



Cukrowce

Tematy wykładów:

1.1. Monosacharydy i ich pochodne

1.2. Glikozydy

1.3. Glikany

1.4. Heteroglikany

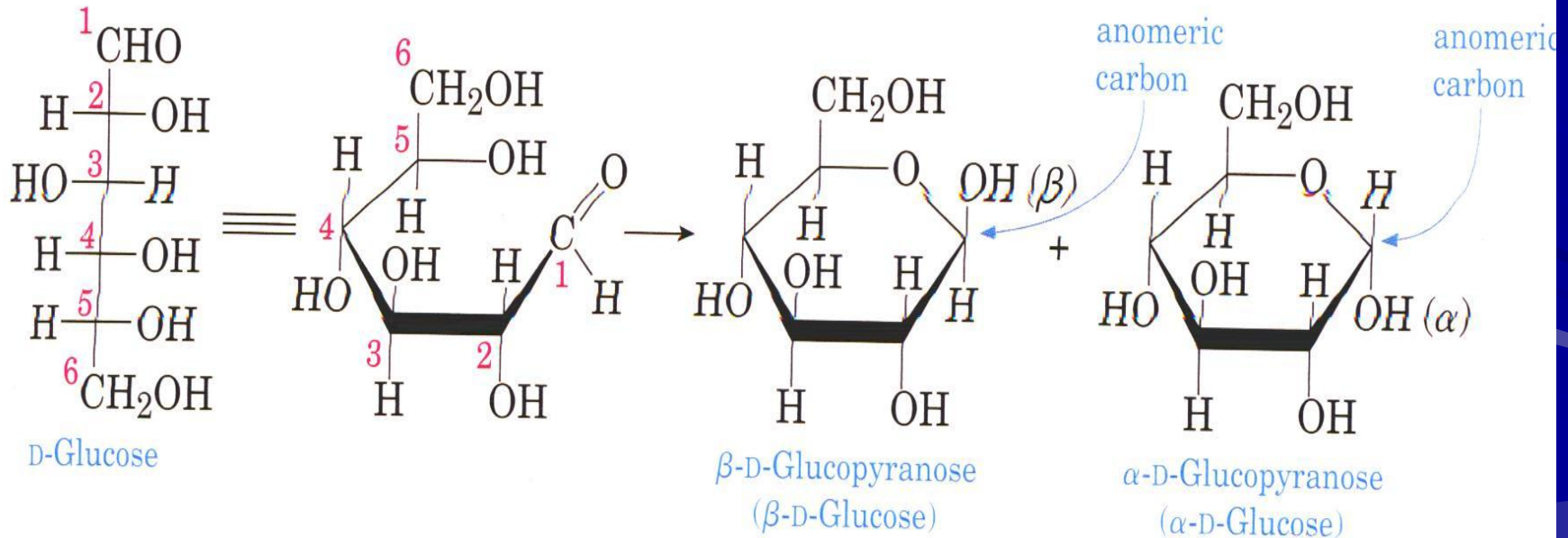
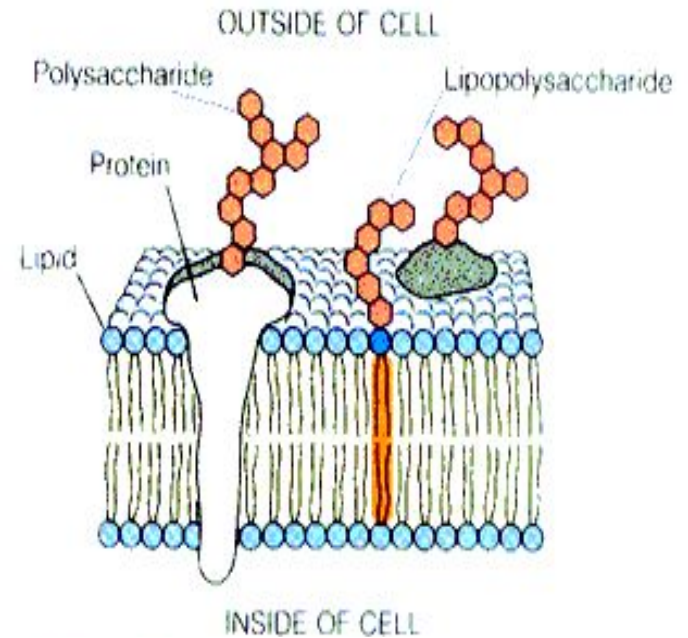
Przygotowały: Iwona Kątnik-Prastowska oraz Anna Lemańska

Węglowodany

są:

**najliczniejszą klasą
biologicznych molekuł:**

**$\frac{3}{4}$ suchej masy roślin,
1% masy ciała zwierząt**



Temat 1:

**POCHODNE MONOSACHARYDÓW
O ZNACZENIU BIOLOGICZNYM**

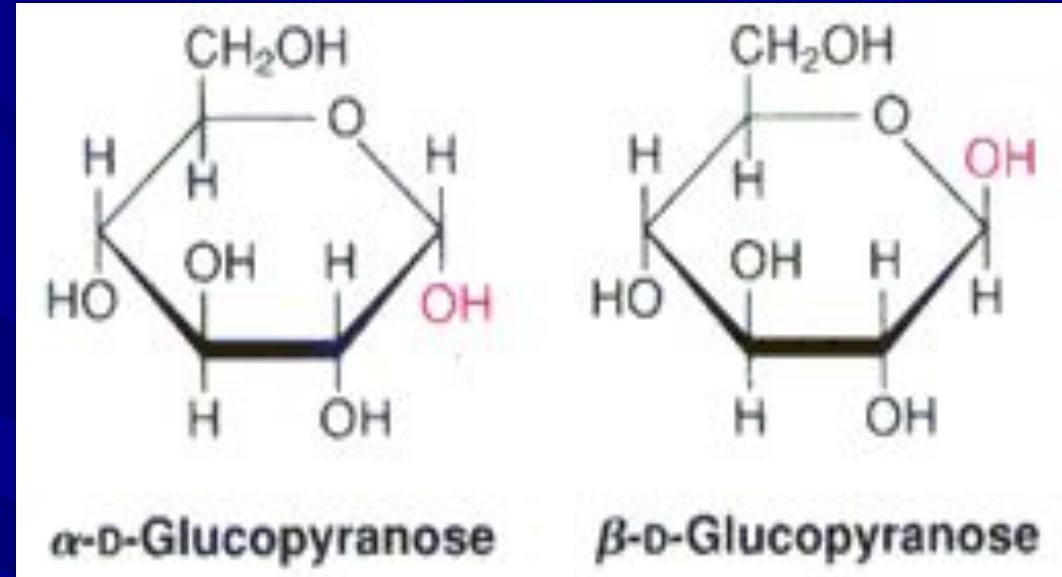
Przypomnij sobie!

Glukoza

α -D-Glukopiranoza

β -D-Glukopiranoza

**Glukoza jest
źródłem energii w
tkankach ludzkich**



- **Większość węglowodanów zawartych w pokarmach wchłania się do krwiobiegu jako glukoza lub jest przekształcana w nią w wątrobie**
- **W organizmie z glukozy mogą powstawać wszystkie inne cukry.**

**Najważniejsze
pochodne
monosacharydów:**



- ① Fosforanowe estry**
- ② Siarczanowe estry**
- ③ Alditole**
- ④ Kwasy aldonowe i uronowe**
- ⑤ Deoksycukry**
- ⑥ Aminocukry**
- ⑦ Kwasy sjałowe**

Skróty ważniejszych pochodnych

Kwas glukonowy GlcA

Kwas glukuronowy GlcU, GlcUA

Galaktozamina GalN

N-acetylgalaktozamina GalNAc

Glukozamina GlcN

N-acetylglukozamina GlcNAc

Fukoza Fuc

Kwas muraminowy Mur

Kwas N-acetylmuraminowy MurNAc

Kwas N-acetyloneuraminowy NeuAc (SA)

(kwas sialowy)

**1 Fosforanowe estry monosacharydów
głównie przy C1 i C6:**

Glukoza-1-fosforan

Galaktoza-1-fosforan

Glukoza-6-fosforan

Fruktoza-1,6-bifosforan

Gliceroaldehyd-3-fosforan

**Są ważnymi produktami pośrednimi
w metabolizmie,
są związkami wysokoenergetycznymi.**

① Fosforanowe estry

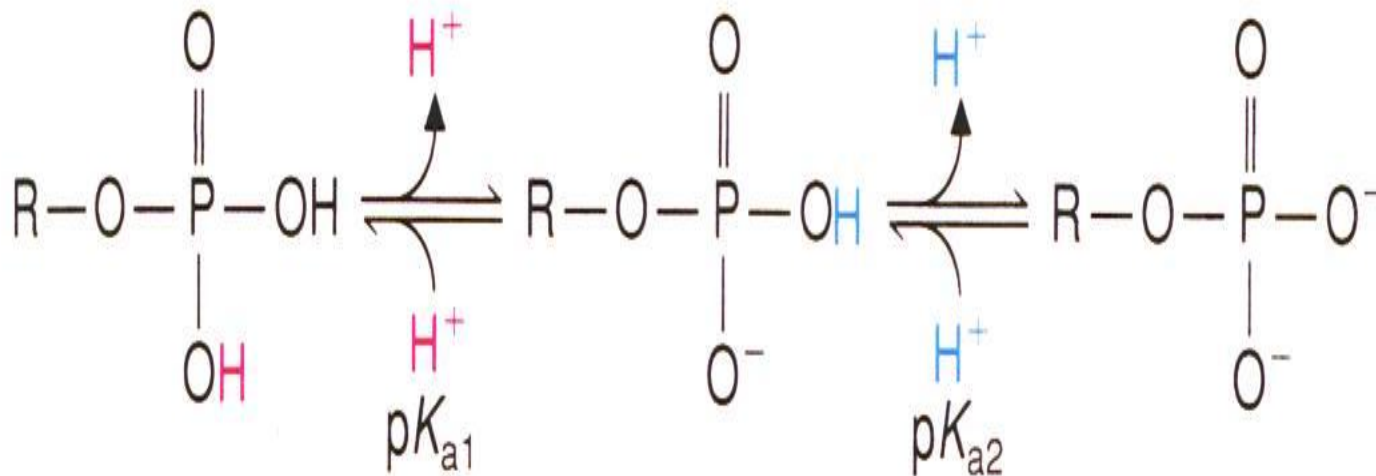
monosacharydów

TABLE 1. Thermodynamic properties of biologically important phosphate esters of monosaccharides

Name	Structure	$\Delta G^{\circ'a}$ (kJ/mol)	pK_{a1}	pK_{a2}
D-Glyceraldehyde-3-phosphate		~ -12	2.10	6.75
β -D-Glucose-1-phosphate		-20.9	1.10	6.13
β -D-Glucose-6-phosphate		-13.8	0.94	6.11
α -D-Fructose-6-		-13.8	0.97	6.11

① Fosforanowe estry monosacharydów:

Dzięki fosforylacji cukry nabierają charakteru anionowego. W warunkach fizjologicznych dysocjują i występują jako mieszanina mono- i dianionów:



**R= Heksoza,
zestryfikowany przy
C1 lub C2**

② Estry siarczanowe:

Grupy siarczanowe przyłączają się głównie do pierścieniowych cukrów przy węglach 6, 2 i 5.

Pochodne siarczanowe występują w warunkach fizjologicznych jako mieszanina monoanionów i dianionów.

Powszechnie występują w glikoaminoglikanach: takich jak heparyna, siarczan keratanu oraz siarczany chondroityny.

③ Redukcja monosacharydów:

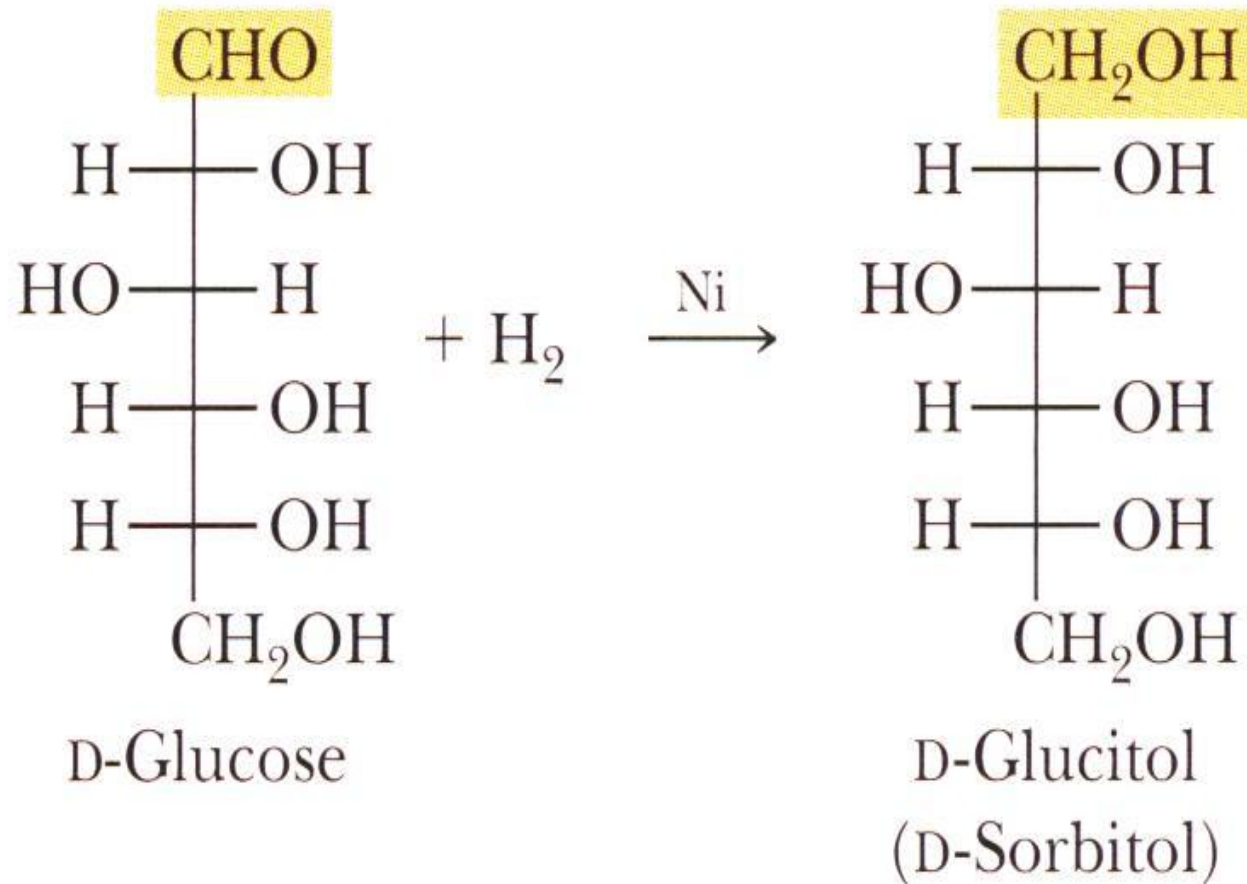
Cukier (-oza)



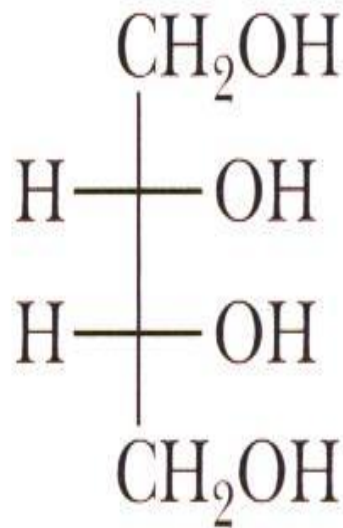
redukcja

alditol (alkoh-ol)

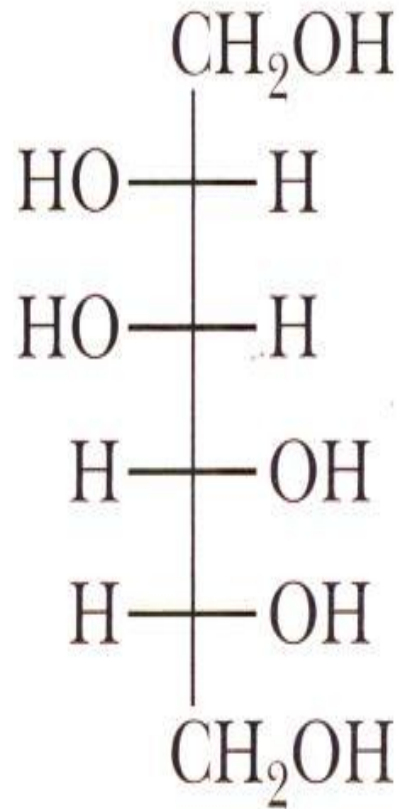
③ Redukcja D-Glukozy



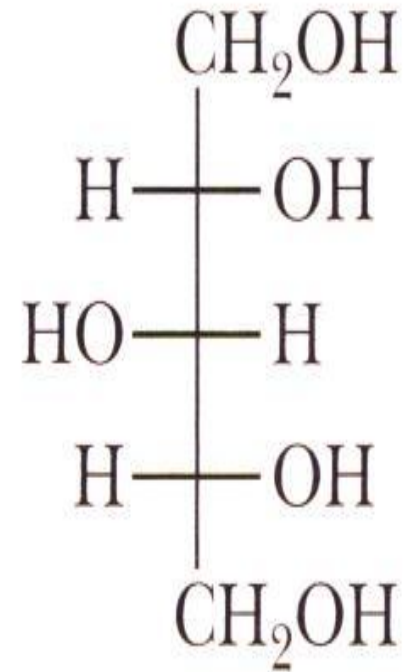
③ Przykłady innych alditoli:



Erythritol



D-Mannitol



Xylitol

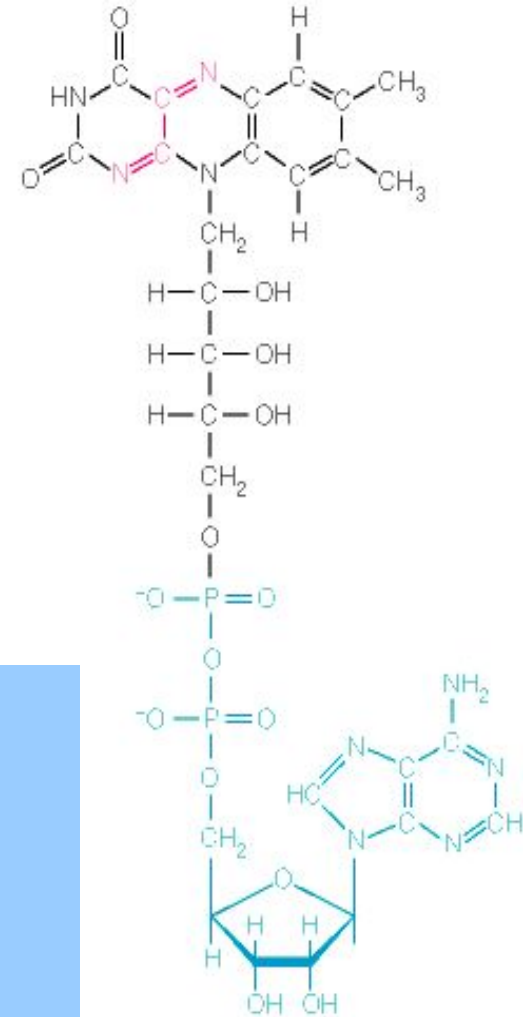
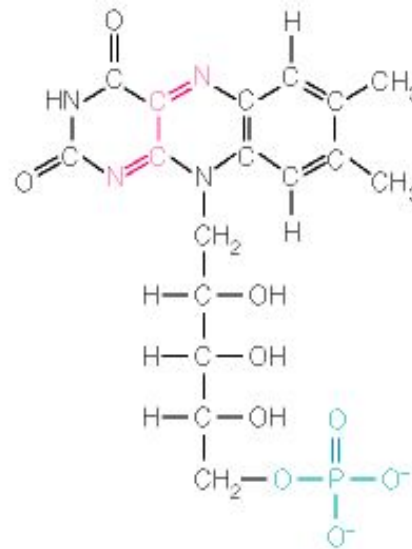
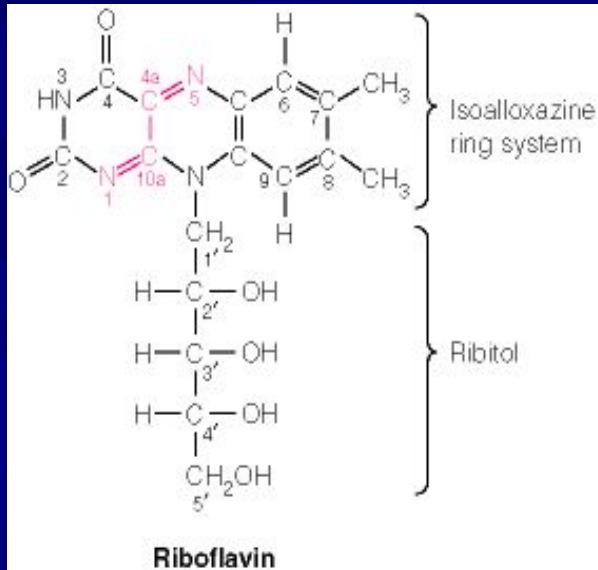
③ **Alditole**

występują w roślinach, głównie w owocach.

**D-sorbitol (syn.D-glucitol),
D-mannitol,
ksylitol**

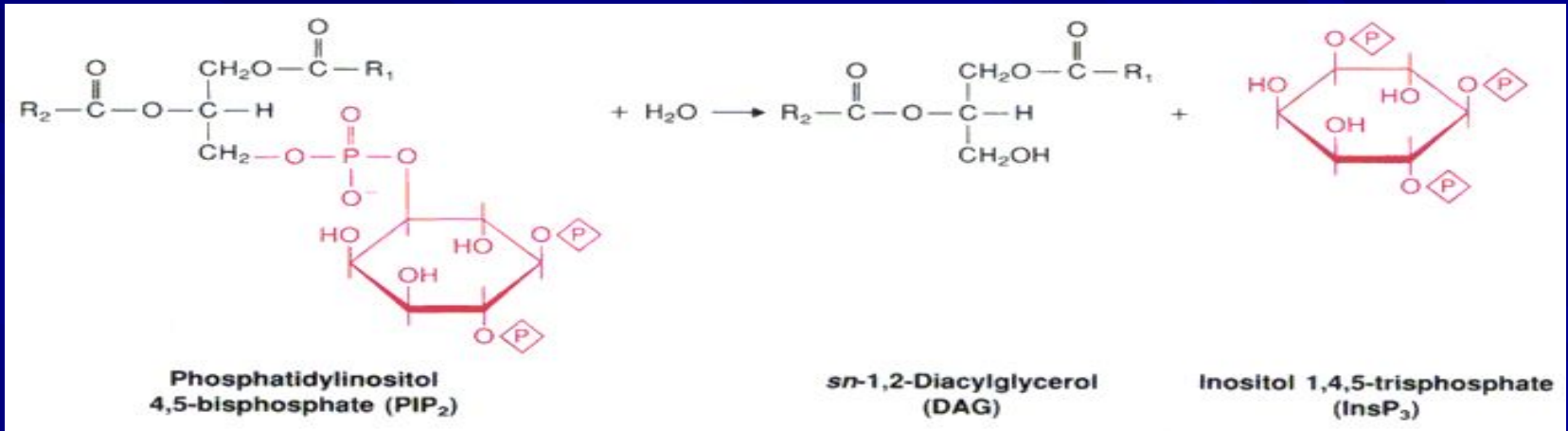
D-glucitol jest stosowany jako substytut cukru dla diabetyków oraz w procesie kandyzowania owoców.

③ D-ryboza redukcja-D-rybitol



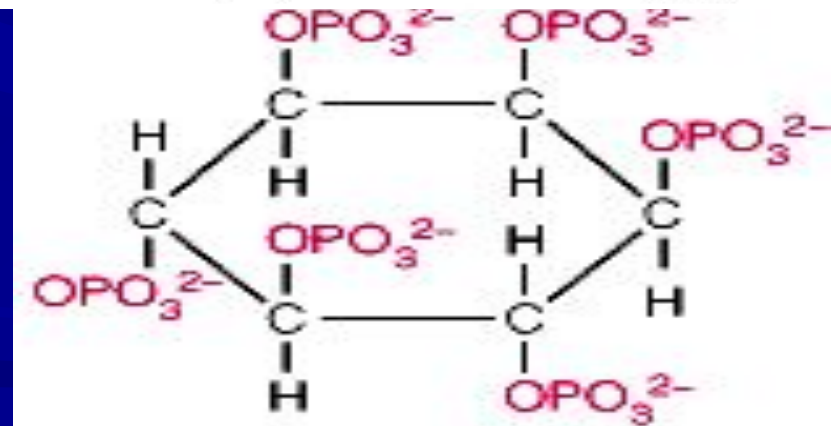
D-rybitol
jest składnikiem ryboflawiny,
koenzymów flawinowych,
wit. B2

③ Rodzina inozytoli, Składniki niektórych lipidów:



Krew ptaków zawiera sześć-fosforan inozytolu,

który może związać deoksyhemoglobinę dając efekt allosteryczny.



(b) Inositol hexaphosphate

4 Utlenianie monosacharydów:



przy **C1**: Kwas aldonowy,
np.: Kwas D-glukonowy

przy **C6**: Kwas uronowy
np.: Kwas glukuronowy,
mannouronowy, galaktouronowy

4 W fizjologicznym pH

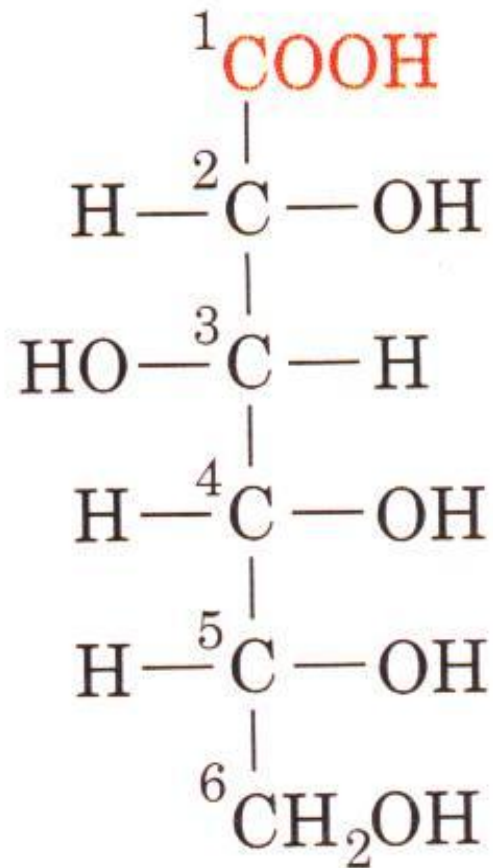
kwasy aldonowy i uronowy

Wykazują charakter kwaśny,

Łatwo oddysocjowują H^+

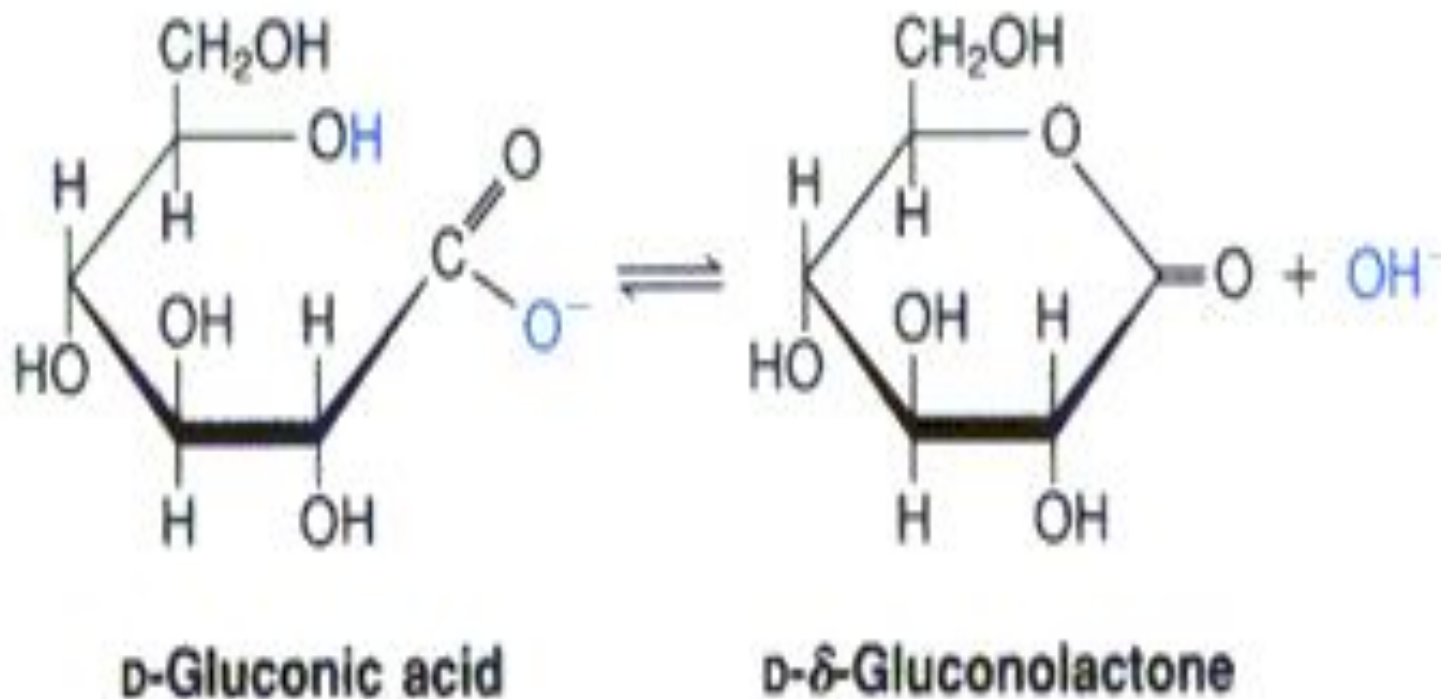
**Mogą występować w postaci soli
z jonami Fe^{++} i Ca^{++}**

④ Kwas D-glukonowy
Utlenianie D-glukozy
przy C1



Kwas glukonowy

**④ Kwas glukonowy
ma tendencje do wewnętrznej
estryfikacji, i tworzy laktony:**

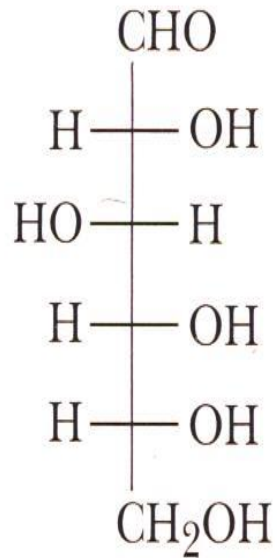


**Kwas
glukonowy**

Wit. C

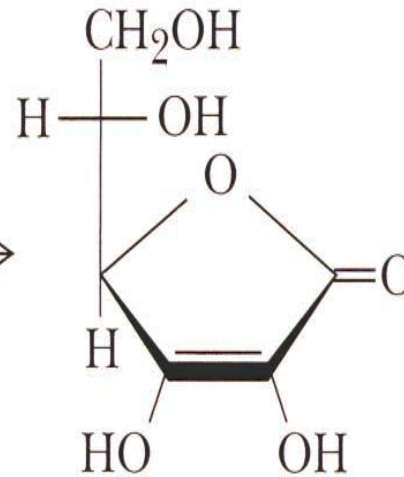
Witamina C

Ssaki naczelne są niezdolne do syntezy kwasu askorbinowego i muszą przyswajać go z pokarmu.

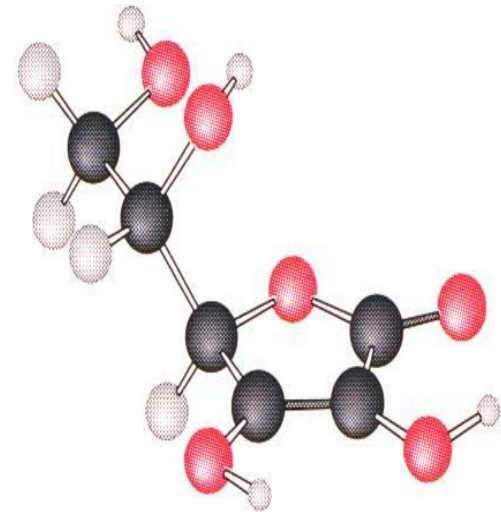


D-Glucose

Biochemical and industrial synthesis



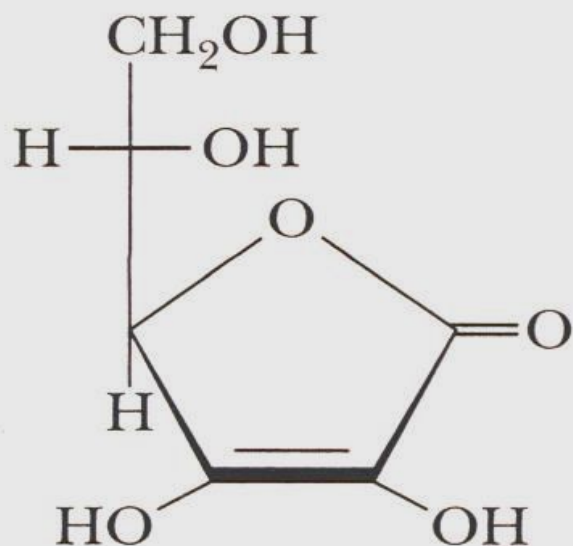
L-Ascorbic acid
(Vitamin C)



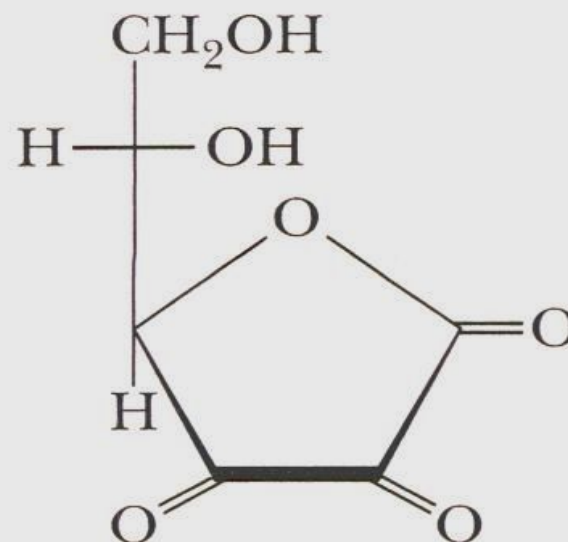
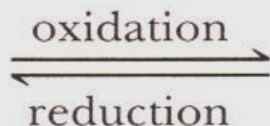
Gamma laktony

Wit. C łatwo ulega utlenieniu i ponownej redukcji

Wit. C uczestniczy w biochemicznych reakcjach
oksydacyjno-redukcyjnych



L-Ascorbic acid
(Vitamin C)



L-Dehydroascorbic acid

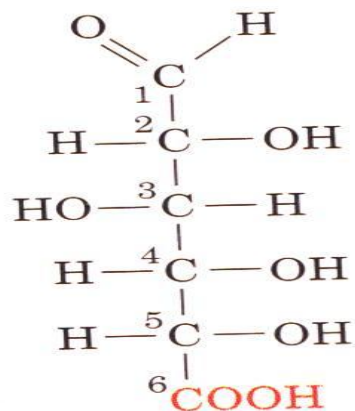
Obie formy są aktywne biologicznie

Jednak hydroliza kw. dehydroaskorbinowego prowadzi do powstania biologicznie nieaktywnego kwasu diketogulonowego.

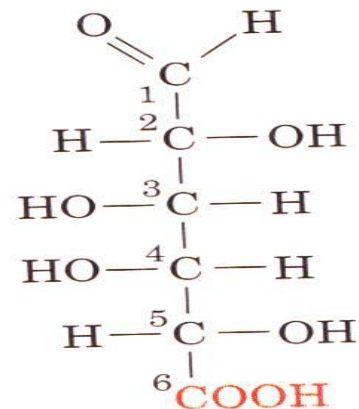
Jeśli stężenie kwasu askorbinowego w organizmie spadnie poniżej 1mg/ml może rozwinąć się szkorbut.

Szkorbut jest wynikiem przedłużającego się niedoboru witaminy C.

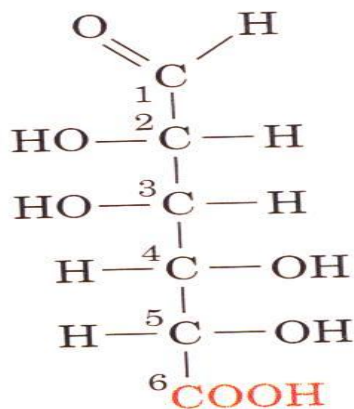
④ Utlenianie heksoz przy C6 prowadzi do powstania kwasów uronowych:



D-Glucuronic acid



D-Galacturonic acid



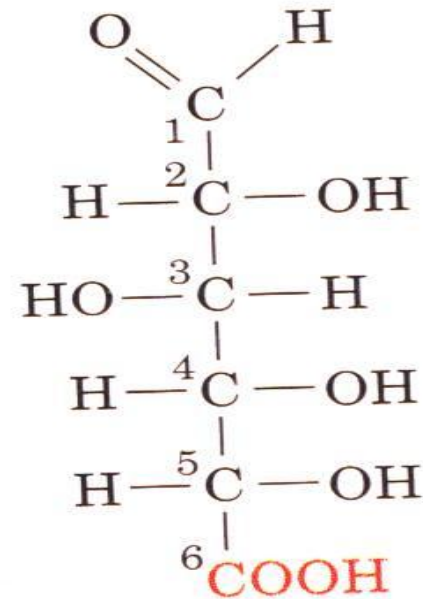
D-Mannuronic acid

Kwas β -D- glukuronowy (GlcUA)

Inwersja przy C5,
epimeryzacja



Kwas L-Iduronowy
często występuje w GAG
obok kwasu glukuronowego



D-Glucuronic acid

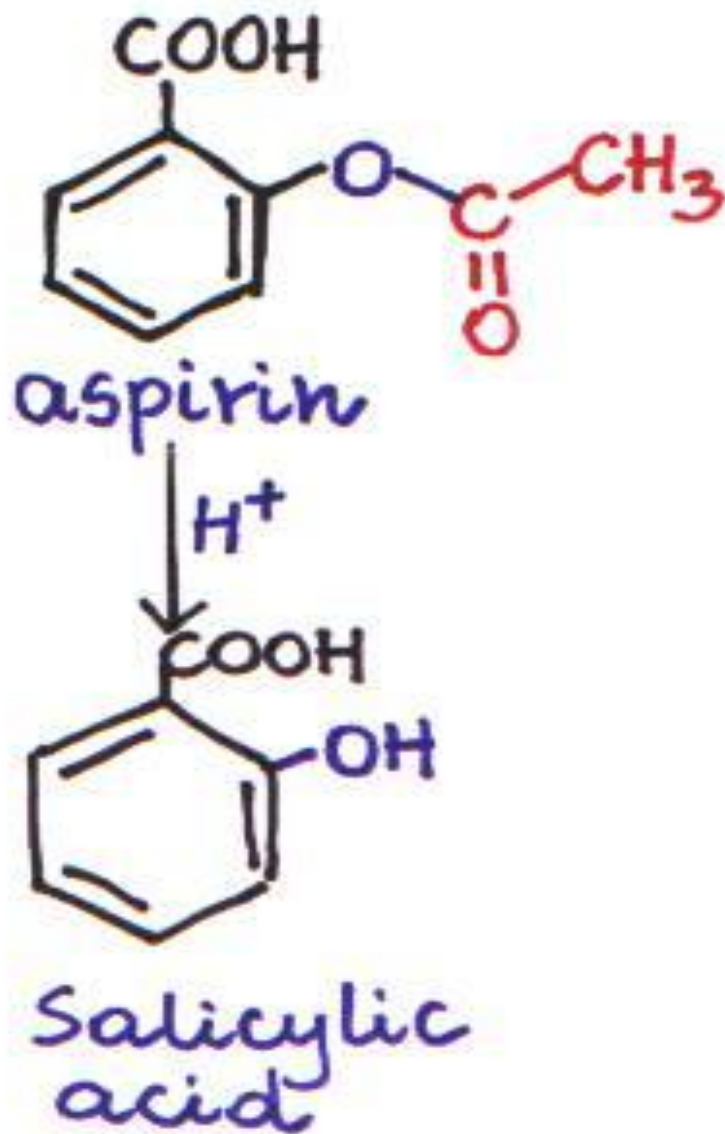
④ **Kwas glukuronowy**

**występuje w organizmie ludzkim
w postaci glikozydów,
które nazwano glukuronidami.**

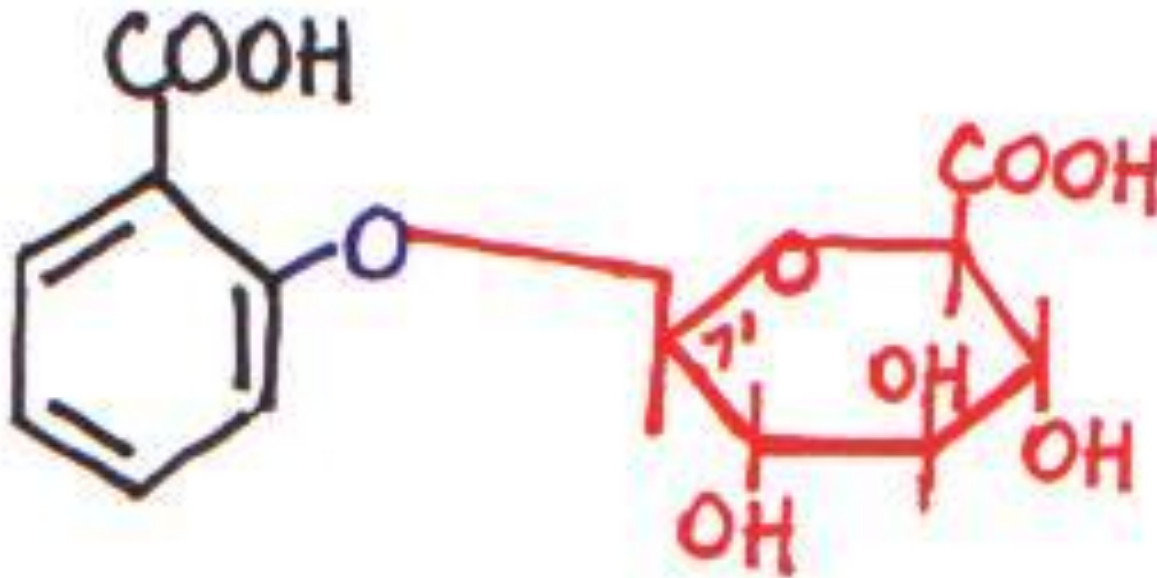
④ **Kwas glukuronowy**

- **jest składnikiem wielu hetero-polisacharydów**
- **W komórkach zwierzęcych odpowiada za proces detoksykacji:
Glukuronidy uczestniczą w procesie transportu metabolitów i ich wydalania z organizmu z moczem.**

W kwaśnym środowisku dochodzi do hydrolizy aspiryny i powstaje nierozp. w wodzie kwas salicylowy



Glukuronid kwasu salicylowego.

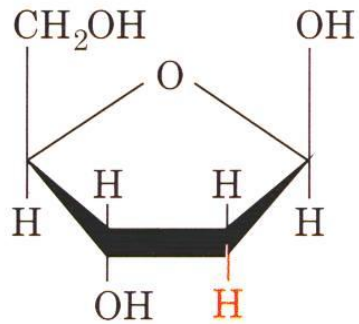


Glukuronid kwasu salicylowego rozpuszcza się dobrze i może być wydalony z organizmu z moczem.

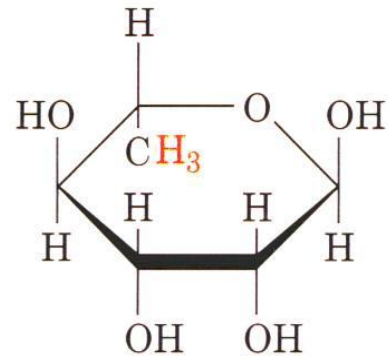
⑤ Deoksycukry:

**Monosacharydy
pozbawione grupy
hydroksylowej**

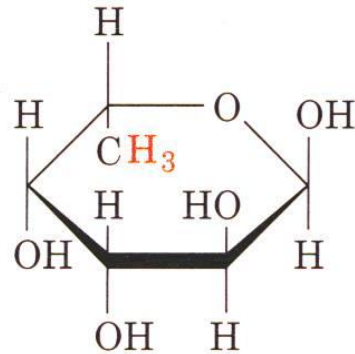
⑤ Najważniejsze deoksycukry:



β -D-2-Deoxyribose



α -L-Rhamnose
(6-deoxy-L-mannose)

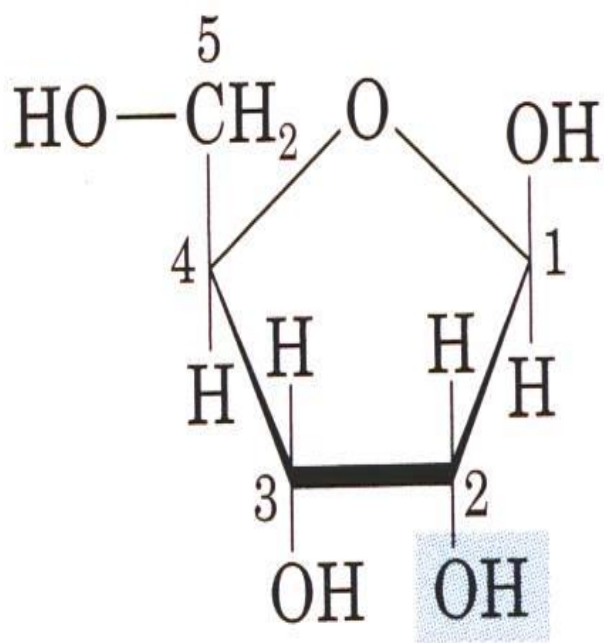


α -L-Fucose
(6-deoxy-L-galactose)

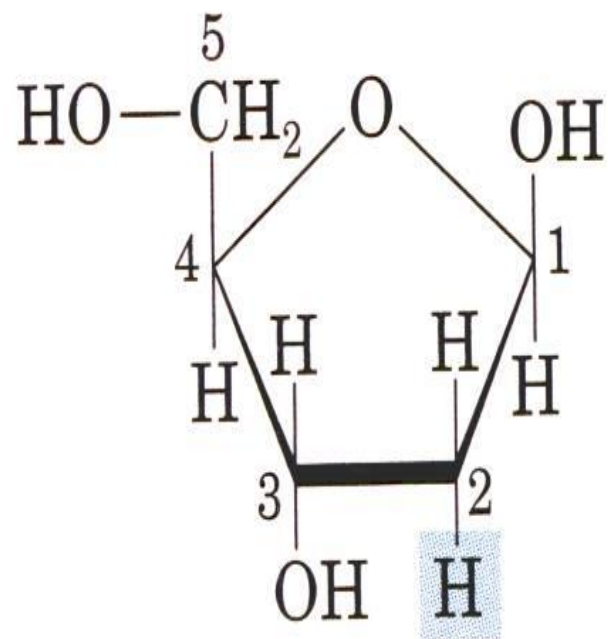
⑤ Deoksy-pentozy

Porównaj budowę:

D-rybozy i 2-deoksy-D-rybozy

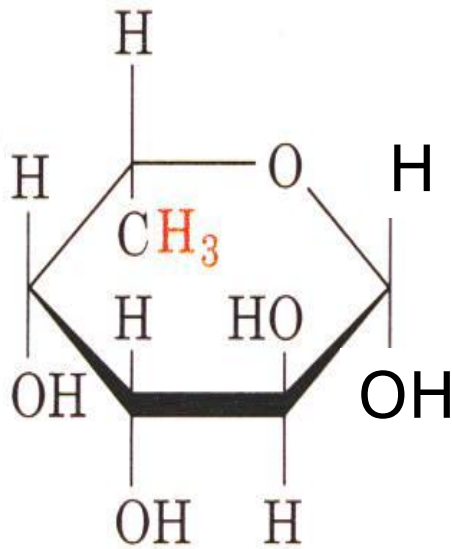


β -D-Ribose

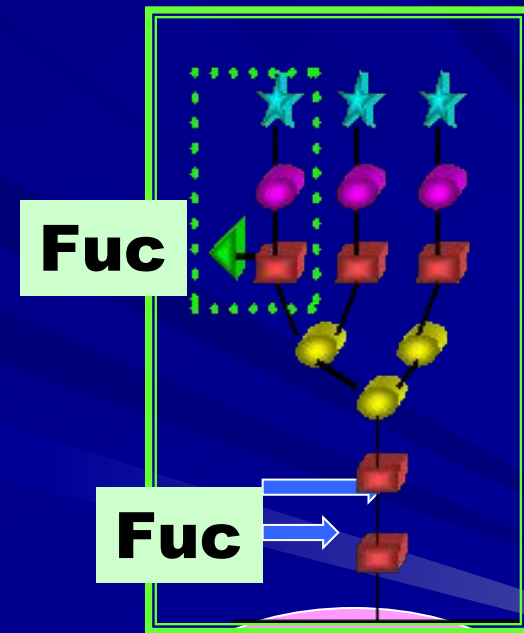


β -2-Deoxy-D-ribose

⑤ **Fukoza: 6-deoksy-L-galaktoza jest jedyną komponentą glikokoniugatów kręgowców występującą w L-konfiguracji**

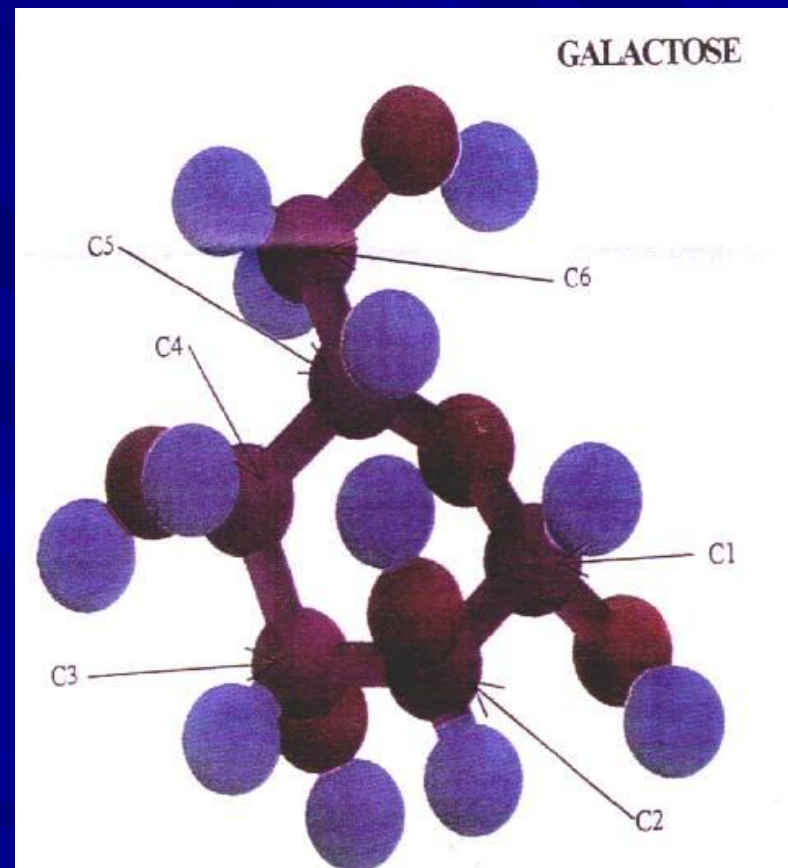
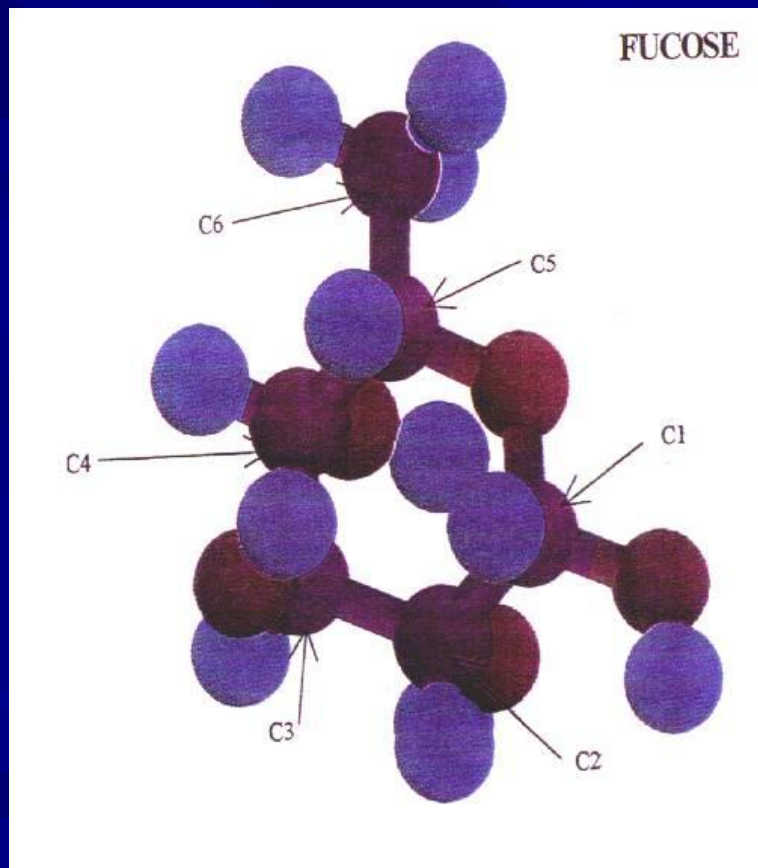


α -L-Fucose
(6-deoxy-L-galactose)



Protein part

⑤ Wzór przestrzenny L-fukozy i D-galaktozy:



6-deoxy-L-galaktoza

⑤ Biologiczne właściwości L-fukozy

▮ jej stężenie we krwi jest **b. niskie**,

▮ występuje jako składnik glikokoniugatów
w pozycji końcowej,

▮ jest składnikiem substancji grupowej
krwi układu Lewis,

▮ ma naturę **podwójną**:

hydrofilową

(grupy hydroksylowe przy C2,3,4)

i **hydrofobową** (grupa metylowa przy C5).

⑤ L-Fukoza

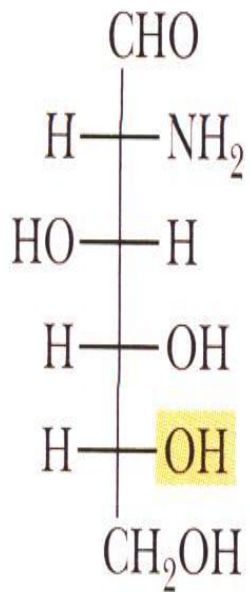
- Jest rozpoznawana przez:
lektyny roślinne i zwierzęce,**
- Uczestniczy w interakcjach
komórka-komórka i komórka-matriks.**

⑥ Aminocukry:

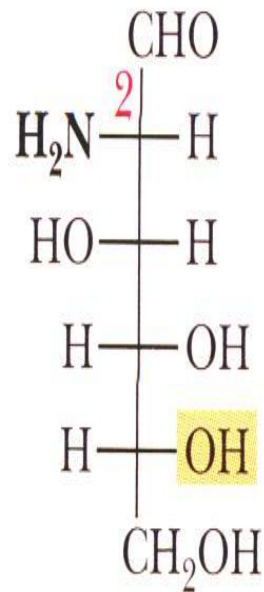
są pochodnymi monosacharydów,
w których

Grupa -OH zastąpiona jest przez
grupę aminową,
często acetylowaną.

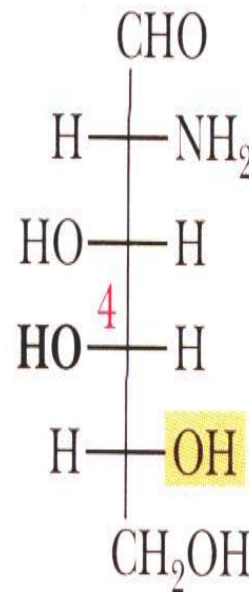
⑥ Popularne heksozaminy:



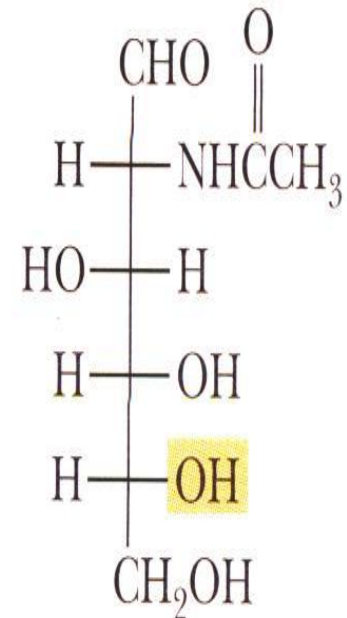
D-Glucosamine



D-Mannosamine
(C-2 stereoisomer
of D-glucosamine)

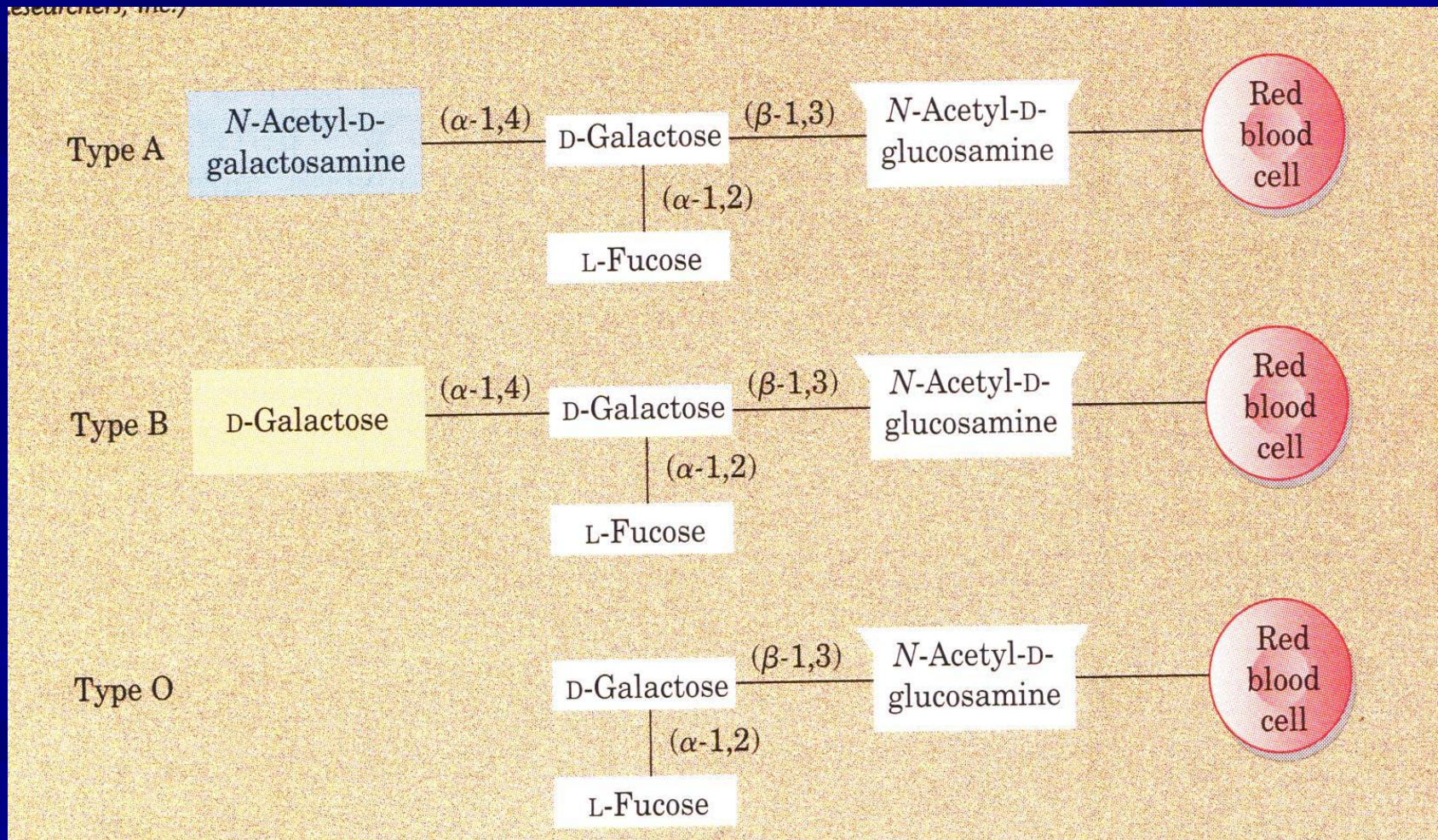


D-Galactosamine
(C-4 stereoisomer
of D-glucosamine)



N-Acetyl-D-glucosamine

Glikany i pochodne cukrowe pełnią zasadniczą rolę w antygenach grup krwi ABO :

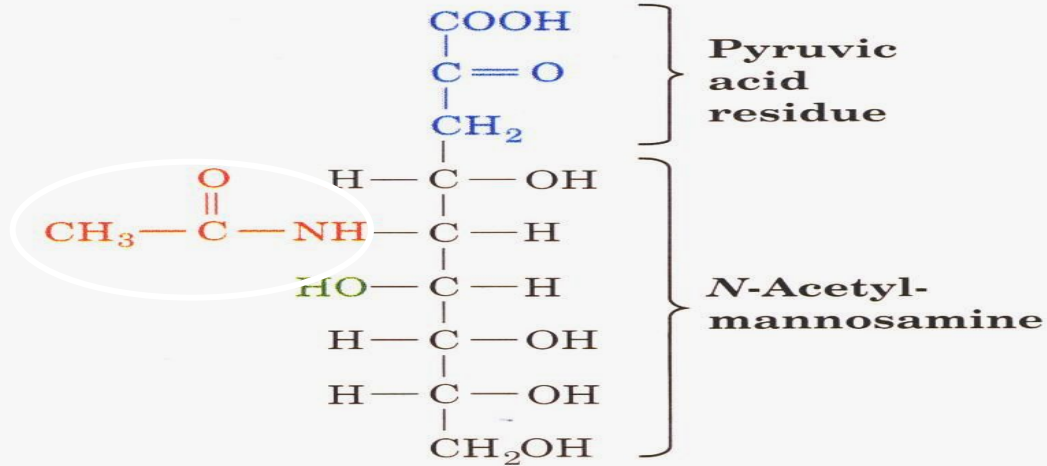


**Rodzina kwasów sjałowych
cukrów o 9 atomach węgla, pochodnych
kwasu neuraminowego:**

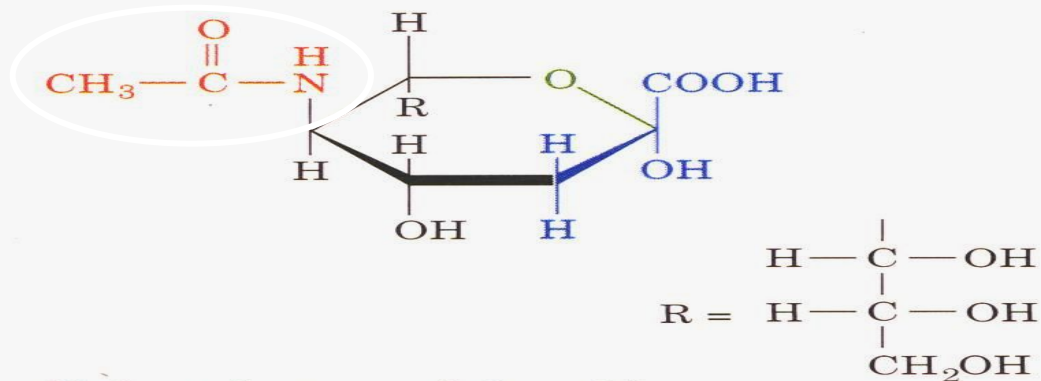
**Główną pochodną
kwasu neuraminowego jest
kwasem N-acetyloneuraminowy
zwany kwasem sjałowym (SA).**

**Prawie we wszystkich
komórkach,
oprócz niektórych
bakterii,**

346 Kwas N-acetylnuraminowy (Neu5-Ac)
Kwas 5-amino-acetylo-3,5-dideoksy-2-nonolowy.



**N-Acetylneuraminic acid
(linear form)**



**N-Acetylneuraminic acid
(pyranose form)**

fakultet

Właściwości kwasu sjałowego:

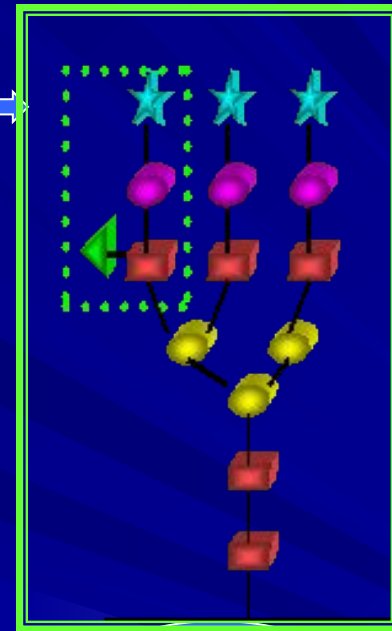
- Jest względnie dużą molekułą w porównaniu z innymi monosacharydami, wykazuje wpływ na strukturę cząsteczek z którymi jest związany**
- grupa karboksylowa jest silnie zjonizowana**
- jest nośnikiem ujemnych ładunków i nadaje kwaśny charakter wszystkim oligosacharydom,**
- ma wpływ na fizykochemiczne właściwości glikoprotein, szczególnie w wysoce usjałowanych cząsteczkach takich jak mucyny,**
- chroni białka przed proteolitycznym atakiem.**
- Uczestniczy w reakcjach biologicznego rozpoznania**

Kwas sialowy

- W glikanach glikoprotein zajmuje pozycję końcową,
- nadaje glikoproteinom ładunek ujemny

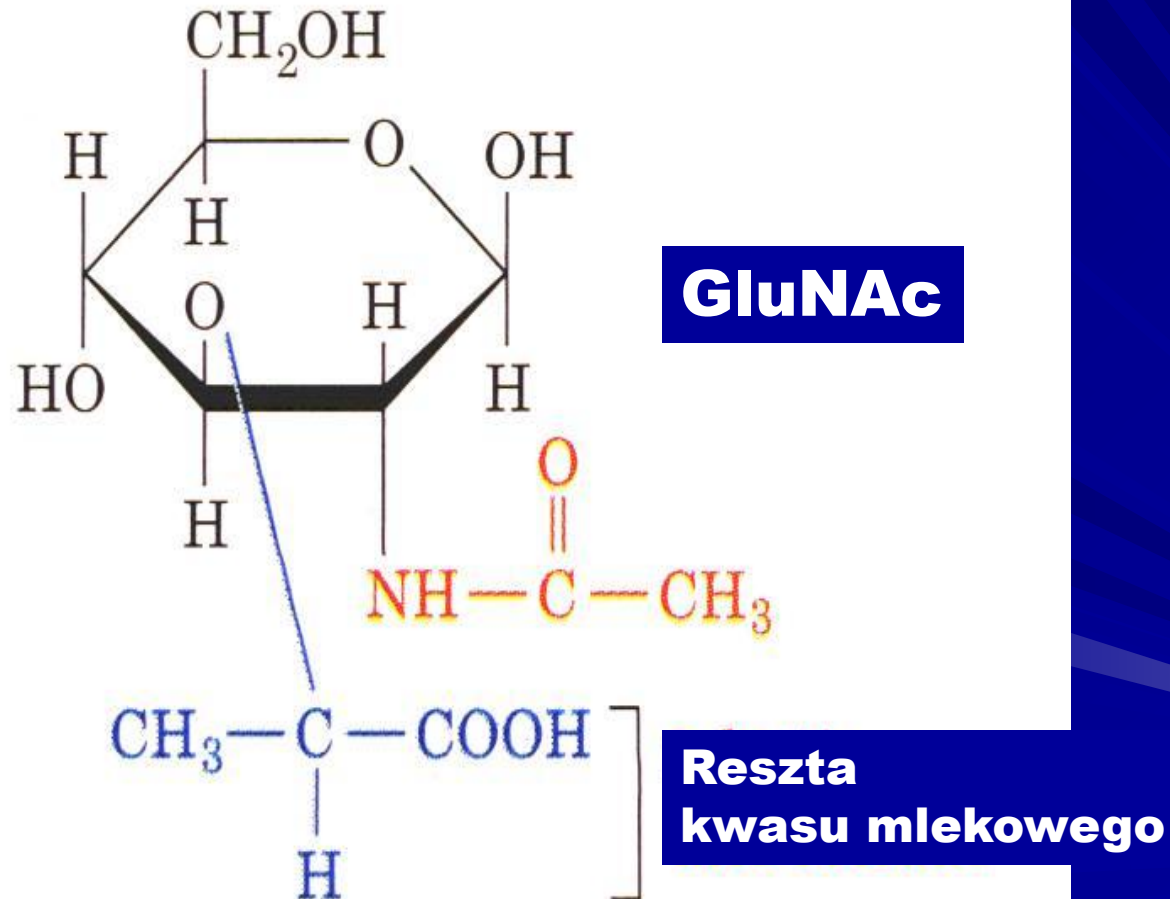
Glikan=
Część
oligosacarydowa

SA



Część
białkow
a

Kwas N-acetylmuraminowy (NAM), 9-cio węglowy składnik ściany bakteryjnej



Właściwości NAM:

- wykazuje charakter kwaśny,**
- jest substancją polarną,**
- grupa karboksylowa może tworzyć wiązania wodorowe,**
- stanowi ochronę przed proteolizą i denaturacją.**

W ścianie komórki bakteryjnej:

Sekwencje cukrowe złożone z kwasu N-acetylmuraminowego (NAM) i N-acetyloglukozoaminy (NAG) przeplatają się z krzyżowo połączonymi krótkimi peptydami.

Strukturę taką nazywa się peptydoglikanem.

Struktura chemiczna peptydoglikanu:

(b)

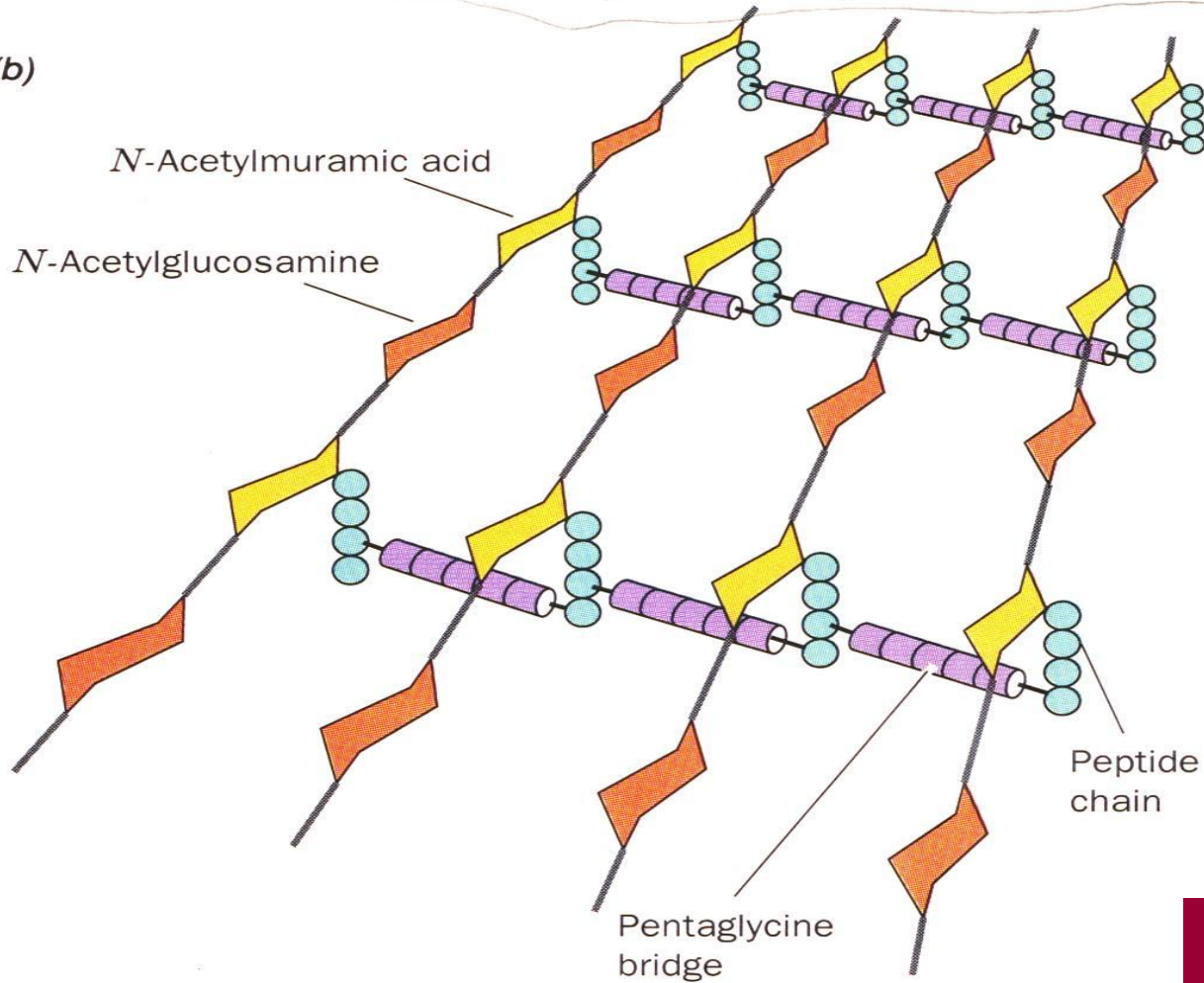


Figure 10-24

Temat 1:

GLIKOZYDY

i

WIĄZANIA GLIKOZYDOWE

**Zarówno glikozydy
jak i oligo/poli-sacharydy
budują związki połączone
wiązaniami glikozydowymi**

Glikozydy

Aglikon

**Związek (ale nie cukier)
z wolną grupą $-OH$ lub $-NH_2$**

**Monosachar
yd
z wolną
grupą
 $-OH$ przy C1**

**Oligosacharydy
Polisacharydy**

Monosacharyd

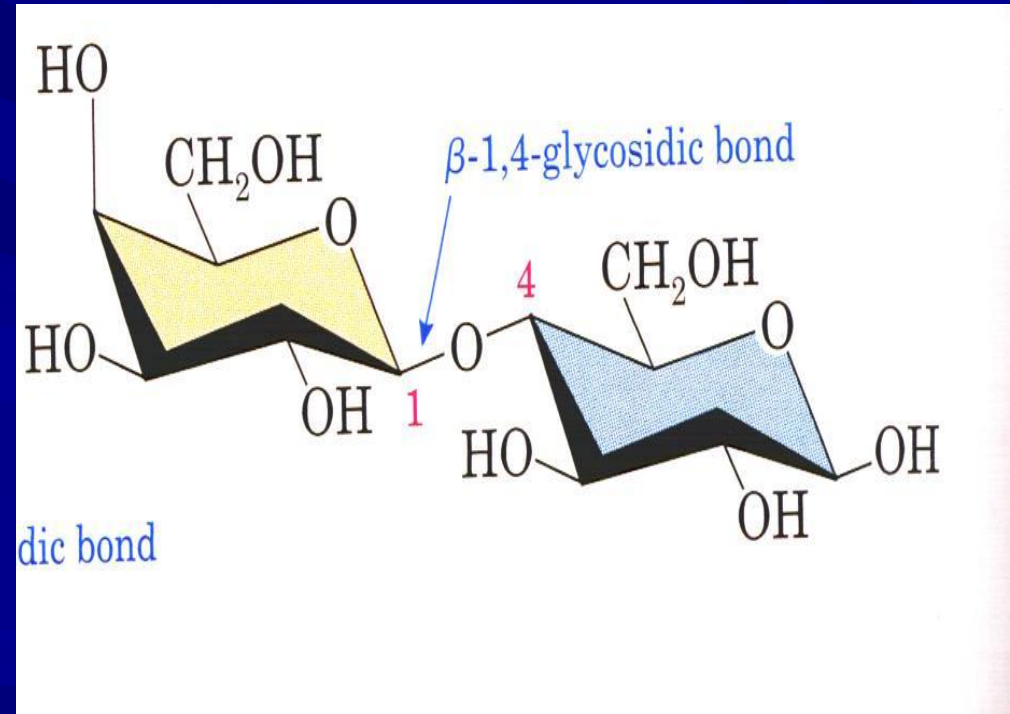
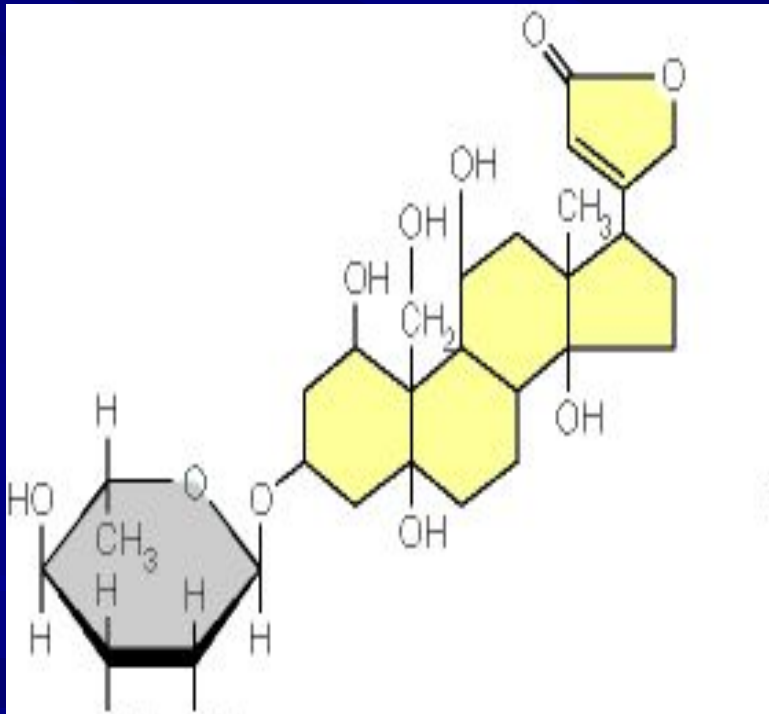
**Monosachar
yd**

Porównaj budowę:

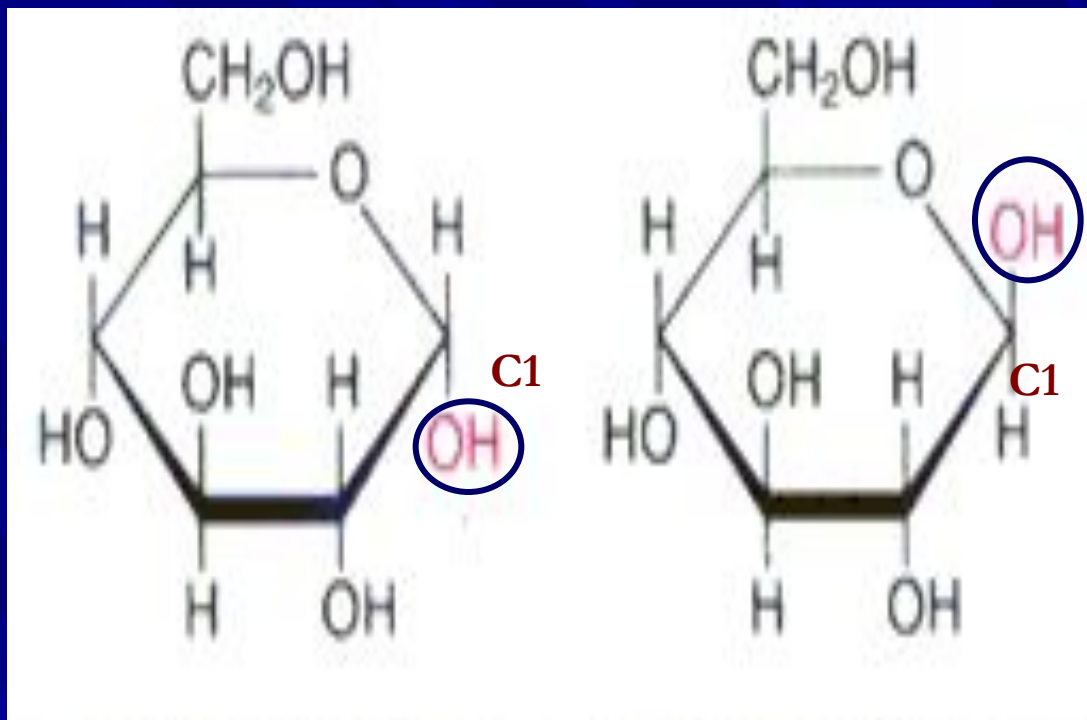
glikozydu

i

disacharydu:

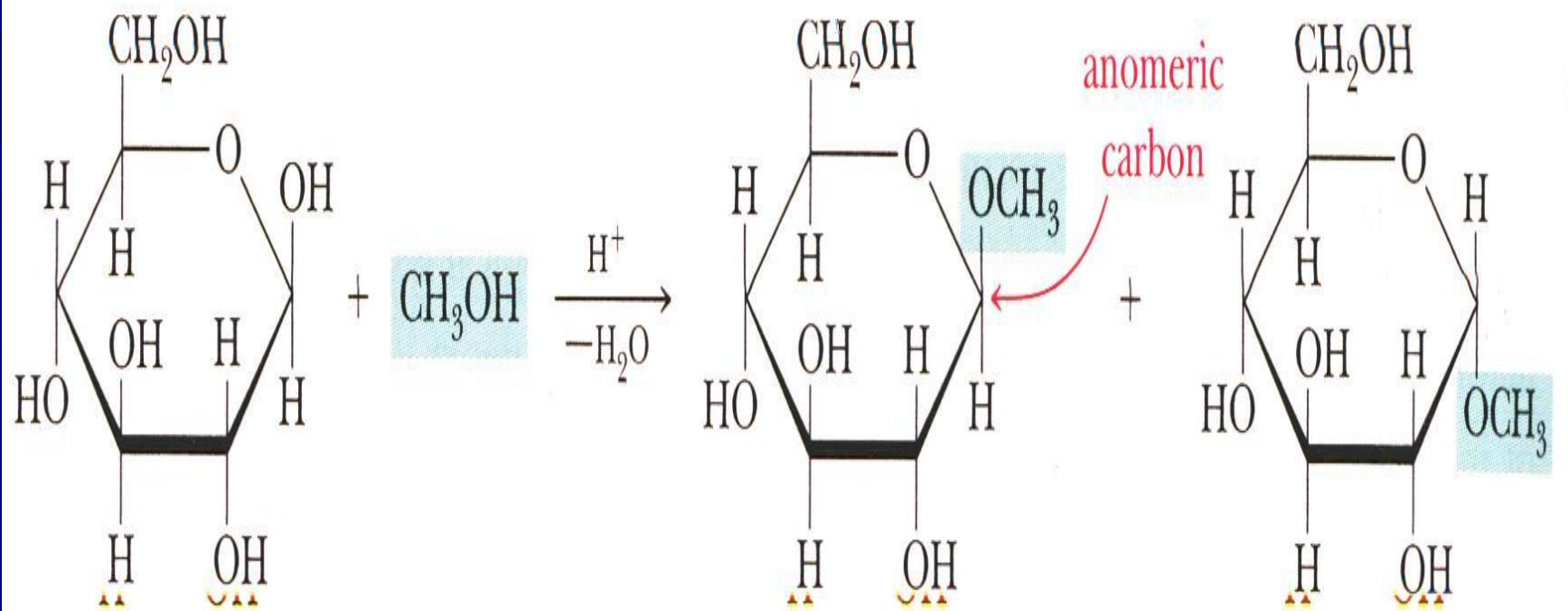


Grupa -OH przy C1 cukrowców jest najbardziej reaktywna



Grupa -OH przy C1- anomerycznym może tworzyć połączenia (glikozydy) z innymi związkami posiadającymi wolne grupy -OH lub -NH₂

Powstawanie glikozydów, np.:



β -D-Glucopyranose
(β -D-Glucose)

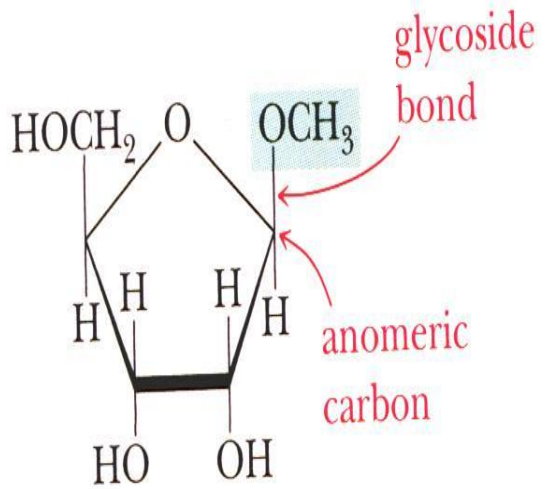
Methyl β -D-glucopyranoside
(Methyl β -D-glucoside)

Methyl α -D-glucopyranoside
(Methyl α -D-glucoside)

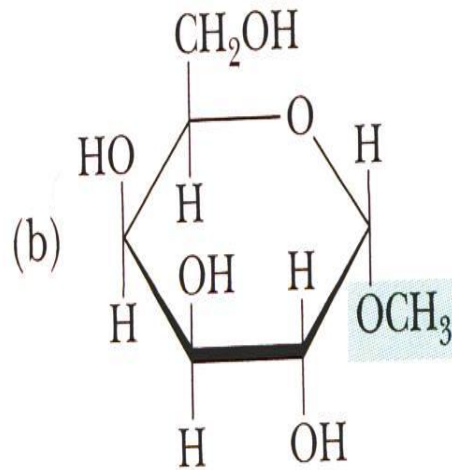
Glikozydy nie podlegają mutarotacji.

Glikozydowe wiązanie może być α lub β

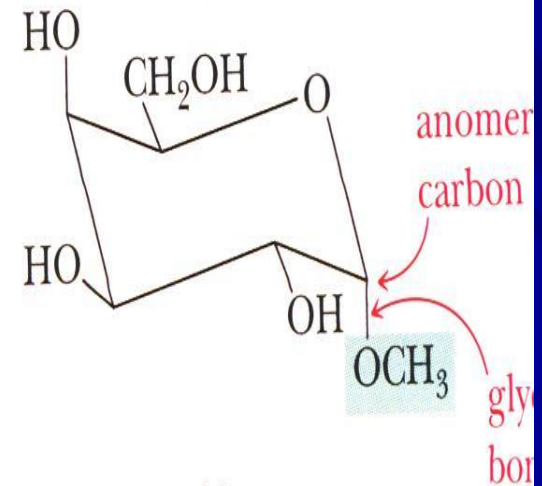
SOLUTION



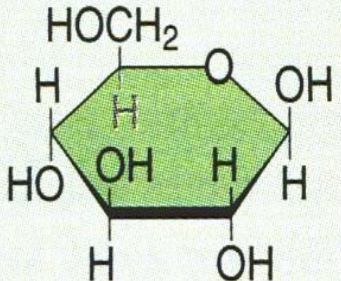
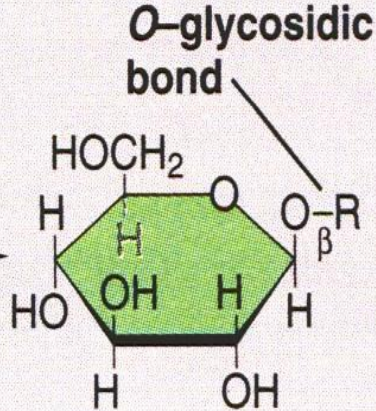
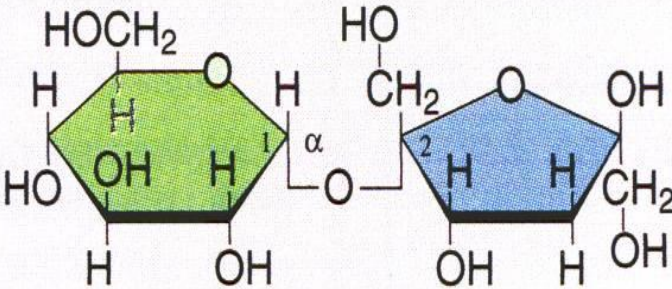
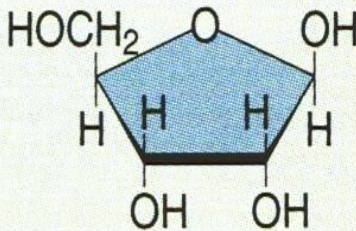
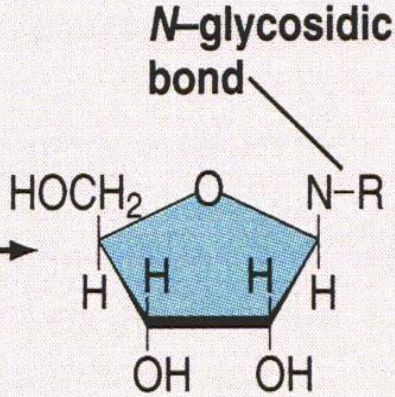
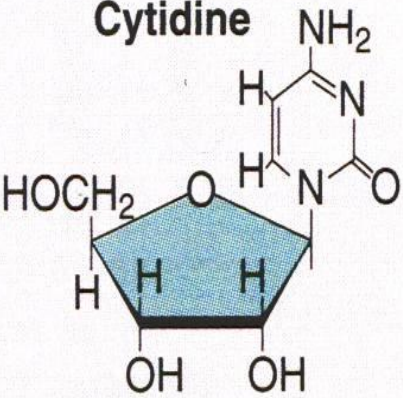
Methyl β -D-ribofuranoside
(Methyl β -D-riboside)



Methyl α -D-galactopyranoside
(Methyl α -D-galactoside)



Wiązanie O- i N- glikozydowe:

Hemiacetal sugars	react with	to form	Examples
<p>Glucose</p> 	<p>Alcohols</p> <p>+ HO-R</p>	<p>O-glycosidic bond</p> 	<p>Sucrose</p>  <p>Glucose-$\alpha(1\rightarrow2)$-fructose</p>
<p>Ribose</p> 	<p>Amines</p> <p>+ H₂N-R</p>	<p>N-glycosidic bond</p> 	<p>Cytidine</p> 

Glikozydy łatwo ulegają hydrolizie

Produkty hydrolizy glikozydów:

- 1. Cukier**
- 2. Aglikon, który zawiera grupę -OH**

Hydroliza może zachodzić w środowisku kwaśnym i zasadowym oraz pod wpływem specyficznych enzymów.

**Glikozydy
powszechnie występują
w roślinach**

**Związki o budowie glikozydowej
są szeroko rozpowszechnione
w świecie roślinnym.**

Niektóre glikozydy roślinne:

- 1. Flawonoidy**
- 2. Antocyjany**
- 3. Garbniki**

Nietoksyczne

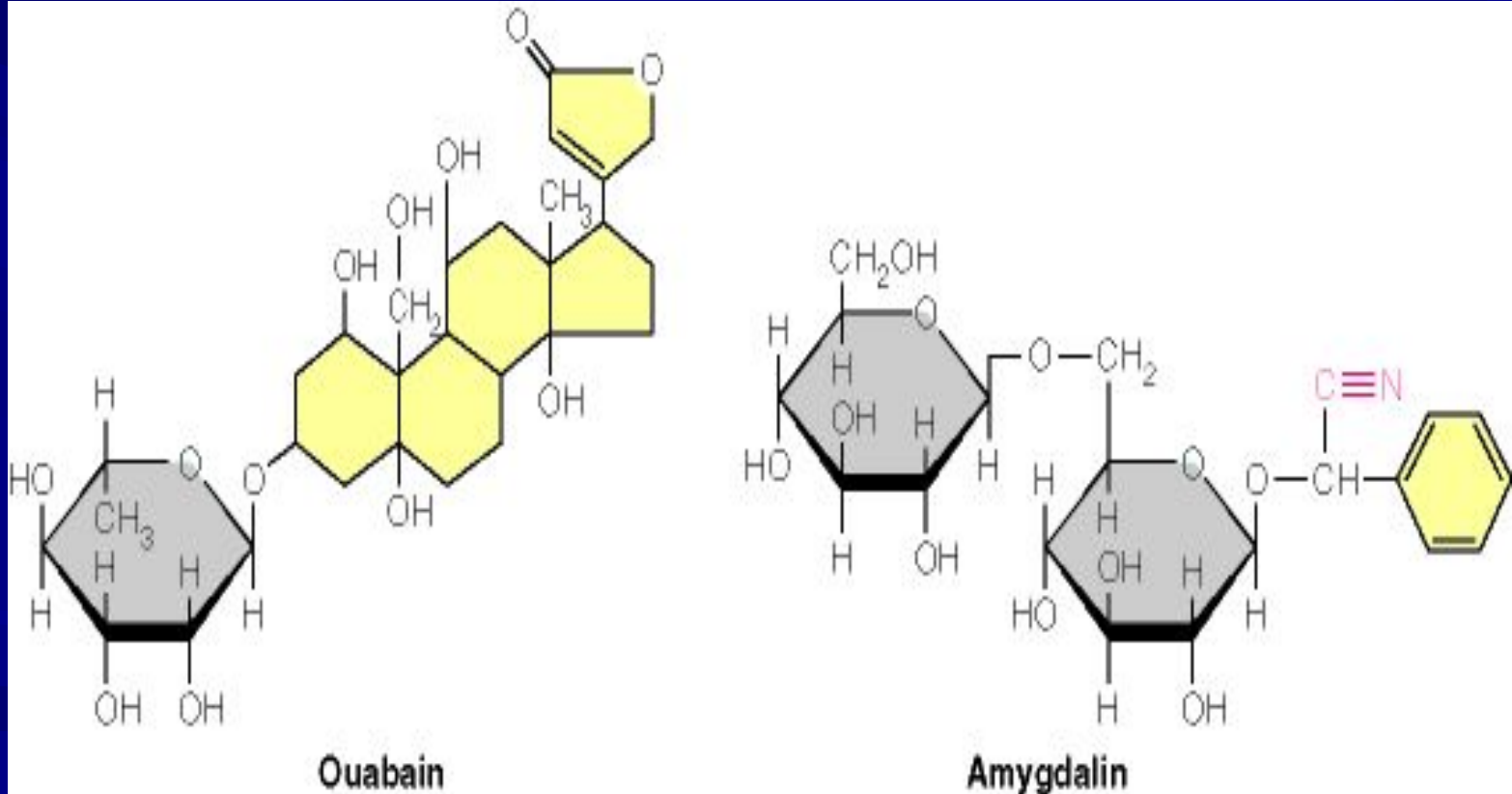
- 4. Cyjanogenne**
- 5. Nasercowe (Kardenolidy)**
- 6. Saponiny**
- 7. Kumaryny**

Toksyczne

**O charakterze fizykochemicznym
i ewentualnym działaniu
toksycznym/farmakologicznym
decyduje część aglikonowa glikozydów,
która może mieć różnorodną strukturę.**

**Glikozydy adsorbują się na węglu aktywnym
i garbnikach!**

Glikozydy pochodzenia roślinnego są w większości substancjami toksycznymi:



są inhibitorami enzymów

Niektóre glikozydy roślinne wykazują działanie farmakologiczne.

Syntetyczne glikozydy mają zastosowanie w medycynie.

Convallaria majalis



Konwalia
Canavalia
ensifomis

Digitalis purpurea



Naparstnica;
Purple foxglove.

**Glikozydy są składnikami przypraw
korzennych.**

Biała i czarna gorczyca



Nasiona zawierające glikozydy mają ostry smak, używa się ich do wyrobu musztardy.

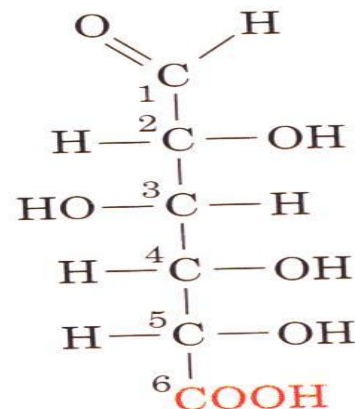
Wanilia



Ta mocno pachnąca, tropikalna roślina wykorzystywana jest powszechnie do wzmocnienia słodkiego smaku potraw.

Glikozydy są również obecne w tkankach zwierzęcych.

Przykładem są **glukuronidy.**



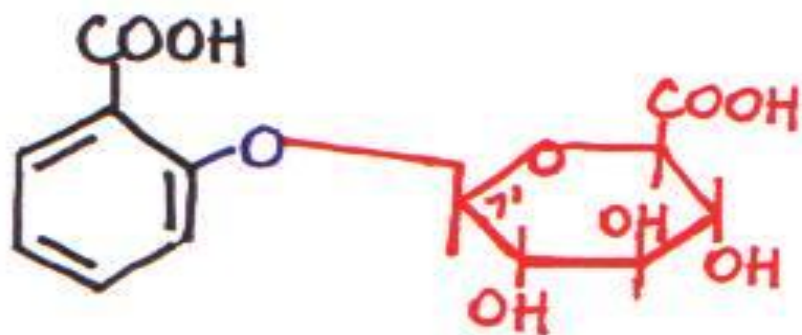
D-Glucuronic acid

GLUKURONIDY

to połączenia między -OH przy C1 kwasu glukuronowego i innym związkiem zawierającym wolną grupę -OH

Kwas salicylowy

Glukuronoid:



Kwas glukuronowy

Dziękuję Państwu za uwagę!

