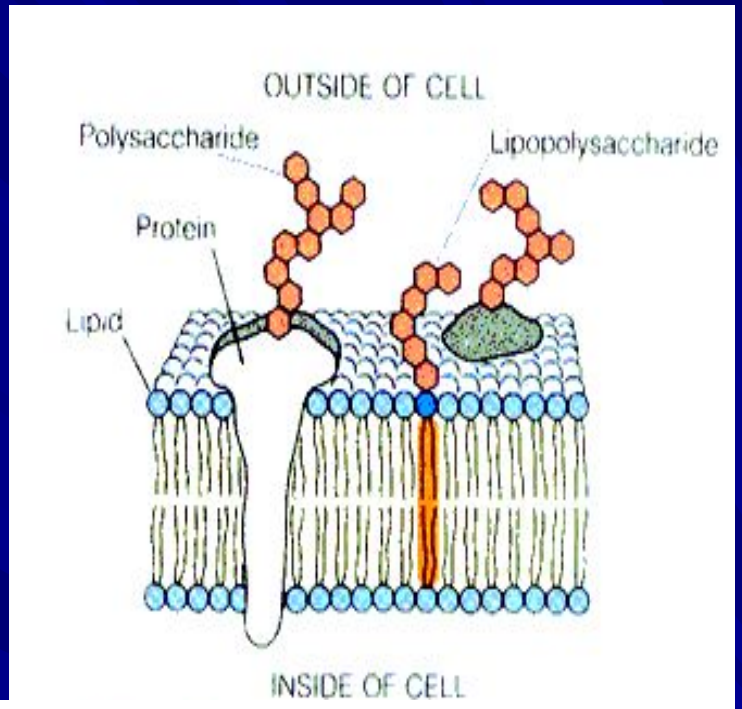
1. Cukrowce
Tematy wykładów:

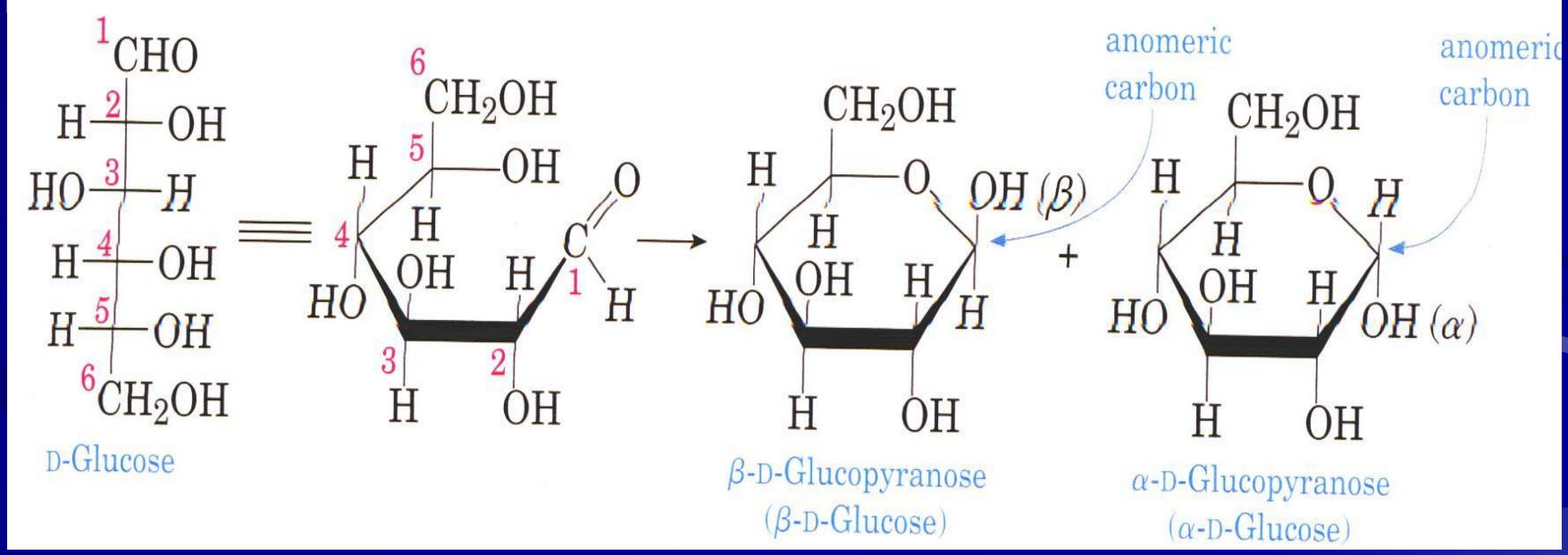
1.1. Monosacharydy i ich pochodne
1.2. Glikozydy
1.3. Glikany
1.4. Heteroglikany

Przygotowały: Iwona Kątnik-Prastowska oraz Anna Lemańska

Węglowodany
są:
najliczniejszą klasą biologicznych molekuł:

¾ suchej masy roślin,
1% masy ciała zwierząt





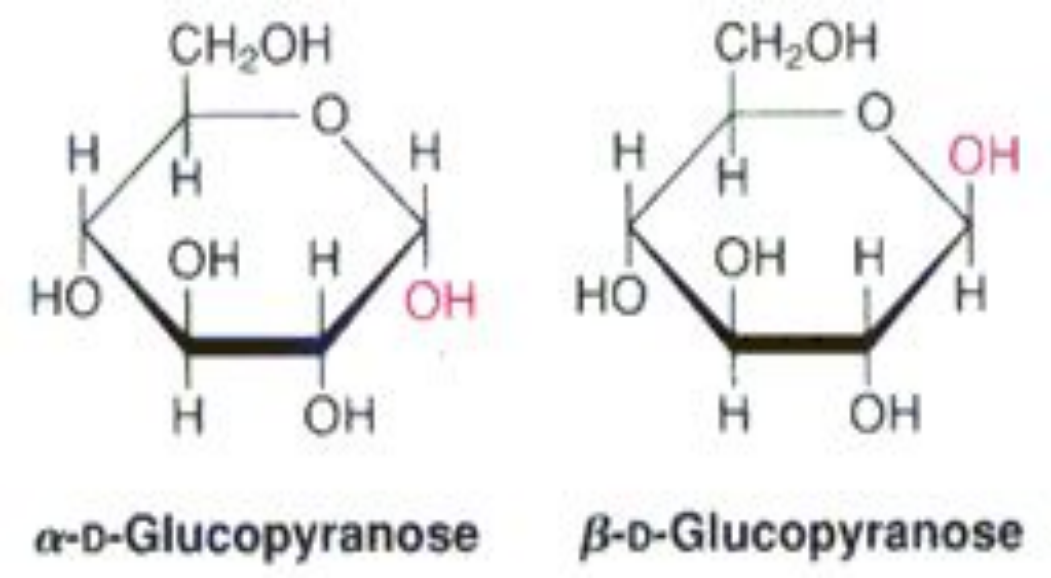
Temat 1:

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:

❶ Fosforanowe estry
❷Siarczanowe estry
❸ Alditole
❹Kwasy aldonowe i uronowe
❺ Deoksycukry
❻Aminocukry
❼Kwasy sjalowe

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-acetylomuraminowy MurNAc

Kwas N-acetyloneuraminowy NeuAc (SA)

(kwas sjalowy)

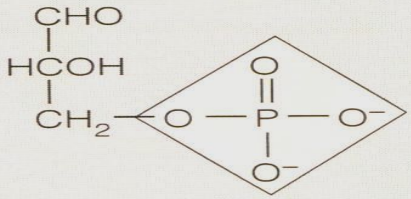
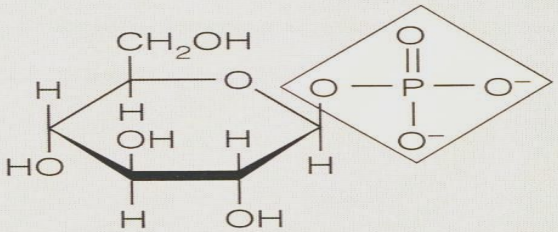
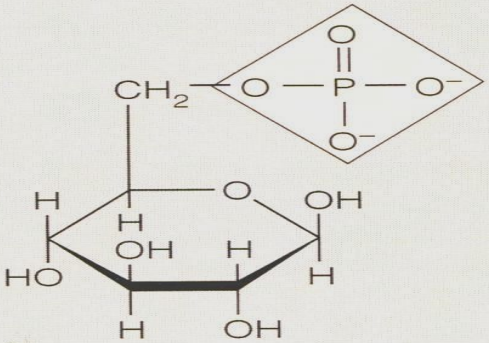
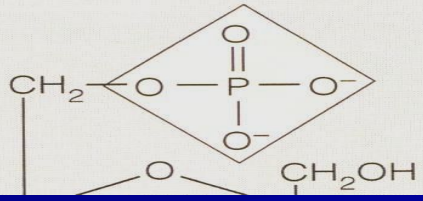
❶ **Fosforanowe estry monosacharydów głównie przy C1 i C6:**

Glukozo-1-fosforan
Galaktozo-1-fosforan
Glukozo-6-fosforan
Fruktozo-1,6-bifosforan
Gliceroaldehyd-3-fosforan

Są ważnymi produktami pośrednimi w metabolizmie, są związkami wysokoenergetycznymi.

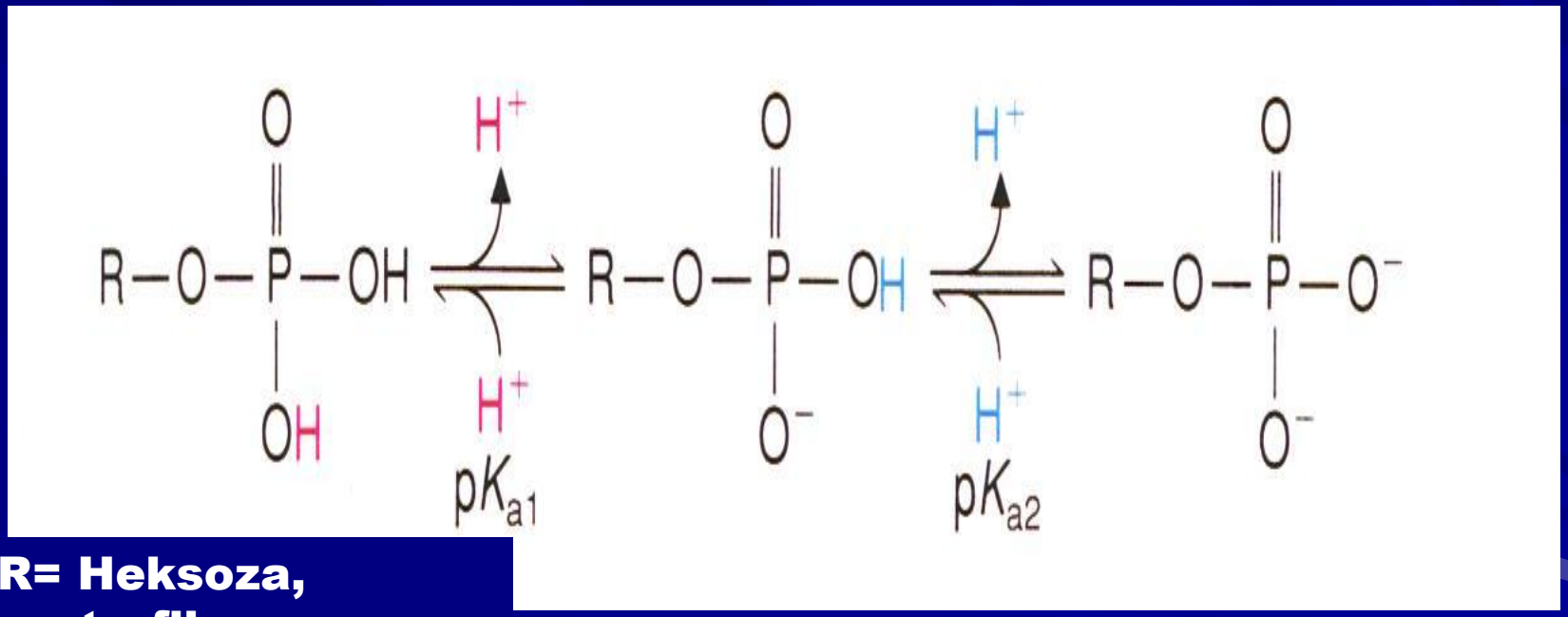
❶ Fosforanowe estry monosacharydów:

TABLE 9 [illegible] cally important phosphate esters of monosaccharides

Name	Structure	$\Delta G^{o\prime a}$ (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

❶Fosforanowe 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

❷ 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 glikozoaminoglikanach:
takich jak heparyna, siarczan keratanu oraz siarczany chondroityny.

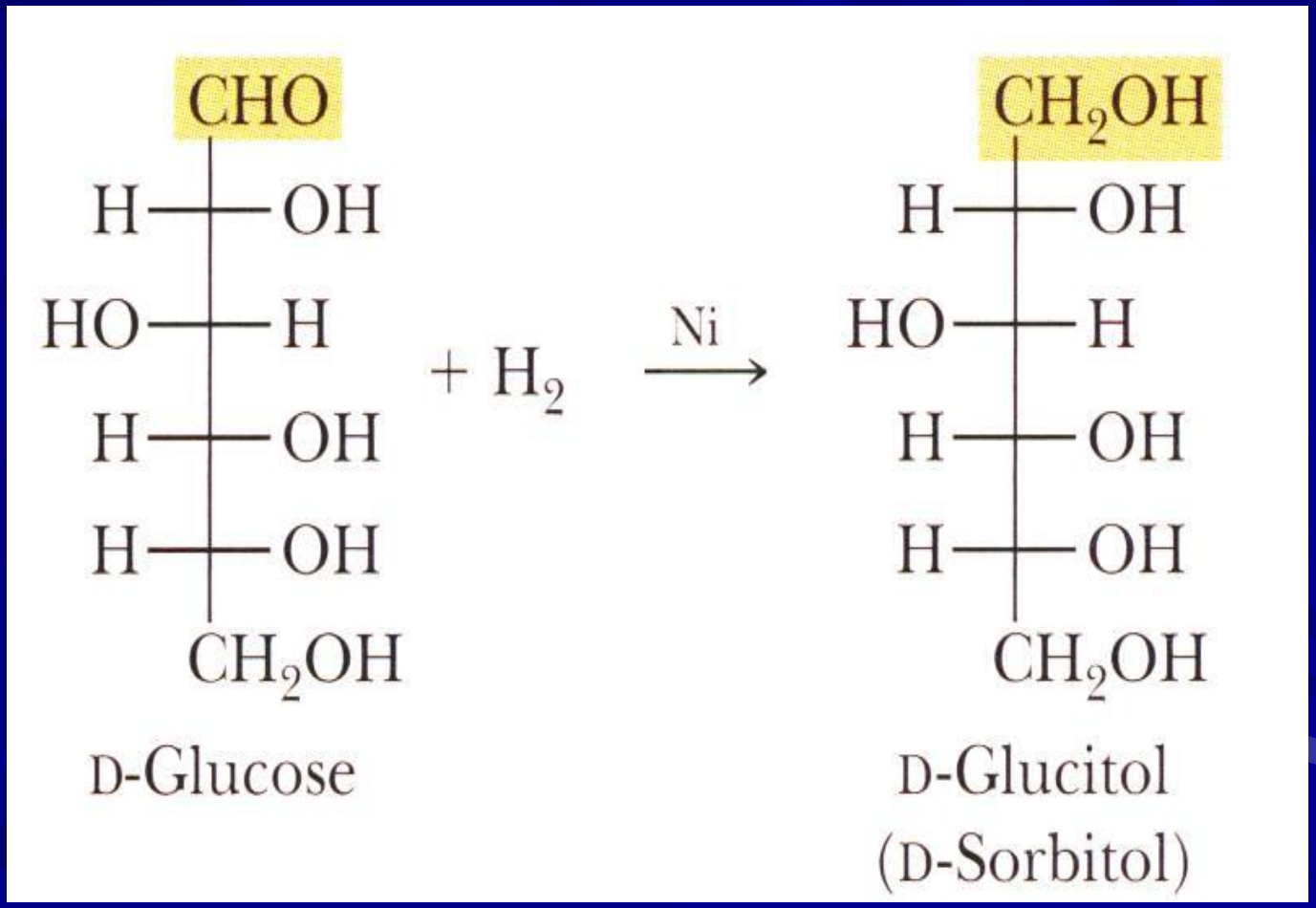
③ Redukcja monosacharydów:

Cukier (-oza)

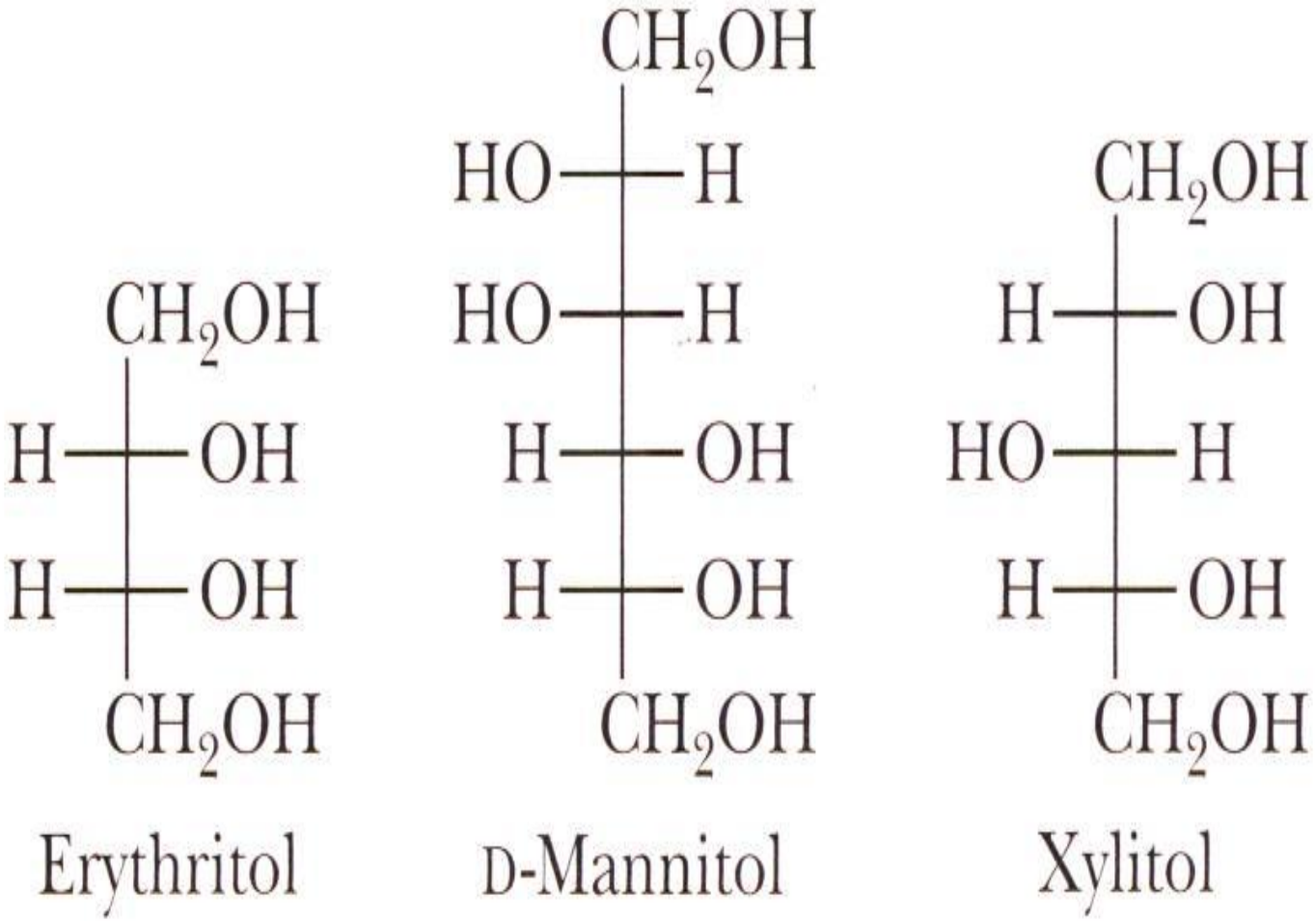
↓ **redukcja**

alditol (alkoh-ol)

❸ Redukcja D-Glukozy



❸ Przykłady innych alditoli:



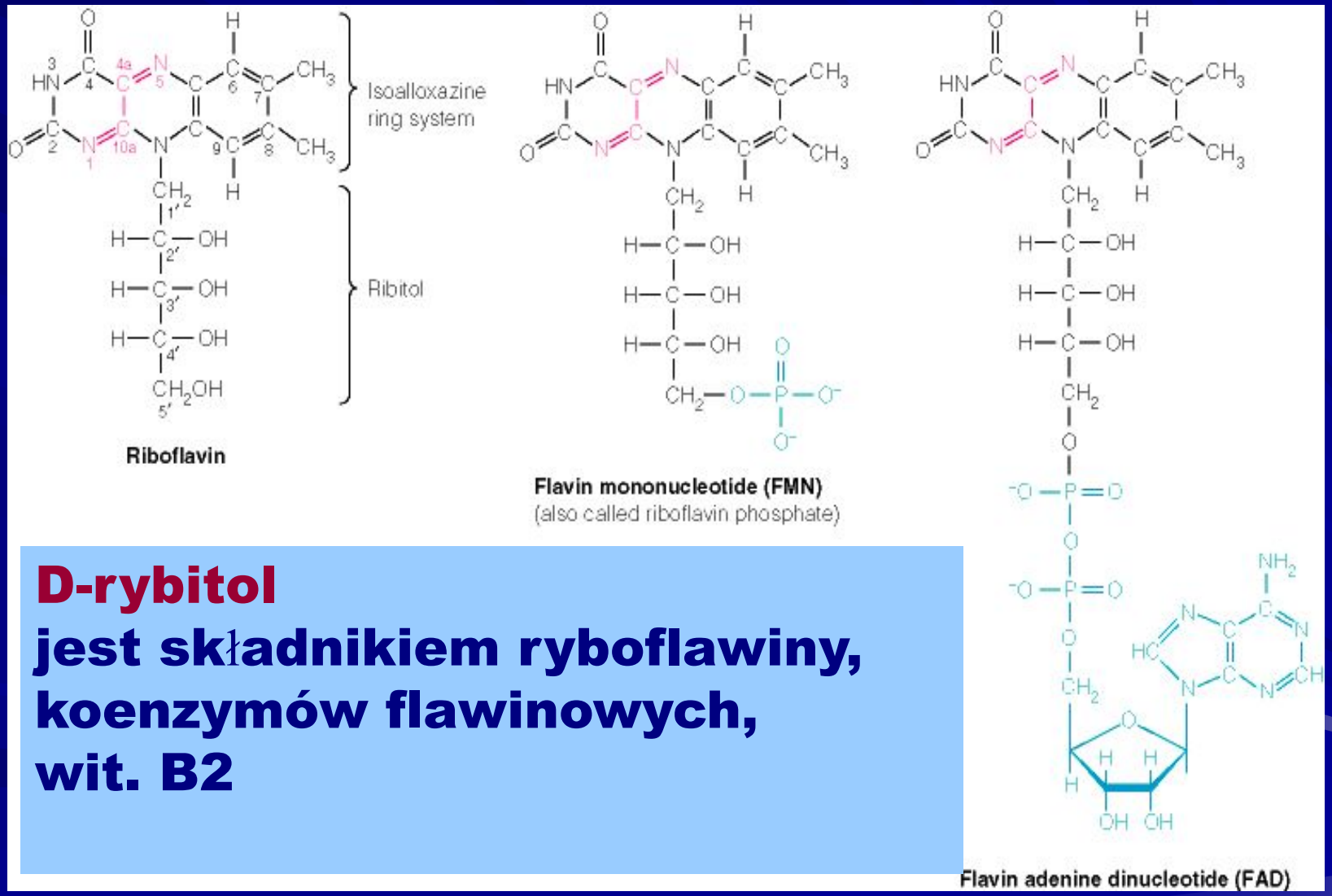
③ Alditole

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.

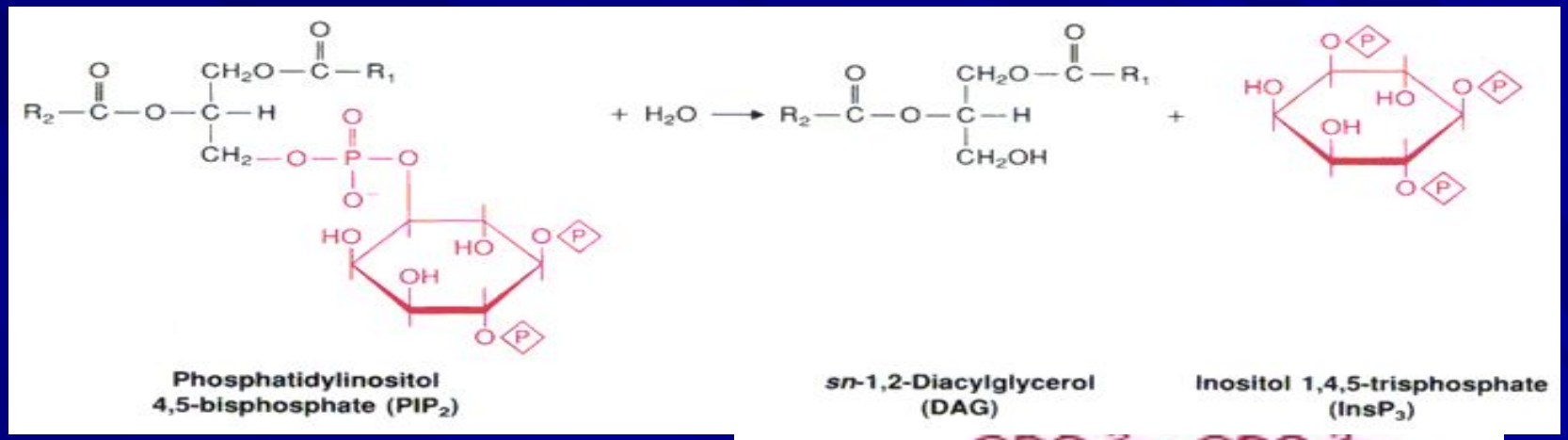
❸ D-ryboza redukcja-D-rybitol



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

❸ Rodzina inozytoli,

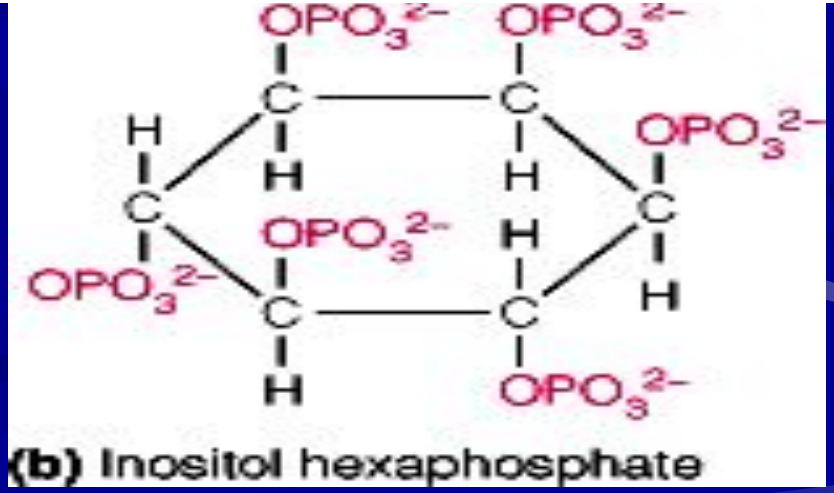
Składniki niektórych lipidów:



Krew ptaków zawiera

sześcio-fosforan inozytolu,

który może związać deoksyhemoglobinę dając efekt allosteryczny.



❹ Utlenianie monosacharydów:

przy **C1: Kwas aldonowy,**

np.: Kwas D-glukonowy

przy **C6: Kwas uronowy**

np.: **Kwas glukuronowy, mannouronowy, galaktouronowy**

❹ **W fizjologicznym pH**

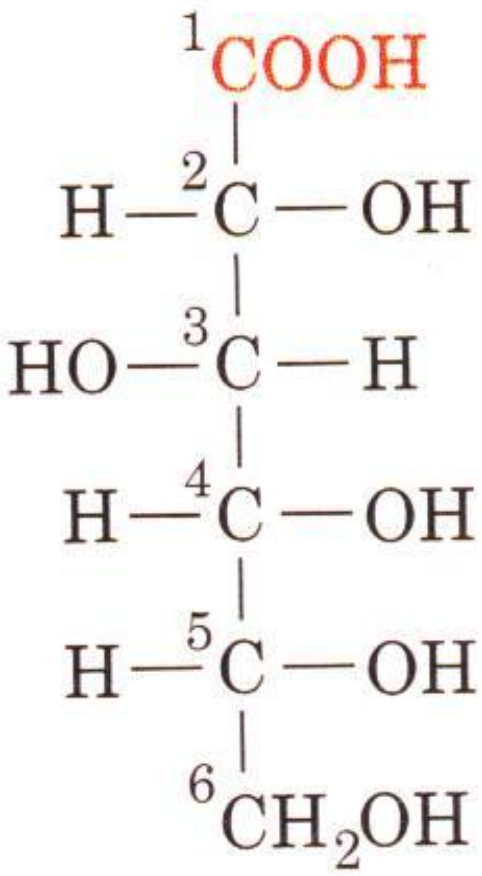
kwasy aldonowy i uronowy

Wykazują charakter kwaśny,

Łatwo oddysocjowują H^+

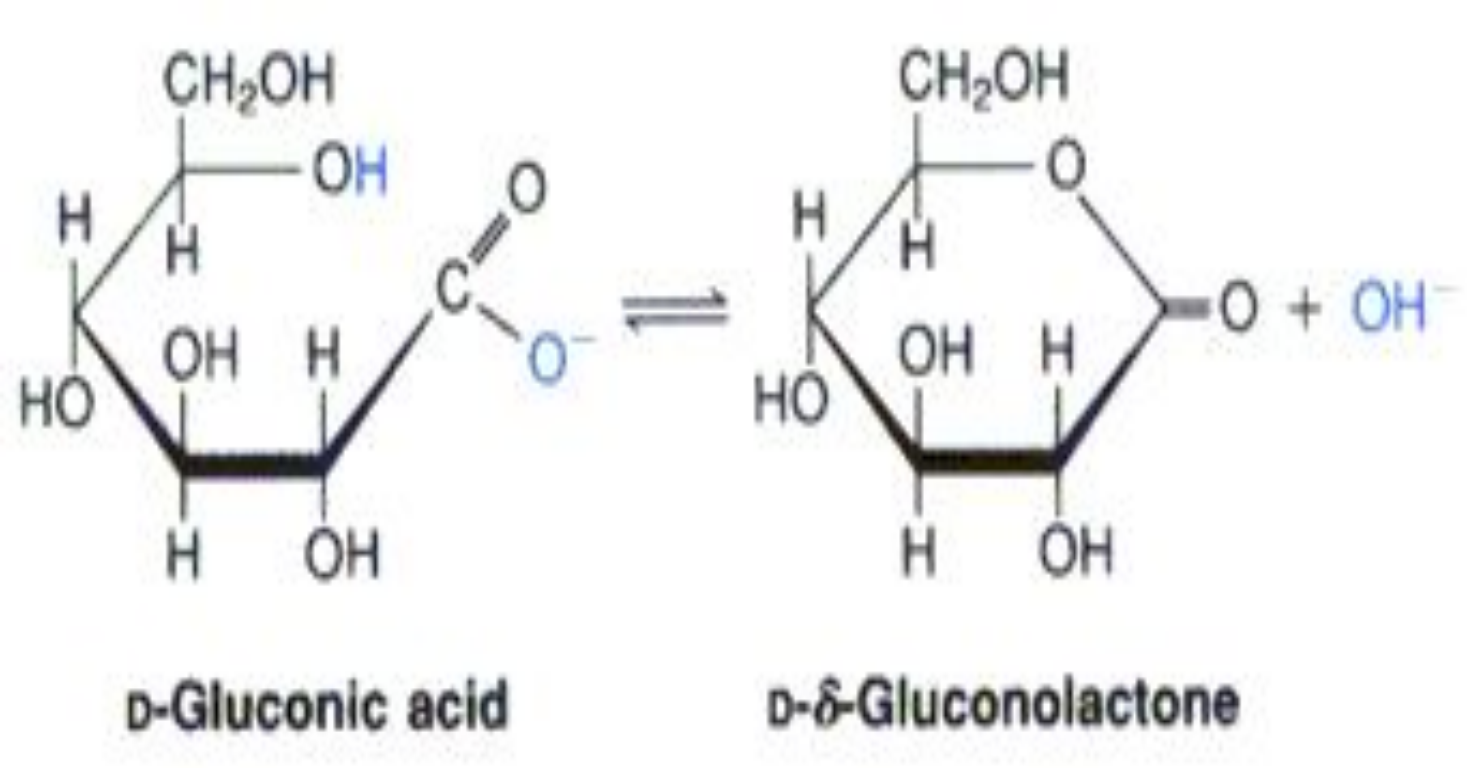
Mogą występować w postaci soli z jonami Fe^{++} i Ca^{++}

❹ Kwas D-glukonowy
Utlenianie D-glukozy przy C1



Kwas glukonowy

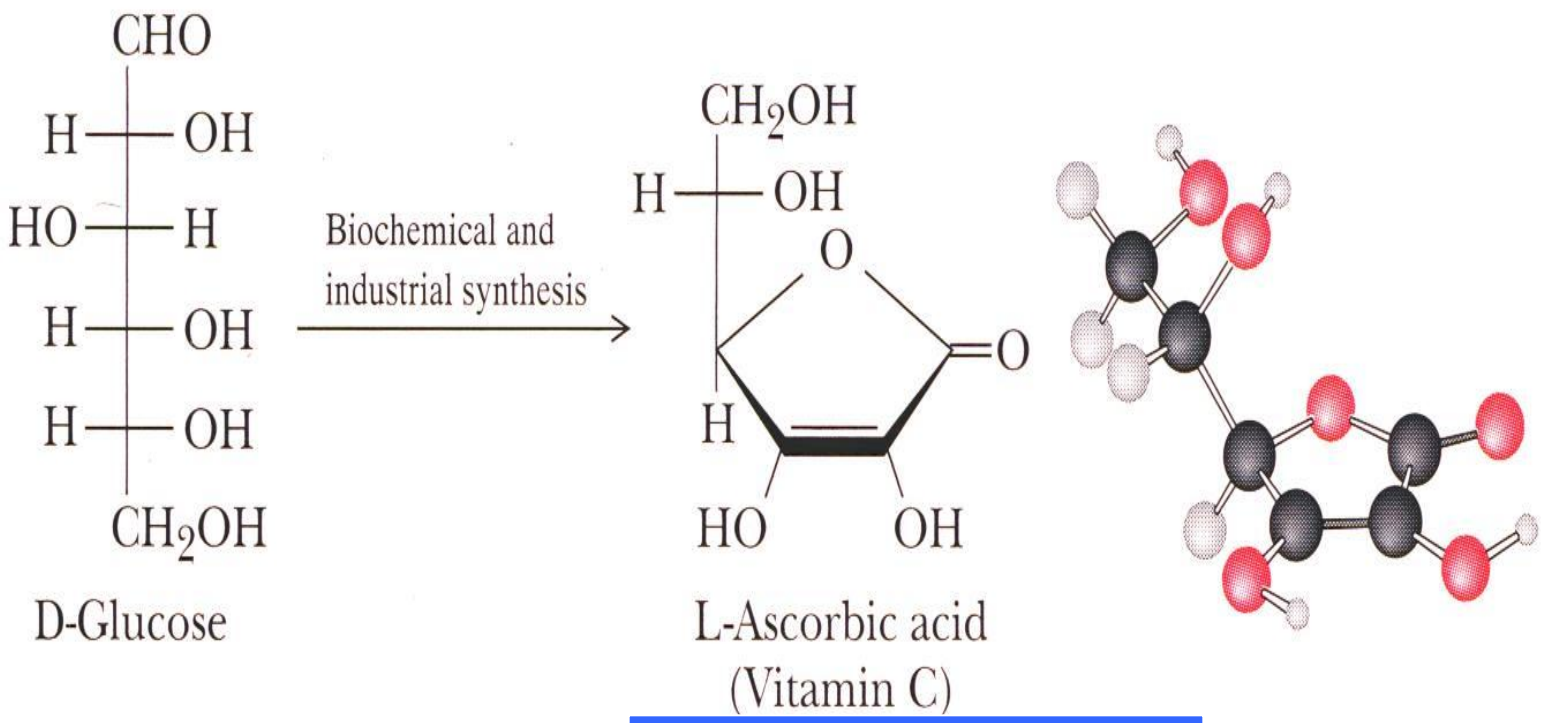
❹ Kwas glukonowy ma tendencje do wewnętrznej estryfikacji, i tworzy laktony:



Kwas glukonowy → **Wit. C**

Witamina C

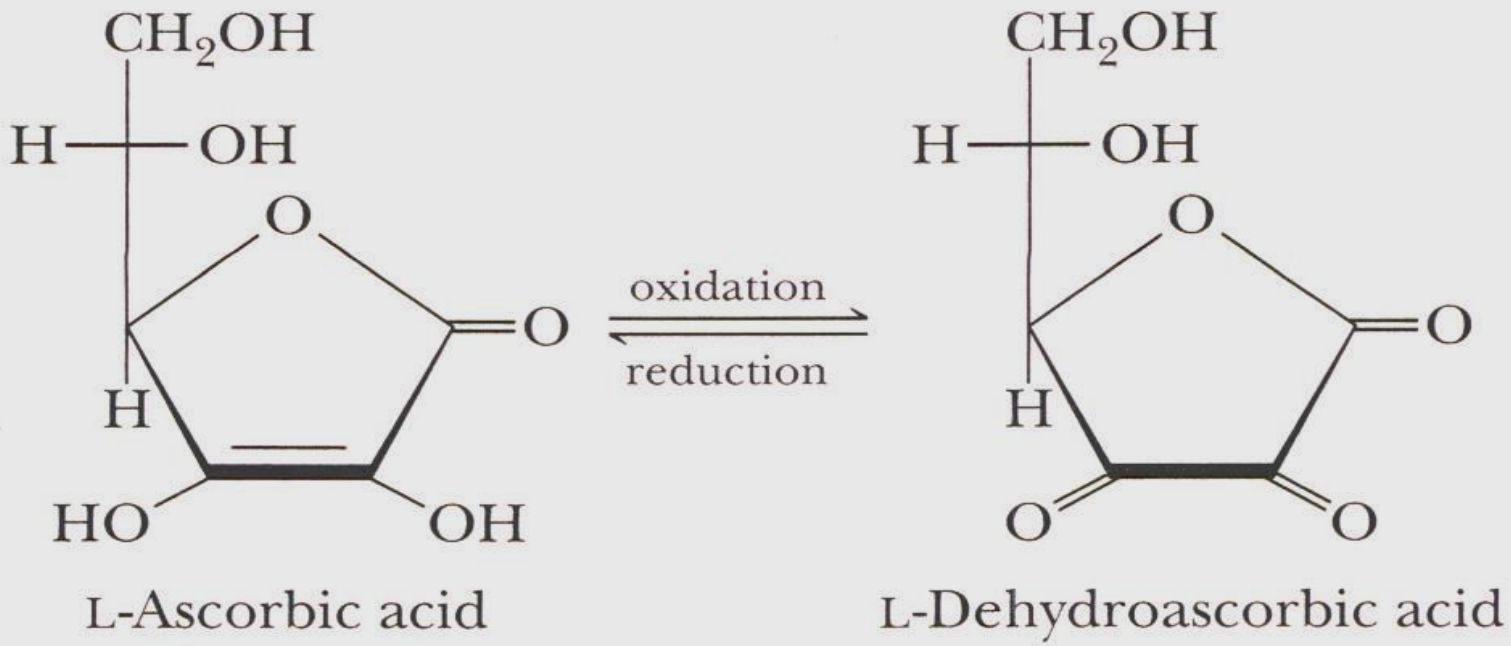
Ssaki naczelne są niezdolne do syntezy kwasu askorbinowego i muszą przyswajać go z pokarmu.



Gamma laktony

Wit. C łatwo ulega utlenieniu i ponownej redukcji

Wit. C uczestniczy w biochemicznych reakcjach oksydacyjno-redukcyjnych



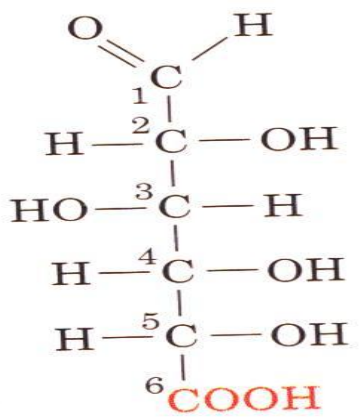
Obie formy są aktywne biologicznie

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

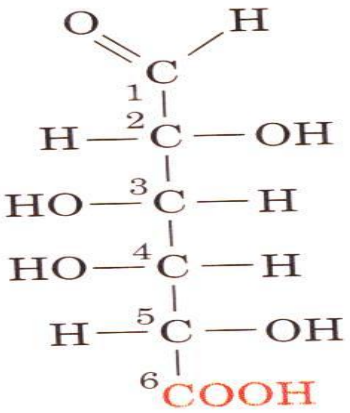
Jeśli stężenie kwasu askorbinowego w organizmie spadnie poniżej 1mg/ml może rozwinąć się szkorbut.

Szkorbut jest wynikiem przedłużającego się niedoboru witaminy C.

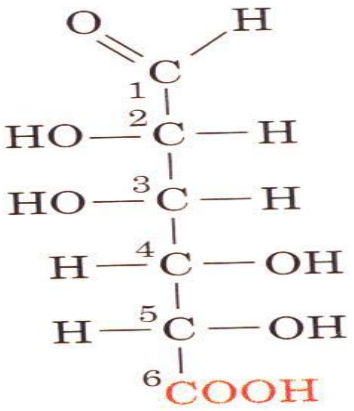
❹ Utlenianie heksoz przy C6 prowadzi do powstania kwasów uronowych:



D-Glucuronic acid

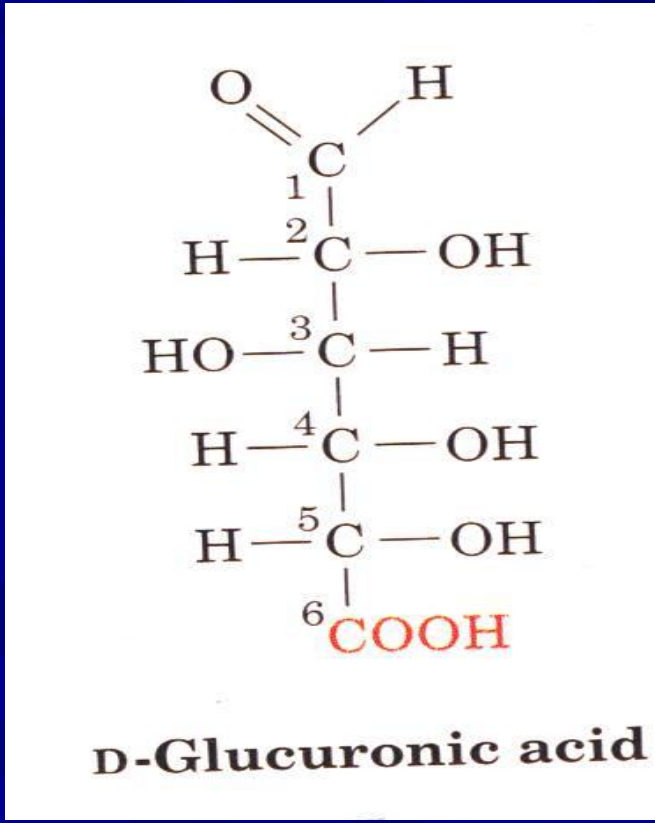


D-Galacturonic acid



D-Mannuronic acid

Kwas β-D- glukuronowy (GlcUA)



Inwersja przy C5, epimeryzacja

Kwas L-Iduronowy

często występuje w GAG obok kwasu glukuronowego

④ Kwas glukuronowy

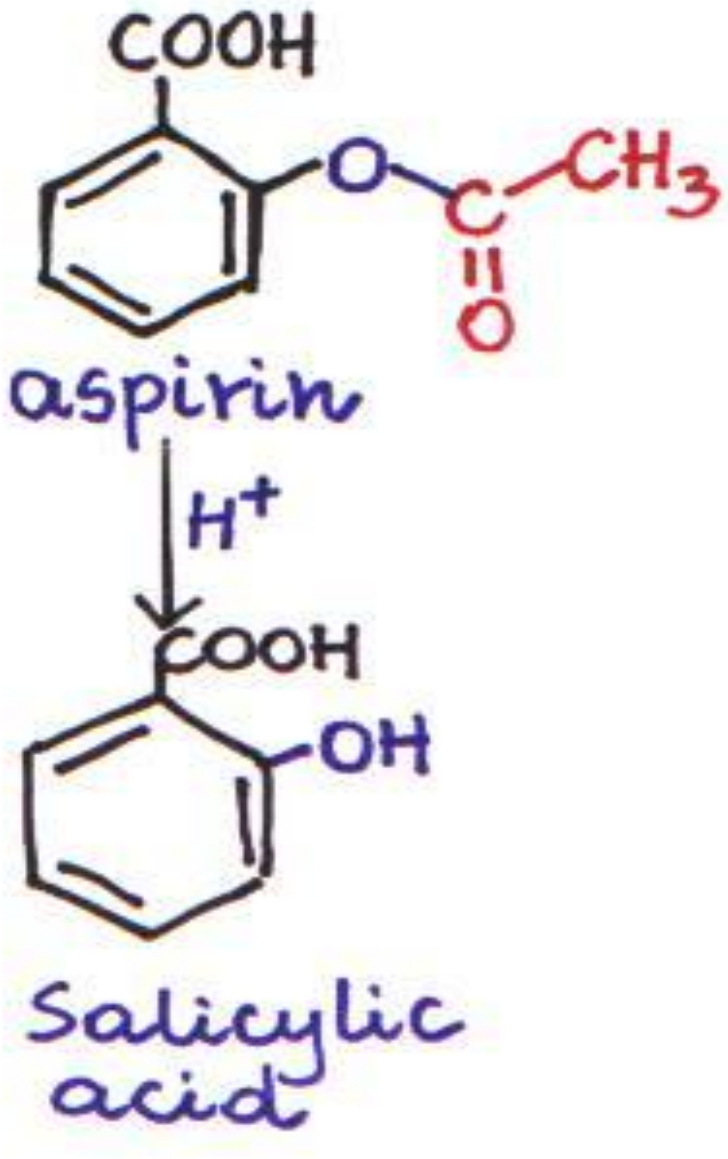
występuje w organizmie ludzkim
w postaci glikozydów,
które nazwano glukuronidami.

❹ Kwas glukuronowy

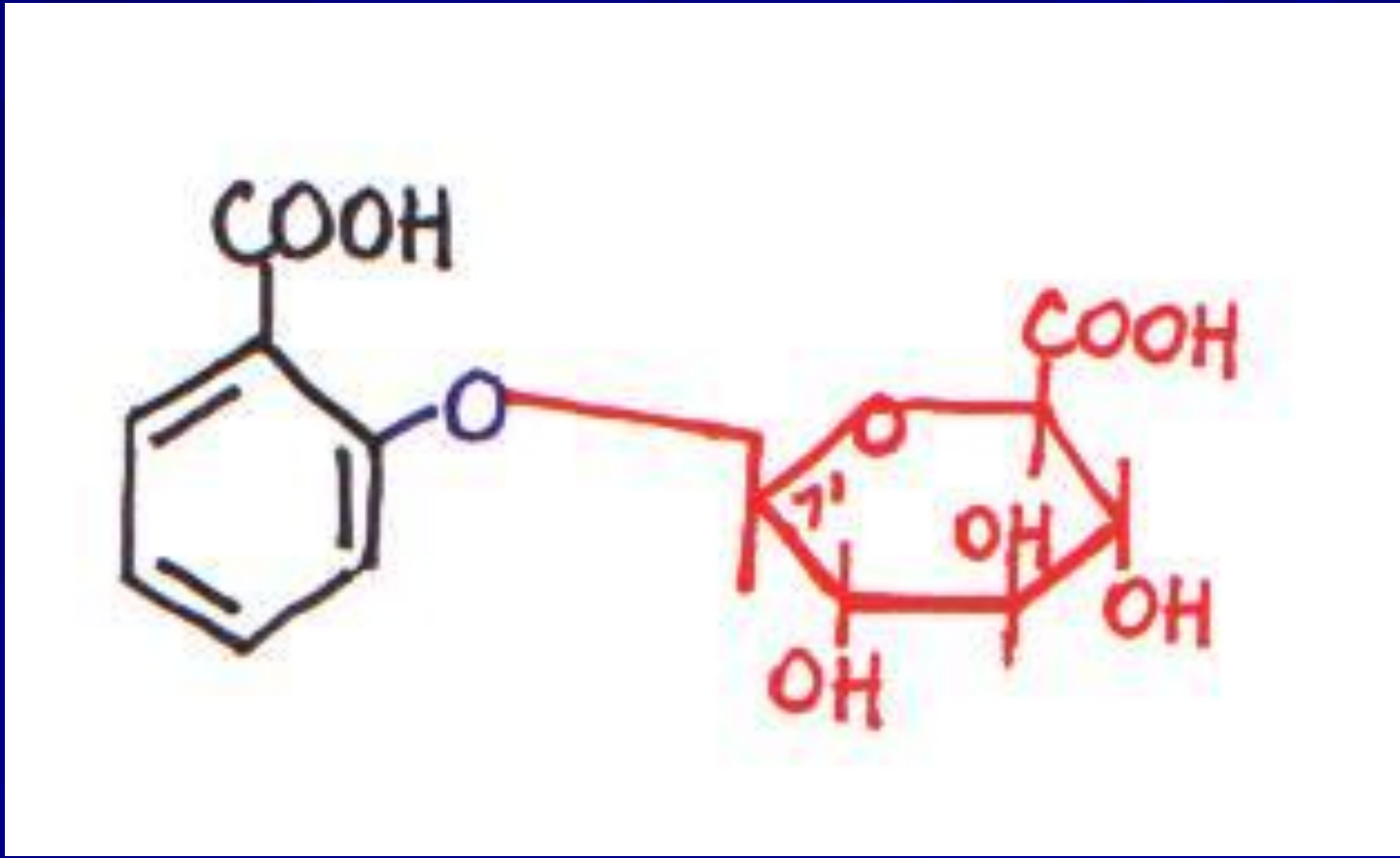
- jest składnikiem wielu hetero-polisacharydów

- 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.

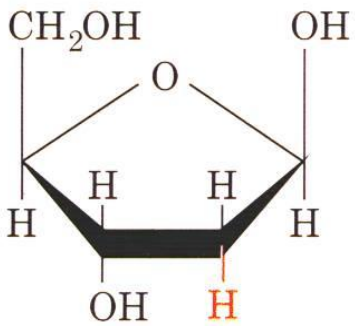


Glukuronid kwasu salicylowego rozpuszcza się dobrze i może być wydalony z organizmu z moczem.

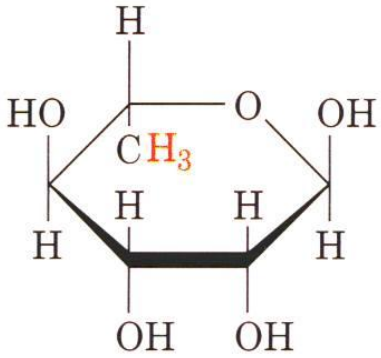
⑤ Deoksycukry:

Monosacharydy pozbawione grupy hydroksylowej

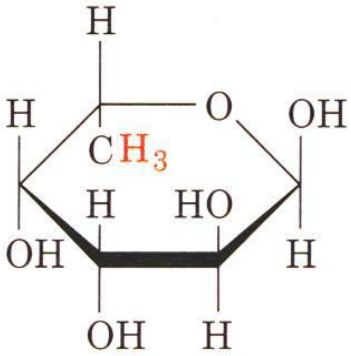
⑤ Najważniejsze deoksycukry:



β-D-2-Deoxyribose



α-L-Rhamnose
(6-deoxy-L-mannose)

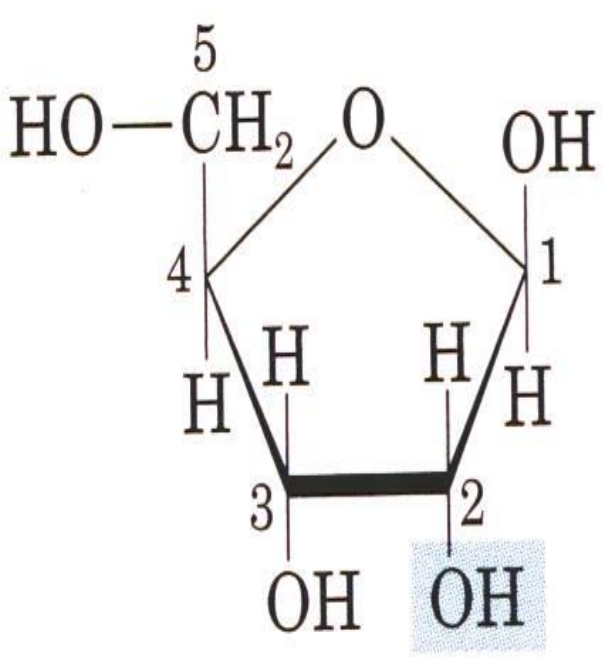


α-L-Fucose
(6-deoxy-L-galactose)

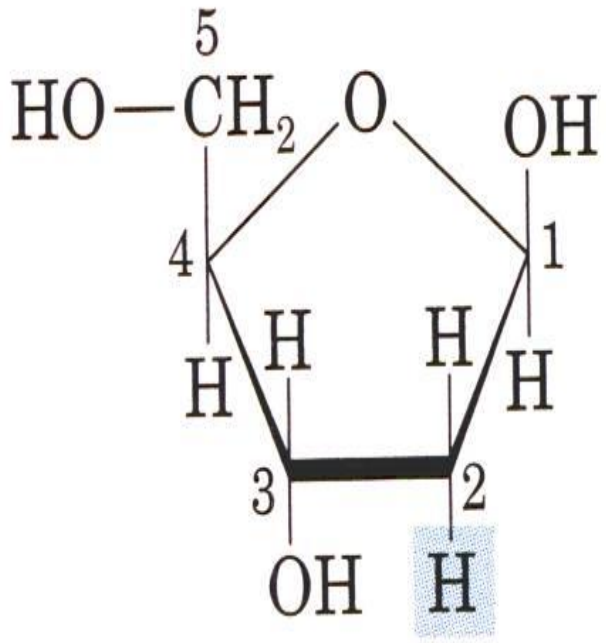
❺ Deoksy-pentozy

Porównaj budowę:

D-rybozy i 2-deoksy-D-rybozy

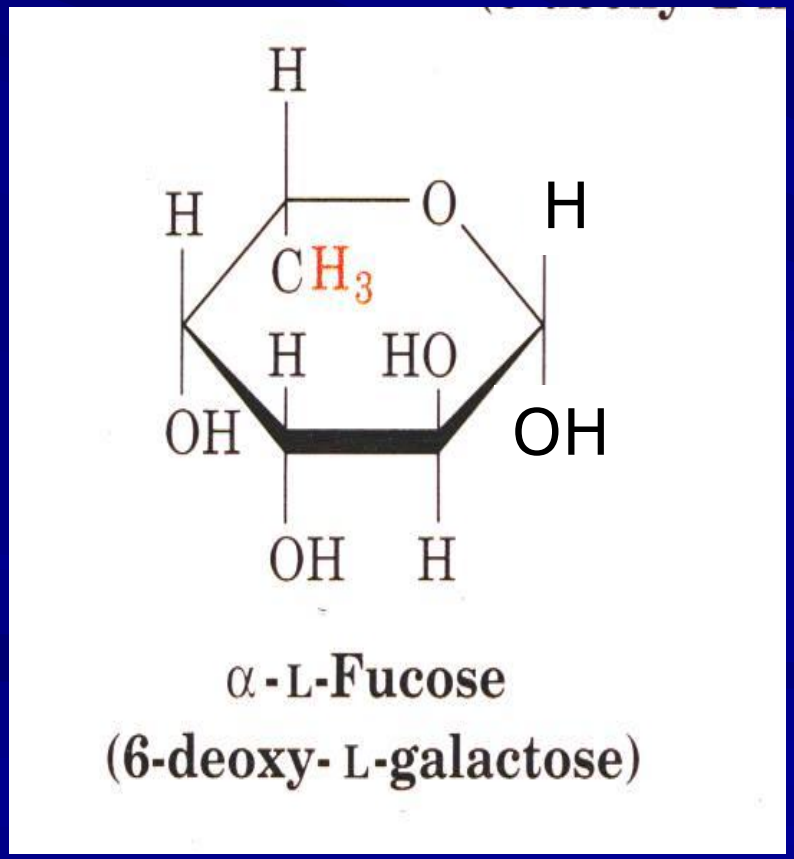


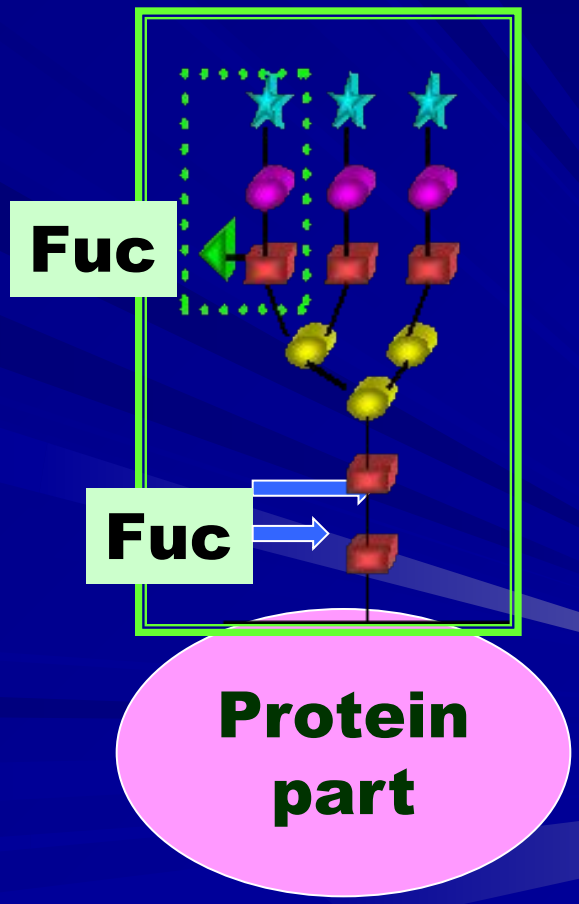
β-D-Ribose



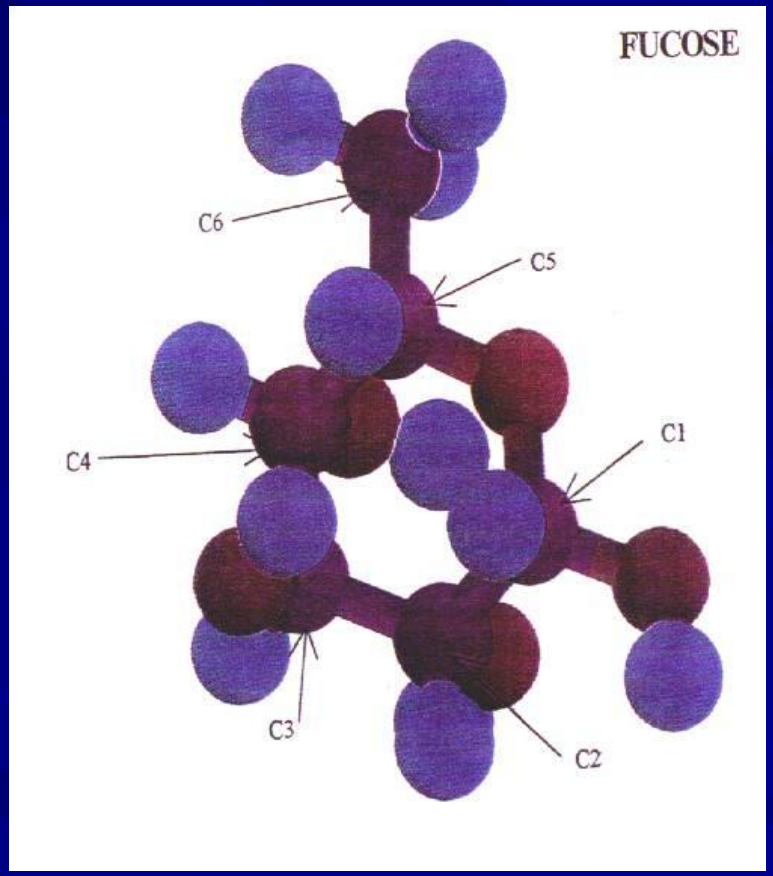
β-2-Deoxy-D-ribose

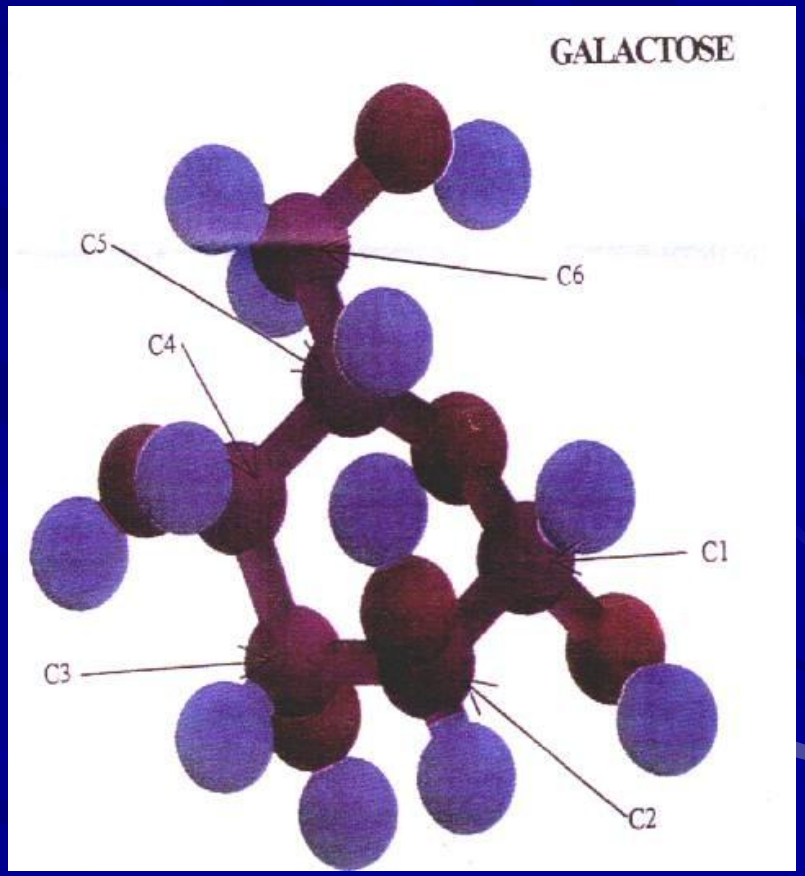
⑤ Fukoza: 6-deoksy-L-galaktoza jest jedyną komponentą glikokoniugatów kręgowców występującą w L-konfiguracji





❺ Wzór przestrzenny L-fukozy i D-galaktozy:





6-deoxy-L-galaktoza

Fakultet

❺ 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).

Fakultet

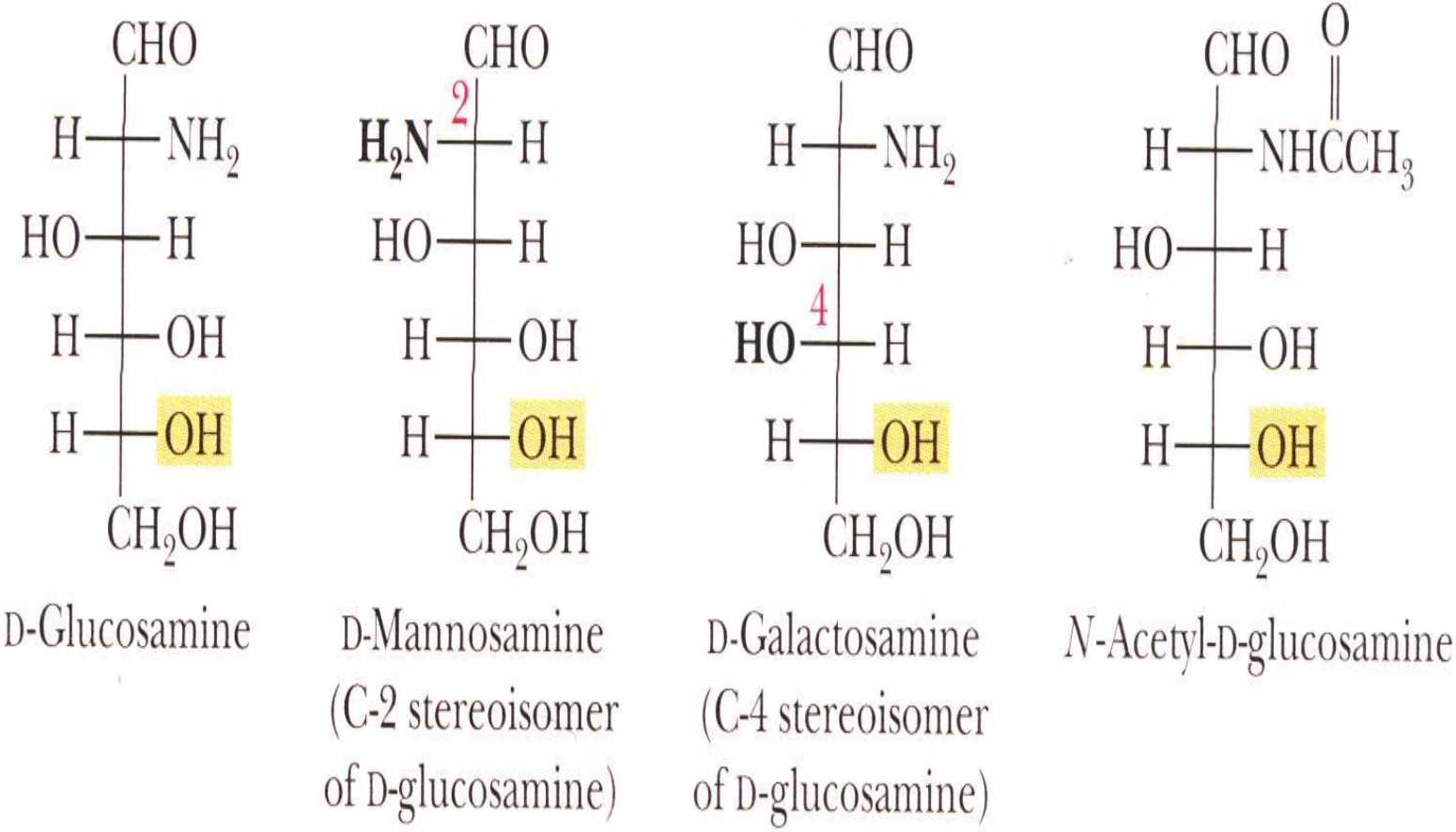
❺ L-Fukoza

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

⑥ Aminocukry:

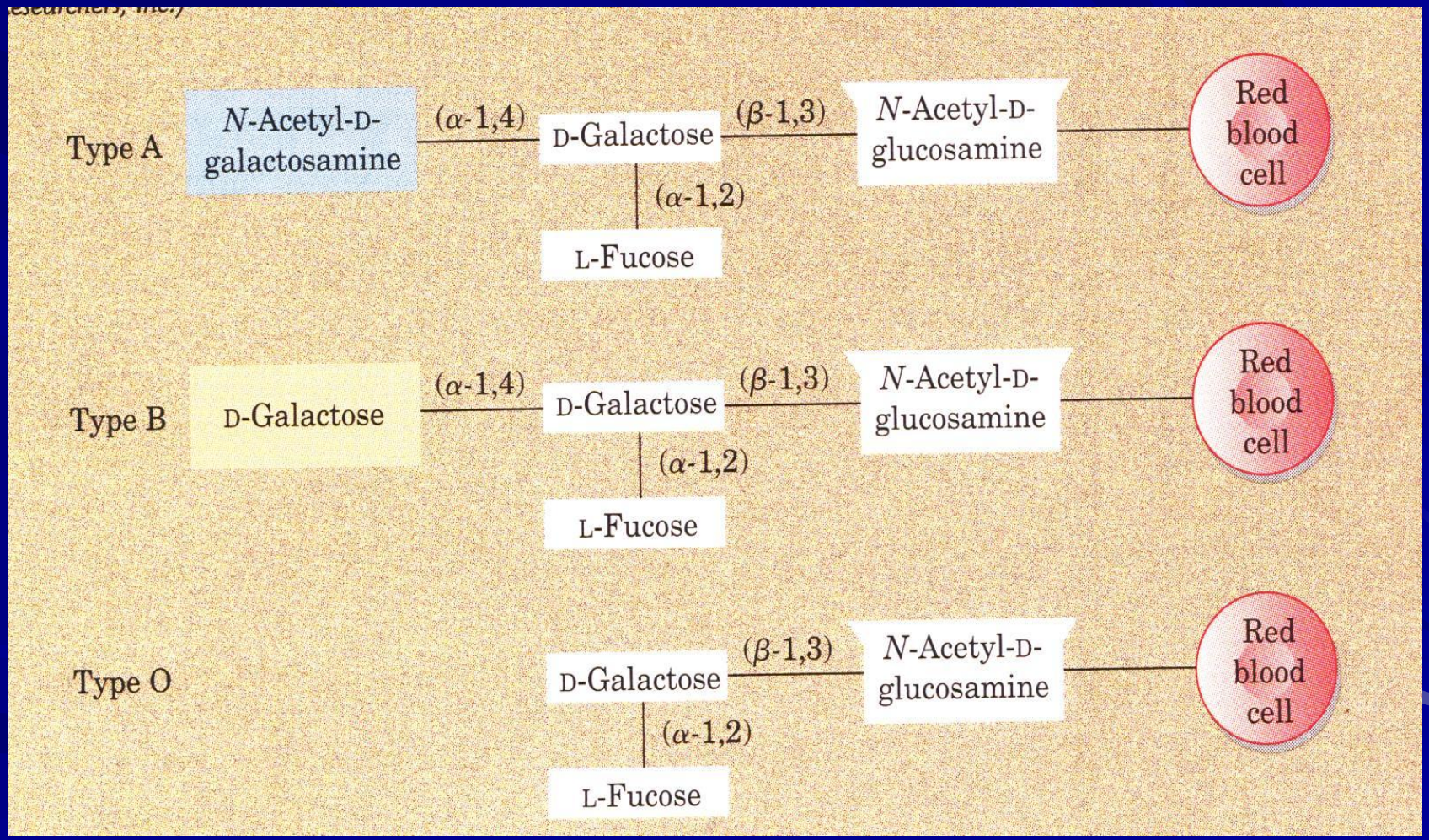
są pochodnymi monosacharydów,
w których
Grupa -OH zastąpiona jest przez
grupę aminową,
często acetylowaną.

❻ Popularne heksozoaminy:



Fakultet

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

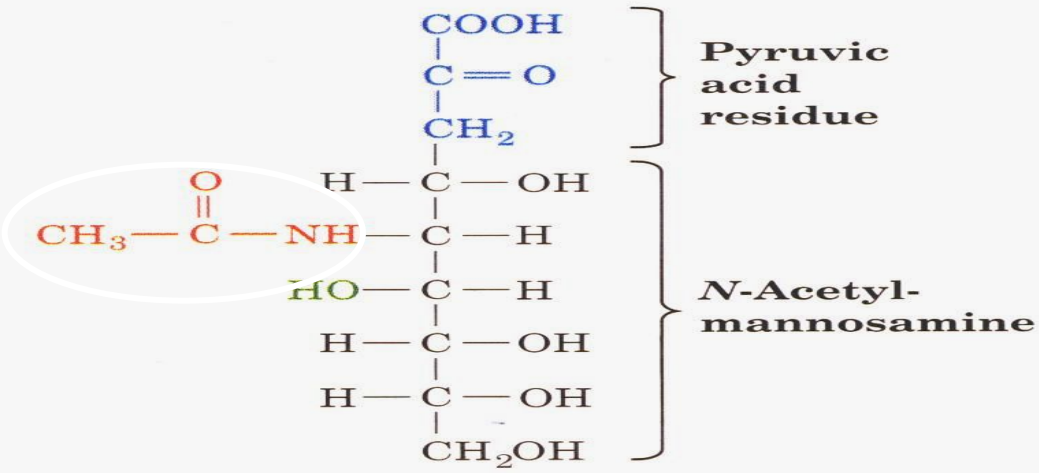


Rodzina kwasów sjalowych
cukrów o 9 atomach węgla, pochodnych
kwasu neuraminowego:

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

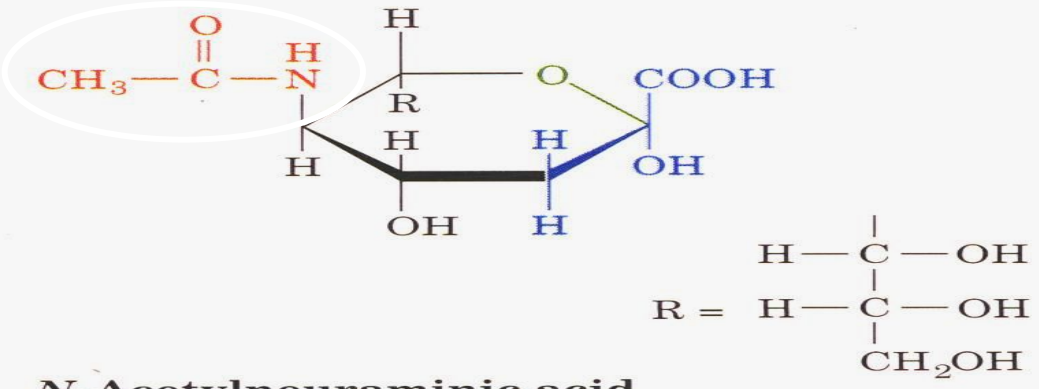
Prawie we wszystkich
komórkach,
oprócz niektórych
bakterii,

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



N-Acetylneuraminic acid (linear form)

⇅



N-Acetylneuraminic acid (pyranose form)

fakultet

Właściwości kwasu sjalowego:

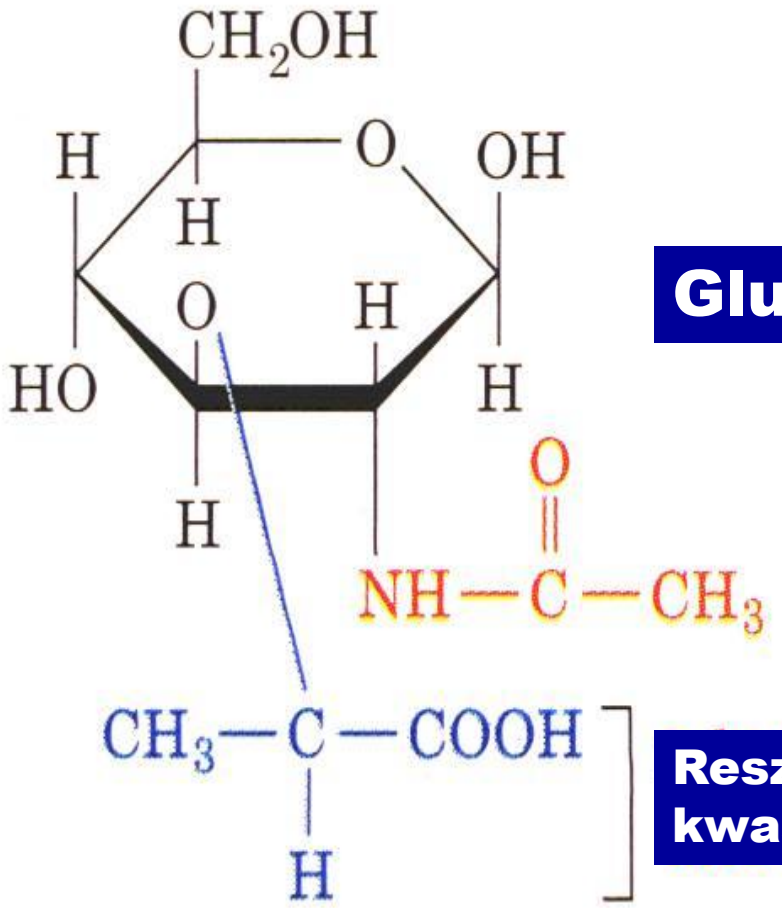
- Jest względnie dużą molekułą w porównaniu z innymi monosacharydami, wykazuje wpływ na strukturę cząsteczek z którymi jest związany
- grupa karboksylowa jest silnie zjonizowana
- jest nośnikiem ujemnych ładunków i nadaje kwaśny charakter wszystkim oligosacharydom,
- ma wpływ na fizykochemiczne właściwości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

Kwas sjalowy

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

Glikan= Część oligosacarydowa

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



GluNAc

Reszta kwasu mlekowego

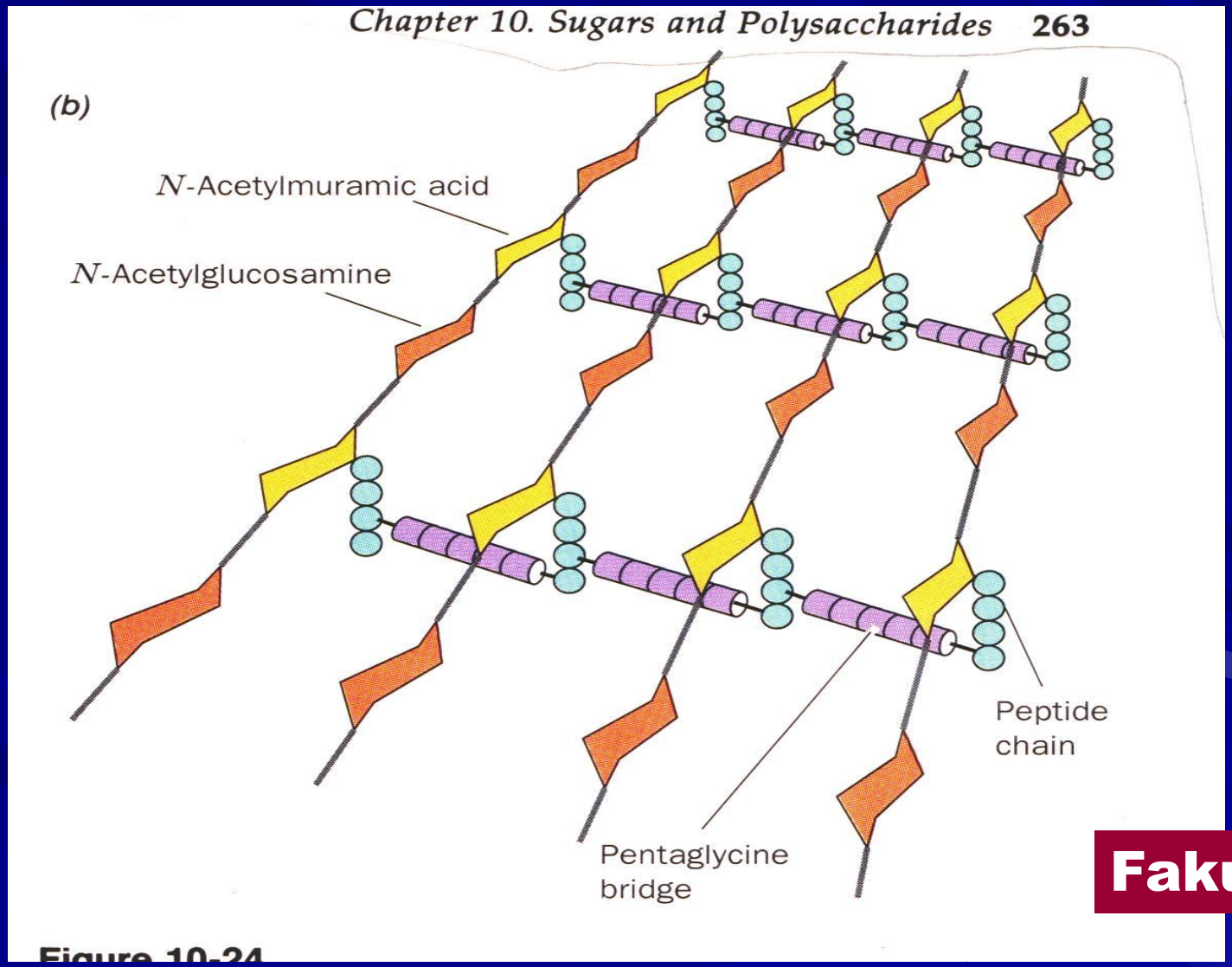
Właściwości NAM:

- 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-acetylomuraminowego (NAM) i N-acetyloglukozoaminy (NAG) przeplatają się z krzyżowo połączonymi krótkimi peptydami.
Strukturę taką nazywa się peptydoglikanem.

Struktura chemiczna peptydoglikanu:



Fakultet

Temat 1:

GLIKOZYDY
i
WIĄZANIA GLIKOZYDOWE

Zarówno glikozydy jak i oligo/poli-sacharydy budują związki połączone wiązaniem glikozydowym

Glikozydy

Aglikon
Związek (ale nie cukier) z wolną grupą –OH lub-NH_2

Monosacharyd z wolną grupą -OH przy C1

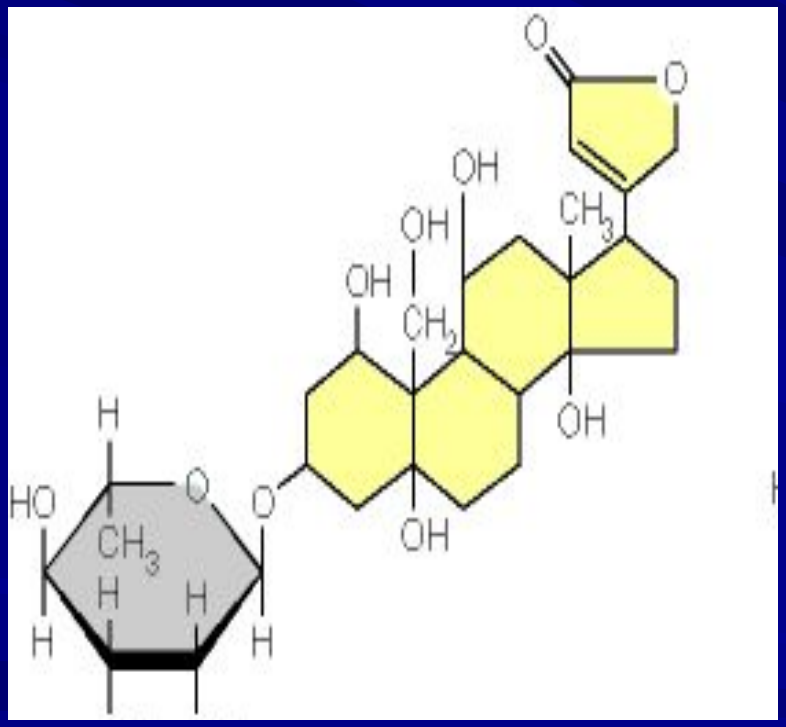
Oligosacharydy
Polisacharydy

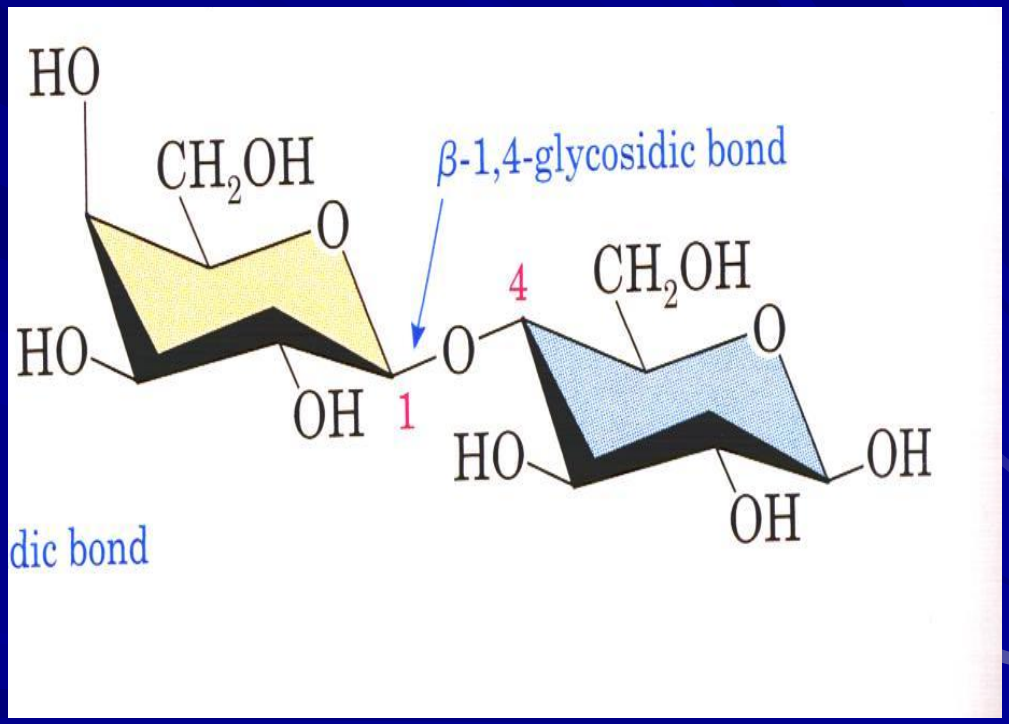
Monosacharyd

Monosacharyd

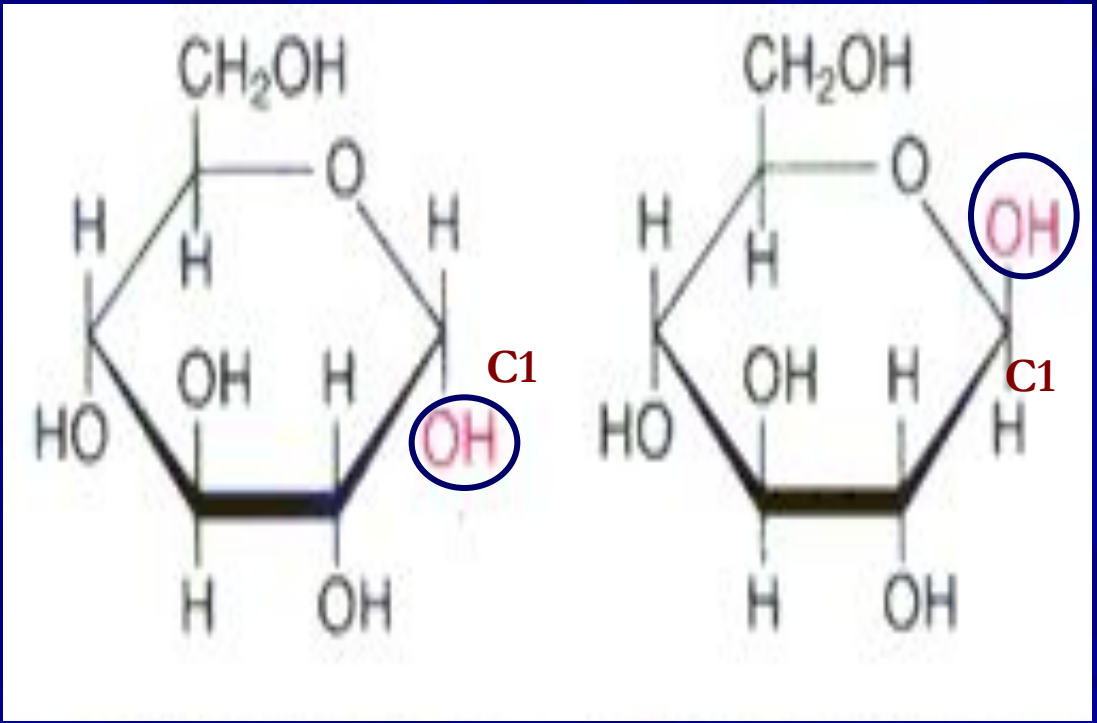
Porównaj budowę:

glikozydu i disacharydu:



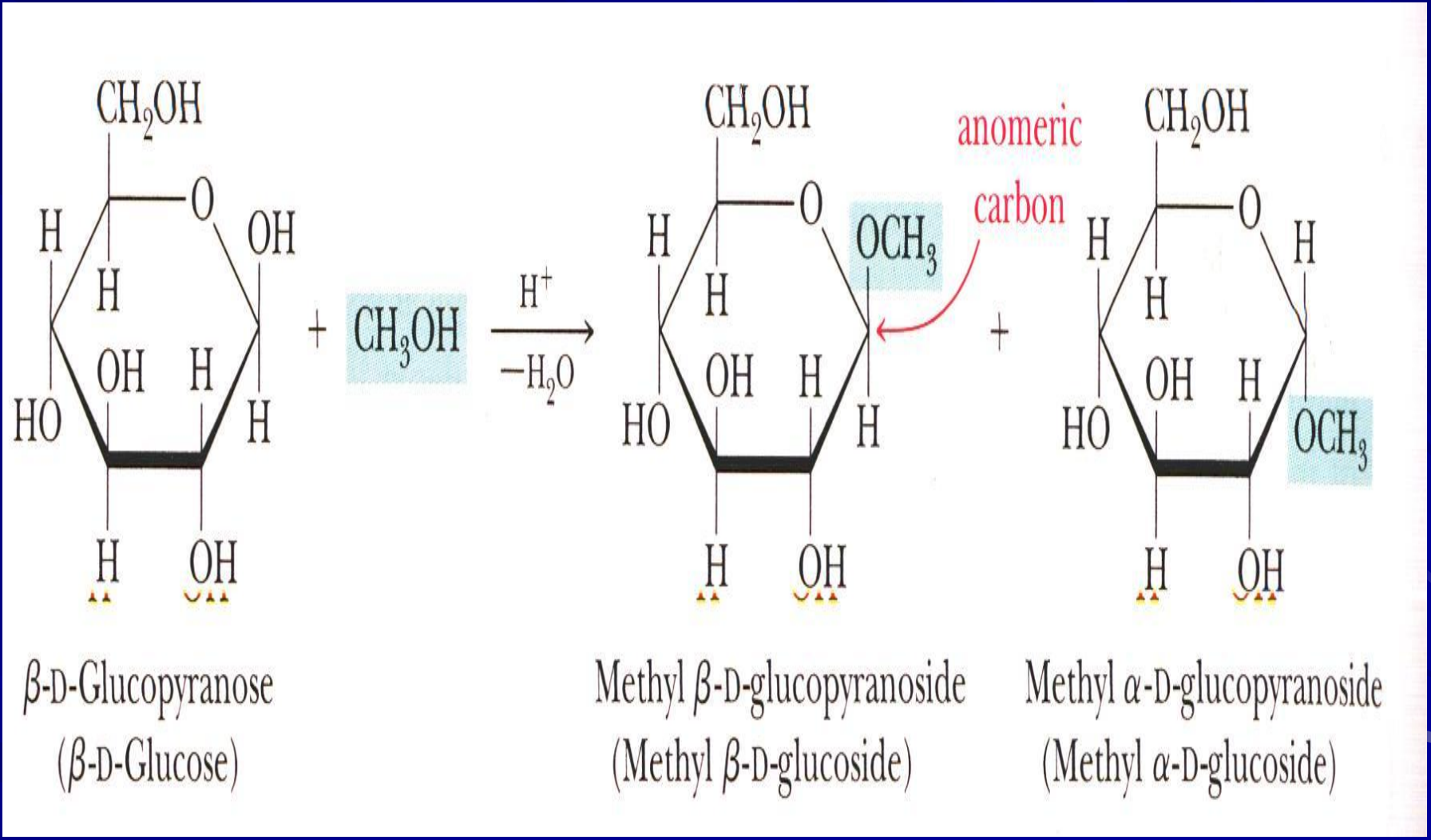


Grupa -OH przy C1 cukrowców jest najbardziej reaktywna



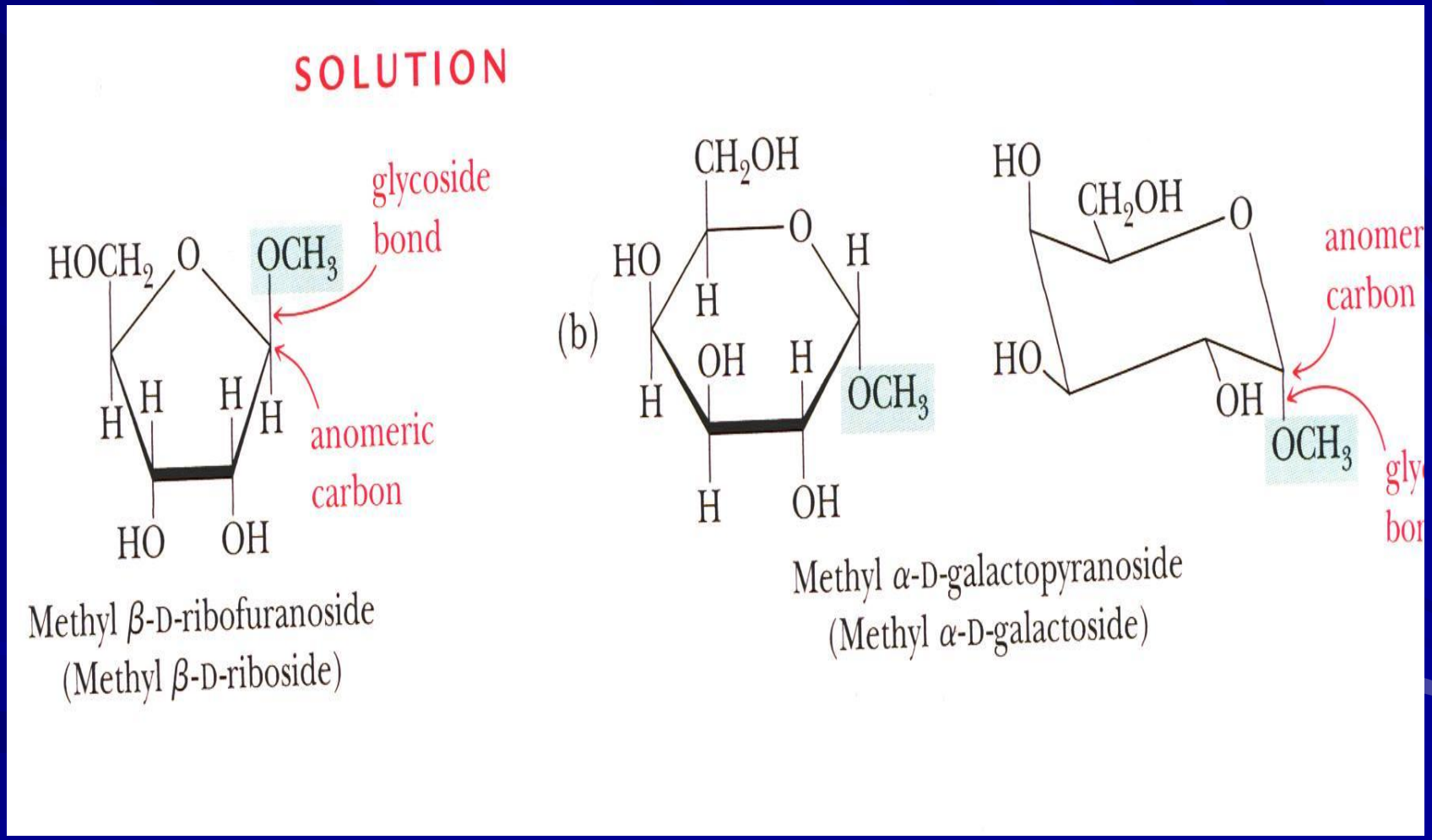
Grupa -OH przy C1- anomerycznym może tworzyć połączenia (glikozydy) z innymi związkami posiadającymi wolne grupy
–OH lub -NH_2

Powstawanie glikozydów, np.:



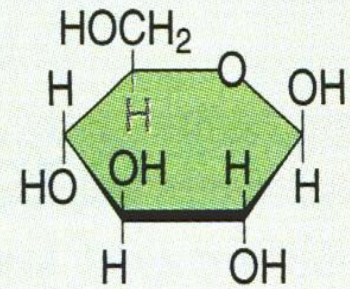
Glikozydy nie podlegają mutarotacji.

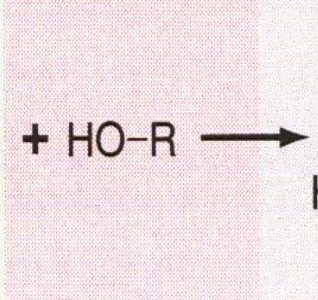
Glikozydowe wiązanie może być α lub β

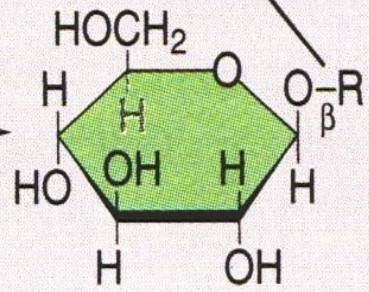


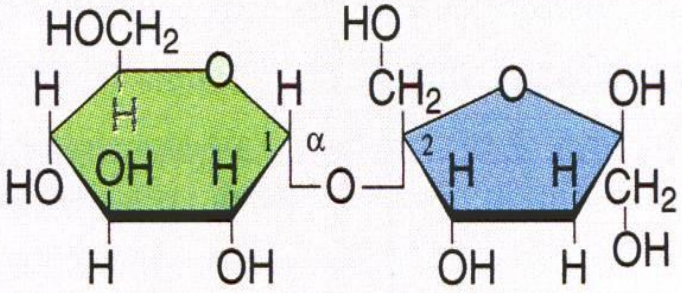
Wiązanie O- i N- glikozydowe:

Hemiacetal sugars	react with	to form	Examples
Glucose	Alcohols	*O*–glycosidic bond	Sucrose
Ribose	Amines	*N*–glycosidic bond	Cytidine

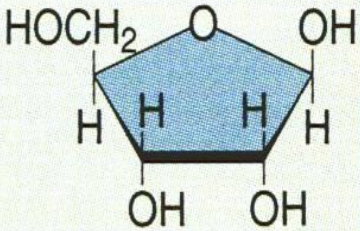


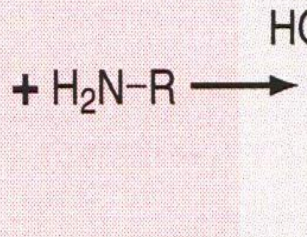


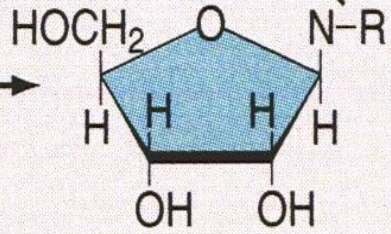


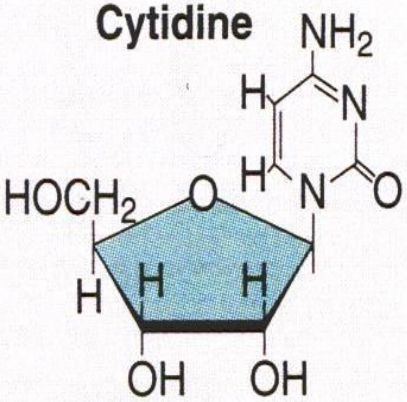


Glucose–α(1→2)–fructose









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

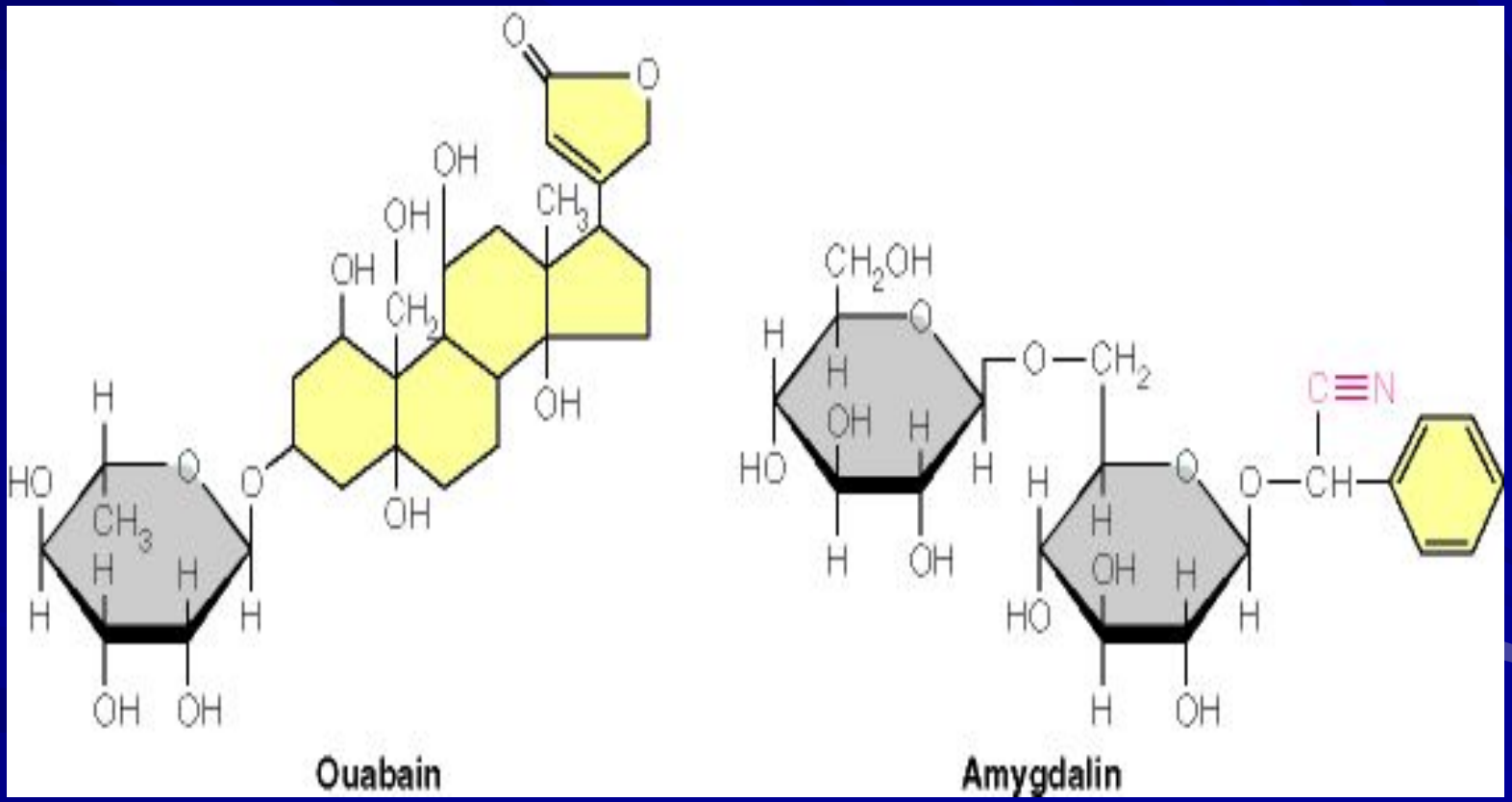
4. **Cyjanogenne**
5. **Nasercowe (Kardenolidy)**
6. **Saponiny**
7. **Kumaryny**

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.

Konwalia
Canavalia ensiformis

Naparstnica;
Purple foxglove.

Glikozydy są składnikami przypraw korzennych.

Biała i czarna gorczyca

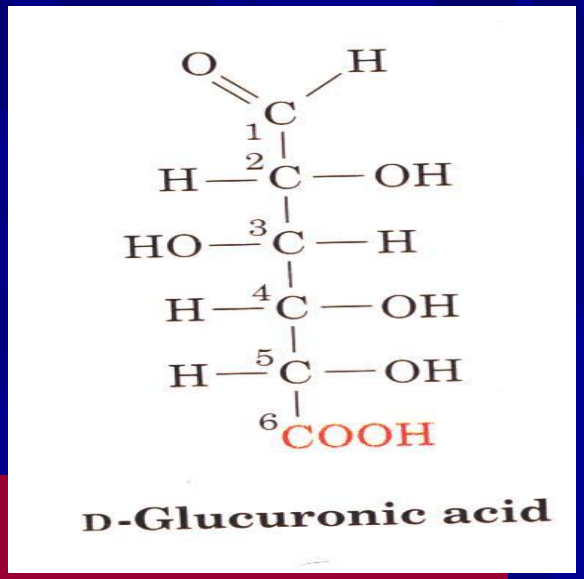
Nasiona zawierające glikozydy mają ostry smak, używa się ich do wyrobu musztardy.

Wanilia

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

Glikozydy są również obecne w tkankach zwierzęcych.

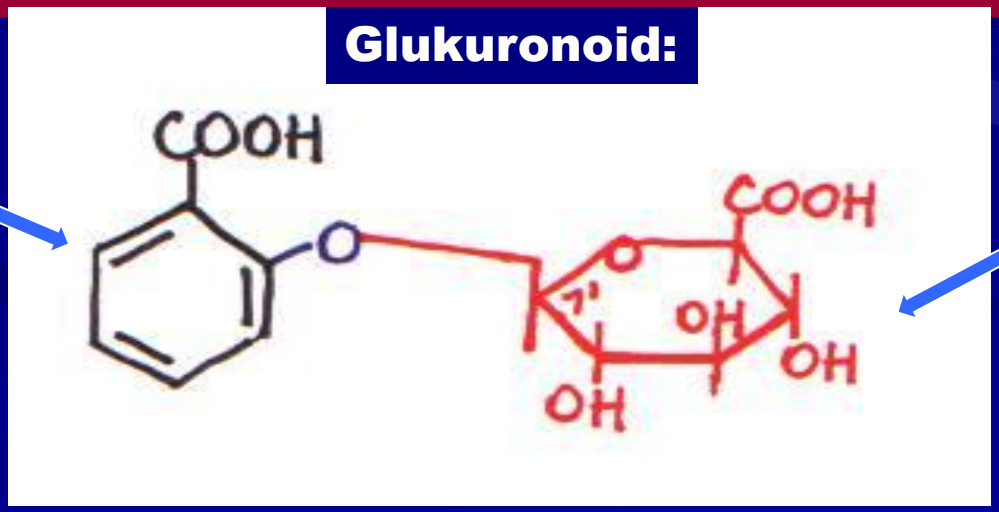
Przykładem są glukuronidy.



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

Glukuronoid:

Kwas salicylowy



Kwas glukuronowy

Dziękuję Państwu za uwagę!