

SACHARIDY

- vymezení a význam
- klasifikace
- výskyt sacharidů v potravinách
- monosacharidy
 - názvosloví, stereochemie a zápisy struktury
 - fyzikální a chemické vlastnosti
- deriváty monosacharidů
- oligosacharidy – názvosloví, struktura a vlastnosti
- potravinářsky významné reakce cukrů
- polysacharidy

Symbody použité v prezentaci a vztahující se k učivu

Žádný symbol – základní učivo, jehož znalost bude v rozumné míře vyžadována.

OCH

Učivo by měl(a) student(ka) již znát z organické chemie; zde je připomenuto pro osvěžení nebo uvedení do souvislosti. Orientace v příslušných pasážích organické chemie se u zkoušky předpokládá.

D

Detail, doplňková nebo dokreslující informace, jejíž znalost nebude vyžadována; v některých případech ale může být důležitá pro hlubší pochopení podstaty věci; v jiných případech se jedná jen o faktické podrobnosti.

D

D

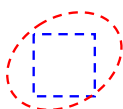
Detail vyššího řádu.

~~D~~

Významná skutečnost, která je sice uvedena v souvislosti s detailem, ale je důležitá a hodná pozornosti.

-
-

Ve výčtech s odrážkami jsou nejdůležitější body uvedeny barevnými odrážkami, body méně významné pro tento předmět a detaily černými odrážkami.



Rámeček nebo ovál upozorňuje na důležitou nebo zvláštní sloučeninu nebo část molekuly.

Sacharidy

Definice

Sacharidy jsou (převážně) cyklické sloučeniny odvozené od polyhydroxyaldehydů nebo polyhydroxyketonů a jejich oligomery a polymery.

Synonyma výrazu „sacharidy“

- ✓ carbohydrates = saccharides
~~uhlohydráty, uhlovodany~~
(glycidy)

Nutriční a biologický význam sacharidů

- zdroj energie (17 kJ/g) – **využitelné sacharidy**
 - k okamžitému použití (glukosa)
 - zásoba energie (škrob, glykogen)
- látky upravující střevní peristaltiku – **vláknina** (*dietary fiber*)
 - prebiotické účinky
 - příznivý vliv na imunitu (některé β -glukany)
- složka biologických struktur
 - buněčné stěny rostlin (celulosa...), hub (chitin a β -glukan)
 - exoskelet korýšů, hmyzu... (chitin)
 - složky kůže, pojivové tkáně, kostí, chrupavek, šlach (chondroitinsulfát, kys. hyaluronová...)
- součást nukleotidů, nukleových kyselin, glykoproteinů, glykolipidů...

Klasifikace sacharidů

- **monosacharidy**
 - aldosity
 - ketosity
 - triosy
 - tetrosy
 - pentosy
 - hexosy
 - heptosy
 - **oligosacharidy**
(disacharidy, trisacharidy...)
 - **polysacharidy**
 - **složené sloučeniny**
 - glykoproteiny, proteoglykany, peptidoglykany
 - glykolipidy
 - glykosidy různých typů
- } cukry
- / redukující
- \ neredukující

Obsah sacharidů v potravinách

Potravina	Hlavní sacharid další sacharidy	Obsah (%)	Poznámka
Maso	glykogen fosfáty cukrů	0,02–1 0,1	degradace glykogenu <i>post mortem</i>
Játra	glykogen	4–5	
Vejce	glykoproteiny volné monosacharidy	1 (jako Glc) stopy	
Mléko	laktosa vyšší galaktooligosacharidy	4–5 stopy	
Tvaroh Sýry	laktosa	3–4,5 0–2	
Jogurt	laktosa galaktosa glukosa	3,2–3,3 1,2 0,03	

Obsah sacharidů v potravinách

Potravina	Hlavní sacharid další sacharidy	Obsah (%)	Poznámka
Obiloviny (zrno)	škrob Glc, Mal, Sach...	40–75 setiny-desetiny	pečivo: 40–50 % škrobu
Luštěniny	škrob monosacharidy sacharosa vyšší oligosacharidy	cca 50 0,01–0,4 1–3 0,3–4	soja neobsahuje škrob
Zelenina	glukosa, fruktosa sacharosa	0,1–2; 0,1-1,3 0,1–6	škrob v kořenové zelenině 2–4 %
Brambory	škrob	17–24	
Ovoce	glukosa fruktosa sacharosa	0,5–8,2 0,4–8,0 0,0–8,0	škrob: banány 3 % jablka 0,1 %

Obsah sacharidů v potravinách

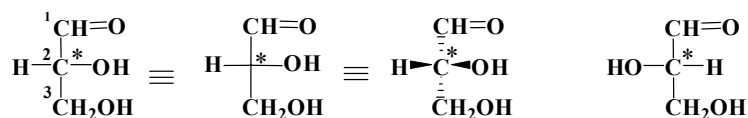
Potravina	Hlavní sacharid další sacharidy	Obsah (%)
Med	fruktosa glukosa maltosa sacharosa ostatní disacharidy trisacharidy	38 (27–44) 31 (22–41) 7 (3–16) 1 (0,3–8) 1 0,5

Monosacharidy

Acyklické struktury monosacharidů

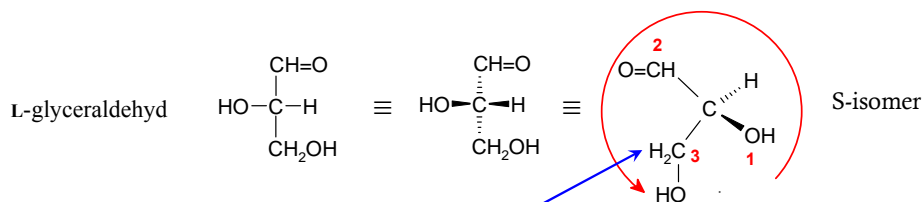
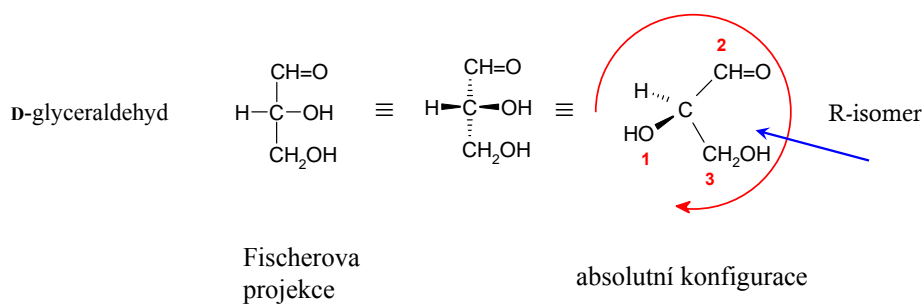
- aldosity – polyhydroxyaldehydy
- ketosity – polyhydroxyketony (C=O obvykle v poloze 2)
- chirální sloučeniny (výjimka: dihydroxyaceton)
 - 1 asymetrický uhlík (glyceraldehyd)
 - více asymetrických uhlíků

Zápis struktury s vyznačenou konfigurací – Fischerova projekce



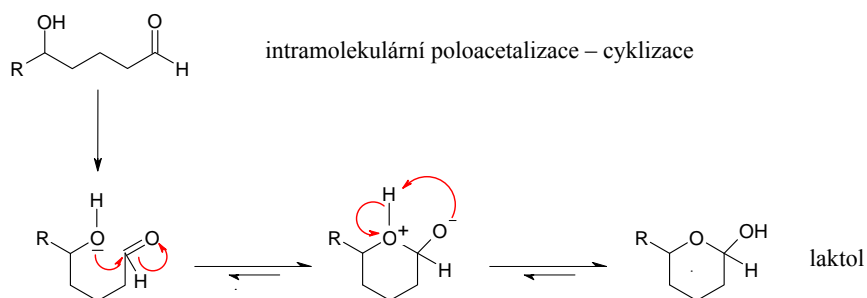
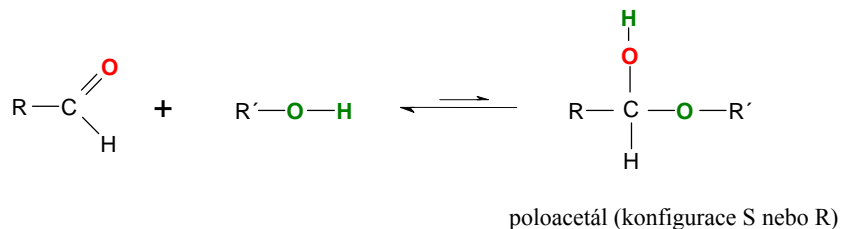
Určení absolutní konfigurace na chirálním uhlíku (systém podle Cahna, Ingolda a Preloga)

OCH



Cyklické struktury monosacharidů

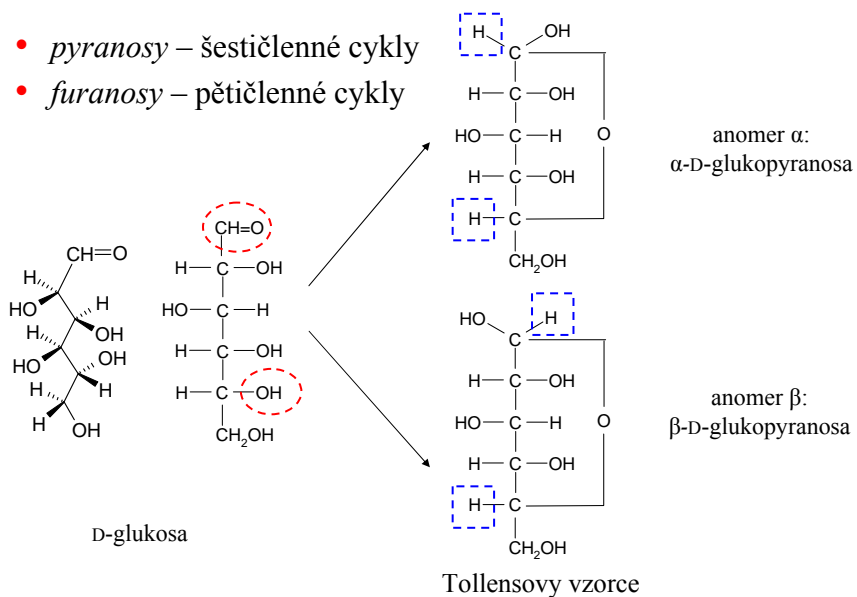
OCH



Cyklické struktury monosacharidů

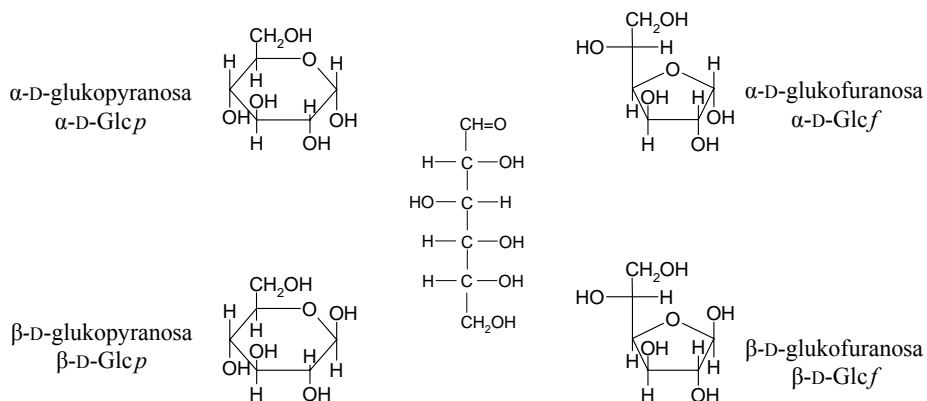
OCH

- *pyranosy* – šestičlenné cykly
- *furanosy* – pětičlenné cykly



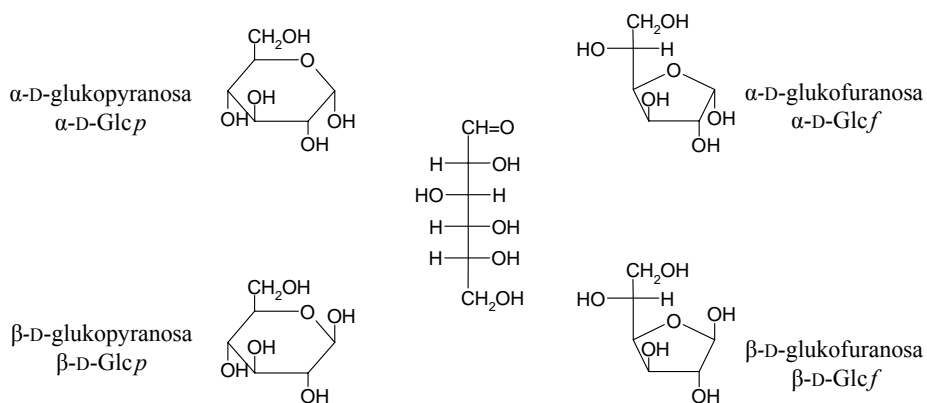
Haworthovy vzorce pyranos a furanos

OCH



Úsporný a přehledný zápis

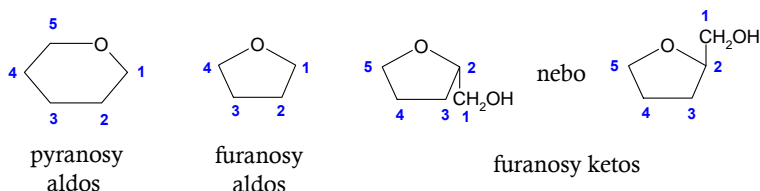
OCH



Přepis acyklické struktury na cyklickou

OCH

1. nakreslíme cyklus **pyranosy** (s kyslíkem vpravo nahoře)
nebo **furanosy** (s kyslíkem nahoře)
atomy C můžeme pro lepší orientaci očíslovat



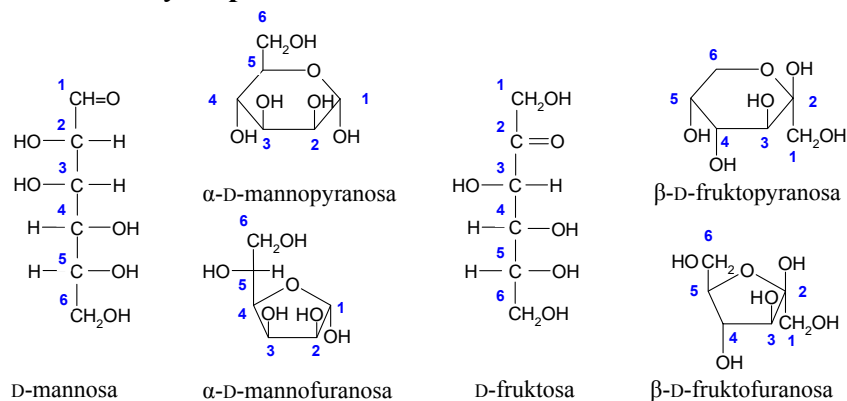
2. **poloacetalový hydroxyl** (OH na uhlíku vpravo od atomu O)
orientujeme **dolů** (u α -D a β -L cukrů)
nebo **nahoru** (u β -D a α -L cukrů)



Přepis acyklické struktury na cyklickou

OCH

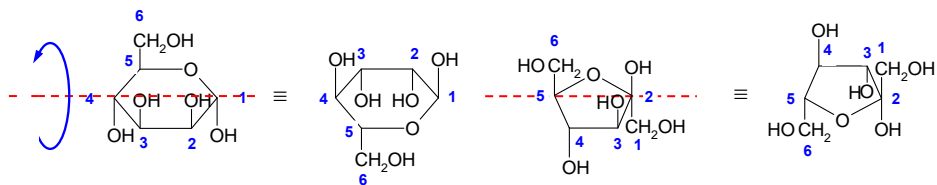
3. **ostatní OH skupiny** na C atomech cyklu
píšeme **dolů** (je-li ve Fischerově projekci OH **vpravo**)
a **nahoru** (je-li ve F. projekci OH **vlevo**)
skupinu CH₂OH (nebo CH(OH)-CH₂OH) na posledním
atomu C cyklu **píšeme nahoru** u D-cukrů nebo **dolů** u L-cukrů



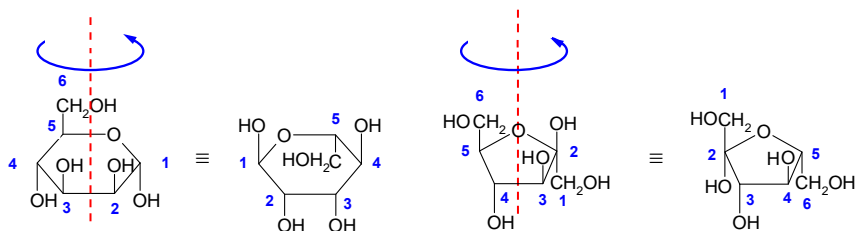
OCH

Manipulace s Haworthovými vzorci

Překlopení podél vodorovné osy

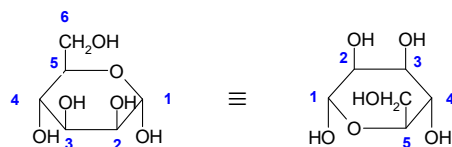


Překlopení podél svislé osy

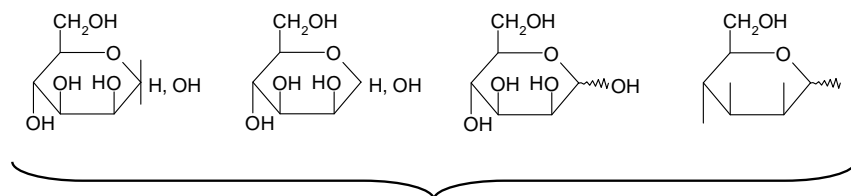


Dvojitý překlopení molekuly

OCH



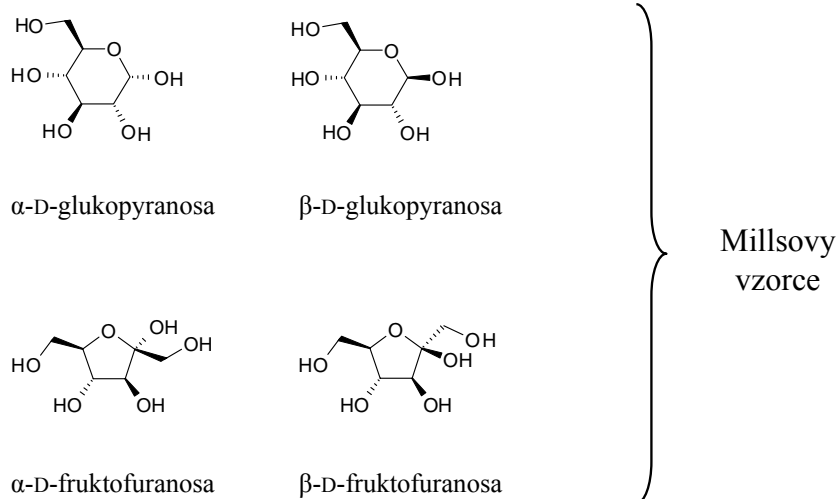
Nespecifikovaná konfigurace na anomerním uhlíku



α nebo β anomer D-mannopyranosy

Jiný způsob zobrazení struktury

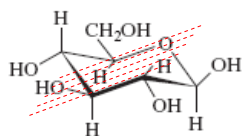
D



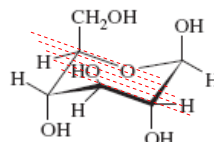
Konformace molekul monosacharidů

D

- *pyranosy*
židličkové konformace 4C_1 a 1C_4



β -D-glukopyranosa 4C_1
(stabilnější)



β -D-glukopyranosa 1C_4

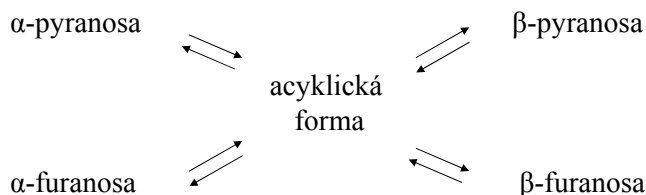
- *furanosy*
obálková konformace
twist konformace

Vlastnosti monosacharidů

- vysoce polární sloučeniny rozpustné ve vodě
- tuhé krystalické látky
- termicky nestabilní (karamelizace při záhřevu)
- sladká chuť
- mírně snížená reaktivita ve srovnání s aldehydy/ketony (neochotně reagují s HSO_3^- – důsledek převažující poloacetálové struktury)
- tvoří komplexy s H_3BO_3 (stejně jako polyoly)
- redukční účinky
 - reakce s Fehlingovým činidlem ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$)
 - reakce s Tollensovým činidlem ($\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}$)
- opticky aktivní látky

Mutarotace

- změna optické otáčivosti roztoku cukru po rozpuštění
- rovnováha mezi anomery pyranosových forem, furanosových forem a acyklické formy cukru



Zastoupení jednotlivých forem u D-glukosy

α -D-Glcp	33 %	furanosy	cca 1 %
β -D-Glcp	66 %	acyklická Glc	< 0,1 %

Důležité monosacharidy

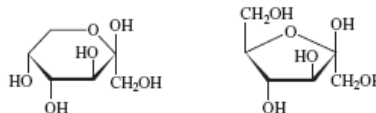
D-GLUKOSA

(hroznový cukr, dextrosa)

- nejdůležitější sacharidový metabolit
hladina v krevní plasmě (*glykémie*) normálně $5,3 \pm 1$ mmol/l
- výskyt ve všech biologických materiálech
- běžná v ovoci, medu, zelenině, luštěninách, obilovinách...
- stavební jednotka škrobu, glykogenu, celulosy...

D-FRUKTOSA

(ovocný cukr, levulosa)



- vyšší sladivost než sacharosa
- výskyt v ovoci, medu
- stavební složka inulinu, rafinózy, sacharózy (spolu s D-Glc)

D-MANNOSA

- 2-epimer D-glukózy
- výskyt: svatojánský chléb (rohovník obecný), ovoce
- stavební složka mannanů (semena rostlin, skořápky ořechů)

D-GALAKTOSA

- 4-epimer D-glukózy
- stavební složka laktózy, rafinózy..., rostlinných gum
- malá rozpustnost ve vodě

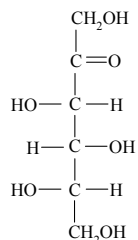
D-RIBOSA

- všeobecně rozšířený cukr (v malém množství)
- stavební složka RNA, ribonukleotidů, kofaktorů enzymů

Další monosacharidy

D

L-SORBOSA

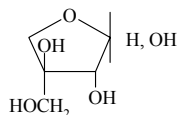
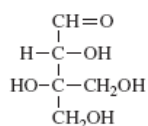


výskyt: jeřabiny

výroba oxidací D-glucitolu

využití: syntéza kys. L-askorbové

D-APIOSA

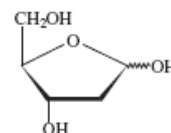
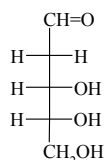


výskyt: petržel, celer
a další miříkovité (*Apiaceae*)

Deoxycukry

2-DEOXY-D-RIBOSA

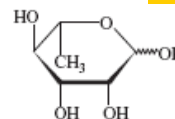
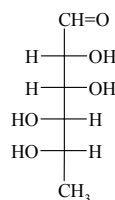
vázána v DNA
a deoxyribonukleotidech



L-RHAMNOSA (6-deoxy-L-mannosa)

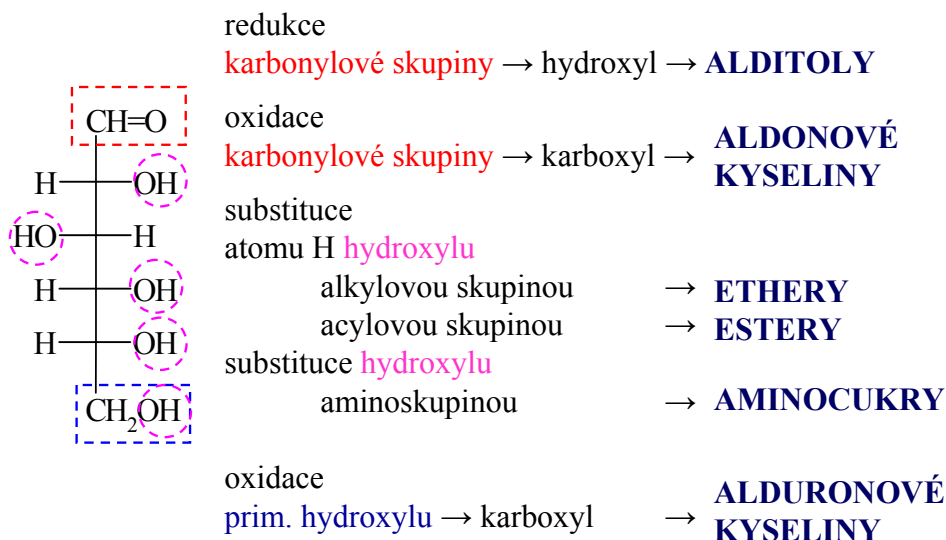
L-FUKOSA (6-deoxy-L-galaktosa)

D-CHINOVOSA (6-deoxy-D-glukosa)



D

Deriváty monosacharidů



Deriváty monosacharidů

reakce

na poloacetalovém hydroxyly → **GLYKOSIDY**

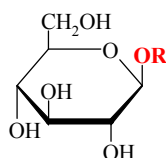
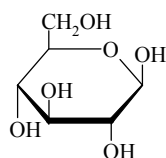
O-glykosidy

S-glykosidy

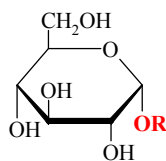
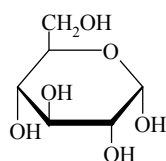
N-glykosidy

homoglykosidy (cukr - cukr): disacharidy...

heteroglykosidy (cukr - aglykon)



β -D-glykosid
(β -D-glukopyranosid)

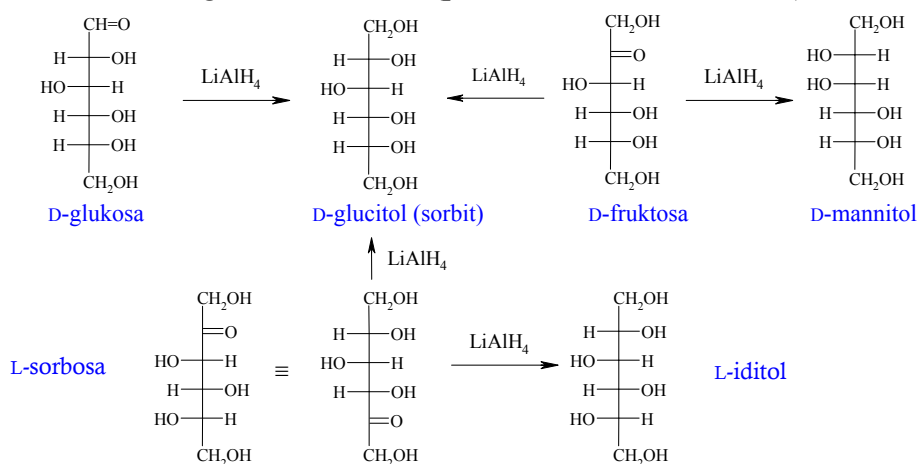


α -D-glykosid
(α -D-glukopyranosid)

nepodléhají
mutarotaci

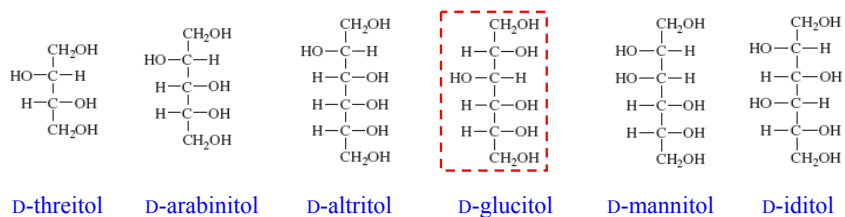
Alditoly (cukerné alkoholy)

- polyhydroxysloučeniny (přírodní i syntetické)
- vznik redukcí cukrů lithium-aluminium-hydridem (LiAlH_4) nebo natrium-borohydridem (NaBH_4)
- nižší energetická hodnota (použití: náhradní sladidla)



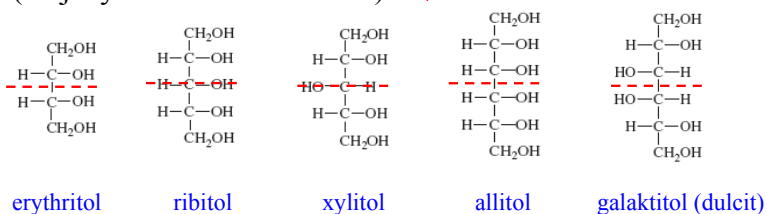
Alditoly

D



Opticky inaktivní meso formy (mají symetrickou molekulu)

~~D~~



Alditoly

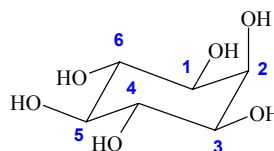
- přirozený výskyt v potravinách (ovoce, víno, houby, zelenina, káva)
- D-glucitol:
 - náhradní nízko-energetické sladidlo (10 kJ/g)
 - nižší sladivost než sacharosa
 - způsobuje kazivost zubů v menší míře
- D-mannitol: houby, celer, káva, botrytické hrozny
- xylitol
 - sladivost srovnatelná se sacharosou
 - nezpůsobuje kazivost zubů
 - chladivý efekt při rozpouštění

D

} žvýkačky

Cyklitoly

- cyklické cukerné alkoholy
- inositoly (cyklohexan-hexaoly)
 - 9 stereoisomerů, z toho 7 mesoformem + 2 opticky aktivní enantiomery: (+)-*chiro*-inositol a (-)-*chiro*-inositol
 - nejběžnější je ***myo*-inositol**
 - dříve řazen mezi vitaminy
 - výskyt v luštěninách...
 - součást molekul fosfolipidů (fosfatidyl-inositoly)
 - hexakis fosfátem *myo*-inositolu je kyselina fytová

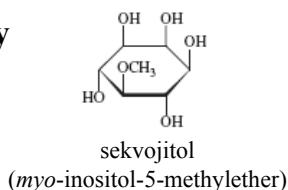


myo-inositol

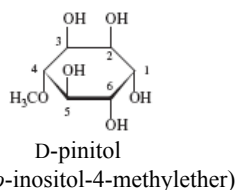
Deriváty cyklitolů



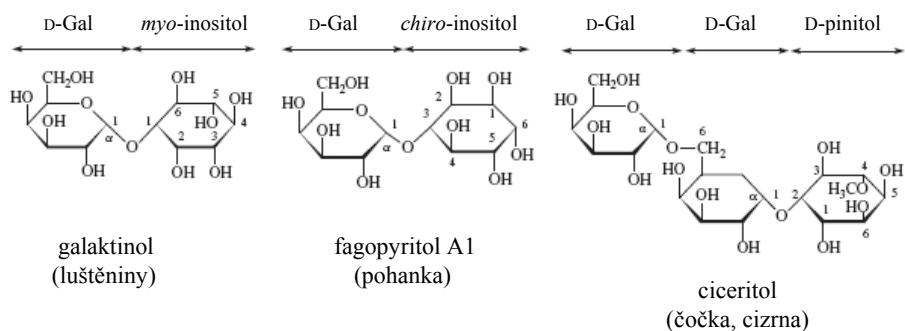
- ethery**



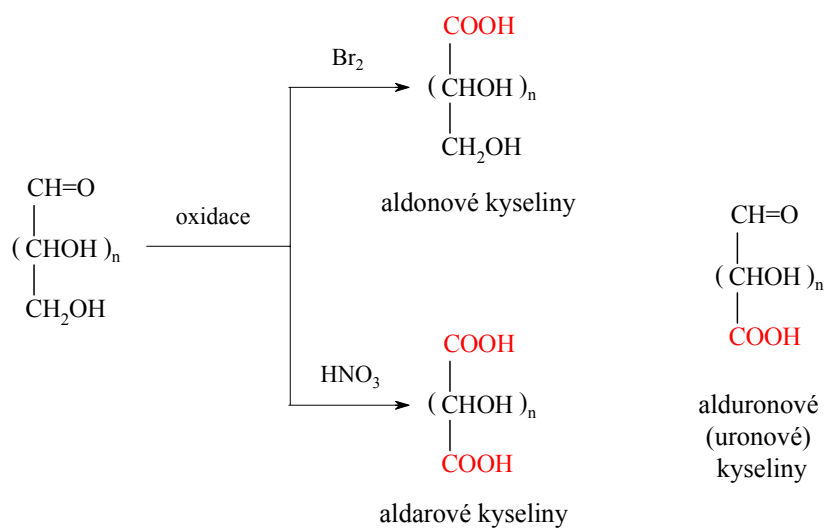
výskyt:
luštěniny...



- pseudooligosacharidy = glykosidy cyklitolů a jejich methyletherů**



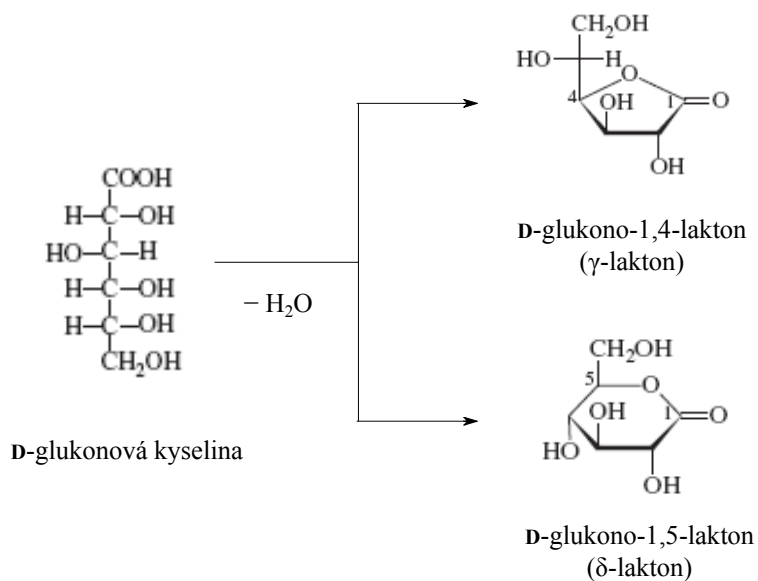
Cukerné kyseliny



Aldonové kyseliny

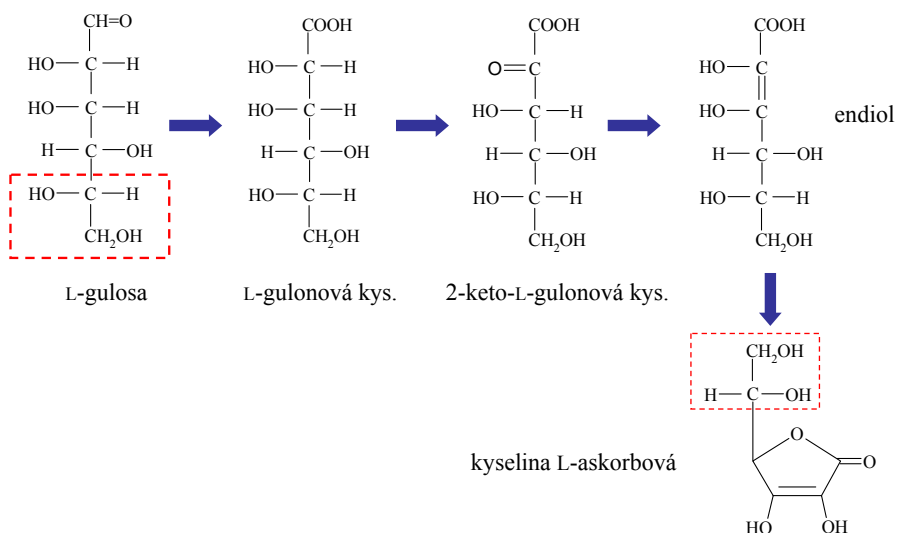
- názvy
D-glukosa → D-glukonová kyselina
D-mannosa → D-mannonová kyselina
- výskyt
běžné minoritní složky doprovázející cukry v rostlinách
vznik 3-deoxyderivátů a podobných sloučenin
při karamelizaci cukrů
- reakce
dehydratace → vznik laktonů
- použití
glukonová kys. a její δ -lakton – okyselující látky
s antimikrobiálními účinky

Laktomy aldonových kyselin



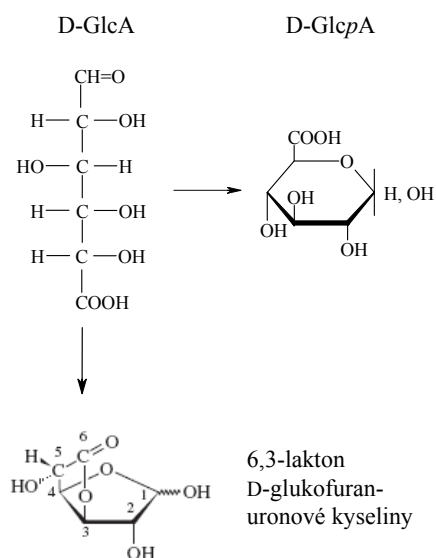
Kyselina L-askorbová

(2,3-endiol γ -laktonu 2-keto-L-gulonové kyseliny)



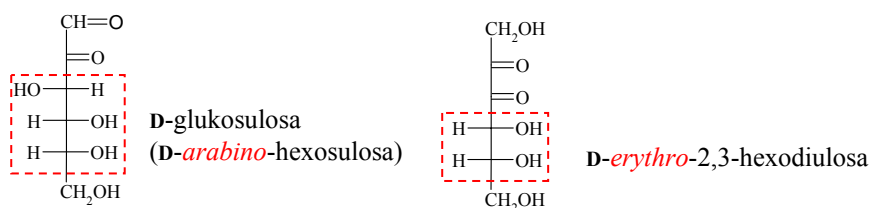
Alduronové (uronové) kyseliny

- názvy:
D-glukuronová kys.
D-galakturonová kys.
- struktury:
acyklické i cyklické
(poloacetalové)
- reaktivita:
esterifikace, tvorba laktonů
- výskyt:
vázané v polysacharidech
(např. pektiny, alginová kys.,
rostlinné a bakteriální gemy,
hyaluronová kys.,
chondroitinsulfát, heparin)



Glykosulosity (ulosy)

- mají více karbonylových skupin (polohy 1,2; 2,3; 2,3,4)
- reaktivní a nestálé sloučeniny
- název obsahuje slovní základ
 ulosa → znamená aldehydovou skupinu + keto-skupinu
 diulosa → dvě ketoskupiny
 triulosa → tři ketoskupiny

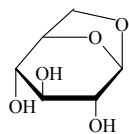


- 3-deoxy-ulosy
 a 1-deoxy-2,3-diulosy vznikají při Maillardově reakci

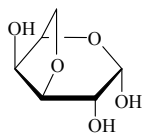
D

Anhydrocukry

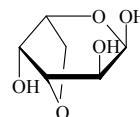
- dřívější název glykosany
- anhydridy vznikají eliminací H₂O z hydroxylů
 např. v polohách 1,6 ; 1,2 nebo 3,6
- vznik při karamelizaci cukrů
- výskyt ve vázané formě v některých polysacharidech



1,6-anhydro-
 β-D-glukopyranosa
 (β-glukosan, levoglukosan)
 složka karamelu



3,6-anhydro-
 α-D-galaktopyranosa
 stavební jednotka karagananu

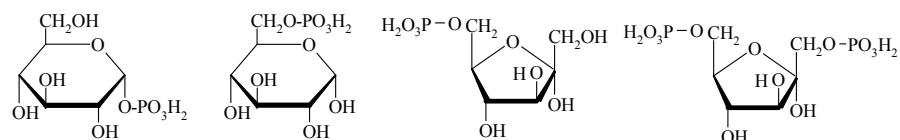


3,6-anhydro-
 α-L-galaktopyranosa
 stavební jednotka agaru

Estery monosacharidů

D

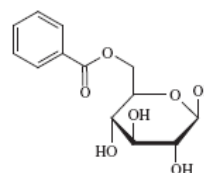
- estery s kys. fosforečnou, difosforečnou, trifosforečnou



α -D-Glc *p*-1-fosfát (Coriho ester) α -D-Glc *p*-6-fosfát (Robinsonův ester) α -D-Fru *f*-6-fosfát (Neubergův ester) α -D-Fru *f*-1,6-bisfosfát (Harden-Youngův ester)

- estery s aromatickými kyselinami: benzoovou, skořicovou, gallovou (třísloviny), *p*-kumarovou...

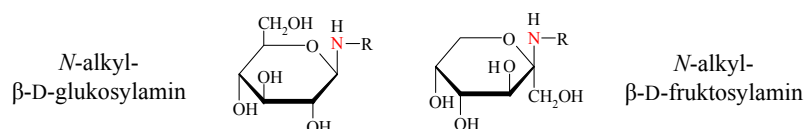
vakcinin
(brusinky)



Aminoderiváty monosacharidů

1. glykosylaminy (*N*-glykosidy)

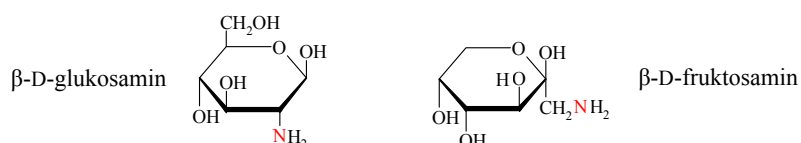
- vznik reakcí s NH₃, RNH₂ nebo aminokyselinou
aminoskupina nahrazuje poloacetálovou OH
- bazické sloučeniny
- po okyselení vznikají opět cukry
- přesmyk na aminocukry
- aldosylaminy vs. ketosylaminy



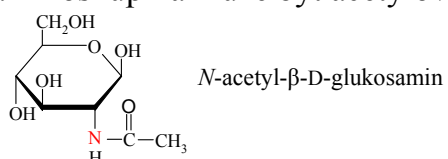
2. aminocukry (přesněji aminodeoxycukry)

Aminocukry

- substituce aminoskupinou nejčastěji v poloze 2 (aldosaminy) nebo 1 (ketosaminy)

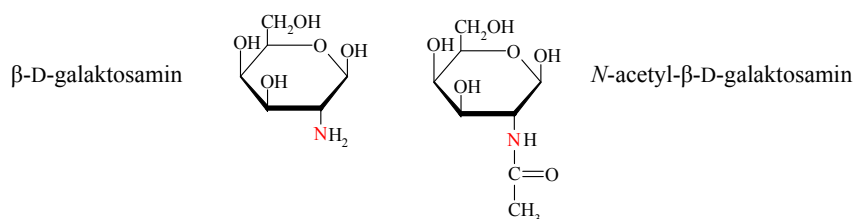


- aminoskupina může být acetylována



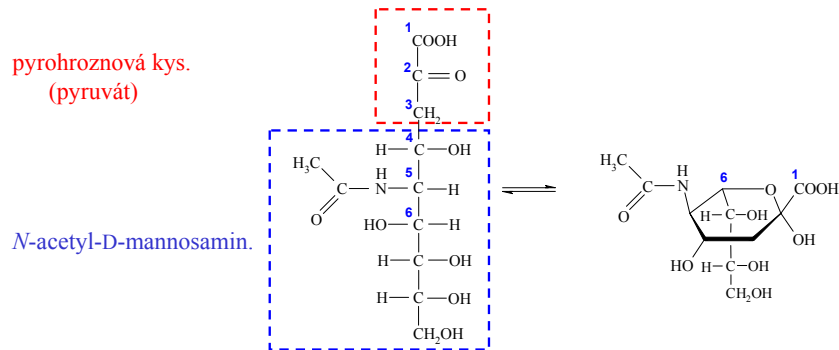
- glukosamin (chitosamin) a *N*-acetyl-glukosamin: stavební jednotky chitinu, výskyt v proteoglykanech pojivových tkání, glykoproteinech mléka, vajec..., v oligosacharidech mléka

Aminocukry



- galaktosamin (chondrosamin) a *N*-acetyl-galaktosamin se vyskytují v proteoglykanech pojivových tkání (mukoproteinech), glykoproteinech mléka a vajec a v oligosacharidech mléka

Sialová (*N*-acetyl-neuraminová) kyselina



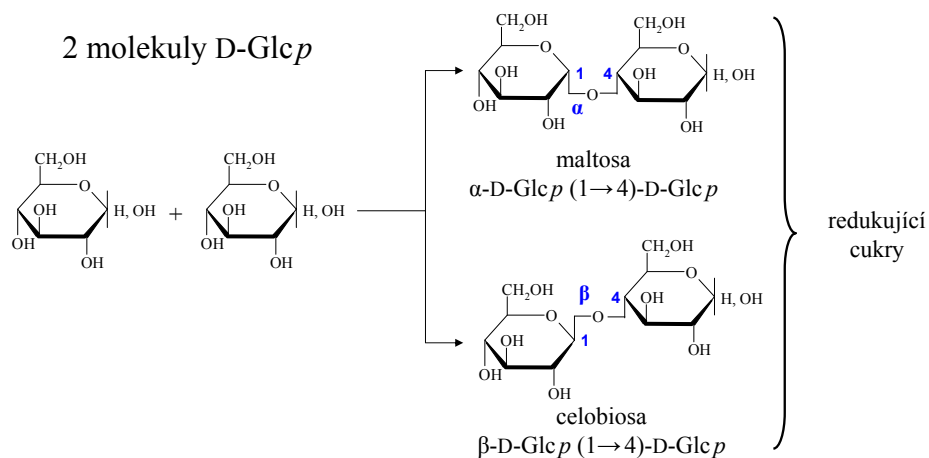
Výskyt jako stavební složka

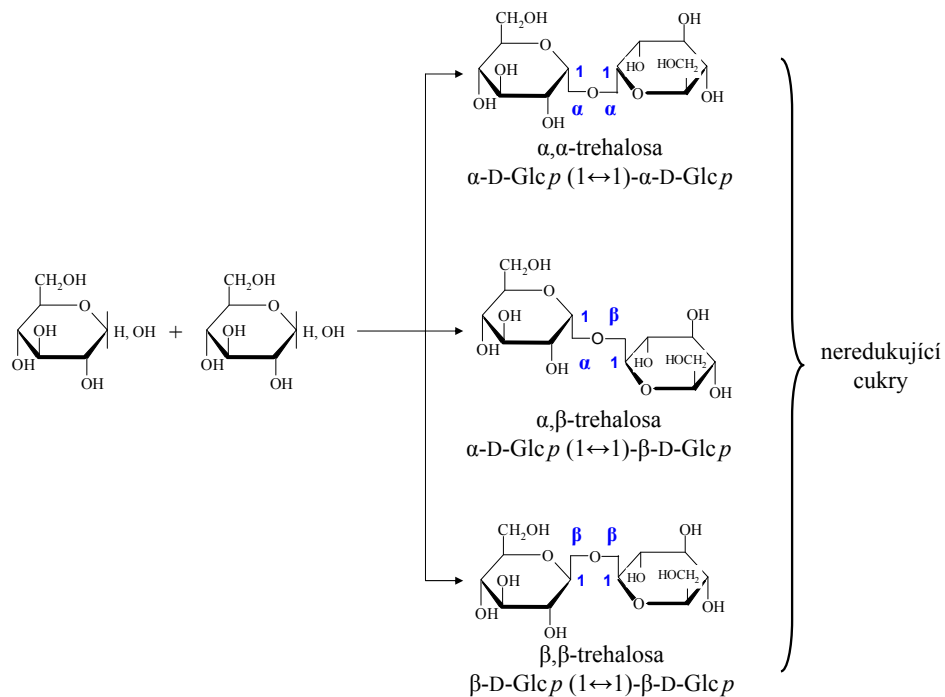
- glykolipidů biologických membrán
- minoritních oligosacharidů mléka
- glykoproteinů

Oligosacharidy

Disacharidy

Možnosti spojení dvou cukerných jednotek





Některé další možnosti vazby

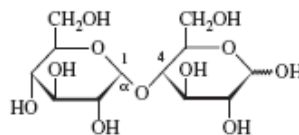
D

typ vazby / disacharid	triviální název	výskyt
• α -1,2 α -D-Glc p-(1 \rightarrow 2)-D-Glc p	kojibiosa	sójová omáčka
• α -1,3 α -D-Glc p-(1 \rightarrow 3)-D-Glc p	nigerosa	med, pivo
• α -1,6 α -D-Glc p-(1 \rightarrow 6)-D-Glc p	isomaltosa	rozklad škrobu
• β -1,2 β -D-Glc p-(1 \rightarrow 2)-D-Glc p	soforosa	luštěniny
• β -1,3 β -D-Glc p-(1 \rightarrow 3)-D-Glc p	laminaribiosa	med
• β -1,6 β -D-Glc p-(1 \rightarrow 6)-D-Glc p	genciobiosa	(amygdalin)

Významné disacharidy

MALTOSA

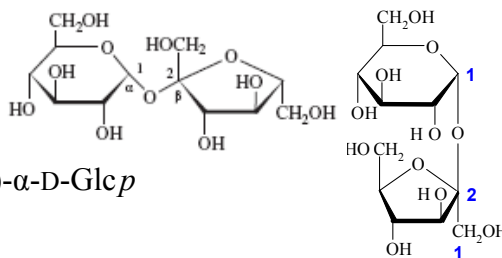
(sladový cukr)



- struktura: α -D-Glc p -(1 \rightarrow 4)-D-Glc p
- redukující disacharid – existuje α - a β -anomer
- produkt hydrolýzy škrobu (působením β -amylasy)
- výskyt v klíčících semenech (sladu), chlebovém těstu, pečivu, v pívu, medu...
- je zkvasitelná kvasinkami *S. cerevisiae*
- hydrolýzou maltosy vzniká Glc (kyselá hydrolýza nebo enzymová hydrolýza *maltasou*)
- sladivost cca 50 % sladivosti sacharosy
- je kariogenní (vyvolává kazivost zubů)

SACHAROSA

(řepný nebo třtinový cukr)



- struktura: β -D-Fru f -(2 \leftrightarrow 1)- α -D-Glc p
- neredukující disacharid
- výskyt v rostlinách
 - listy a stonky: třtina 12–26 %, čirok 12 %
cukrová kukuřice 12–17 %, palmy
 - kmeny stromů: šťáva z javoru cukrodárného 5 %
 - plody (jablka, meruňky, broskve...): do 8 % ,
datle 80 % v suš., (nikoli třešně, hrozny, fíky)
 - cibule 10 %, bulvy řepy 3–20 %
 - luštěniny 1–4 %, semena olejnin cca 4 %,
 - zelená káva 6–7 %

D

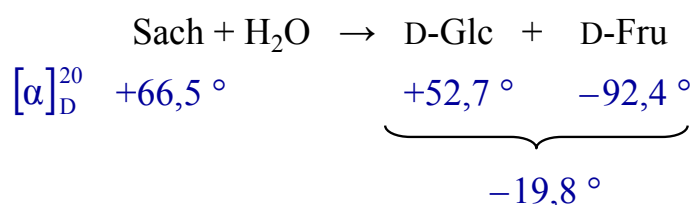
Výroba sacharosy

D

- extrakce řepných řízků horkou vodou (*difuze*)
- čištění extraktu *epurací* – čiřením přídatkem vápenného mléka (vysráží se necukerné složky extraktu – bílkoviny, organické kyseliny...)
- odstranění nadbytku Ca(OH)_2 *saturací* – sycením oxidem uhličitým a odfiltrováním sraženiny → *lehká šťáva*
- zahuštěním vzniká *těžká šťáva* (61–67 % Sach + 5 % nečistot)
- krystalizace těžké šťávy → *surový cukr + melasa*
- surový cukr (96 % Sach + cca 1 % organických nečistot + 1 % popela + 2 % vody) – možno použít jako hnědý cukr
- čištění surového cukru *afinací* (promytím vodní párou a odstředěním) → *afináda rafinací* (opakovanou krystalizací) → *rafináda*

Vlastnosti sacharosy

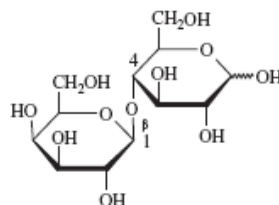
- velmi dobře rozpustná ve vodě
- snadno podléhá hydrolyze (i účinkem organických kyselin)
- kyselou nebo enzymovou hydrolyzou (enzym *invertasa*) vzniká **invertní cukr**:



- sacharosa je kariogenní

LAKTOSA

(mléčný cukr)



- struktura β -D-Gal *p*-(1→4)-D-Glc *p*
- redukující disacharid
- výskyt: mléko (kravské 4–5 %, lidské 5–7 %), mléčné výrobky
- tuhé formy laktosy
 - krystalický monohydrát α -anomeru
vakuové sušení → bezvodá α -laktosa
 - krystalická bezvodá β -laktosa (krystalizace za horka)
 - amorfni hygroskopická směs α a β anomeru (při sušení mléka)
- v roztoku podléhá mutarotaci

Laktosa

- sladivost cca 40 % ve srovnání se sacharosou
- je kariogenní
- má mírné laxativní účinky
- v GI traktu se štěpí na cukerné jednotky účinkem β -galaktosidasy (*laktasy*) → zdroj energie
 - nedostatečná aktivita enzymu → **laktosová intolerance**
- bakterie mléčného kvašení produkují laktasu a laktosu využívají → mléčná kyselina
kysané mléčné výrobky

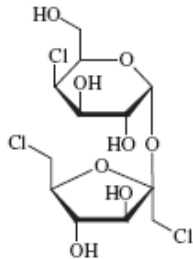
Syntetické chlorderiváty cukrů

D

D

SUKRALOSA

(trichlorgalaktosacharosa)



- náhradní sladidlo (E 955)
- sladivost 600 (sacharosa = 1)
- rezistentní vůči hydrolyze

4-chlor-4-deoxy- α -D-galaktopyranosyl-
-(1 \leftrightarrow 2)-1,6-dichlor-1,6-dideoxy- β -D-fruktofuranosid

Trisacharidy a vyšší oligosacharidy

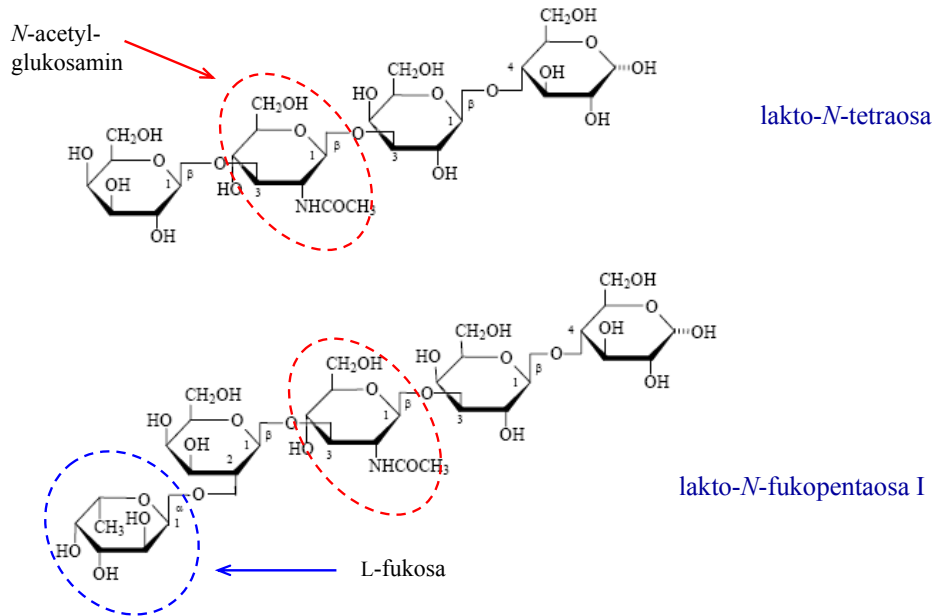
Gluko-oligosacharidy

- maltotriosa
 α -D-Glcp-(1 \rightarrow 4)-D-Glcp-(1 \rightarrow 4)-D-Glcp
- maltotetraosa
 α -D-Glcp-(1 \rightarrow 4)-D-Glcp-(1 \rightarrow 4)-D-Glcp-(1 \rightarrow 4)-D-Glcp
- maltopentaosa...
- dextriny

Minoritní galakto-oligosacharidy mléka

D

D

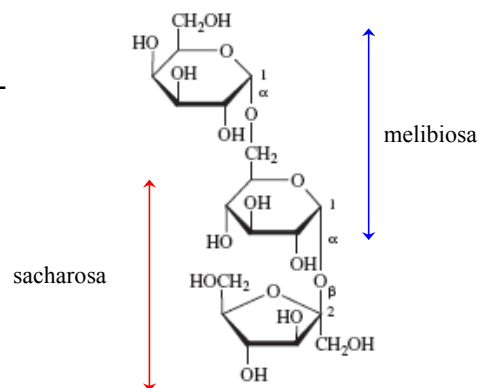


Další galakto-oligosacharidy

D

RAFINOSA

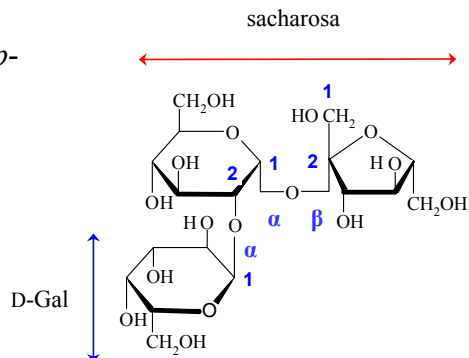
- struktura
 α -D-Galp-(1 \rightarrow 6)- α -D-Glcp-(1 \leftrightarrow 2)- β -D-Fruf
- výskyt:
luštěniny, cukrová řepa,
hrozny



UMBELLIFEROSA (ISORAFINOSA)

D

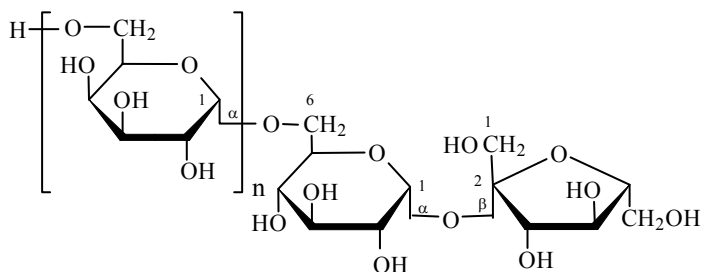
- struktura
 α -D-Galp-(1→2)- α -D-Glcp-
(1↔2)- β -D-Fruf
- výskyt:
kořenová zelenina



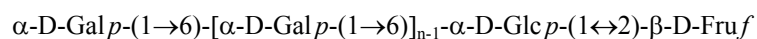
RAFINOSA, VERBASKOSA, STACHYOSA, AJUGOSA

D

- výskyt v luštěninách
(obsah jednotlivých látek 0,3–3 %)
- nestravitelné cukry



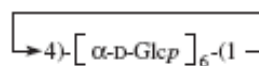
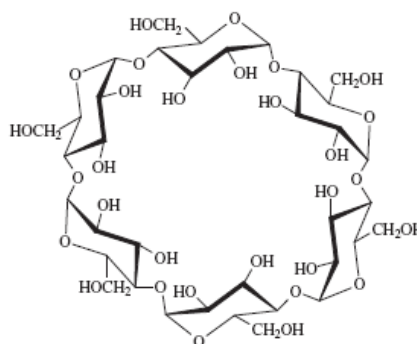
rafinosa (n = 1)
verbaskosa (n = 2)
stachyosa (n = 3)
ajugosa (n = 4)



Cyklodextriny

D

- cyklické maltooligosacharidy
- α -cyklodextrin: 6 glukosových jednotek
- β -cyklodextrin: 7
- γ -cyklodextrin: 8
- použití: činidla pro chirální separace



cyklomaltohexaosa
(α -cyklodextrin)

Potravinářsky významné reakce cukrů

- I. inverze a reverze
- II. strukturní přeměny uvnitř cukerné jednotky
 1. reakce v kyselém prostředí
 2. reakce v zásaditém prostředí
 3. karamelizace
- III. reakce cukrů s aminosloučeninami (Maillardova reakce)

Inverze a reverze

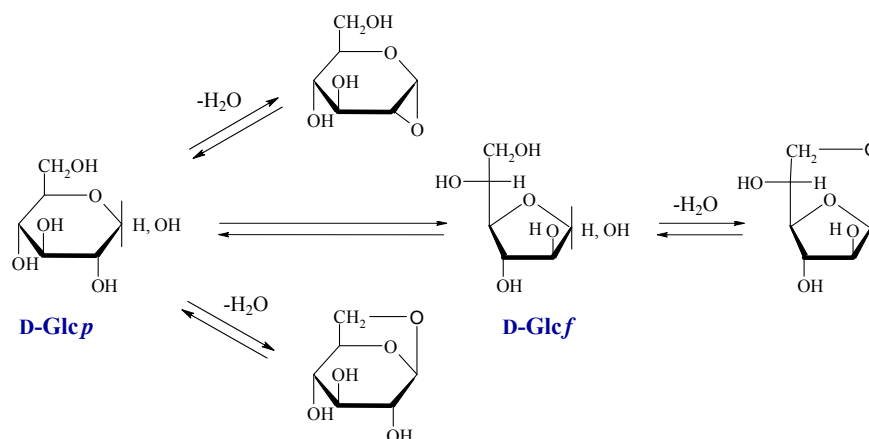
- **inverze**
 - v širším smyslu nejen hydrolýza sacharosy, ale také vznik monosacharidů hydrolýzou oligosacharidů a heteroglykosidů
 - reakce katalyzována kyselinami nebo enzymy (*invertasa*)
 - nestejná rychlost kyselé hydrolýzy
 - β -glykosidy se štěpí rychleji
 - glykosidy 2-deoxycukrů se štěpí rychleji
 - glykosidy aminocukrů se štěpí pomaleji
- **reverze** = obrácená reakce, tj. vznik oligosacharidů z monosacharidů
 - při hydrolýze škrobu vznikají i produkty reverze glukosy (isomaltosa a genciobiosa)
 - využití enzymů glykosidas k přípravě oligosacharidů

Chemické změny cukerné jednotky

1. reakce cukrů v kyselém prostředí
 - dehydratace
 - vznik anhydrocukrů
 - vznik derivátů furanu a pyranu
 - vznik glykosulos
 - vznik reduktonů
 - následné reakce
2. reakce cukrů v alkalickém prostředí
 - izomerace mono- a oligosacharidů
 - fragmentace cukrů a následné reakce fragmentů
 - přesmyk na cukerné kyseliny
3. termicky indukované reakce – karamelizace

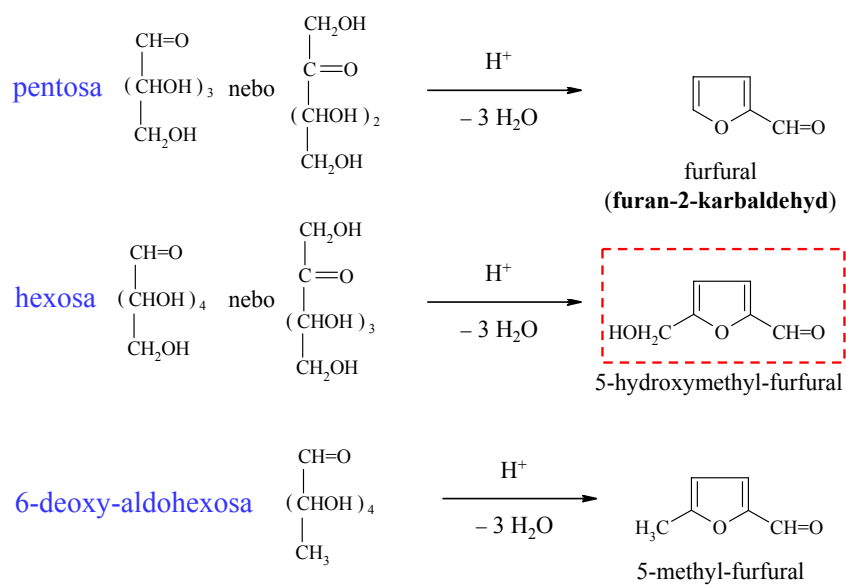
Reakce cukrů v kyselém prostředí

Vznik anhydrocukrů



- v kyselých roztocích cukrů
- anhydrocukry vznikají také při karamelizaci

Dehydratace – vznik furfuralu a jeho derivátů

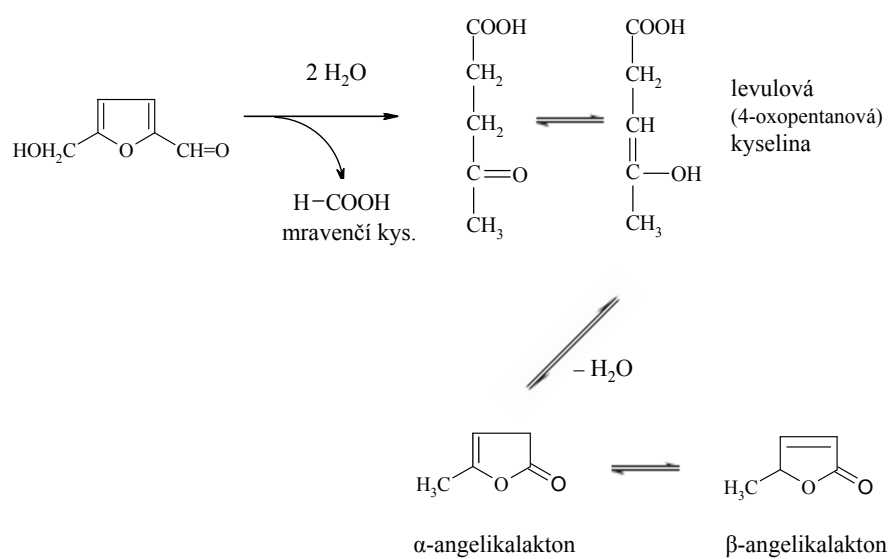


Deriváty furfuralu

- vznik při záhřevu ovocných šťáv, sirupů, medu...
- marker záhřevu
- ukazatel horší jakosti medu

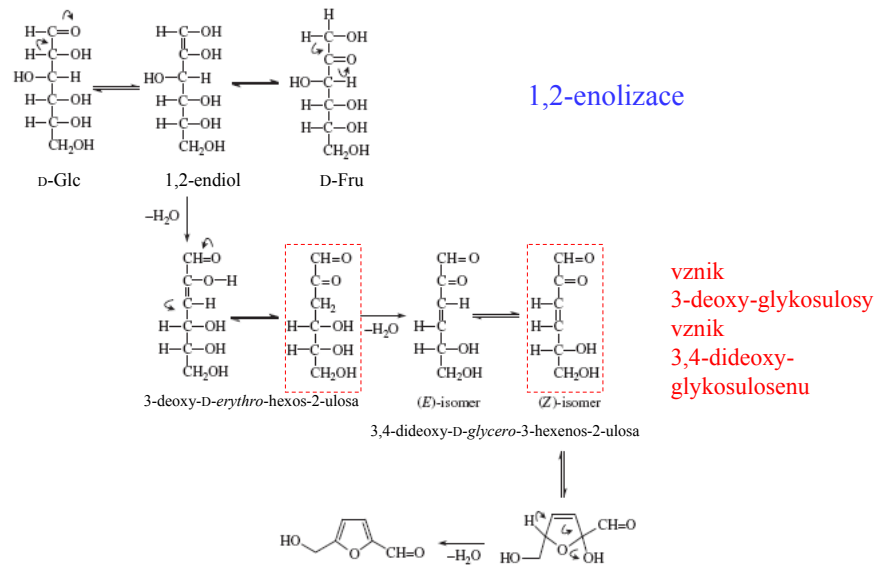
Rozklad 5-hydroxymethylfurfuralu

D



Mechanismus vzniku 5-hydroxymethyl-furfuralu

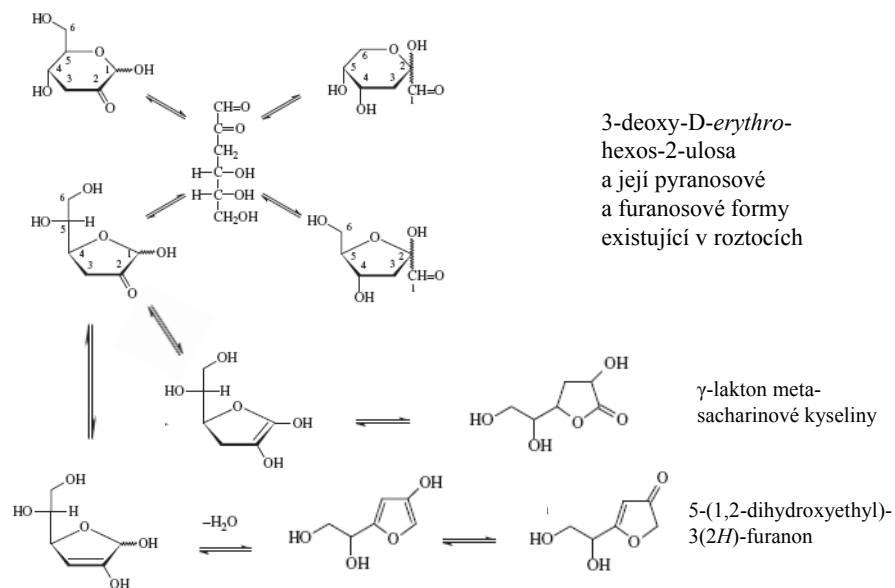
D



Cyklické formy 3-deoxy-glykosulos a jejich reakce

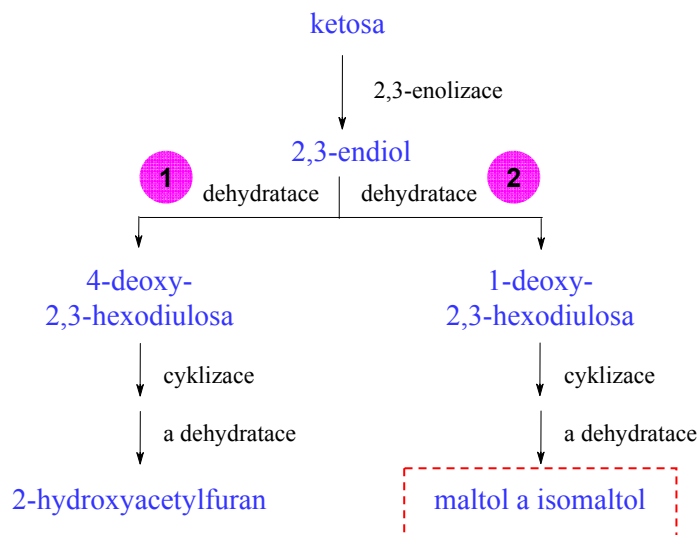
D

D



Reakce ketos, které vedou k jiným derivátům furanu a pyranu

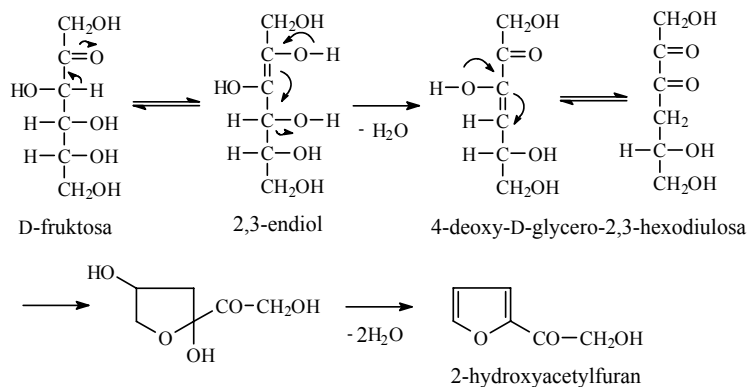
D



1

D

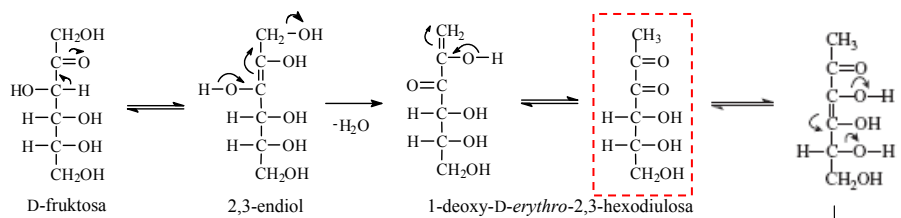
D



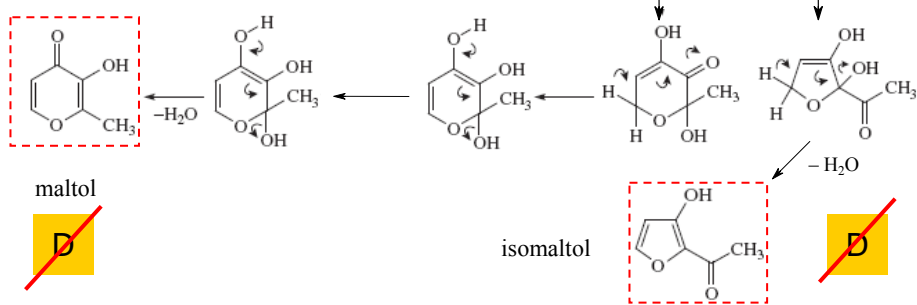
2

a) vznik 1-deoxy-2,3-hexodiulosy

D D

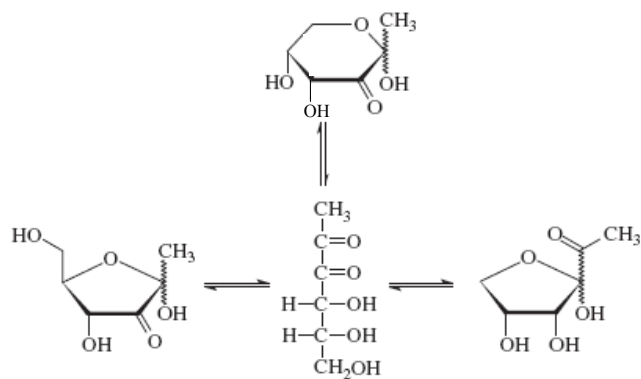


b) vznik maltolu a isomaltolu



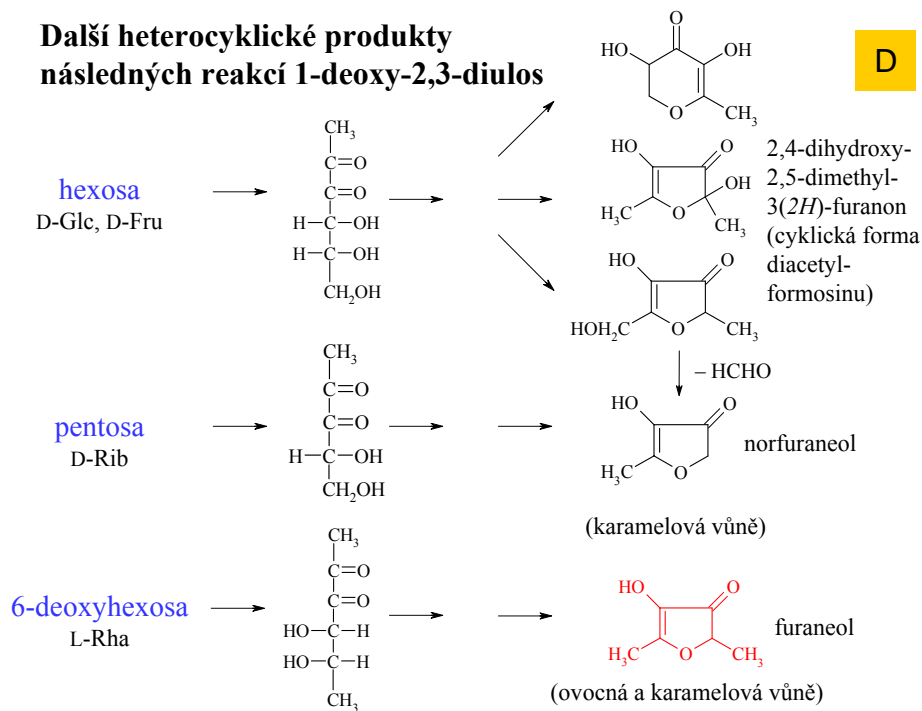
Cyklické formy 1-deoxy-2,3-hexodiulosy

D D



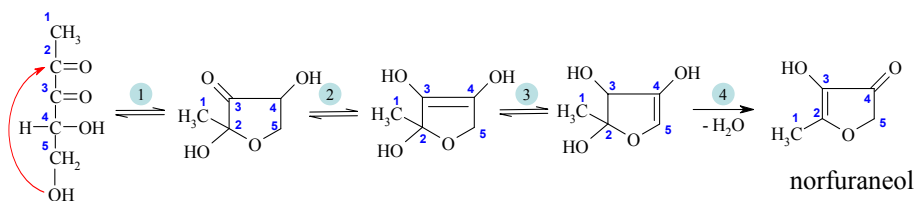
1-deoxy-D-erythro-hexo-2,3-diulosa

Další heterocyklické produkty následných reakcí 1-deoxy-2,3-diulos



Vznik norfuraneolu z 1-deoxy-D-glycero-pent-2,3-diulosy

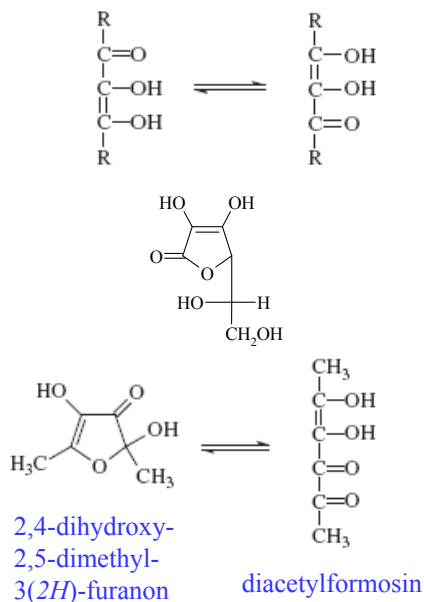
D D



- 1 – cyklizace tvorbou laktolu
- 2 a 3 – tautomerizace
- 4 – dehydratace a tautomerizace

Reduktony

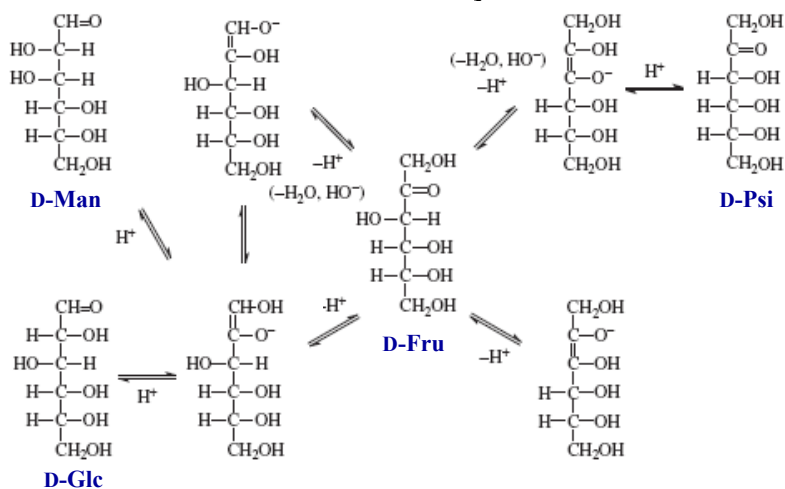
- sloučeniny s endiolovou skupinou v sousedství karbonylové skupiny
- jsou kyselé (anionty jsou stabilizovány rezonancí)
- vznikají následnými reakcemi 1-deoxy-2,3-diulos
- antioxidační účinky
- L-askorbová kyselina
- diacetylformosin (vzniká z 1-deoxy-hexo-2,3-diulos)



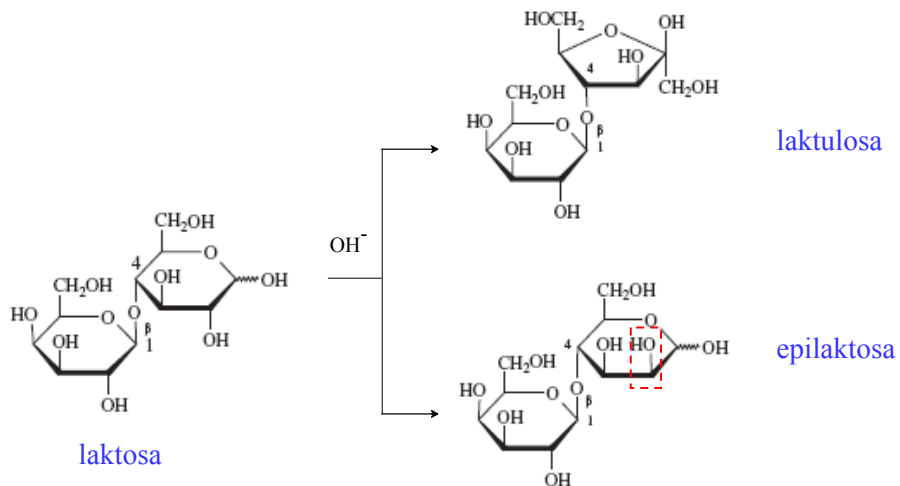
Reakce cukrů v zásaditém prostředí

Izomerace

aldosa \leftrightarrow ketosa
 aldosa \rightarrow aldosa
 ketosa \rightarrow ketosa } epimerace



Izomerace disacharidů



Fragmentace cukrů v zásaditém prostředí a následné reakce

- oxidační štěpení po předchozí izomeraci a dehydrataci
- štěpení retroaldolizací
- reakce fragmentů
 - adice vody
 - aldolizace
 - Cannizzarova reakce

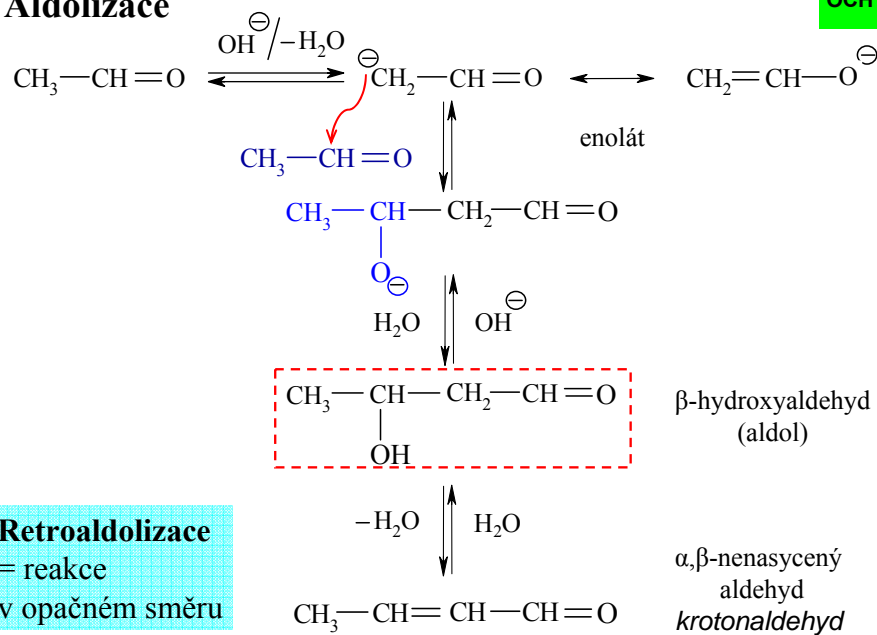
Acidita C-kyselin

OCH

	pK_a		pK_a	
H_3C-CH_2H	60	$HCH_2-C\equiv N$	25	
$H_2C=CHH$	44	$HCH_2-CH=O$	17	
$HC\equiv CH$	25	$HCH_2-C(=O)-CH_3$	19	
		$HCH_2-C(=O)-N(C_2H_5)_2$	30	O- kyseliny
		$HCH_2-C(=O)-O-C_2H_5$	25	pK_a
		$C_2H_5-O-C(=O)-CH_2-C(=O)-O-C_2H_5$	13	HOH 15,7
		$H_3C-C(=O)-CH_2-C(=O)-O-C_2H_5$	11	ROH 16
		$H_3C-C(=O)-CH_2-C(=O)-CH_3$	9	CH_3-COOH 4,8

Aldolizace

OCH

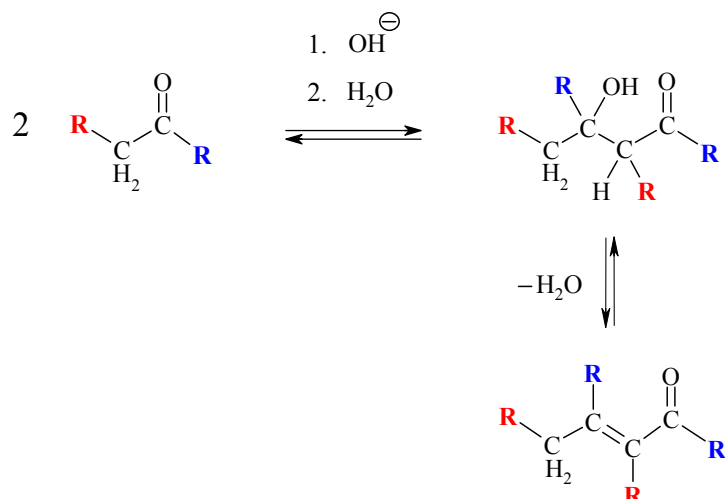


Retroaldolizace
= reakce
v opačném směru

Aldolizace – obecný průběh

OCH

reagují aldehydy i ketony, které mají alespoň 1 atom H na α -uhlíku



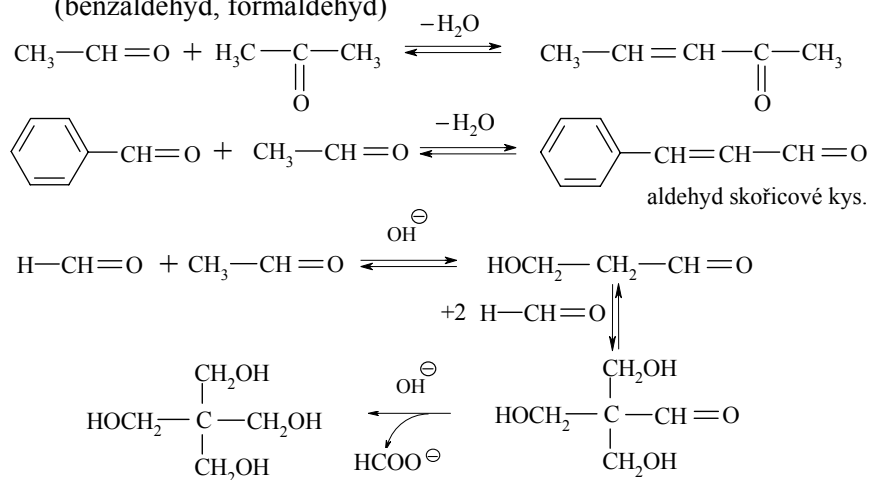
Smíšená aldolizace

OCH

D

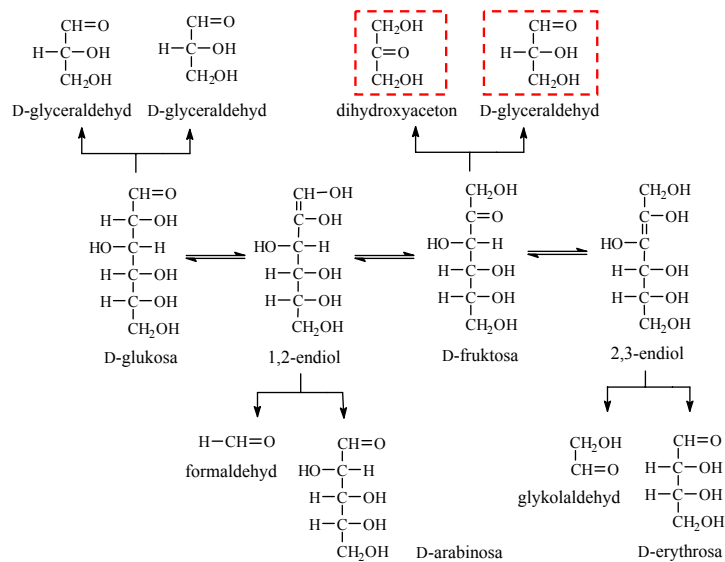
reagují 2 karbonylové sloučeniny

- aldehyd + keton: adice na C=O skupinu aldehydu
- první sloučenina má, druhá nemá na α -uhlíku vodík (benzaldehyd, formaldehyd)



Fragmentace D-Glc a D-Fru (retroaldolizace)

D



Některé reaktivní karbonylové sloučeniny – produkty dehydratace a fragmentace cukrů

H-CH=O formaldehyd

H₃C-CH=O acetaldehyd



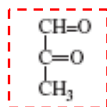
glykolaldehyd



glyoxal



hydroxyaceton



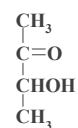
methylglyoxal



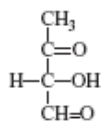
hydroxymethylglyoxal



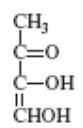
2,3-dihydroxypropenal (triosoredukton)



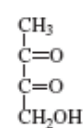
acetoin



acetyl glykolaldehyd

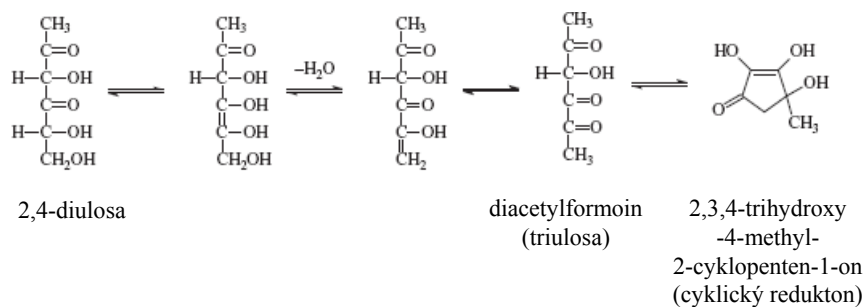
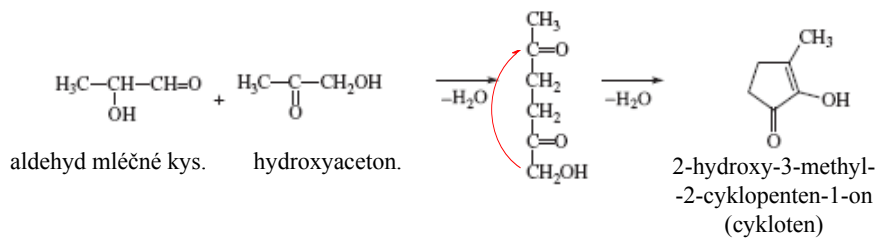


C-methylredukton



hydroxybiacetyl

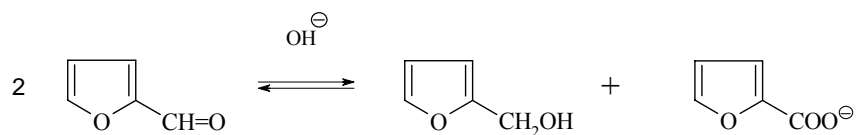
Intramolekulární aldolizace di- a tri-karbonylových sloučenin



Cannizzarova reakce



- disproportionace aldehydu na alkohol a karboxylovou kyselinu v zásaditém prostředí
- reagují aldehydy, které nemají na α -uhlíku vodík (formaldehyd, benzaldehyd, furfural)

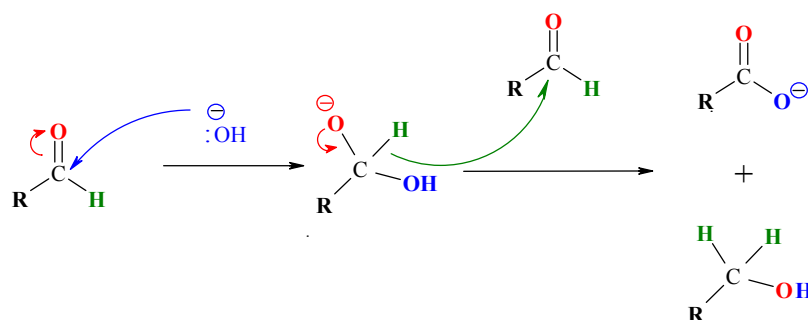


Mechanismus Cannizzarovy reakce

OCH

D

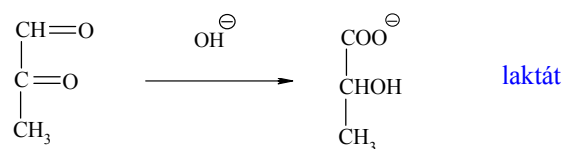
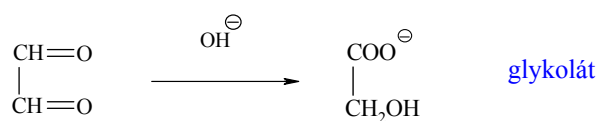
1. adice hydroxidového aniontu na karbonylovou skupinu
2. přenos hydridového iontu z aduktu na karbonylovou skupinu druhé molekuly – vznik kyseliny a alkoholátu
3. výměna protonu mezi kyselinou a alkoholátem



Intramolekulární Cannizzarova reakce

D

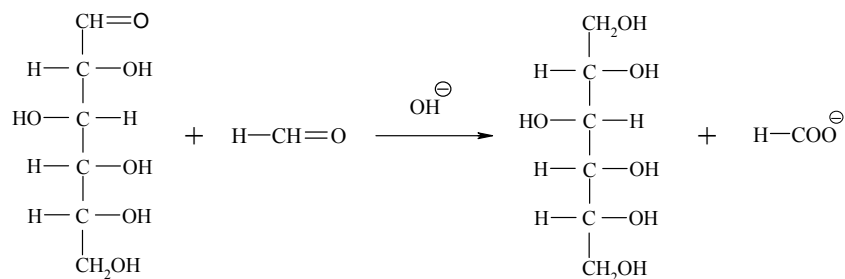
D



Smíšená Cannizzarova reakce

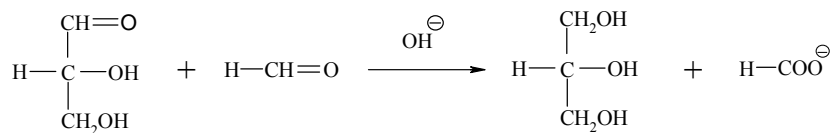
D

D



D-glukosa

D-glucitol

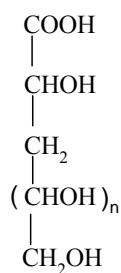


D-glyceraldehyd

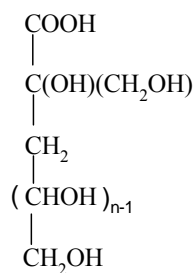
glycerol

Přesmyk cukrů v zásaditém prostředí na kyseliny

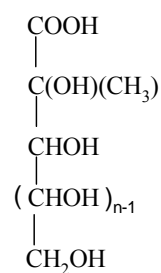
Produkty



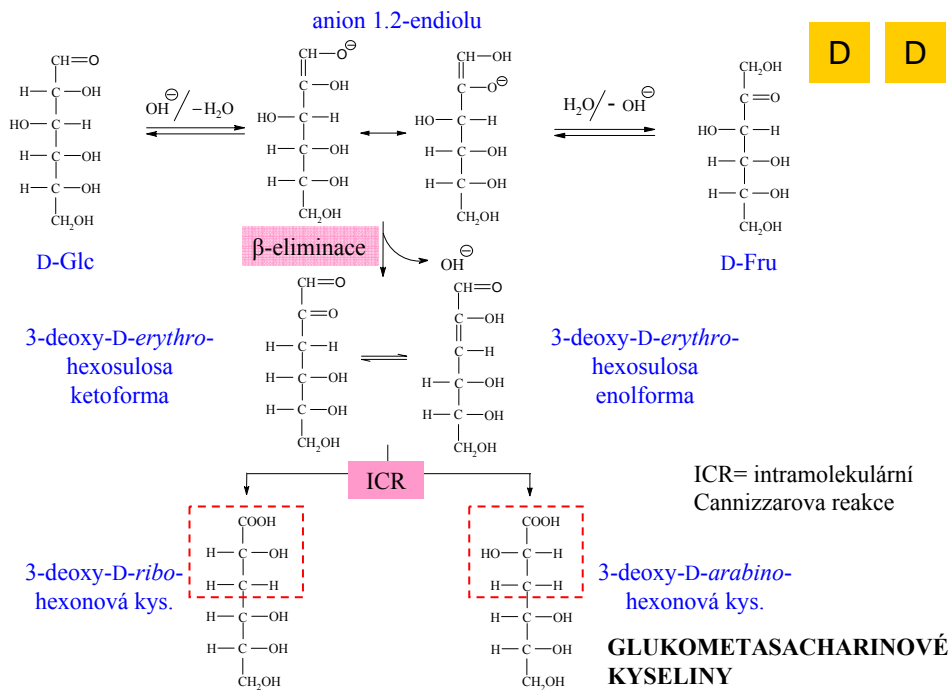
metasacharinové kyseliny
(3-deoxyaldonové kys.)



isosacharinové kyseliny
(2-hydroxymethyl-
3-deoxyaldonové kys.)

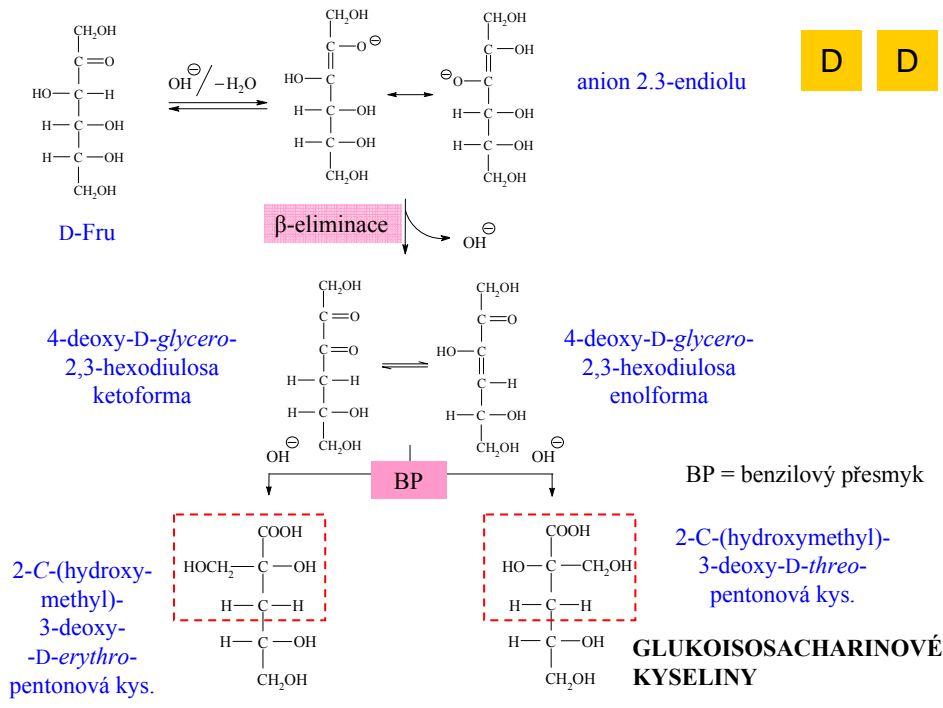


sacharinové kyseliny
(2-methylaldonové kys.)



D

D

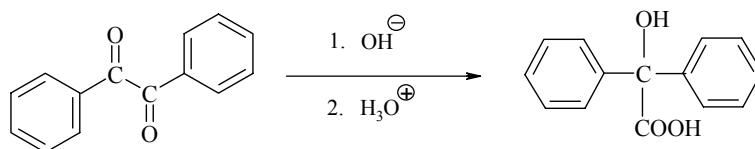


D

D

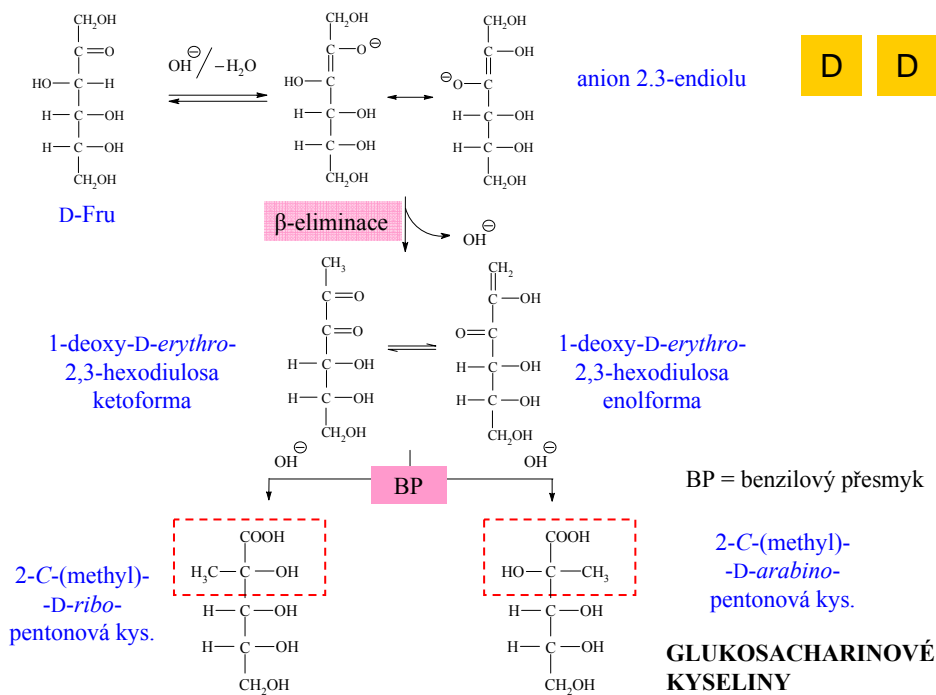
Benzilový přesmyk

OCH



benzil
(1,2-difenyloethandion)

benzilová kyselina
(difenyglykolová kys.)

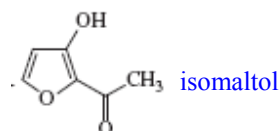
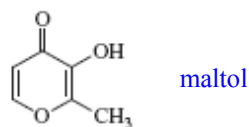


Karamelizace

- termický rozklad cukrů (sacharosy, invertního cukru, škrobových sirupů...)
při $t > 120\text{ °C}$ (nejčastěji 150–190 °C, nejvýše 240 °C)
- karamel = směs produktů charakteristické vůně a zbarvení
kulér = roztok karamelu
- přídatné látky napomáhající tvorbě karamelu
 - alkalické uhličitany a hydroxidy
 - amoniak a amonné soli
 - siřičitany
- barvení potravin karamellem: pečivo, cukrovinky, pivo...

Některé produkty karamelizace

- anhydrocukry
- produkty fragmentace cukrů
 - dikarbonylové sloučeniny
 - ketokyseliny
- heterocyklické sloučeniny
 - kyslíkaté:
deriváty furanu, maltol, isomaltol...
 - dusíkaté
- melanoidiny a látky příbuzné



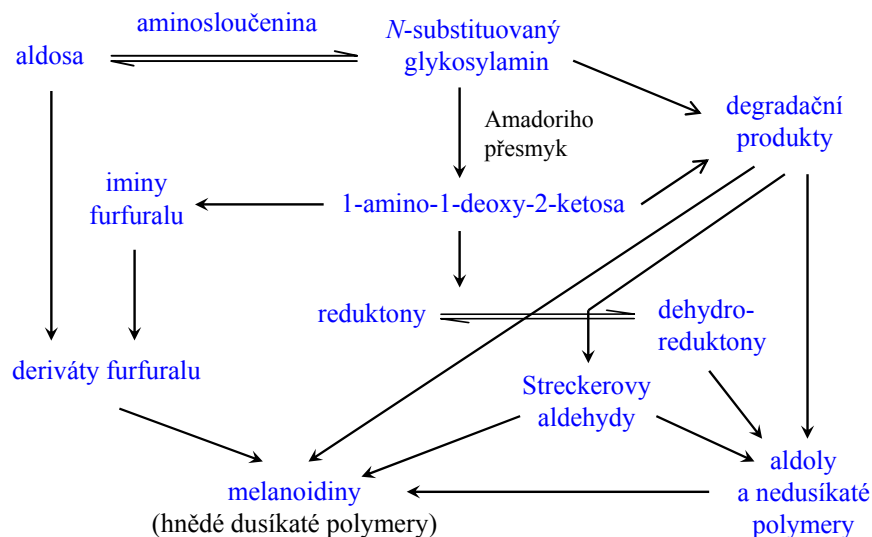
Maillardova reakce

- složitý soubor reakcí cukrů a karbonylových sloučenin s aminosloučeninami probíhající zvláště za zvýšené teploty
- skládá se z mnoha dílčích reakcí, které lze rozčlenit do několika fází / etap
- mezi konečné produkty patří tzv. **melanoidiny**, které jsou hnědě zbarvené (*reakce neenzymového hnědnutí*)
- velké množství produktů a meziproductů
- některé produkty jsou senzorycky aktivní (vznik sekundárních vonných látek)

Fáze Maillardovy reakce

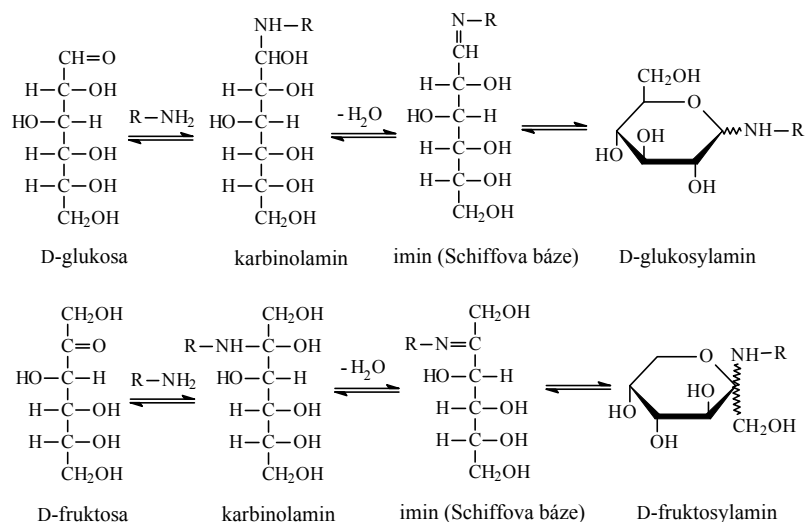
1. reakce cukrů s aminy (aminokyselinami...) a vznik glykosylaminů
2. přeměna glykosylaminů na aminodeoxycukry (Amadoriho a Heynsův přesmyk)
3. přeměny (obvykle dehydratace) aminocukrů vznik deoxyglykosulos, aminodeoxyglukosulos a reduktonů
4. následné reakce ulos a reduktonů – vznik reaktivních karbonylových sloučenin a kondenzace s aminosloučeninami → vznik heterocyklických sloučenin
5. Streckerova degradace aminokyselin a následné reakce Streckerových aldehydů
6. (poly)kondenzační reakce meziproductů – glykace bílkovin a vznik melanoidinů

Schéma Maillardovy reakce pro aldosa



Start Maillardovy reakce: vznik glykosylaminů

Reakce cukru s aminosloučeninou



Vliv pH na první reakci

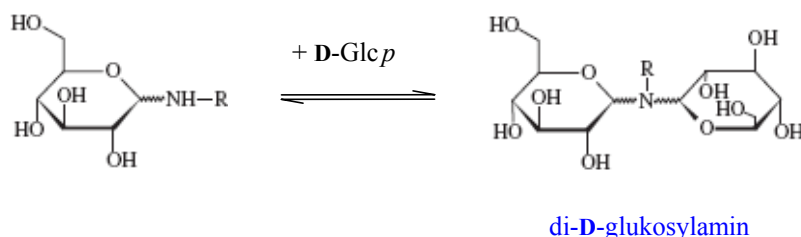
- nukleofilní adice aminoskupiny na karbonylovou skupinu
- kyselější prostředí → zvýšená reaktivita C=O
příliš kyselé prostředí → protonizace $-\text{NH}_2$ ($-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$)
→ ztráta nukleofility aminu → reakce neprobíhá
- zásaditější prostředí → snížená reaktivita C=O

Vliv struktury reaktantů na reaktivitu

pořadí klesající reaktivity:

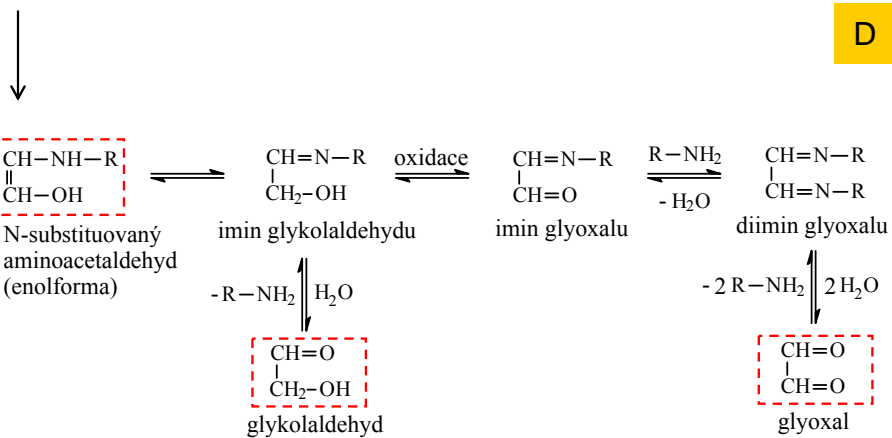
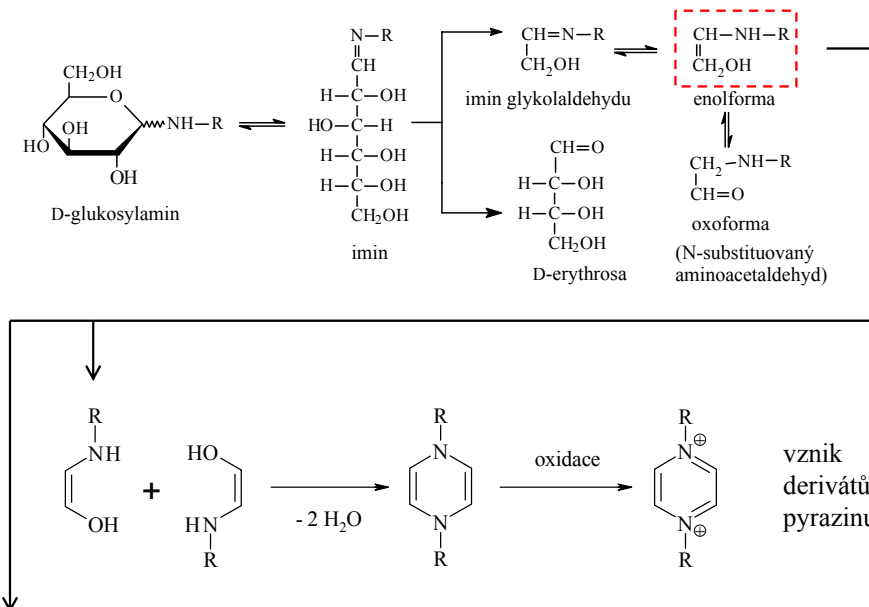
- aldosity > ketosity
- triosy > tetrosy > pentosy > hexosy > disacharidy
- α -dikarboxyly > aldehydy > ketony > sacharidy > ketokyseliny
- NH_3 > aminy > aminokys.
- ϵ -aminokyseliny > β -aminokyseliny > α -aminokyseliny

Diglykosylaminy



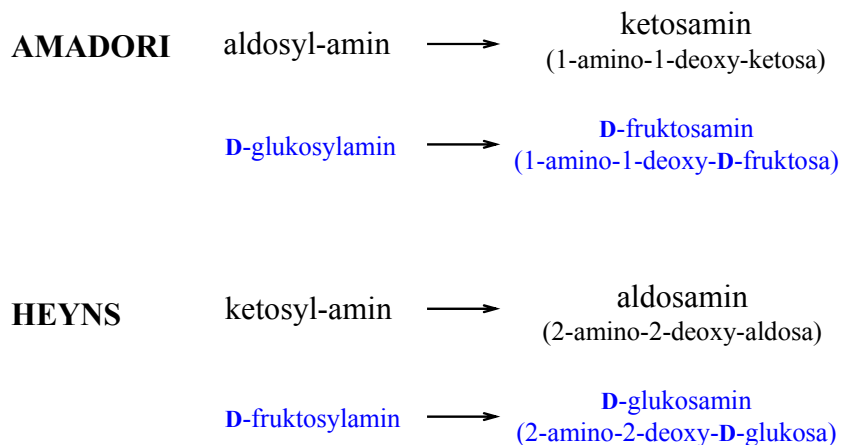
Retroaldolizace glykosylaminů a následné reakce

D



D

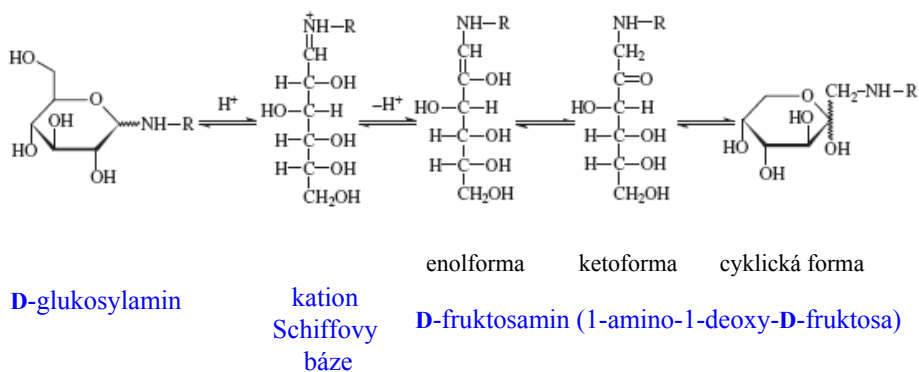
Izomerace glykosylaminů: Amadoriho přesmyk a Heynsův přesmyk



Mechanismus Amadoriho přesmyku

D

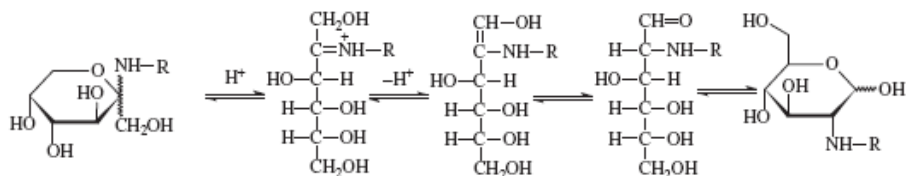
Kyselá katalýza



Mechanismus Heynsova přesmyku

D

Kyselá katalýza



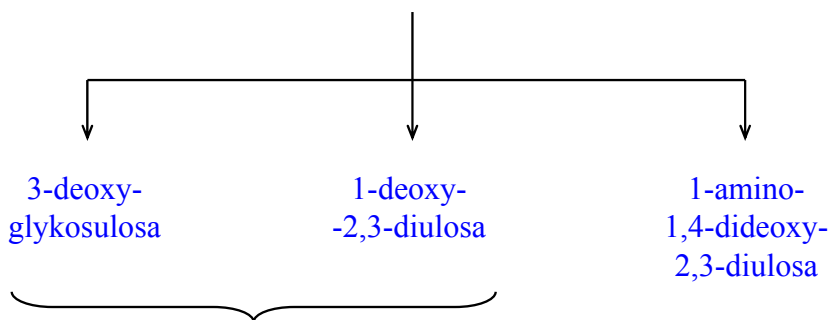
D-fruktosylamin

kation
Schiffovy
báze

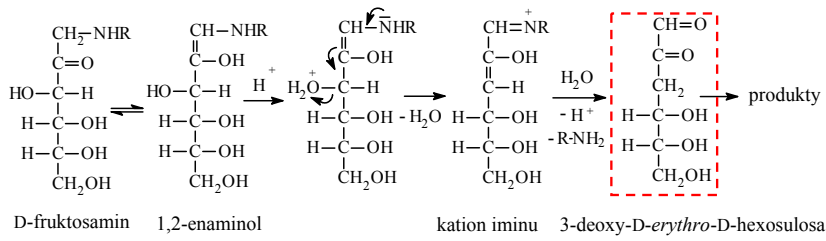
enolforma ketoforma cyklická forma
D-glukosamin (2-amino-2-deoxy-D-glukosa)

Rozklad a následné reakce aminodeoxycukrů

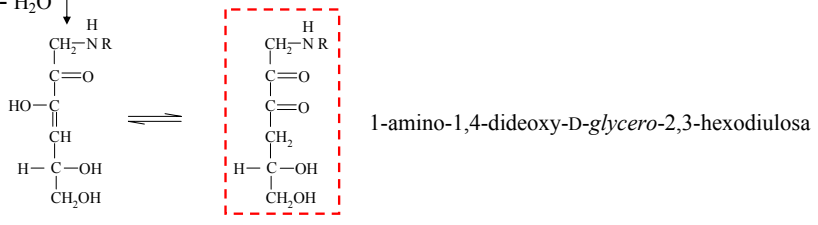
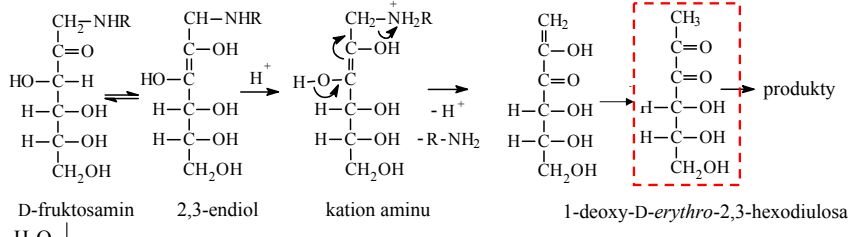
aminodeoxycukr
(Amadoriho produkt)



produkty přeměny samotných cukrů
v kyselém prostředí



D

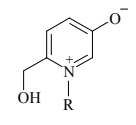
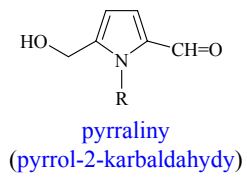


Následné reakce 3-deoxyglykosulos

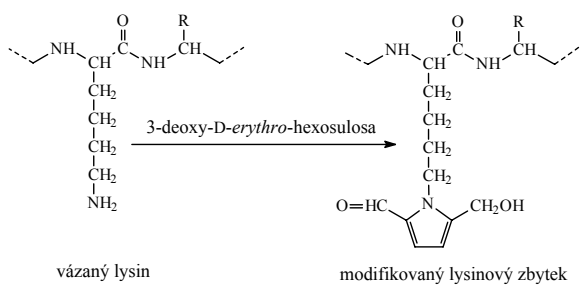
D

Vznik derivátů pyrrolu a pyridinu

3-deoxyglykosulosa
+
aminosloučenina



Reakce s bílkovinami

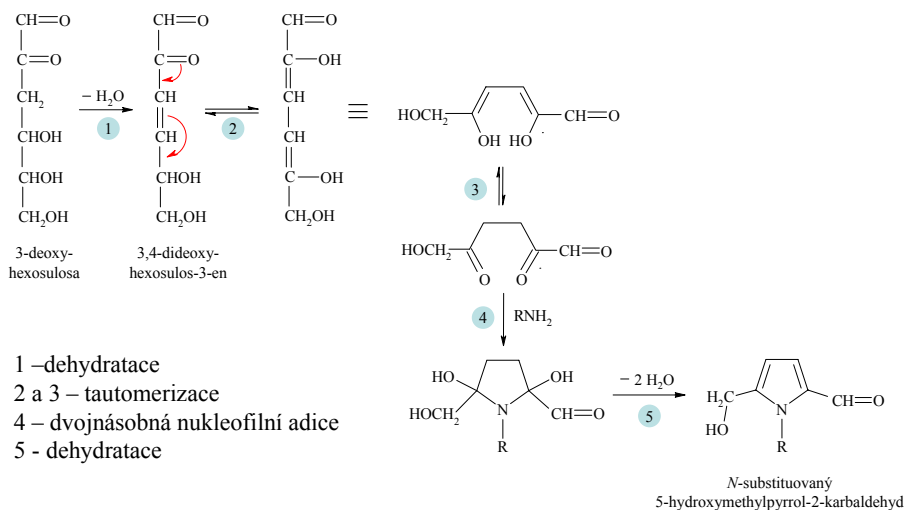


glykace
bílkovin

Vznik derivátů pyrrol-2-karbaldehydu z 3-deoxyglykosulos

D

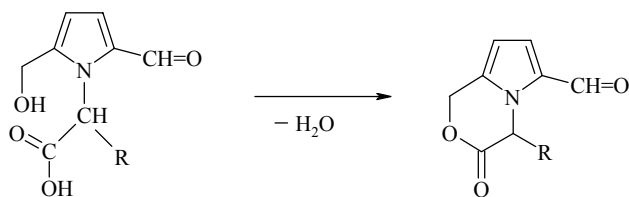
D



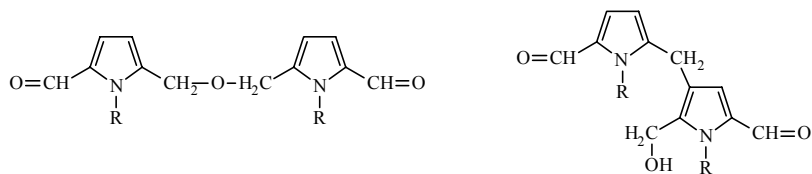
Cyklizace derivátů pyrrolu odvozených od aminokyselin

D

D

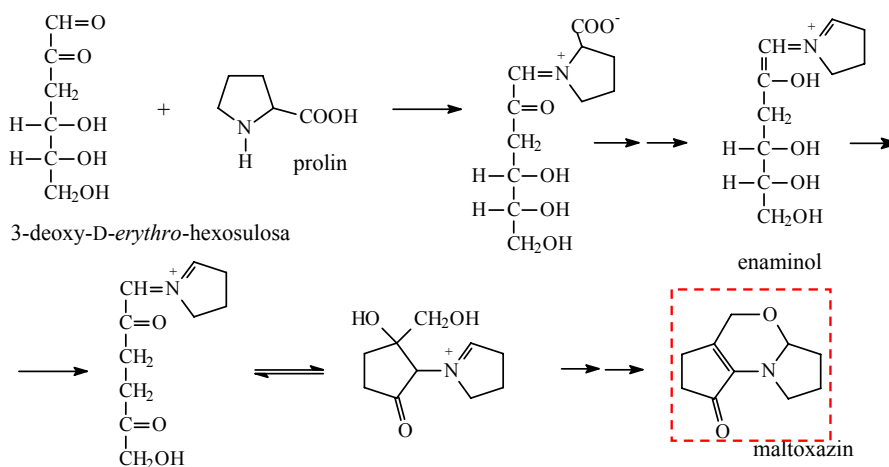


Produkty dimerizace pyrrolových derivátů



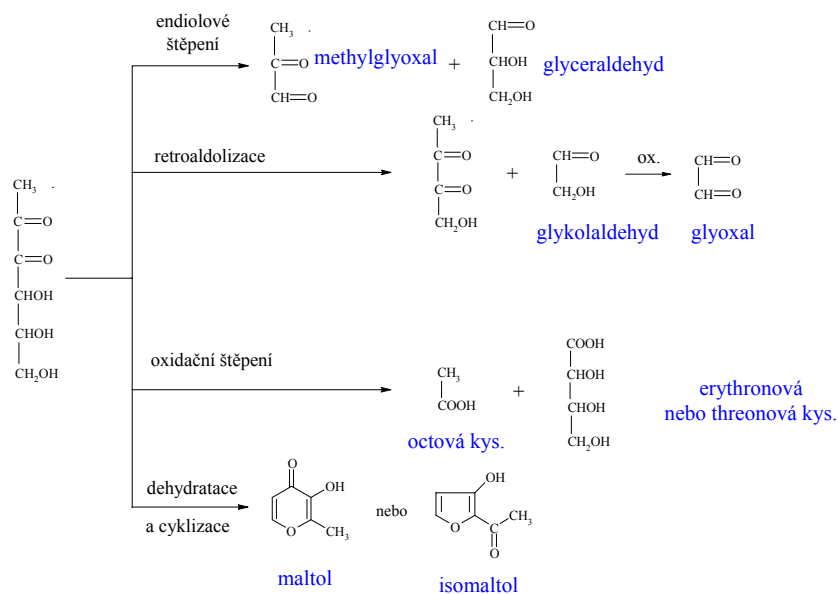
Reakce s prolinem: vznik maltoxazinu

D D



Rozklad 1-deoxy-2,3-diulos

D

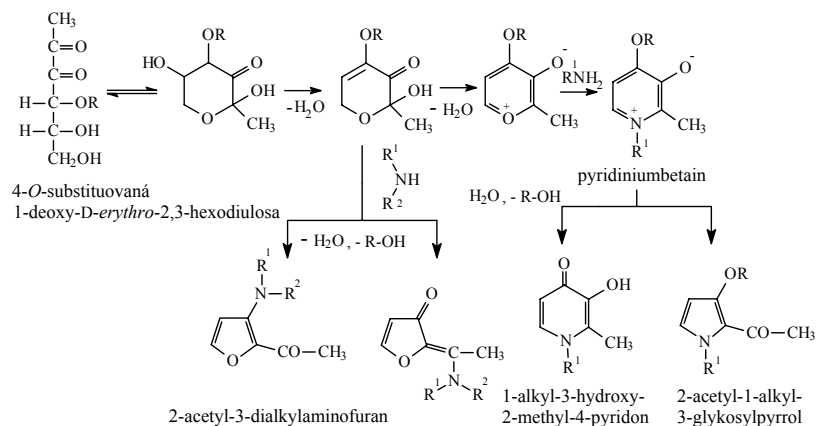


Další produkty rozkladu 1-deoxy-2,3-diulos

D

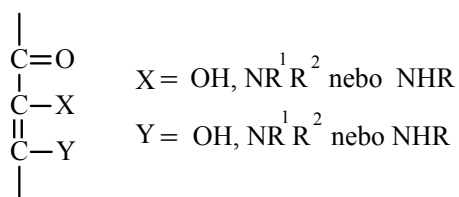
D

- furanony
 - norfuraneol
 - furaneol
- pyridiniumbetainy
- 4-pyridony
- acetylpyrroly



Aminoreduktony

D



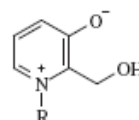
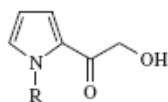
- vznik reakcí 1-deoxy-2,3-diulos s aminy
- vznik rozkladem 1-amino-1,4-dideoxy-2,3-diulos

Produkty následných reakcí 4-deoxy-glykosulos

D

reakcí s aminosloučeninami vznikají

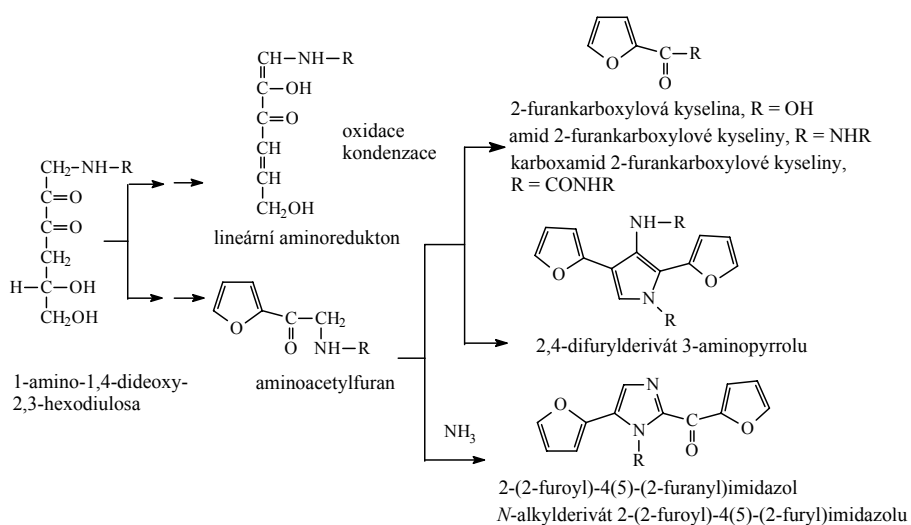
- 2-hydroxyacetylpyrroly
- pyridinium-betainy



Produkty následných reakcí 1-amino-1,4-dideoxy-diulos

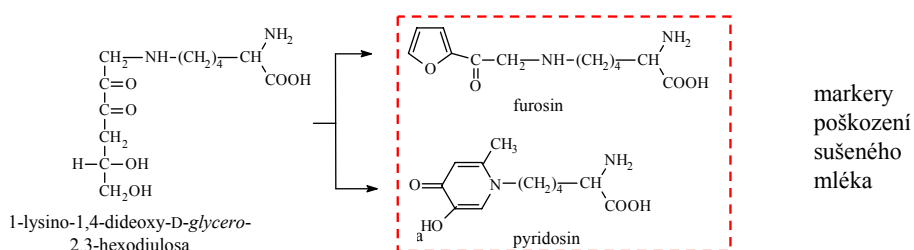
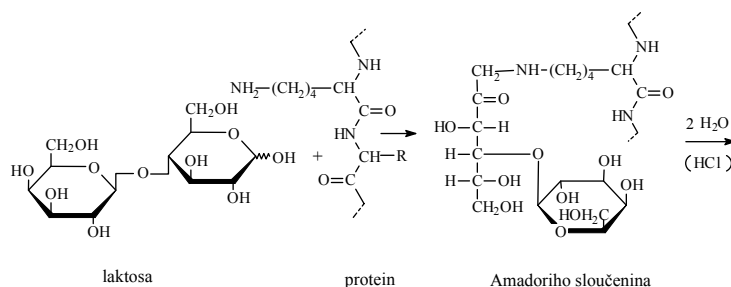
D

D



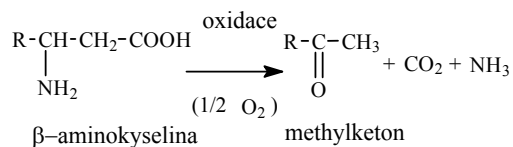
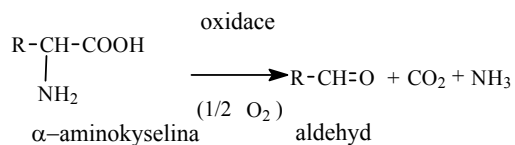
Glykace bílkovin mléka a vznik furosinu a pyridosinu

D

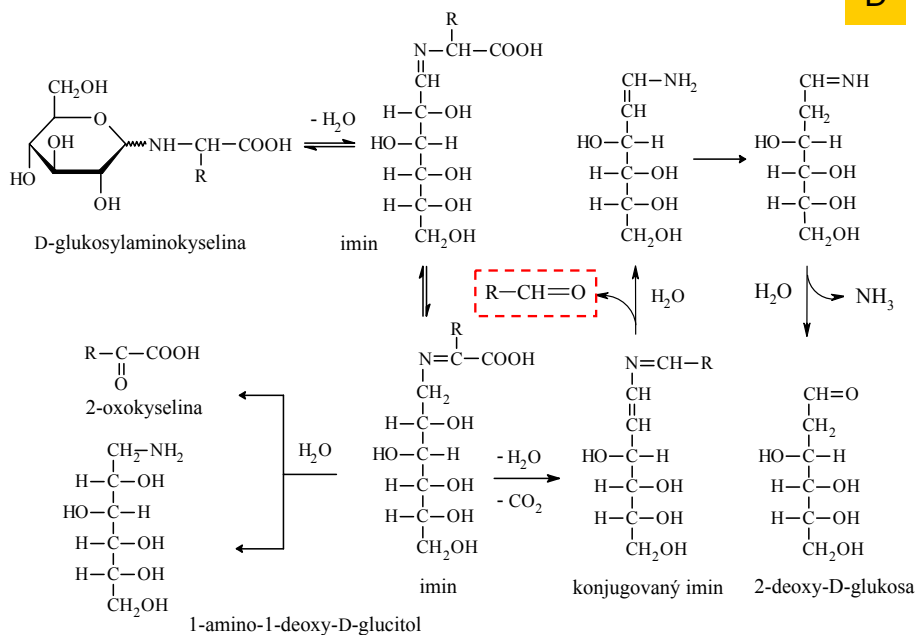


Streckerova degradace aminokyselin

- α -aminokyselina \rightarrow aldehyd kratší o 1 atom C
- β -aminokyselina \rightarrow methylketon kratší o 1 atom C
- probíhá za účasti cukrů nebo (di)karbonylových sloučenin (α -diketony, chinony)

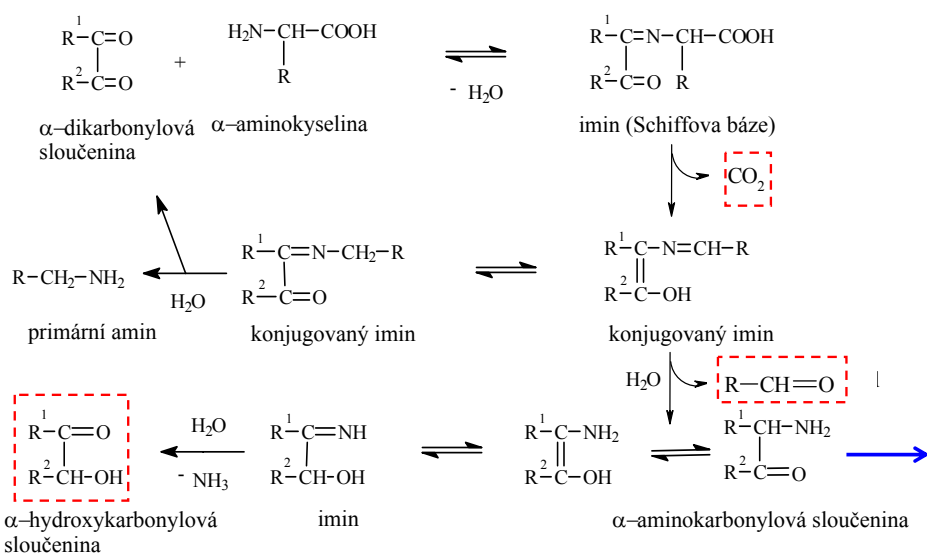


D



Streckerova degradace za účasti α -dikarbonylové sloučeniny

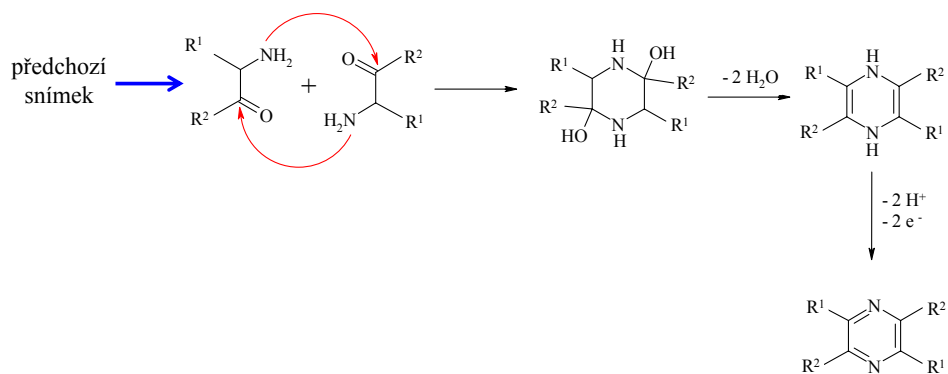
D



Vznik pyrazinů z α -aminokarbonylových sloučenin

D

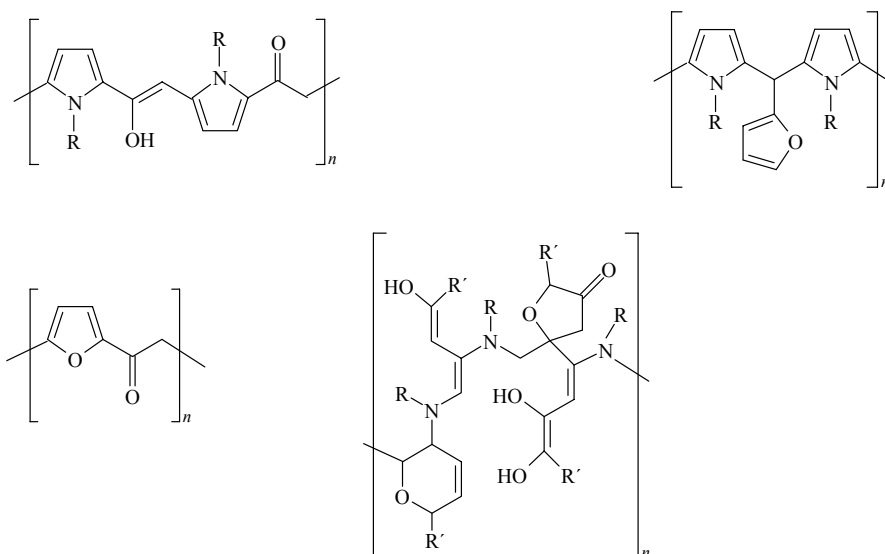
(možná následná reakce Streckerovy degradace)



Některé strukturální typy melanoidinů

D

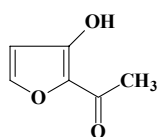
D



Důsledky Maillardovy reakce

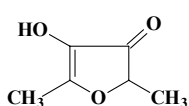
- **změna organoleptických vlastností**
 - hnědnutí (melanoidiny)
 - sekundární vonné látky (deriváty furanu, pyrrolu, pyrazinu, thiofenu...)
- změny redoxního stavu složek – vznik některých látek s redukčními účinky (reduktory), změny antioxidační kapacity
- **snížení obsahu živin** (aminokyselin, cukrů)
- změny struktury bílkovin – *glykace*
- vznik některých **toxických látek**:
akrylamid, kondenzované dusíkaté heterocykly (pyrido indoly, imidazo chinoliny, imidazo chinoxaliny)

Některé heterocyklické sekundární vonné látky vznikající při Maillardově reakci



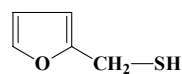
isomaltol

karamel



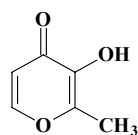
furaneol

jahody, ananas, karamel



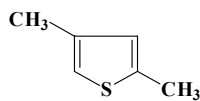
furfurylthiol

káva



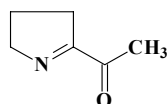
maltol

karamel



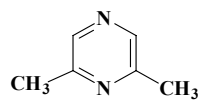
2,4-dimethyl-thiophen

smažená cibule



2-acetyl-1-pyrrolin

chléb



2,6-dimethyl-pyrazin

čokoláda

Omezení rozsahu Maillardovy reakce

- úprava pH
- mírnější teplota, kratší záhřev
- odstranění reaktivních složek
- přidavek SO_2 , NaHSO_3
adice hydrogensířičitanu na karbonylové skupiny:

