

## DUM č. 6 v sadě

### 22. Ch-1 Biochemie

Autor: Martin Krejčí

Datum: 31.01.2014

Ročník: 6AF, 6BF

Anotace DUMu: Glykosidy

Materiály jsou určeny pro bezplatné používání pro potřeby výuky a vzdělávání na všech typech škol a školských zařízení. Jakékoliv další využití podléhá autorskému zákonu.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

# SACHARIDY

## VI.

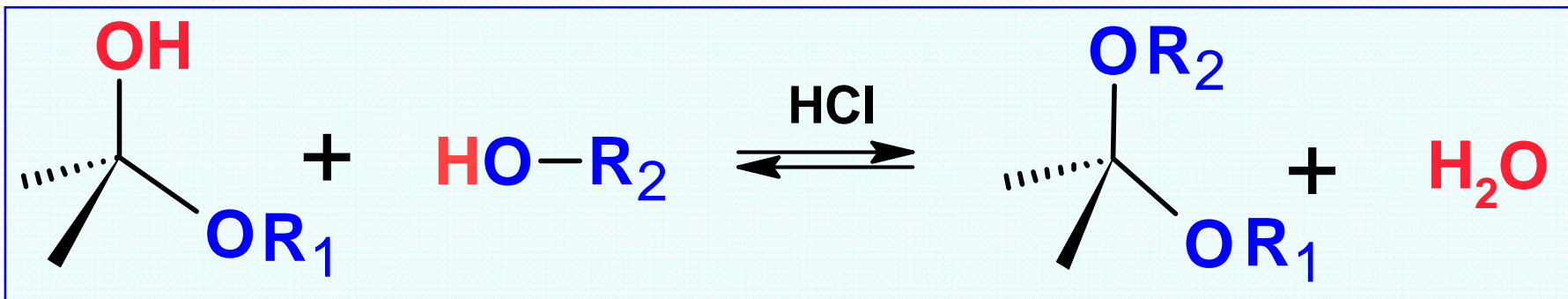
Glykosidy

Mgr. Martin Krejčí

## Co to jsou Glykosidy?

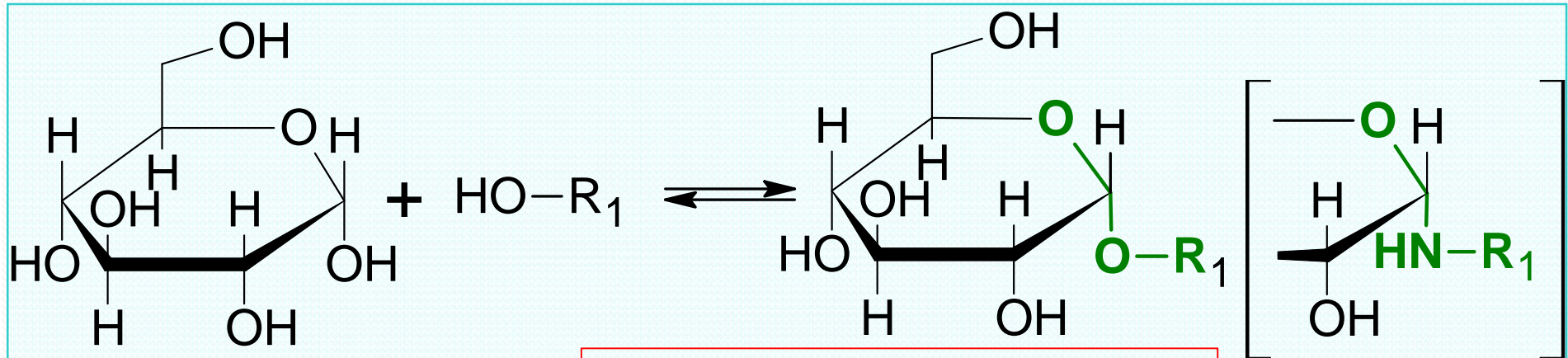
- Obecně **acetal** monosacharidů.
- Vznikají reakcí poloacetalové hydroxylové skupiny s jinou molekulou za současného odštěpení molekuly  $H_2O$ .
- Nově vzniklá chemická vazba se označuje jako **glykosidová** (dle anomerní formy sacharidu buď  $\alpha$  nebo  $\beta$ ).
- Je-li další molekulou sacharid vznikají oligomery či polymery sacharidů – HOMOGLYKOSIDY (viz. ppt Sacharidy V.)
- Je-li další molekulou aglykon (necukerná složka) vznikají HETEROGLYKOSIDY.

# ACETALY – jejich tvorba



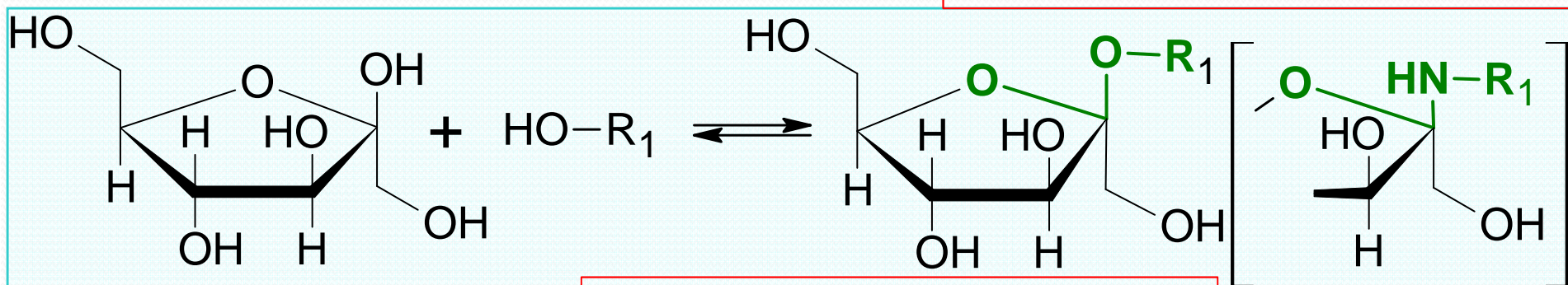
- Působením alkoholů na hemiacetaly v kyselém prostředí.
- Stejně z hemiacetalů mono(oligo)sacharidů působením např. alkoholů vznikají acetaly sacharidů – GLYKOSIDY.
- Anomerní poloacetalový hydroxyl je potom nahrazen alkoxykupinou

# O-(N-)glykosidická vazba



**$\alpha$ -O-glykosidická vazba**

**$\alpha$ -N-glykosidická vazba**



**$\beta$ -O-glykosidická vazba**

**$\alpha$ -N-glykosidická vazba**

# Aglykon

- **Aglykon**: alkohol (fenol), karboxylová kyselina, amin, thiol.

**O-glykosidová vazba** – etherová (alkoholy, fenoly), esterová (karboxylové kyseliny).

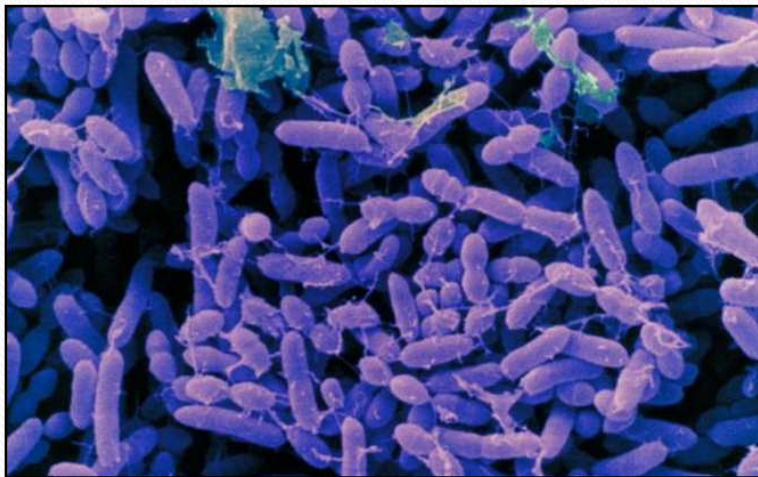
**N-glykosidová vazba** – (dusíkaté báze v nukleotidech apod.).

**S-glykosidová vazba** , **C-glykosidová vazba**.

- Aglykonem mohou být sloučeniny **alifatické, aromatické i heterocyklické**.
- Heteroglykosidy díky aglykonu velký **fyziologický účinek**. Součást rostlinných drog, antibiotik, barviv.
- Štěpení vazby pomocí specifických enzymů – **hydroláz**.

# O-glykosidy

- Antibiotikum  
produkované  
půdními  
aktinomycetami  
*Streptomyces griseus*

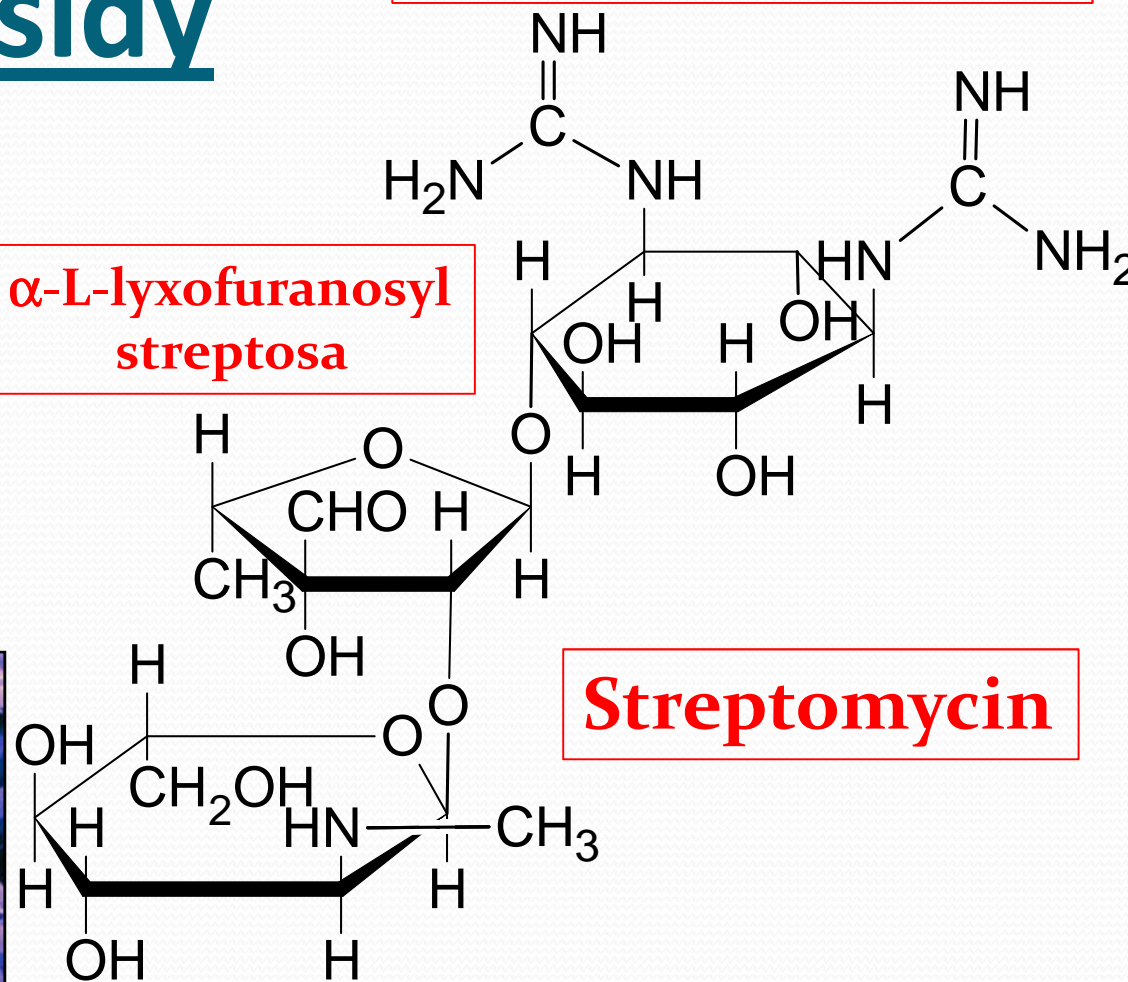


diguanodinoscilloinositol

$\alpha$ -L-lyxofuranosyl  
streptosa

Streptomycin

N-methyl- $\alpha$ -L-glukopyranosyl

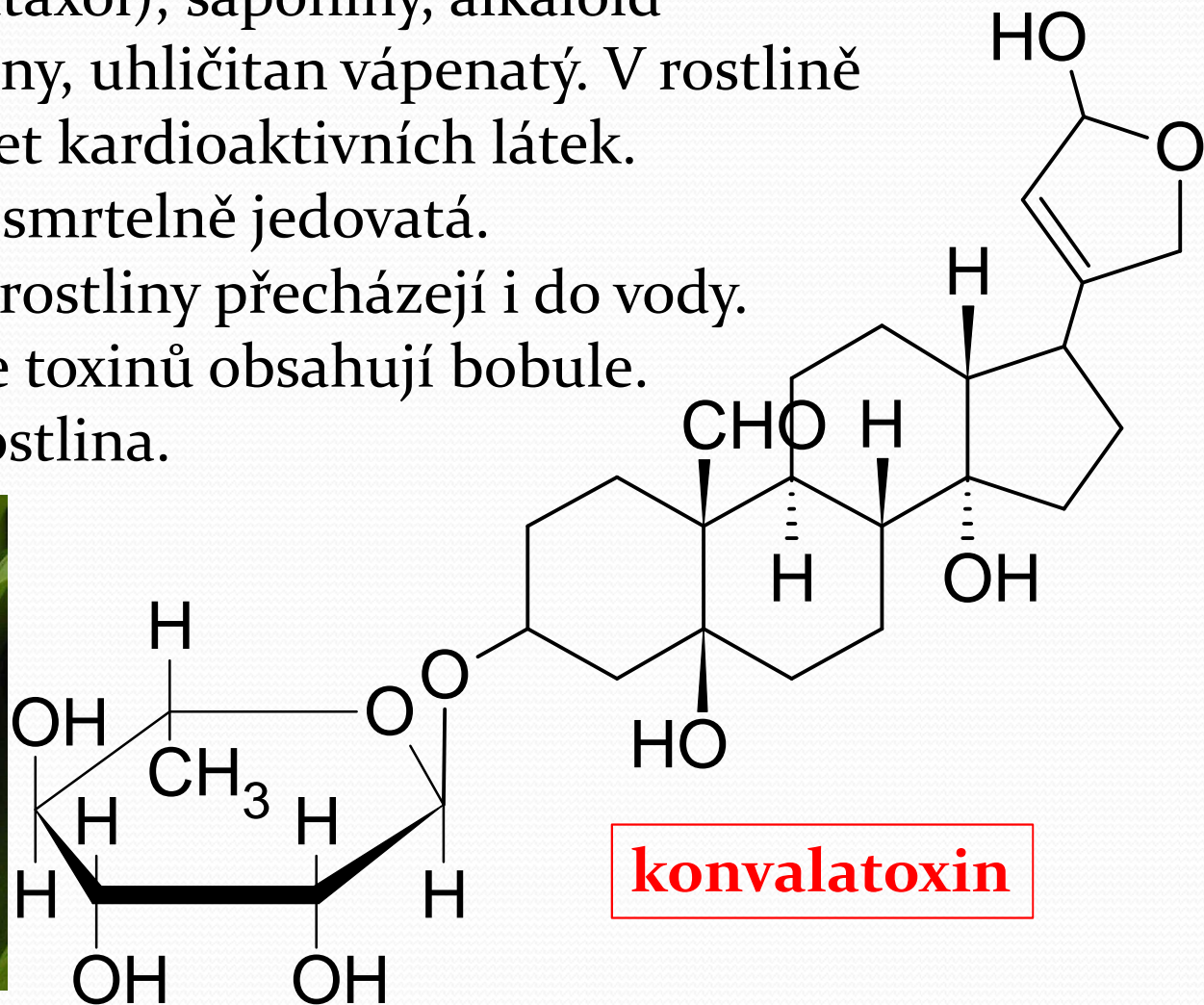


# konvalinka vonná

*Convallaria majalis* L.

## O-glykosidy

- Obsahuje jedovaté glykosidy (convalatoxin, convallosid, convallataxol), saponiny, alkaloid majalin, silice, kyseliny, uhličitan vápenatý. V rostlině je obsaženo přes třicet kardioaktivních látek.
- Konvalinka vonná je smrtelně jedovatá.
- Jedovaté látky z této rostliny přecházejí i do vody.
- Nejnižší koncentrace toxinů obsahují bobule.
- Jedovatá je i suchá rostlina.



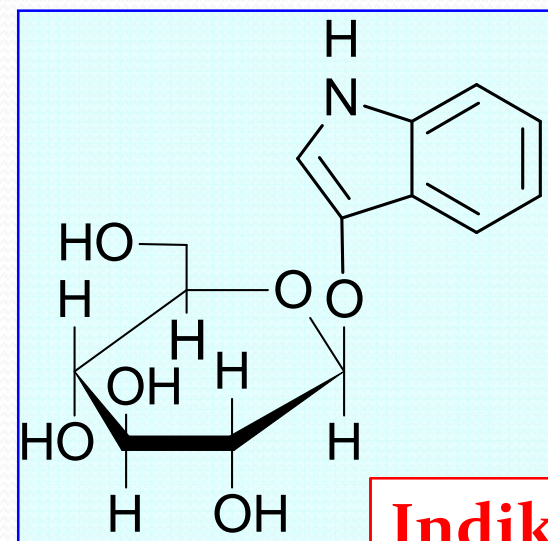


# O-glykosidy

- indigovník pravý (*Indigofera tinctoria*), rostlina zmiňovaná v indických rukopisech již v době před naším letopočtem.
- Poskytuje jasně modré barvivo, které také dalo tomuto rodu jméno: **indigo**.
- Kolem roku 1870 byla rozluštěna chemická struktura indiga a později začalo být ve velkém vyráběno synteticky.
- Mezi obsahové látky zjištěné v indigovníku pravém (*Indigofera tinctoria*) náleží indicin, flavonoidy, apigenin, kaemferol, luteolin, quercetin, dále kumariny, kardioaktivní glykosidy, saponiny a třísloviny.



Indigovník pravý  
(*Indigofera tinctoria*)



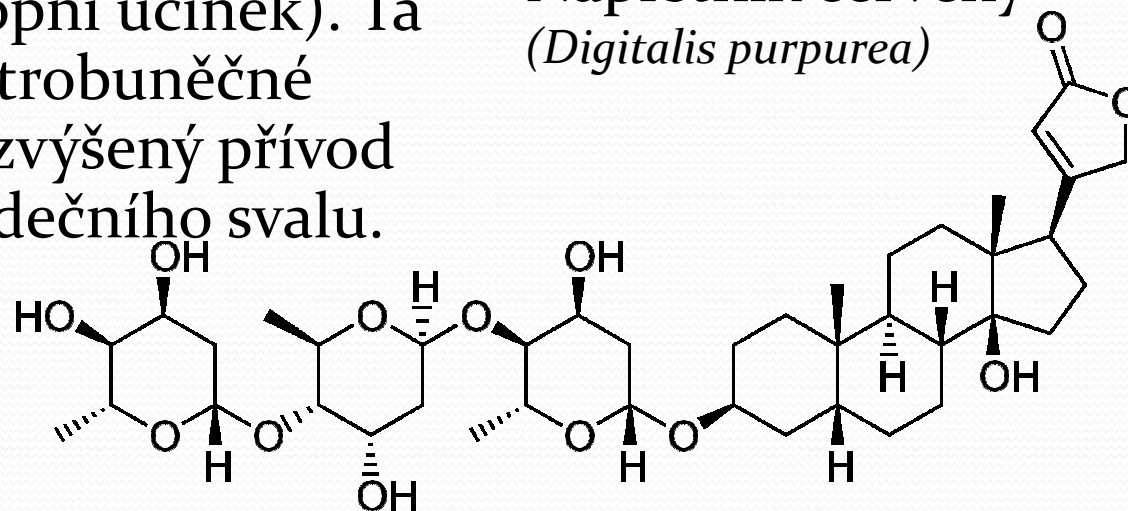
**Indikan**

# O-Glykosidy

- Srdeční glykosidy se přirozeně vyskytují v rostlinách, především v náprstnících (rod *Digitalis*), proto jsou zvané též **digitalisové glykosidy**.
- Na membráně srdeční buňky se váží na iontovou pumpu  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ -ATPázu, inhibují ji, což zvyšuje koncentraci  $\text{Na}^+$  v buňce a zvyšuje účinnost jiné iontové pumpy,  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ -ATPázy (pozitivně inotropní účinek). To se projeví vzestupem vnitrobuněčné koncentrace  $\text{Ca}^{2+}$ , jehož zvýšený přívod zvyšuje sílu kontrakce srdečního svalu.

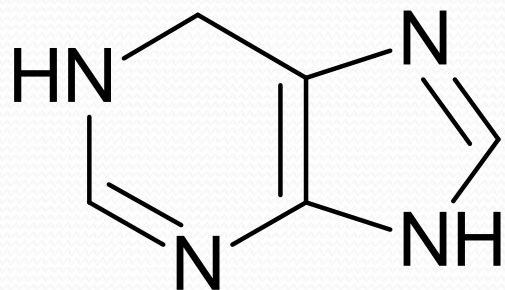


Náprstník červený  
(*Digitalis purpurea*)

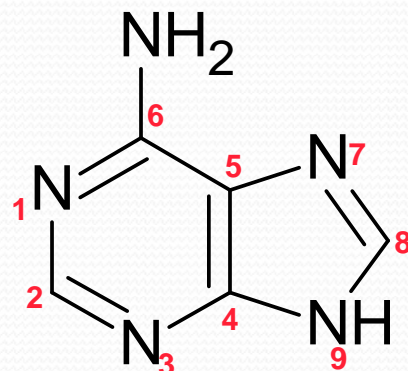
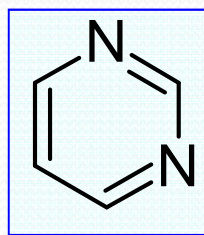
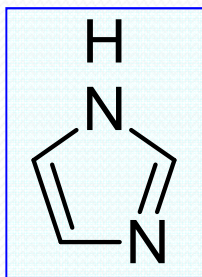


# N-glykosidy

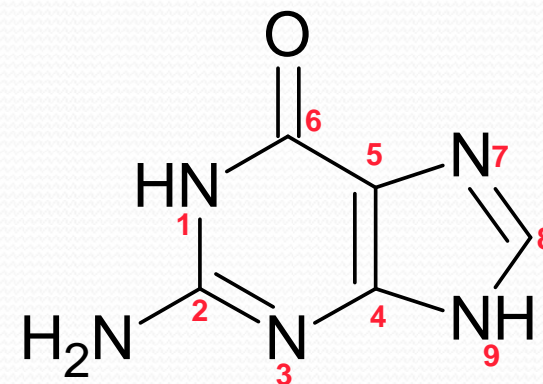
Dusíkaté báze odvozené od kondenzovaného heterocyklu purinu.



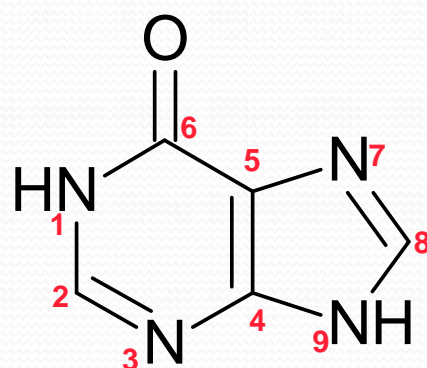
Purin vzniká z pyrimidinu a imidazolu.



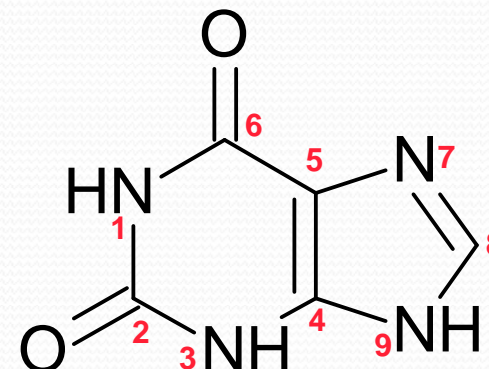
**adenin (Ade, A)**  
**6-aminopurin**



**guanin (Gua, G)**  
**2-amino-6-oxopurin**

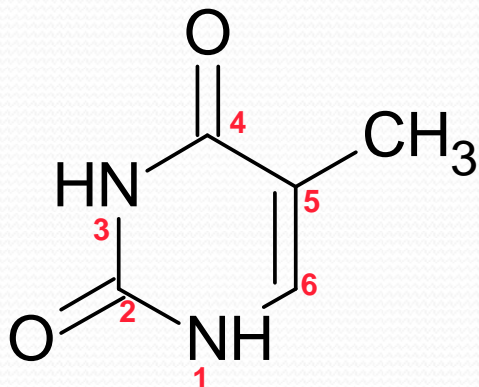


**hypoxanthin (Hyp, I)**  
**6-oxopurin**



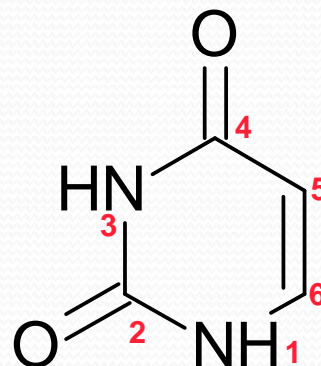
**xanthin**

# N-glykosidy



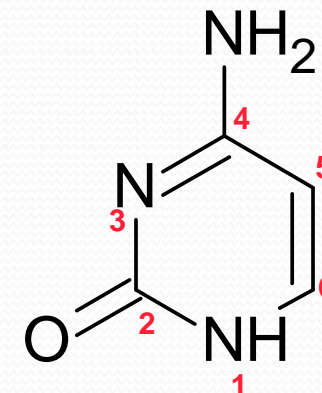
**thymin (Thy, T)**

**5-methyl-2,4-dioxypyrimidin**



**uracil (Ura, U)**

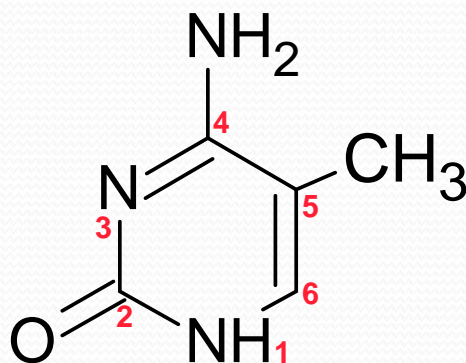
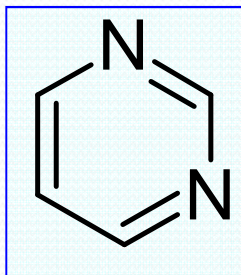
**2,4-dioxypyrimidin**



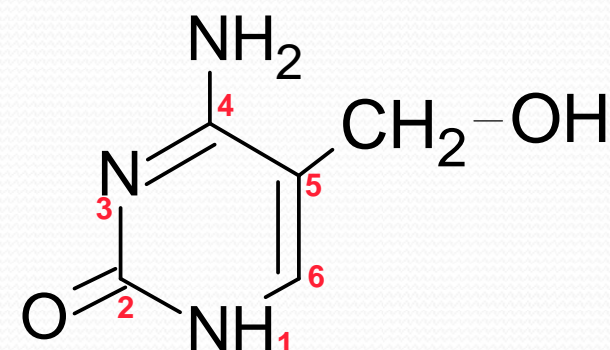
**cytozin (Cyt, C)**

**4-amino-2-oxypyrimidin**

Dusíkaté báze  
odvozené od  
heterocyklu  
pyrimidinu.



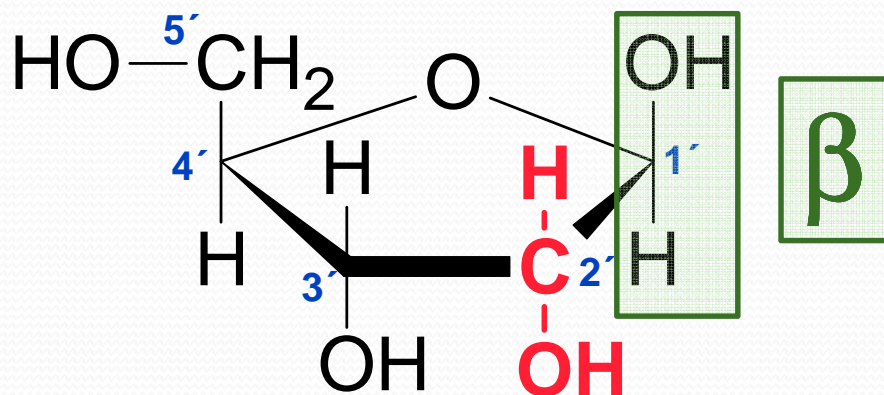
**5-methylcytozin (mC)**



**5-hydroxymethylcytozin (hmC)**

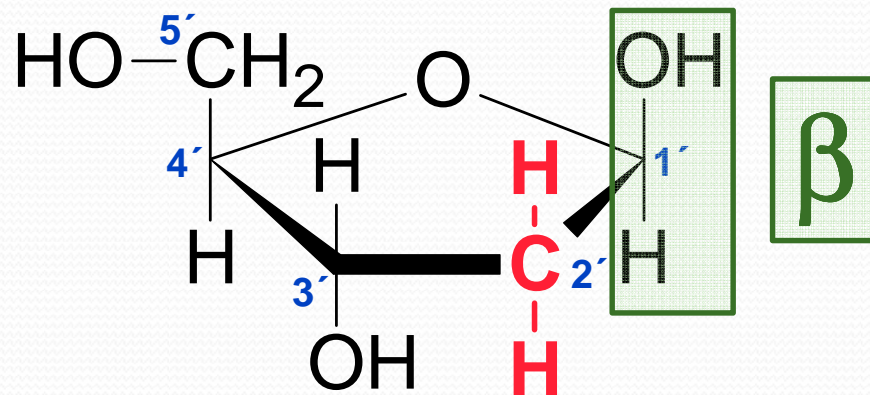
# N-glykosidy

- Cukernou složkou N-glykosidů jsou C<sub>5</sub> sacharidy - β-D-ribofuranosa a 2-deoxy-β-D-ribofuranosa



β-D-ribofuranosa

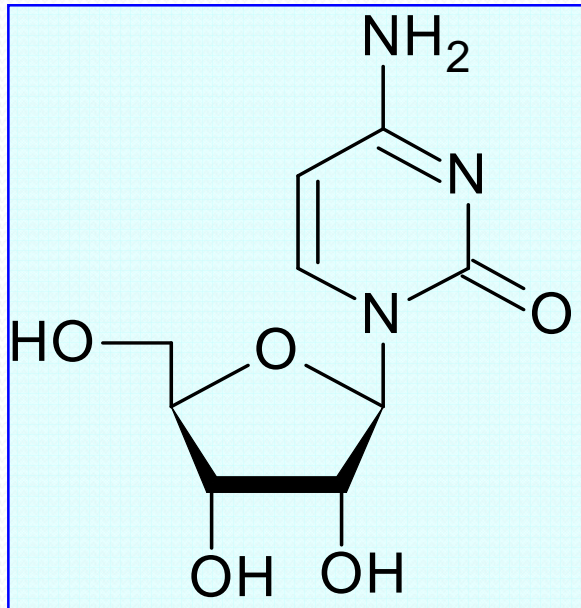
**RNA**



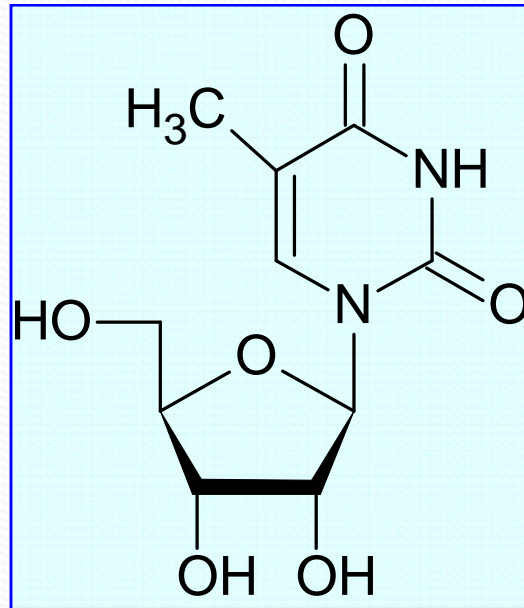
2-deoxy-β-D-ribofuranosa

**DNA**

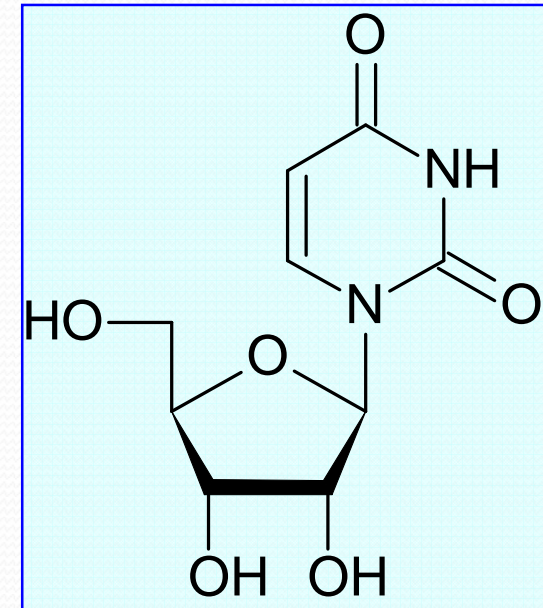
# N-glykosidy



**Cytidin**



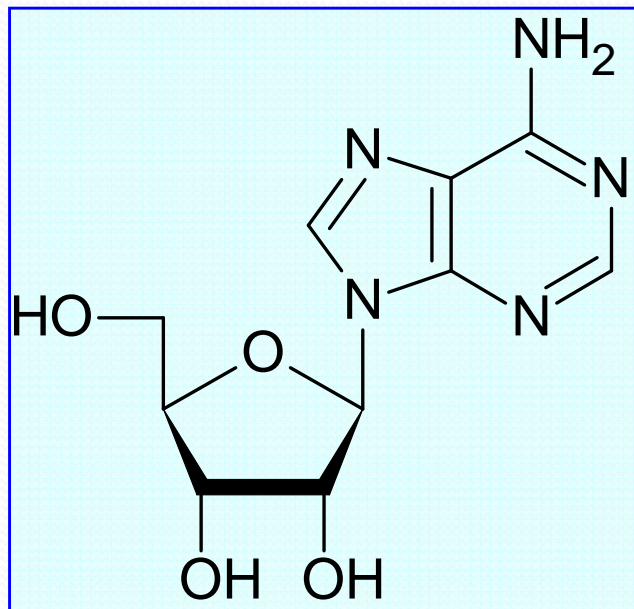
**Thymidin**



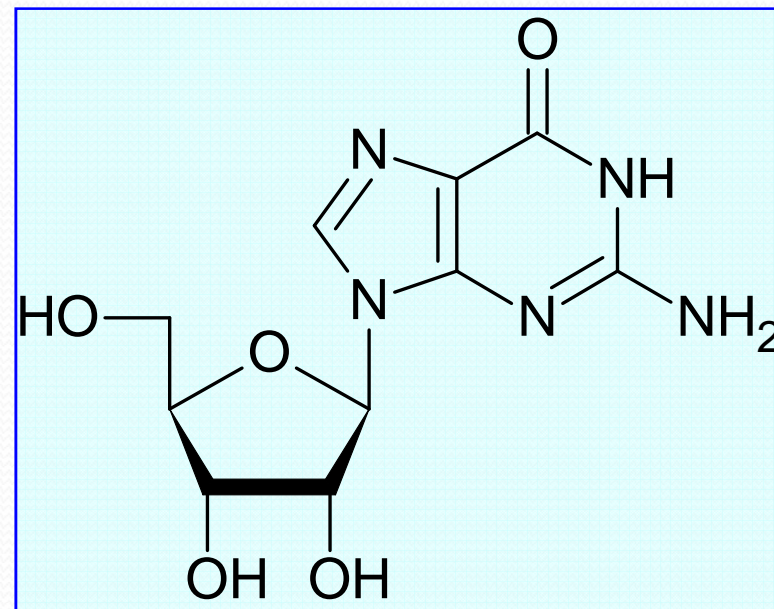
**Uridin**

- N – glykosidy , vzniklé navázáním dusíkaté báze na cukernou složku nazýváme **NUKLEOSIDY**.
- V RNA se objevují **ribonukleosidy**.
- Názvy pyrimidinových nukleosidů mají koncovku **-idin**.

# N-glykosidy



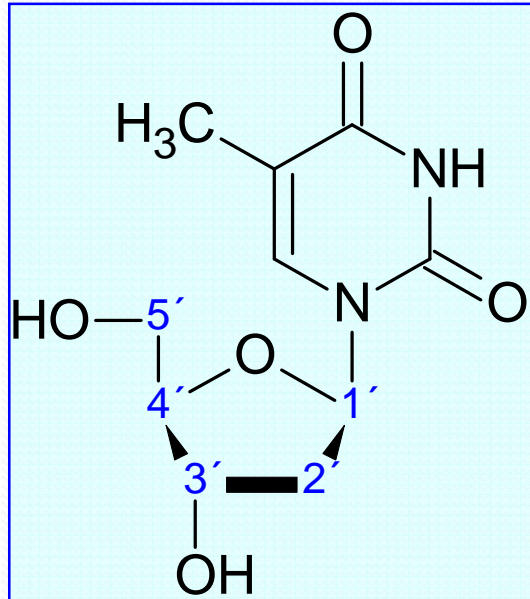
**Adenosin**



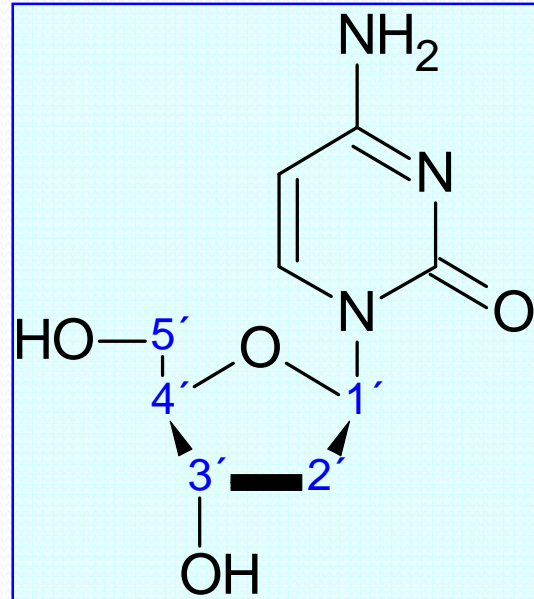
**Guanosin**

- Názvy purinových nukleosidů mají koncovku **-osin**.
- Uhlíkové atomy cukerné složky značíme čísla 1' - 5', aby bylo odlišeno od číslování heterocyklického kruhu.

# N-glykosidy

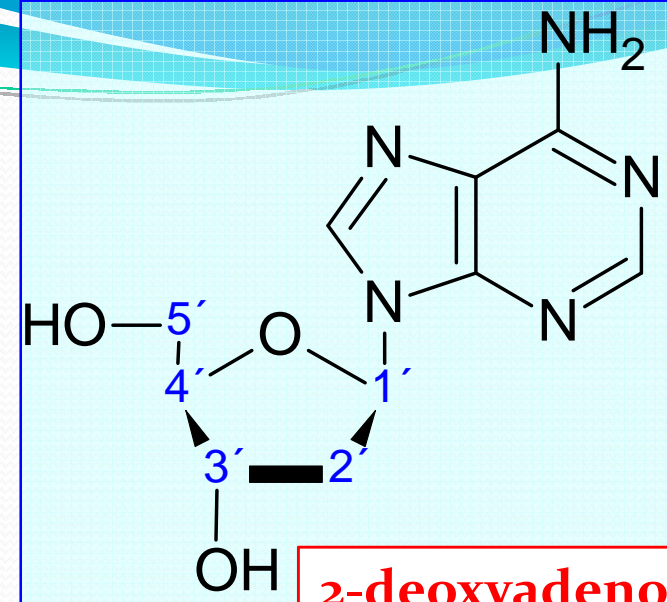


**2-deoxythymidin  
dT**

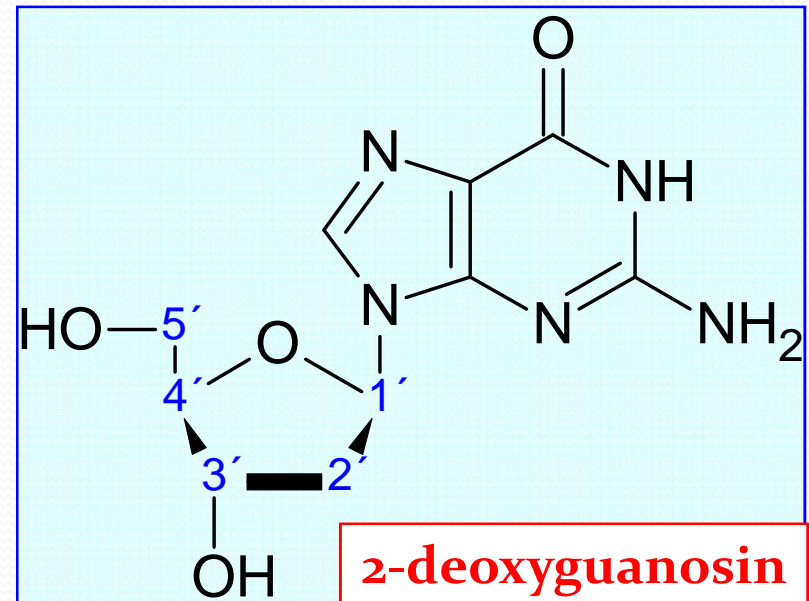


**2-deoxycytidin  
dC**

- V DNA se vyskytují 2-deoxyribonukleosidy – dA; dG; dT; dC



**2-deoxyadenosin  
dA**

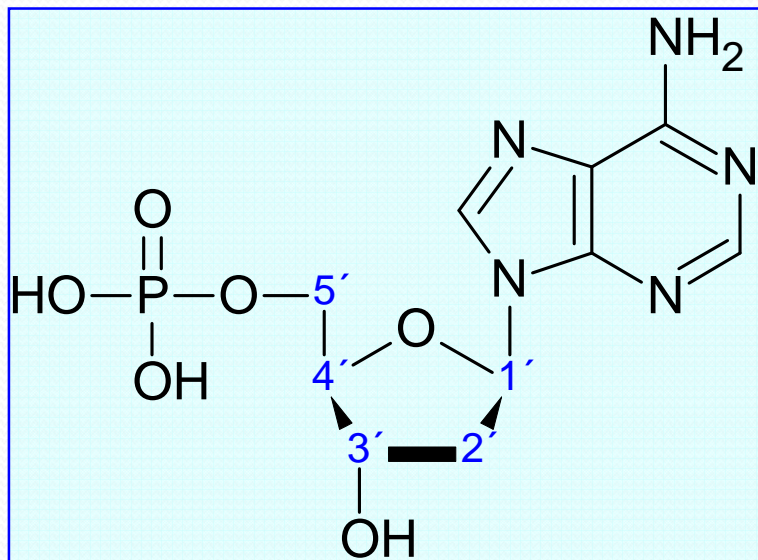


**2-deoxyguanosin  
dG**

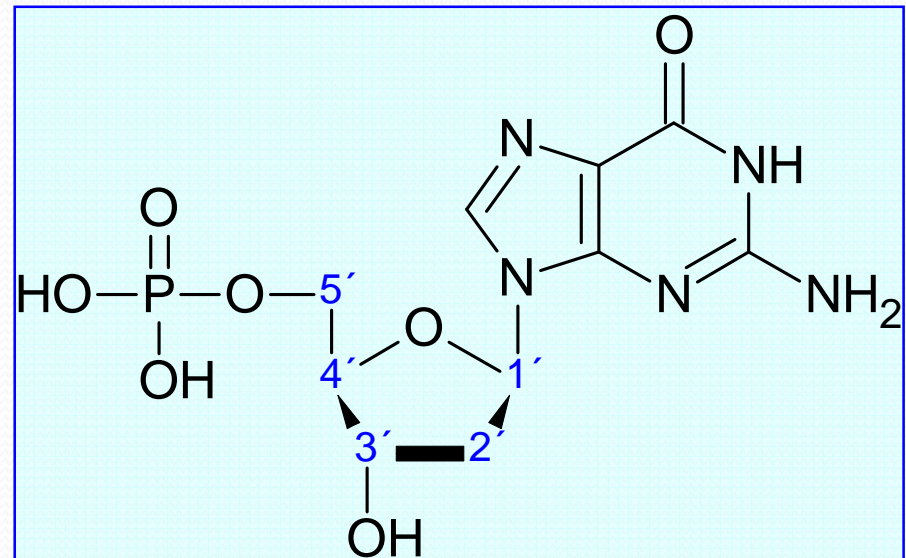


# N-glykosidy

- Esterickou vazbou vázaný fosfát v poloze 5' na cukerném (ribosovém)základu dotváří výsledný **NUKLEOTID**.
- RNA – ribonukleotid (AMP, GMP, UMP, CMP)
- DNA – deoxyribonukleotid (dAMP, dGMP, dTMP, dCMP)

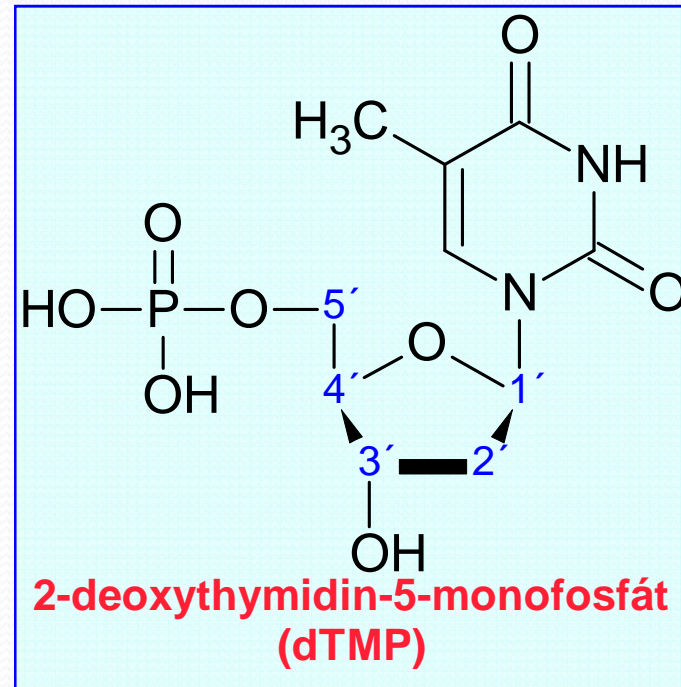
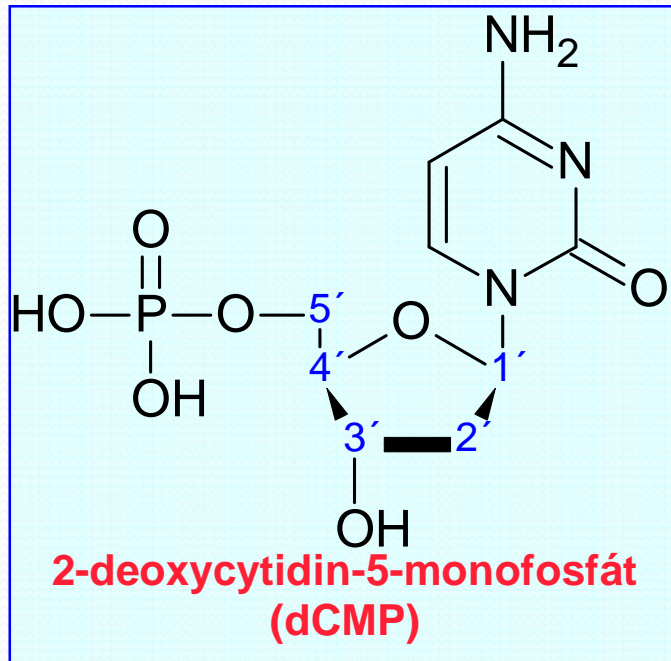


2'-deoxyadenosin-5'-monofosfát  
dAMP



2'-deoxyguanosin-5'-monofosfát  
dGMP

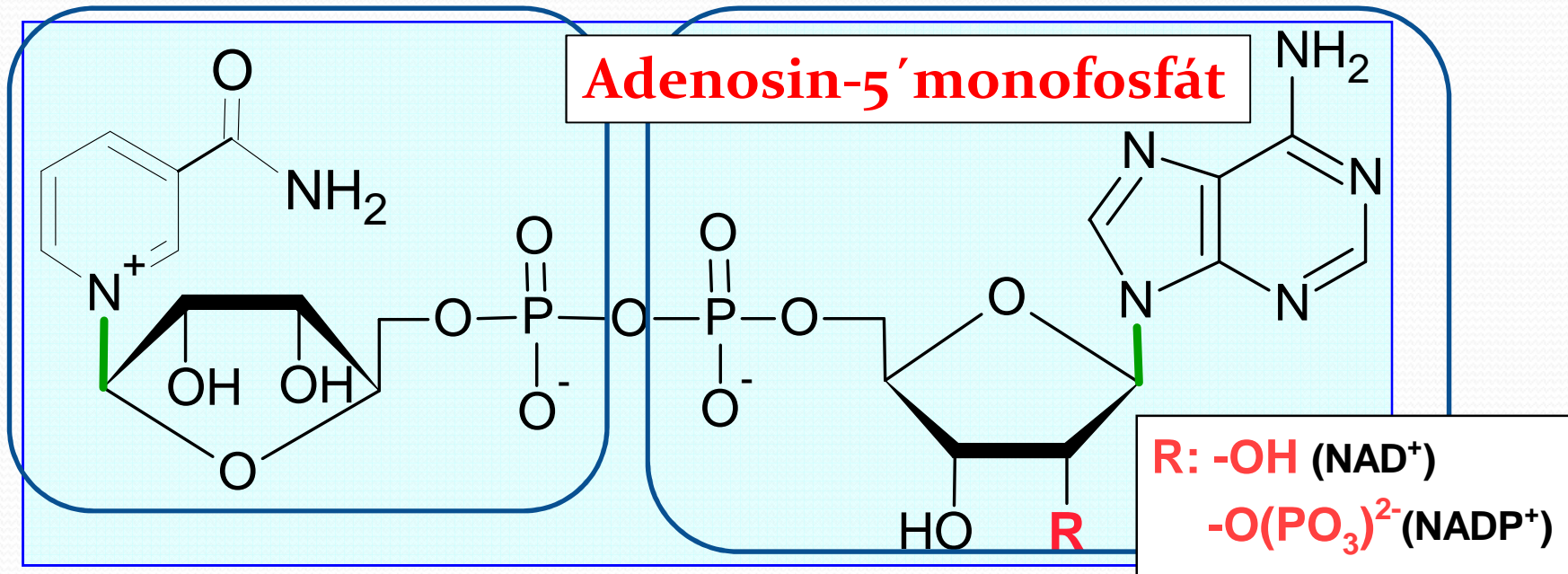
# N-glykosidy



- Pyrimidinové deoxyribonukleotidy
- Analogická je struktura i všech ribonukleotidů (viz. Struktura nukleových kyselin), pouze v cukerné složce v poloze 2' je hydroxylová charakteristická funkční skupina.

# N-glykosidy

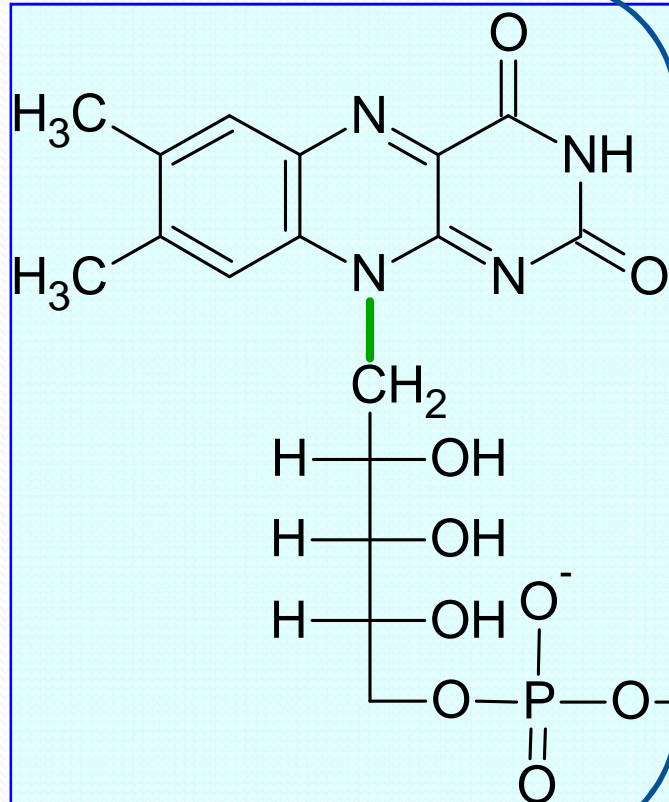
- K N-glykosidům patří i látky s funkcí **koezymů**.
- Příkladem jsou koenzymy enzymů třídy oxidoreduktáz – **NAD<sup>+</sup>**, **NADP<sup>+</sup>**, **FAD**



**NikotinamidAdeninDinukleotid(fosfát)(P)**

# N-glykosidy

## FlavinAdeninDinukleotid



**Riboflavin-5'-monofosfát**

## Adenosin-5'-monofosfát

