidy

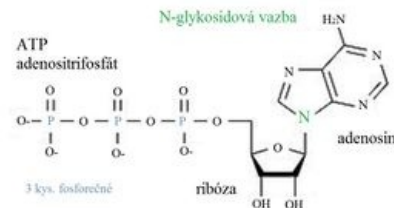
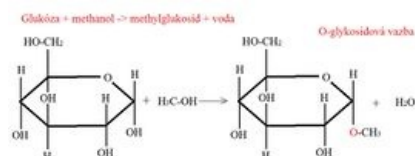
Disacharidy jsou sacharidy, které vznikají kondenzací 2 monosacharidů za odštěpení vody. Jednotlivé jednotky jsou spojeny O- glykosidovými vazbami. Opačným dějem je hydrolýza. Disacharidy přijaté potravou jsou v trávicím systému štěpeny pomocí glykosyláz (např. maltáza, laktáza).

### Zástupci disacharidů

Maltóza – disacharid složený ze dvou jednotek glukózy. Jedná se o redukující cukr (vazba:  $\alpha$  1,4). Maltózu získáme hydrolýzou škrobu.

Laktóza – disacharid složený z glukózy a galaktózy. Jedná se také o redukující cukr (vazba:  $\beta$  1,4). Je obsažena v mléce savců (4.8 % kravské, 6 % lidské).

Sacharóza – disacharid složený z glukózy a fruktózy. Jedná se o neredukující cukr (vazby  $\alpha$ ,  $\beta$  1,2), jelikož nemá volný poloacetal. Nejrozšířenější disacharid, který obsahují všechny rostliny (třtinový cukr).



O- a N- glykosidová vazba

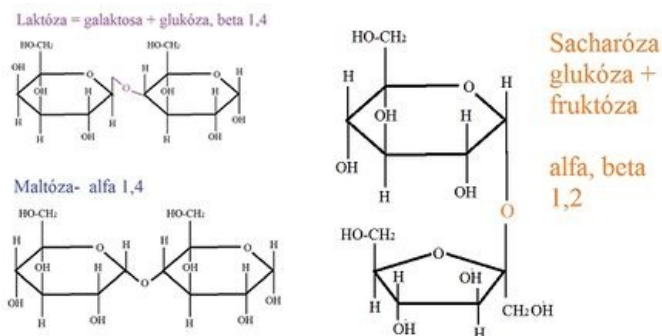
## Odkazy

### Související články

- Sacharidy (1. LF UK, NT)

### Zdroje

- MATOUŠ, Bohuslav, et al. *Základy lékařské chemie a biochemie*. 1. vydání. Praha : Galén, 2010. 540 s. ISBN 978-80-7262-702-8.
- <https://el.lf1.cuni.cz/p9og07ou0x7/>



Disacharidy