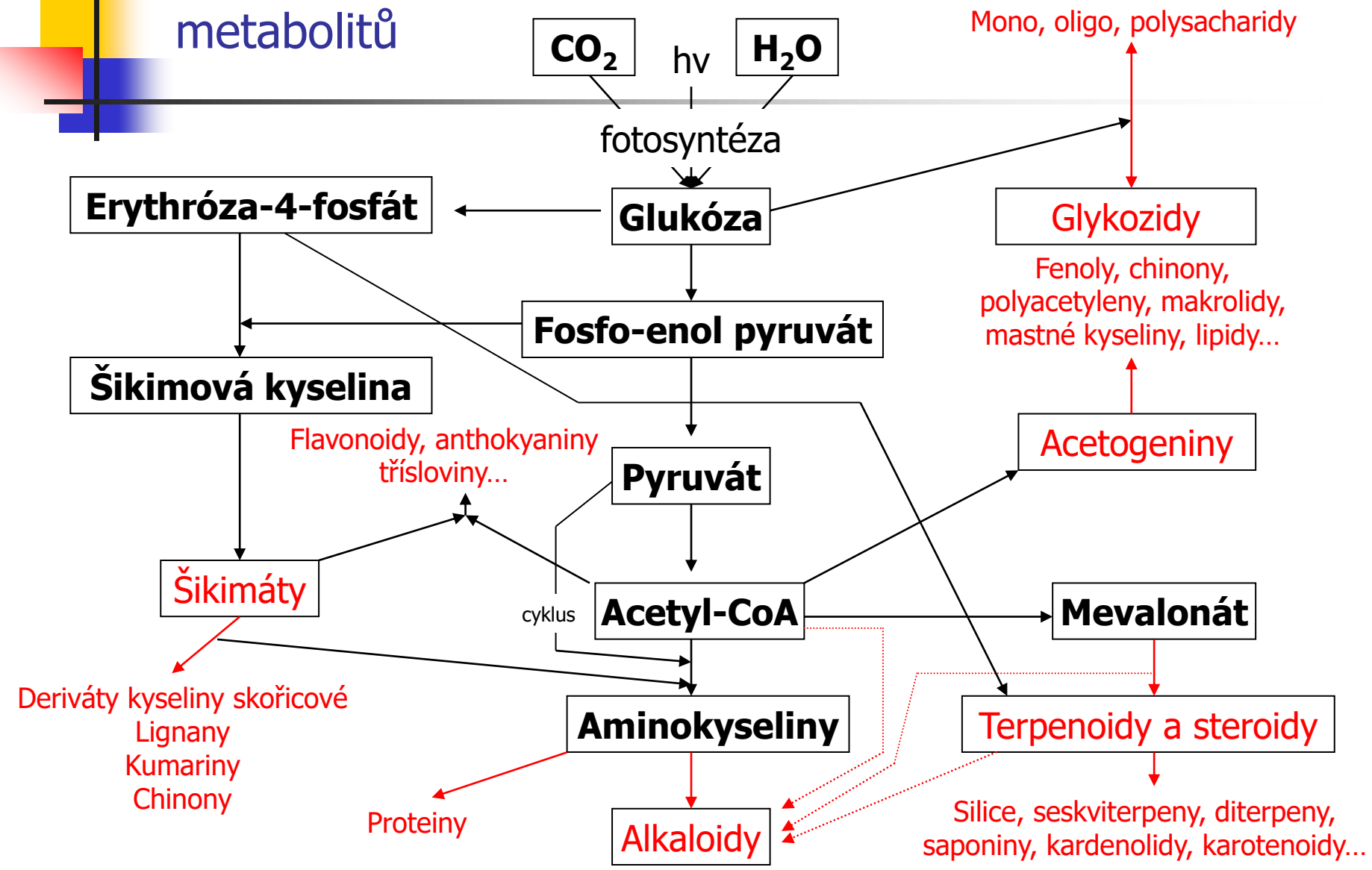
Biosyntetické vztahy cukrů a dalších sekundárních metabolitů



SACHARIDY – KARBOHYDRÁTY – CUKRY

UNIVERSÁLNÍ SLOŽKY ŽIVÝCH ORGANISMŮ

SLOUČENINY MAJÍCÍ

- KARBONYLOVOU SKUPINU (ALDEHYD NEBO KETON)
- VÍCE HYDROXYLOVÝCH SKUPIN

MOHOU MÍT

- OXIDOVANÝ KARBONYL (URONOVÉ KYSELINY)
- REDUKOVANÝ KARBONYL (POLYALKOHOLY)
- DERIVÁTY (ETHERY, ESTERY, AMINY)

V ROSTLINÁCH

- PODPŮRNÁ SUBSTANCE (CELULOSA A JINÉ STAVEBNÍ POLYSACHARIDY)
- ZÁSOBÁRNA ENERGIE (ŠKROB)
- SOUČÁSTI RŮZNÝCH METABOLITŮ (NUKLEOVÉ KYSELINY, KOENZYMY, GLYKOSIDY)
- NUTNÉ PREKURSORY VŠECH OSTATNÍCH METABOLITŮ ŽIVÉHO SVĚTA

KLASICKÉ DĚLENÍ

- MONOSACHARIDY $C_n(H_2O)_n$
- (n-1) HYDROXYLOVÝCH SKUPIN (VÝJIMKA DEOXYCUKRY = (n-2))
- ALDEHYDICKÁ NEBO KETONICKÁ KARBONYLOVÁ FUNKCE (aldosy, ketosy)
- POČET C- ATOMŮ 3 AŽ 9, NEJČASTĚJI PĚT NEBO ŠEST (tetrosy, pentosy, hexosy, heptosy)
- Spojená označení – glukosa = aldohexosa, ribulosa = ketopentosa
- Většina přírodních monosacharidů patří do D-řady
- Do L-řady patří L-rhamnosa, L-arabinosa, L-fukosa
- Zkratky: glukosa – Glc; fruktosa – Fru; arabinosa – Ara; ribosa – Rib; xylosa – Xyl; rhamnosa – Rha; galaktosa – Gal; manosa – Man; deoxyribosa – deRib; kys. glukuronová – GlcUA; kys. galakturonová – GalUA; kys. glukonová - GlcA

KLASICKÉ DĚLENÍ (pokračování)

OLIGOMERNÍ SACHARIDY

GLYKOSIDICKOU VAZBOU VÁZÁNO MÉNĚ NEŽ 10 MONOSACHARIDŮ

POLYMERNÍ SACHARIDY

GLYKOSIDICKOU VAZBOU VÁZÁNO VÍCE NEŽ 10 MONOSACHARIDŮ

SLOŽENÉ SACHARIDY

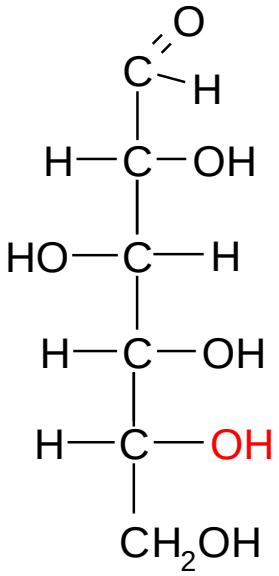
OBSAHUJÍ JEŠTĚ LIPIDY, PROTEINY, PEPTIDY

GLYKOSIDY (-O; -N; -S; -C)

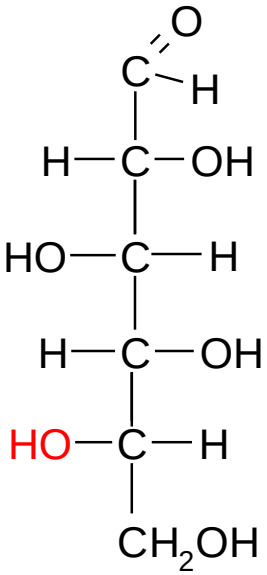
POUŽITÍ

- MONOSACHARIDY A OLIGOSACHARIDY - TERAPEUTICKY MÉNĚ VÝZNAMNÉ
- POLYSACHARIDY - FARMACEUTICKY A PRŮMYSLOVĚ VÝZNAMNĚJŠÍ, STEJNĚ JAKO DROGY JE OBSAHUJÍCÍ
- NEZŘÍDKA DIETETIKA A NUTRITIVA, MÉNĚ PRO FARMAKOLOGICKÉ ÚČINKY - IMUNOMODULANCIA

CHEMIE CUKRŮ



D-glukosa

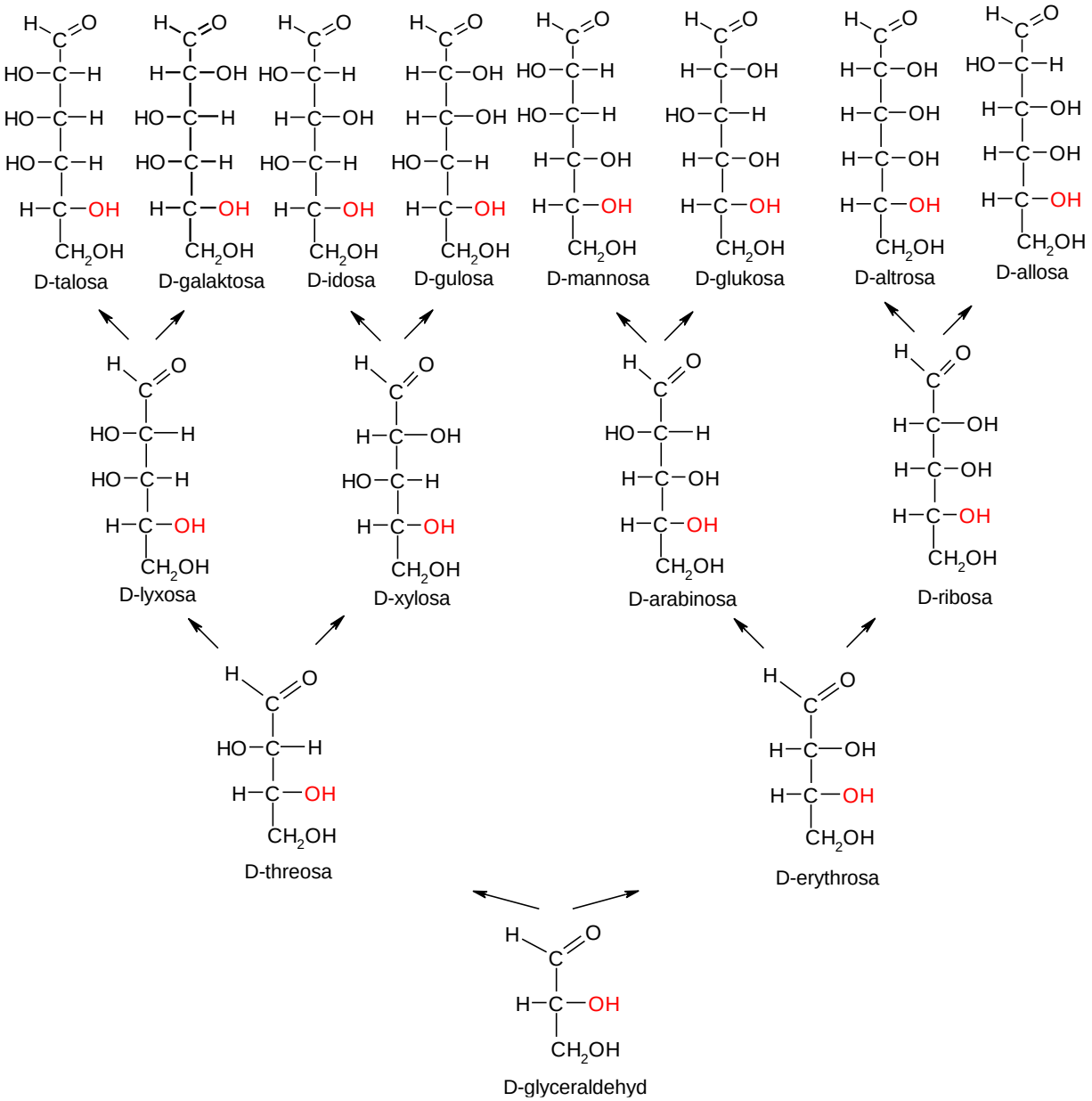


L-glukosa

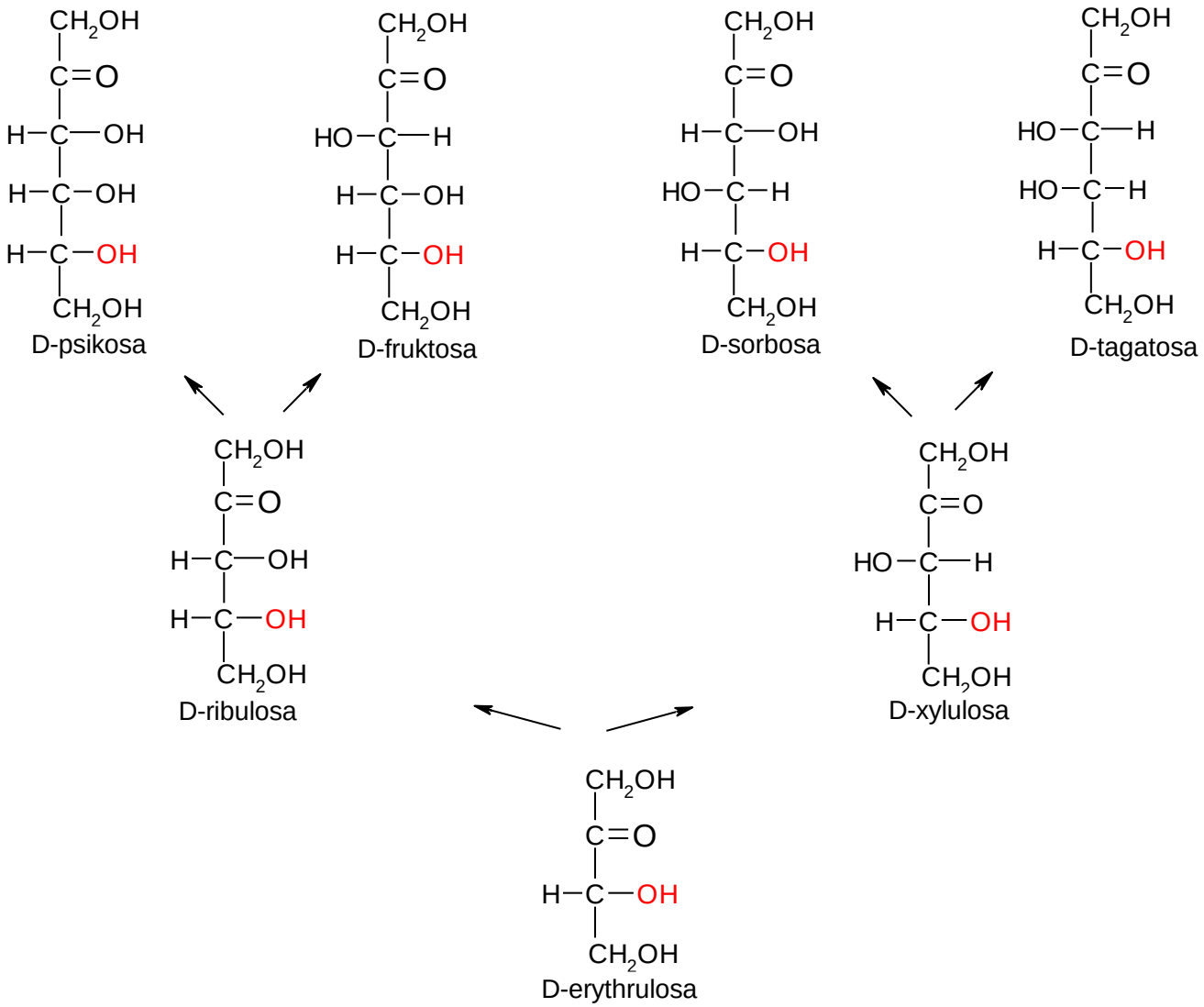
Symboly D- a L- vyjadřují absolutní konfiguraci na asymetrickém uhlíkovém atomu nejvzdálenějším od karbonylové skupiny ve Fischerově projekci

Optická otáčivost: (+); (-)

KONFIGURAČNÍ SOUVISLOSTI D-ALDOS

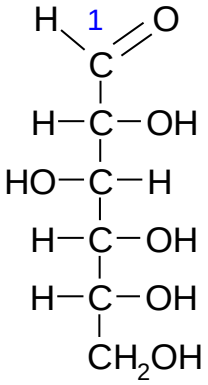


KONFIGURAČNÍ SOUVISLOSTI D-KETOS

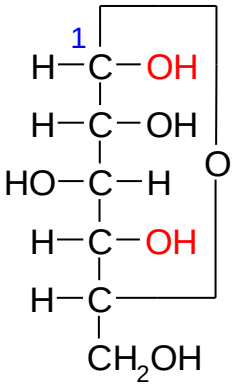


CHEMIE CUKRŮ

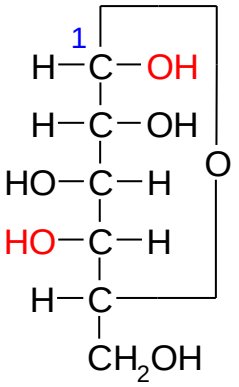
Spontánní intramolekulární adicí jedné z hydroxylových skupin (primární nebo sekundární hydroxylové skupiny) na karbonylovou skupinu vznikají cyklické poloacetaly (pyranosy, furanosy). Vzniká nové chirální centrum.



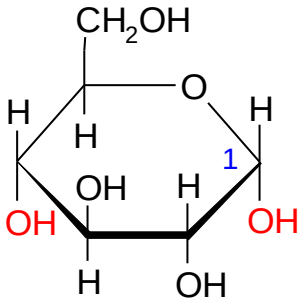
D-glukosa



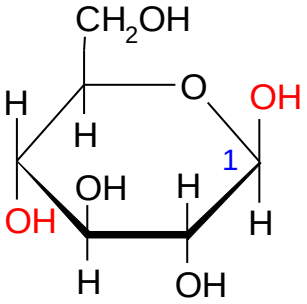
cis = α–anomer



trans = β–anomer



α-D-glukopyranosa



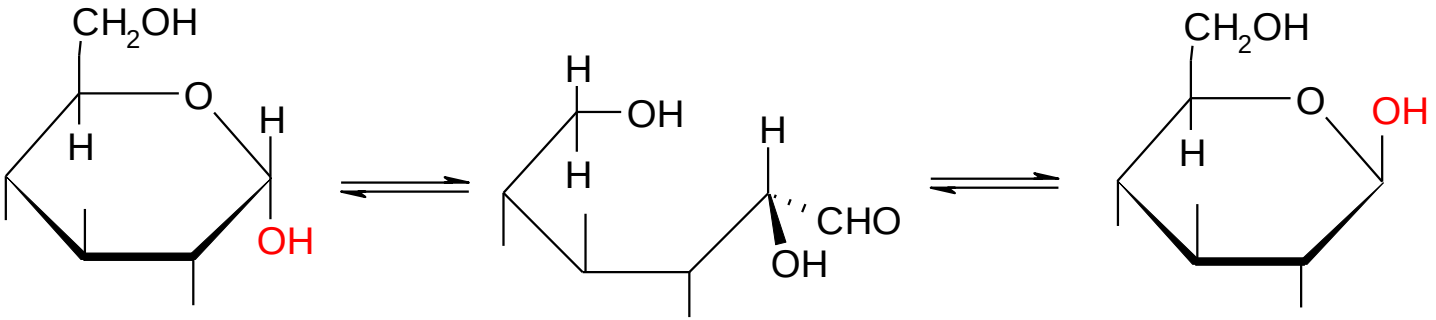
β-D-glukopyranosa

CHEMIE CUKRŮ

V krystalickém stavu existují monosacharidy výhradně v cyklických strukturách, tedy jako α- nebo β-anomery

Mutarotace - spontánní změna optické rotace čerstvě připraveného roztoku stereomeru

Potvrzuje výskyt cukrů v cyklické formě



α-D-glukopyranosa

hydratovaná aldehydická forma glukosy

β-D-glukopyranosa

$[\alpha]_D$ + 112 ^{0}

$[\alpha]_D$ + 19 ^{0}

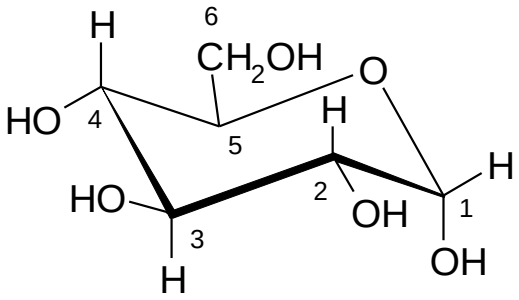
HOH

HOH

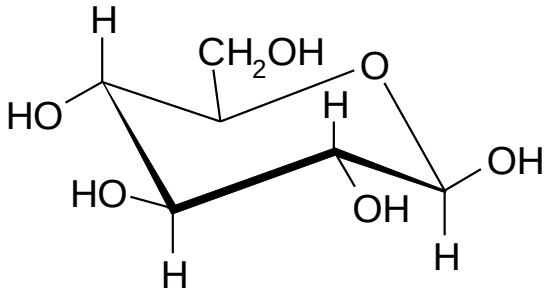
52,5 ^{0}

CHEMIE CUKRŮ

Cyklické formy sacharidů nejsou rovinnými útvary. Termodynamicky nejvýhodnější konformací pyranos jsou konformace židličkové



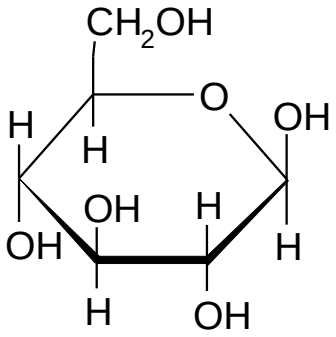
α-D-glukopyranosa



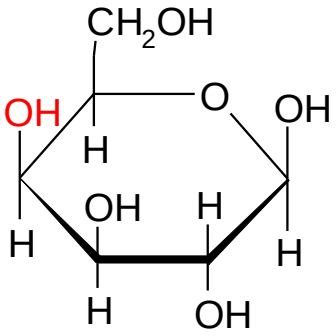
β-D-glukopyranosa

CHEMIE CUKRŮ

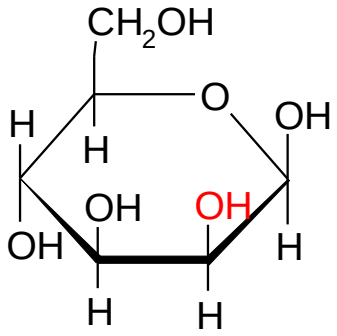
Epimery jsou isomery, které se liší v konfiguraci na jednom asymetrickém centru.



β-D-glukosa



β-D-galaktosa



β-D-manosa

ZÁKLADNÍ MONOSACHARIDY

TETROSY

Čtyři možné isomery tvoří dva páry enantiomerů:

- D- a L-threosa
- D- a L-erythrosa

Nevyskytují se volné

- D-erythroso-4-fosfát má klíčovou roli při tvorbě aromátů
- Erythrulosa (fosfát vzniká jako meziprodukt i při fotosynthese)

ZÁKLADNÍ MONOSACHARIDY

PENTOSY

- D-ribosa je universální, její fosfáty mají základní metabolický význam, složky nukleových kyselin a nukleotidových koenzymů
- D-ribulosa je ketopentosa odpovídající ribose, P a P-P estery při přeměně cukrů
- D-xylulosa = C-3 epimer ribulosy, součást rostlinných polysacharidů
- L-arabinosa a D-xylosa - obvyklé součásti složených polysacharidů, hemicelulos, pektinů a rostlinných polymerních sekretů (gum a slizů). Nalézají se rovněž jako cukerná složka fenolických glykosidů.

ZÁKLADNÍ MONOSACHARIDY

HEXOSY - většinou jsou ubikvitární

- D-glukosa jednak volná (ovoce), jednak tvoří polysacharidy (škrob, celulosa a jiné glukany); významné fosforečné estery
- D-manosa = C-2 epimer glukosy, součást polysacharidů, u živočichů součást glykoproteinů, mukopolysacharidů
- D-galaktosa = C-4 epimer glukosy, složka mléčného cukru a oligosacharidů, v agaru je přítomna L-galaktosa
- D-fruktosa (levulosa); volná ve formě pyranosy, furanoidní forma pouze v oligosacharidech (sacharosa) a polysacharidech (inulin); součást medu; P-estery mezistupně při odbourávání glukosy

SPECIFICKÉ MONOSACHARIDY

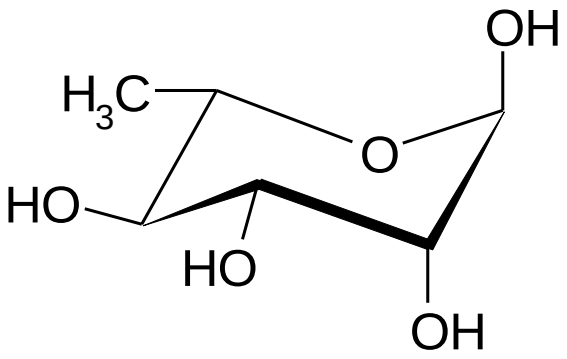
DEOXYCUKRY

- 2-deoxyribosa – ubikvitární jako složka DNA

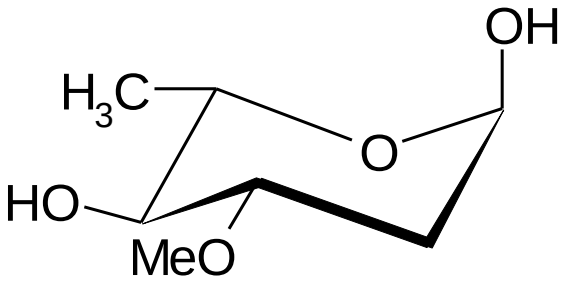
V rostlinách jako cukry, u nichž byla jedna nebo dvě hydroxylové skupiny eliminovány redukcí – součást některých glykosidů

- L-rhamnosa (6-deoxy-L-manosa) součást heterogenních polysacharidů a mnoha glykosidů
- L-fukosa (6-deoxy-L-galaktosa) součást polymerů řas Phaeophyceae a některých gum (Tragacanta)
- D-chinovosa (6-deoxy-D-glukosa) cukerná část triterpenoidního saponinu přítomného v r. *Cinchona*
- Některé 6-deoxyhexosy ve formě methyletherů jsou specifické v kardioaktivních glykosidech, např. L-thevetosa (= 6-deoxy-3-O-methyl--L-glukosa) a D-digitalosa (6-deoxy-3-O-methyl-D-galaktosa)

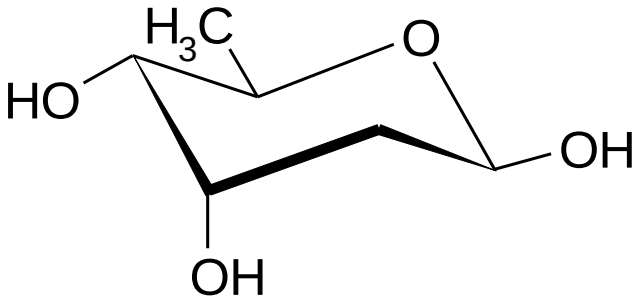
SPECIFICKÉ MONOSACHARIDY



α-L-Rhamnosa



α-L-Oleandrosa



β-D-Digitoxosa

URONOVÉ KYSELINY

HEXOSY → SPECIFICKÁ DEHYDROGENASA → CH_2OH → -COOH

- KYSELINA D-GLUKURONOVÁ
- KYSELINA D-GALAKTURONOVÁ

↓

↓

- PEKTIN, GUMY

POLYALKOHOLY

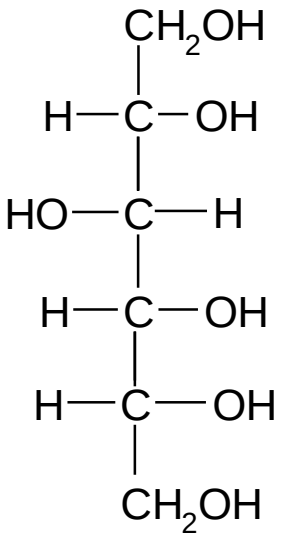
KARBONYLOVÁ FUNKCE MONOSACHARIDU
→ REDUKCE → POLYALKOHOL

V molekule o 2 H více

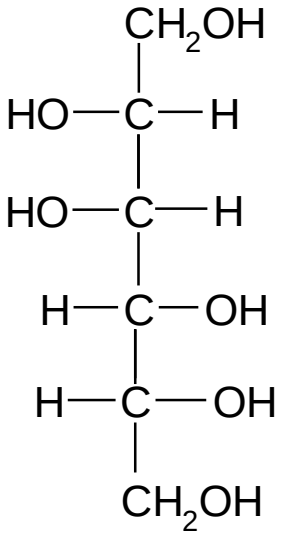
Neredukují Fehlingův roztok

Nepodléhají alkoholickému kvašení

Nejrozšířenější D-sorbitol a D-manitol



D-Sorbitol

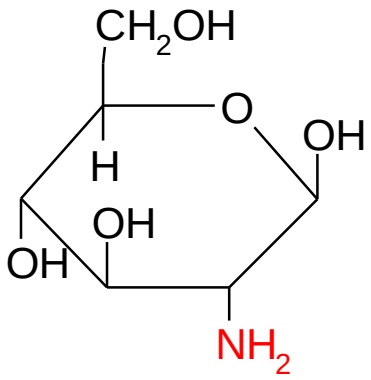


D-Manitol

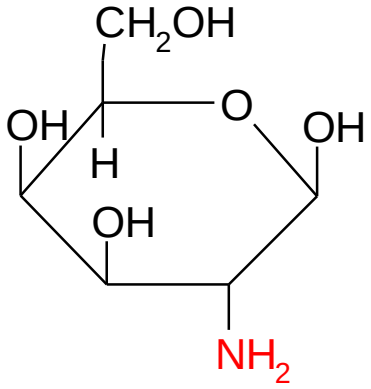
AMINOCUKRY

- ZÁKLADNÍ SLOŽKY BAKTERIÁLNÍCH POLYSACHARIDŮ
- SLOŽKY ANTHRACYKLINOVÝCH ANTIBIOTIK – CYTOSTATIK (Adriamycin, Daunorubicin, Aclarubicin)
- POLYMERY ČLENOVCŮ A KORÝŠŮ (CHITIN)
- SLOŽKY ŽIVOČIŠNÝCH GLYKOPROTEINŮ
- V NĚKTERÝCH HOUBÁCH
- VZÁCNĚ VE VYŠŠÍCH ROSTLINÁCH

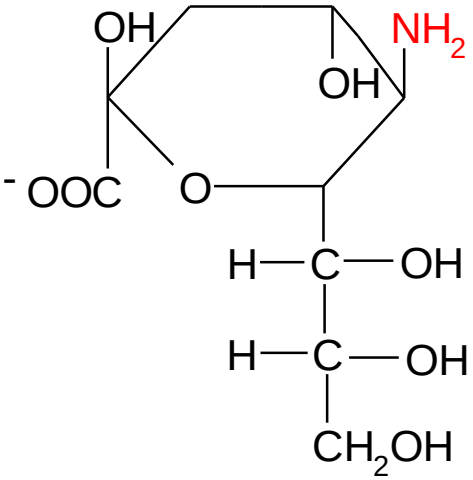
AMINOCUKRY



β-D-glukosamin
(chitosamin)



β-D-galaktosamin
(chondrosamin)



kys. neuraminová
membránové glykolipidy
"bifidus faktory"

ROZVĚTVENÉ CUKRY

- ČASTÉ V HOUBÁCH
- VÝJIMEČNĚ VE VYŠŠÍCH ROSTLINÁCH (vázané jako estery nebo glykosidy)

GLUKOSA

Připravuje se enzymatickou hydrolysou škrobu účinkem α-amylasy a amyloglukosidasy

ČL 2017

- Glucosum anhydricum
- Glucosum liquidum
- Glucosum liquidum dispersione desiccatum
- Glucosum monohydricum

Přísné testy na rozpustnost, neutrální charakter, nepřítomnost škrobu a dextrinu, limitní testy na sulfidy, chloridy, sírany a Ba, As, Cd a Pb

GLUKOSA

Připravují se

- vodné roztoky pro parenterální použití
- injekční roztoky (5% a 10%)
- hypertonické injekční roztoky (10%, 20%, 40%)

Použití při:

- rehydrataci, když ztráta vody převýší ztrátu chloridu sodného a jiných elektrolytů
- prevence dehydratace
- profylaxe a úprava ketosy při podvýživě
- vehikulum pro podávání léčiv v pre- nebo postoperativní době

GLUKOSA

Roztoky glukosy

- podávají se velmi pomalu
- doporučen biologický monitoring (glykosurie, acetonurie, hladina K v krvi)
- pokud třeba, doplňuje se podání insulinu a draslíku

Kontraindikace v případě retence vody

FRUKTOSA

Připravuje se hydrolysou inulinu (Asteraceae) – *Helianthus tuberosus* – topinambur hlíznatý, *Cichorium intybus* – čekanka obecná

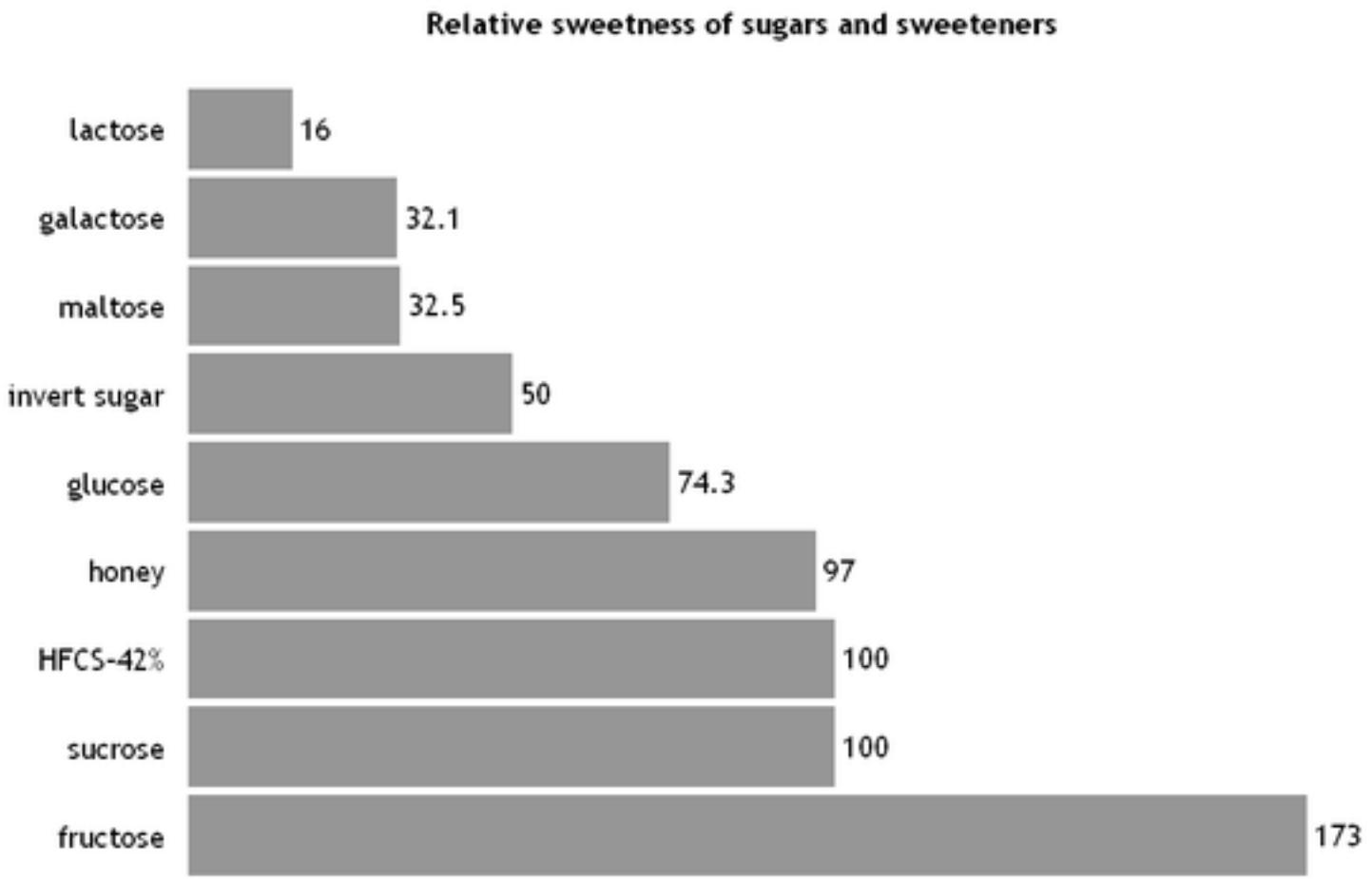
Přítomná ve všech plodech a v medu

Přísné testy na rozpustnost, neutrální charakter, nepřítomnost škrobu a dextrinu, limitní testy na sulfidy, chloridy, sírany a Ba, As, Cd a Pb

Použití: ČL 2017 Fructosum

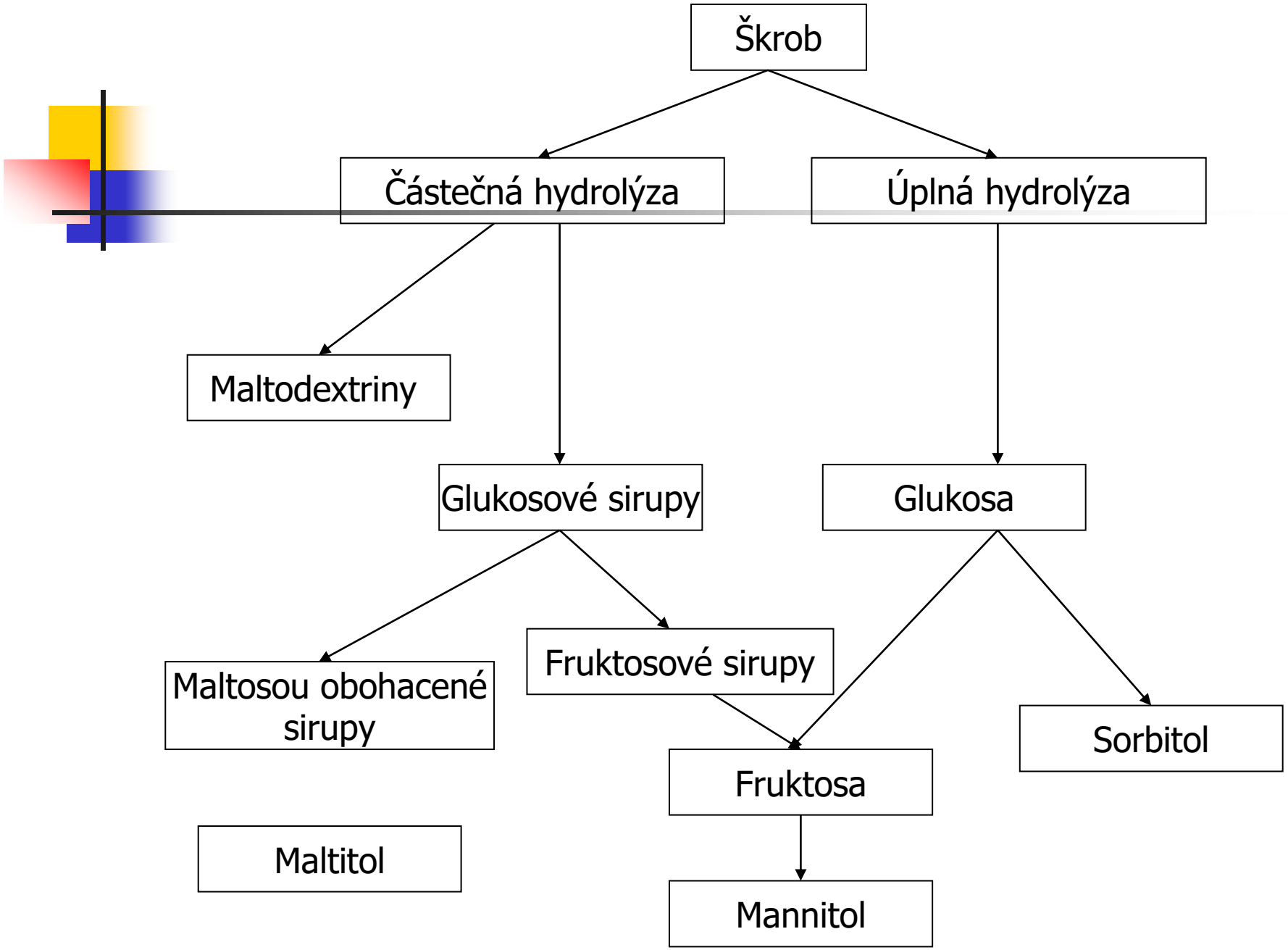
- parenterální výživa
- v dietě diabetiků
- střevní resorpce pomalá, nespouští sekreci insulinu
- metabolismus hepatální
- sladidlo – 1,7 x větší sladivost než sacharosa

Sladivost


Relative sweetness of sugars and sweeteners
lactose
16
galactose
32.1
maltose
32.5
invert sugar
50
glucose
74.3
honey
97
HFCS-42%
100
sucrose
100
fructose
173

Helianthus tuberosus

Cichorium intybus


Škrob
Částečná hydrolýza
Úplná hydrolýza
Maltodextriny
Glukosové sirupy
Glukosa
Maltosou obohacené sirupy
Fruktosové sirupy
Sorbitol
Fruktosa
Maltitol
Mannitol

D-SORBITOL

Připravuje se katalytickou hydrogenací pod tlakem nebo elektrolytickou redukcí glukosy

V přírodě:

- plody rostlin Rosaceae – *Sorbus aucuparia* – jeřáb ptačí
- stélky mořských řas

ČL 2017

- Sorbitolum
- Sorbitolum 70% cristallisabile
- Sorbitolum 70% non cristallisabile
- Směsi s alifatickými kyselinami

D-SORBITOL

Použití:

Pro infusione:

- 5% a 10% roztok - pro rehydrataci, kalorickou indiferenci, profylaxe ketosy, prostředek pro podání léčiv

Jiné:

- cholagogum
- při dispepsiích a jako doplňkový prostředek při obstipaci
- sladidlo pro diabetiky, je metabolizován na D-fruktosu → glykogen
- farm. technologie – regulace vlhkosti v práškách, plasticizer želatiny, prostředek zpomalující krystalisaci cukru
- potravinářský průmysl – je výborně rozpustný, hygroskopický, není kariogenní, nepodléhá mikrobiální degradaci
- EU kód: E420

D-MANNITOL

Připravuje se epimerisací D-glukosy v alkalickém prostředí a následně katalytickou nebo elektrolytickou redukcí

V přírodě:

- Mana (*Fraxinus ornus* – jasan zimnář, Oleaceae)
- stélky hnědých řas (*Laminaria*)

ČL 2017

- Mannitolum

D-MANNITOL

Použití:

Pro infusione:

- intravenosně 10% nebo 20% roztok pomalu při oligourii a anurii, diuretikum - je nesnadno metabolisován a při parenterální aplikaci podléhá rychlé glomerulární filtraci a žádné tubulární resorpci

Jiné

- per os – cholecystokinetikum, laxans
- příprava pacienta na kolonoskopii
- potravinářství
- EU kód: E421

MANNA - MANA

Fraxinus ornus L., jasan zimnář (Oleaceae)

- Výskyt: Jižní Evropa
- Užívaná část: Na vzduchu zaschlá šťáva získaná nařezáváním kůry stromu
- Sběr a úprava: Po zaschnutí se odlupují výlučky
- Makro: Zaokrouhlené kusy bělavé nebo slabě nažloutlé, chuti sladké
- OL: Manitol
- Účinek: Zřeďuje obsah střevní
- Použití: Mírné laxans v pediatrii

Fraxinus ornus L., jasan zimnář (Oleaceae)

MANNA

MEL - MED
Apis mellifica L., včela medonosná (Apidae)

- Popis: Z voštin vytočená tekutina, časem zrnitě krystalizující
- Sběr a úprava: VII-VIII, zbavení mechanických příměsí
- Makro: Bledě žlutá až hnědožlutá viskosní tekutina, charakt. vůně (med lipový, akátový, lesní), sladké chuti
- OL: - invertní cukr (80 %)
  - glukosa, fruktosa, sacharosa
  - acetylcholin, cholin
  - vitaminy
  - bakteriostaticky účinné látky (stopy)
  - pylová zrna

MEL – MED

- Použití: - výživný a posilující prostředek
  - při nemocech z nachlazení
  - sladidlo
  - mírné laxans

- Poznámka: individuální intolerance

- MEL FOENICULI
- MEL ANISATI

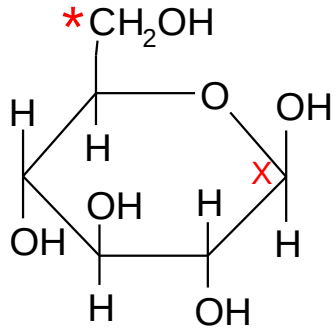
- GELÉE ROYALE
- PROPOLIS

Apis mellifica

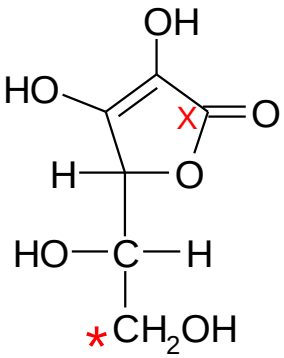
PROPOLIS

Apis mellifica

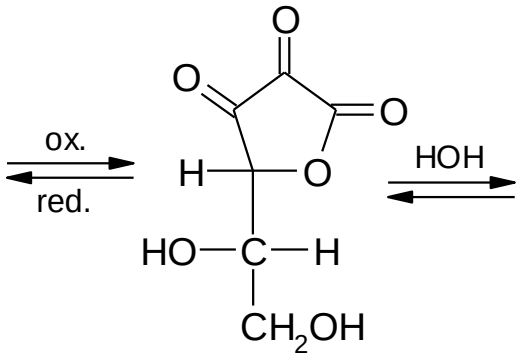
DERIVÁTY CUKRŮ
KYSELINA ASKORBOVÁ



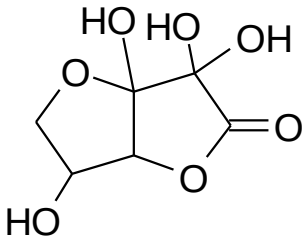
β-D-glukopyranosa



askorbová kyselina
L-(+)-threo-askorbová kyselina



dehydroaskorbová kys.



bicyklický hydratovaný hemiacetal

Rosa canina L.
Capsicum annuum L
Hippophae rhamnoides L.
Actinidia chinensis Planch. (kiwi)