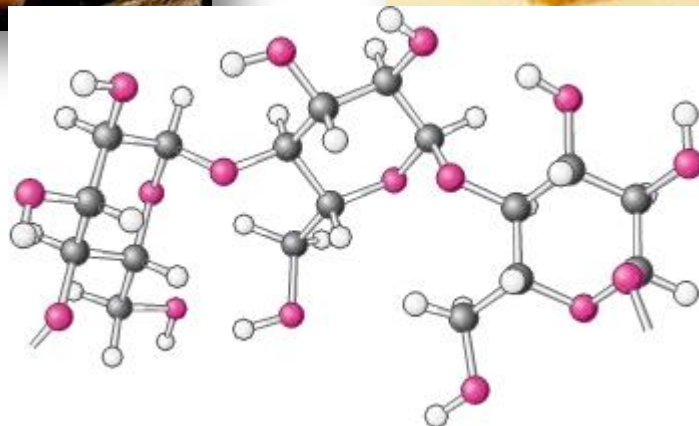


ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ



Δ.Δ. Λεωνίδας

23/10/2015

ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ

- Οι υδατάνθρακες έχουν ευρεία διάδοση στη φύση και είναι σημαντικά συστατικά των τροφίμων καθώς αποτελούν **πηγή ενέργειας** για τον οργανισμό, αλλά και **στοιχεία δομής** (άμυλο, γλυκογόνο, κυτταρίνη) και παράγοντες γεύσης.
- Οι υδατάνθρακες σχηματίζονται στα φυτά με τη διαδικασία της **φωτοσύνθεσης**.
- Οι υδατάνθρακες στα **φυτά** αποτελούν και αποταμιευτικό υλικό στη μορφή **αμύλου**, ενώ στους **ζωικούς** οργανισμούς αντίστοιχα στη μορφή **γλυκογόνου**.
- Ο όρος «**υδατάνθρακας**» χρησιμοποιήθηκε αρχικά, επειδή οι γνωστές τότε ενώσεις της κατηγορίας αυτής ανταποκρίνονταν στο γενικό χημικό τύπο $C_x(H_2O)_x$, δηλαδή προέρχονταν από ενυδατωμένο άνθρακα με το υδρογόνο και το οξυγόνο να περιέχονται στην ίδια αναλογία όπως και στο νερό.

- Ο όρος υδατάνθρακας διατηρείται έως σήμερα παρόλο που γνωστές ενώσεις όπως οξικό οξύ ($C_2H_4O_2$) ή το γαλακτικό οξύ ($C_3H_6O_3$) υπακούουν στο γενικό τύπο των υδατανθράκων χωρίς να έχουν τα χαρακτηριστικά τους, όσο και άλλοι γνωστοί υδατάνθρακες οι οποίοι δεν ανταποκρίνονται στον τύπο αυτό.
- Έτσι η ονομασία «υδατάνθρακας» είναι ένας όρος για μία ολόκληρη τάξη ενώσεων.

- Η ονομασία **σάκχαρα** χρησιμοποιείται για τα απλά μέλη της σειράς των ενώσεων αυτών τα οποία είναι συνήθως ευδιάλυτα στο νερό.
- Τα σάκχαρα παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες από τα ανώτερα μέλη της σειράς, έτσι οι πολύπλοκοι υδατάνθρακες είναι σχετικά αδιάλυτοι στο νερό.
- Οι υδατάνθρακες διασπώνται προς σάκχαρα με υδρόλυσή τους με οξέα ή ένζυμα.

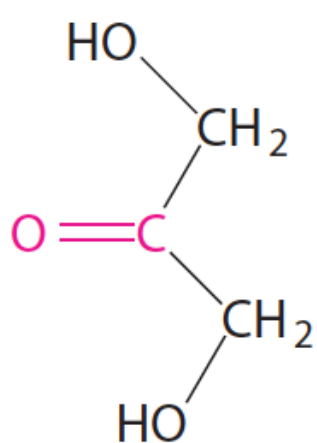
Χημεία υδατανθράκων - Κατηγορίες και ιδιότητες

- Οι υδατάνθρακες χωρίζονται σε μονοσακχαρίτες στις ακόλουθες ομάδες:
 - α) Μονοσακχαρίτες ή απλά σάκχαρα τα οποία είναι τα απλούστερα μέλη των υδατανθράκων και δεν επιδέχονται υδρόλυση
 - β) Ολιγοσακχαρίτες που αποτελούνται από μικρό αριθμό, συνήθως από δύο έως δέκα περίπου μόρια, μονοσακχαριτών και
 - γ) Πολυσακχαρίτες οι οποίοι αποτελούνται από μεγάλο αριθμό μονοσακχαριτών, όπως για παράδειγμα η αμυλόζη που περιέχει 100-2000 μονάδες του μονοσακχαρίτη γλυκόζη στο μόριό της.
- Οι μεγαλομοριακές ενώσεις των πολυσακχαριτών παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις στις φυσικές και χημικές ιδιότητές τους, σε σχέση με τους μονοσακχαρίτες από τους οποίους αποτελούνται.
- Οι σπουδαιότεροι πολυσακχαρίτες στη φύση είναι το **άμυλο** (αποθηκευτικό υλικό των φυτών), το **γλυκογόνο** (αποθηκευτικό υλικό των ζώων) και η **κυτταρίνη** (υποστηρικτικό υλικό και στοιχείο δομής των φυτών).

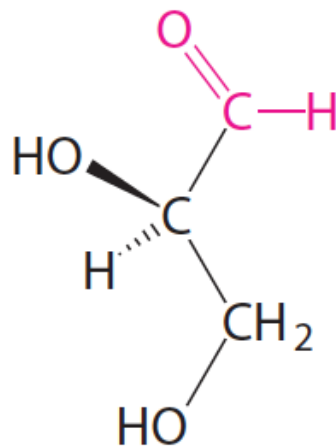
Μεγαλύτερο ποσοστό οργανικής ύλης στην γη

1. Αποθήκες ενέργειας (άμυλο, γλυκογόνο)
2. Καύσιμο (γλυκόζη)
3. Μεταβολικά ενδιάμεσα (ATP)
4. Γενετική πληροφορία (DNA, RNA)
5. Δομικά στοιχεία κυτταρικού τοιχώματος βακτηρίων και φυτών, αρθρώποδα
6. Γλυκολιπίδια, γλυκοπρωτεΐνες → κυτταρική αναγνώριση, ανάπτυξη

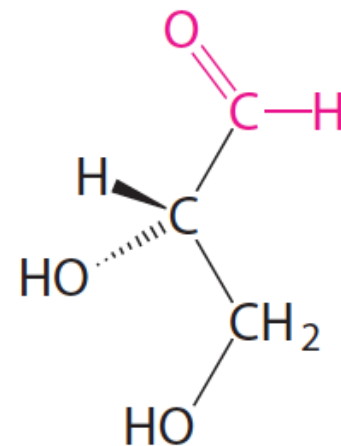
- Οι υδατάνθρακες από χημική άποψη είναι **αλδεϋδικά** ή **κετονικά** παράγωγα πολυσθενών αλκοολών ή προϊόντα συμπύκνωσης αυτών.
- Είναι δηλαδή **πολυϋδροξυαλδεϋδες** ή **πολυϋδροξυκετόνες** ή προϊόντα συμπύκνωσής τους.



Διυδροξυακετόνη
(μια κετόζη)



D-Γλυκεραλδεϋδη
(μια αλδόζη)



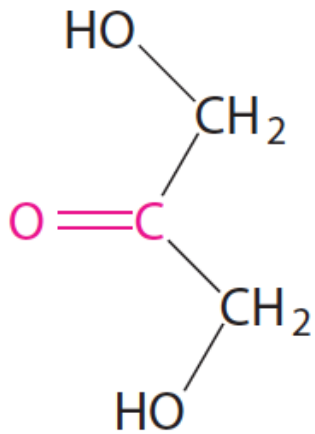
L-Γλυκεραλδεϋδη
(μια αλδόζη)

ΜΟΝΟΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ:

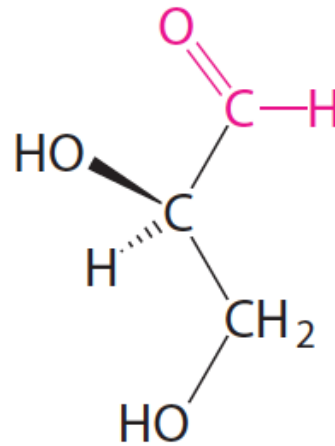
□ Αλδεύδες ή κετόνες με πολλαπλές -OH

□ $(C - H_2O)_n \rightarrow$ υδατάνθρακας

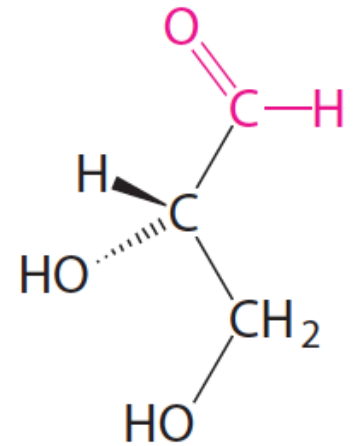
□ $n=3 \rightarrow$ τριόζες



Διυδροξυακετόνη
(μια κετόζη)



D-Γλυκεραλδεΰδη
(μια αλδόζη)



L-Γλυκεραλδεΰδη
(μια αλδόζη)

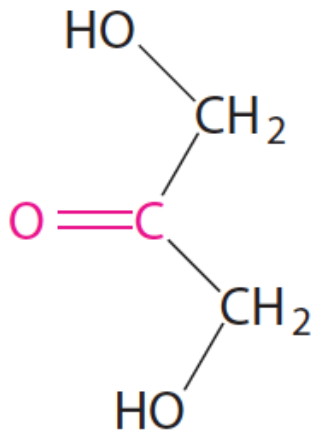
ΤΕΤΡΟΖΕΣ, ΠΕΝΤΟΖΕΣ, ΕΞΟΖΕΣ, ΕΠΤΟΖΕΣ

$n \rightarrow$ αριθμός ασύμμετρων C

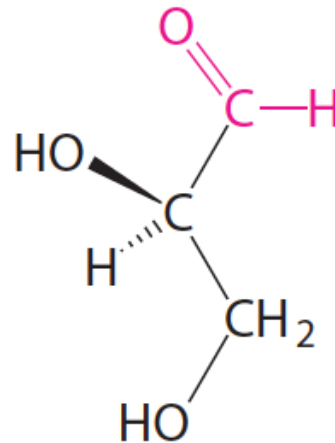
ΔΙΑΣΤΕΡΟΪΣΟΜΕΡΗ $\rightarrow 2^n$

D & L \rightarrow διαμόρφωση ασύμμετρου C που βρίσκεται μακρύτερα από την αλδεϋδική ή κετονική ομάδα

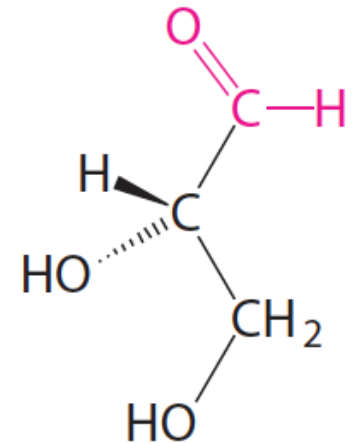
ΔΙΑΔΟΖΕΣ ΚΕΤΟΖΕΣ



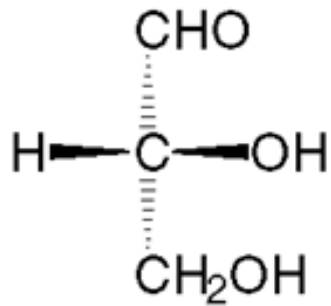
Διυδροξυακετόνη
(μια κετόζη)



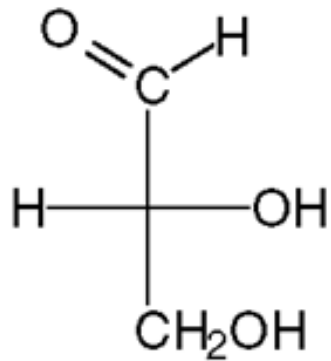
D-Γλυκεραλδεϋδη
(μια αλδόζη)



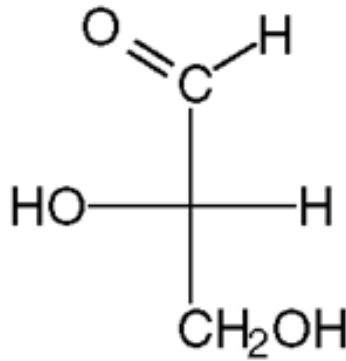
L-Γλυκεραλδεϋδη
(μια αλδόζη)



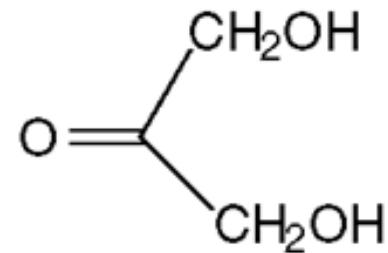
Προβολές κατά Fischer



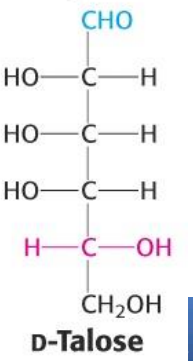
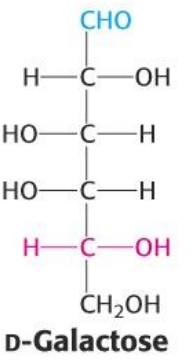
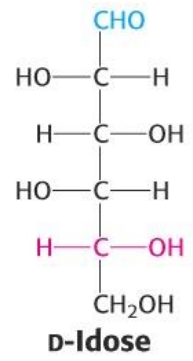
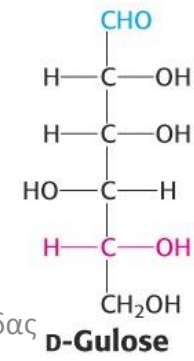
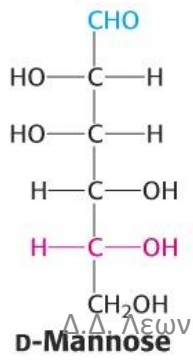
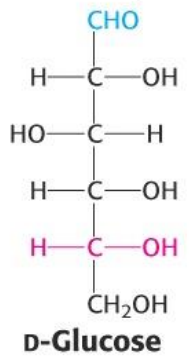
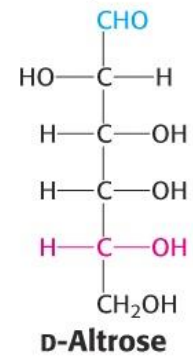
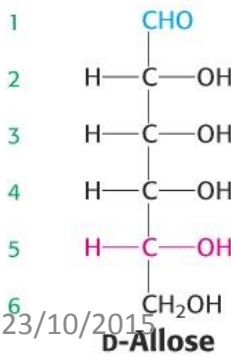
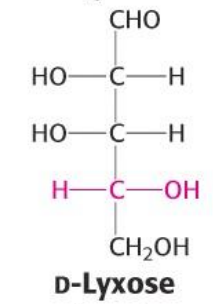
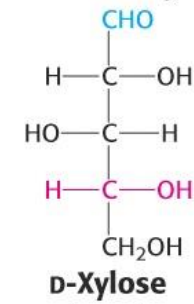
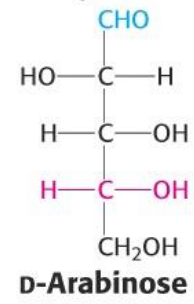
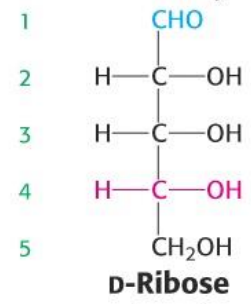
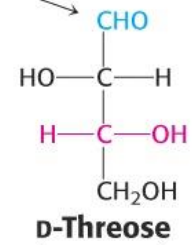
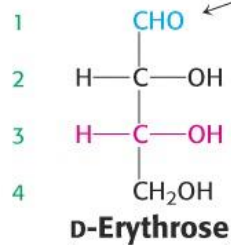
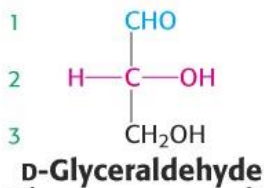
D-Γλυκεραλδεΐδη



L-Γλυκεραλδεΐδη

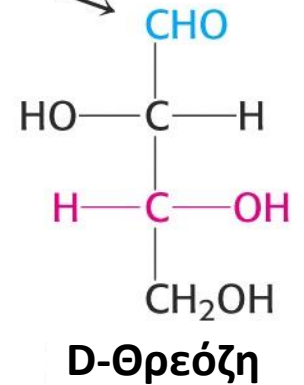
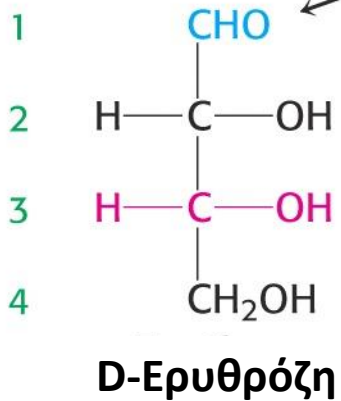
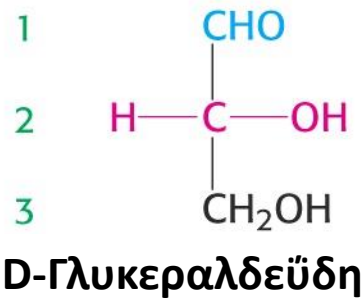


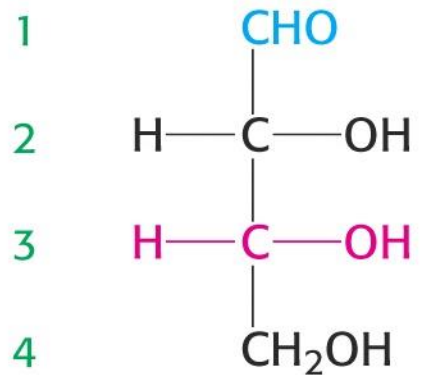
Διυδροξυακετόνη



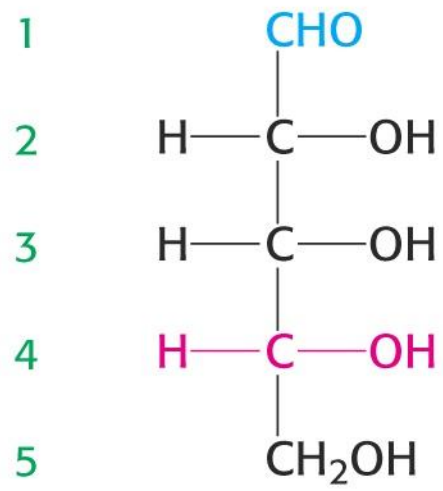
23/10/2015

Δ. Δ. Λεωνίδας

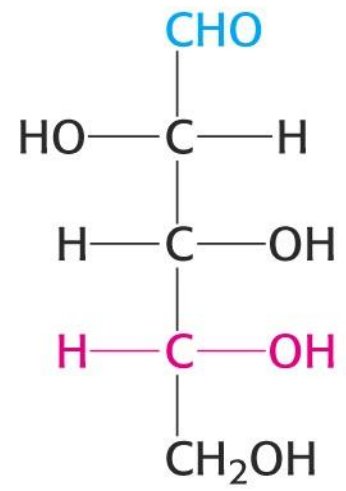




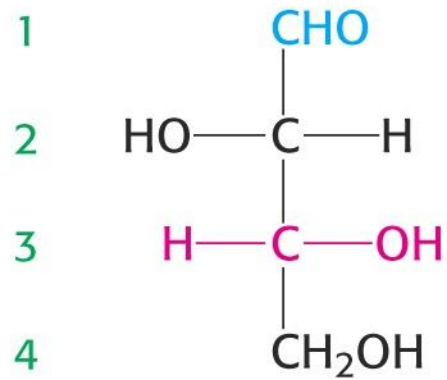
D-Ερυθρόζη



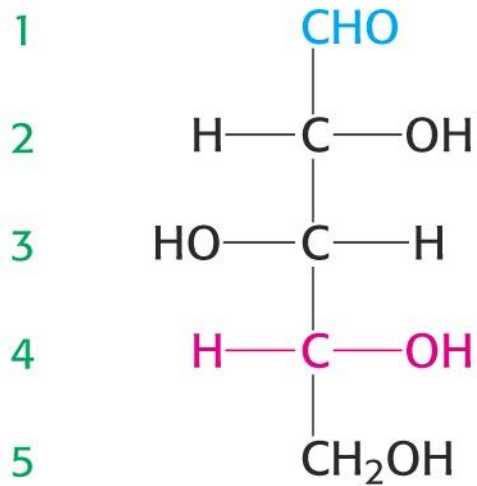
D-Ριβόζη



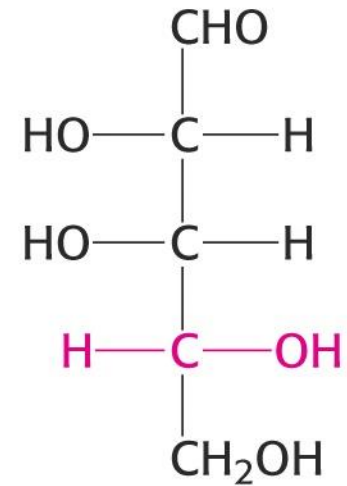
D-Αραβινόζη



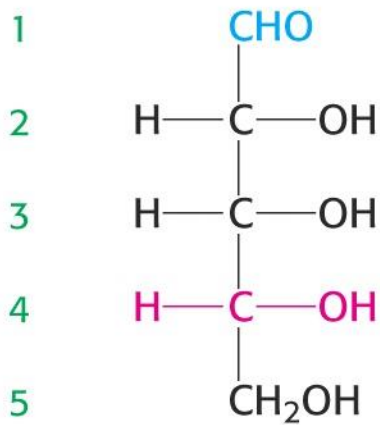
D-Θρεόζη



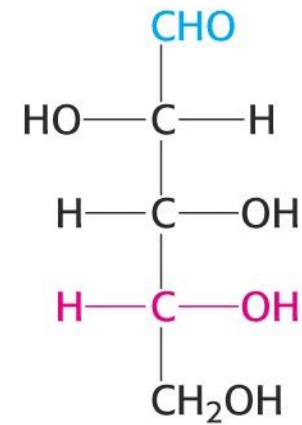
D-Ξυλόζη



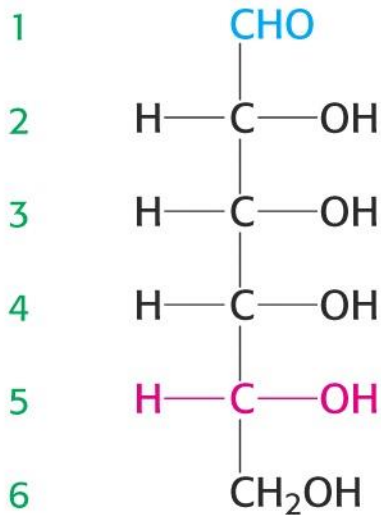
D-Λυξόζη



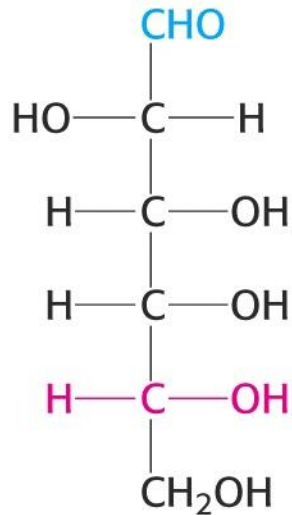
D-Ριβόζη



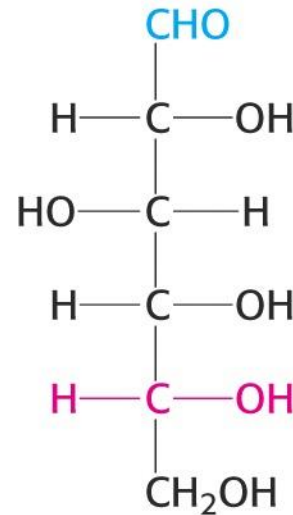
D-Αραβινόζη



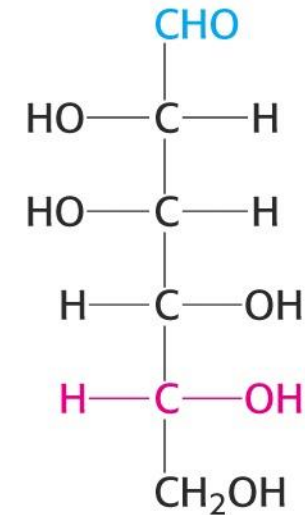
D-Αλλόζη



D-Αλτρούζη

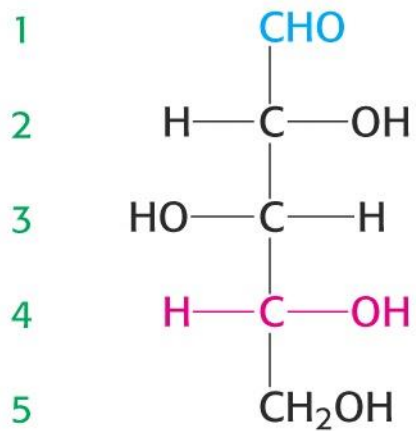


D-Γλυκόζη

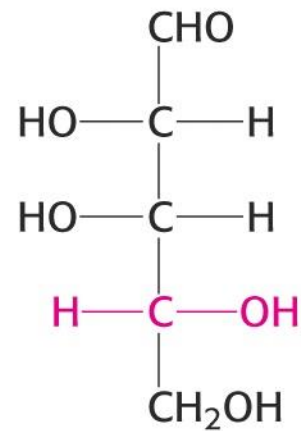


D-Μαννόζη

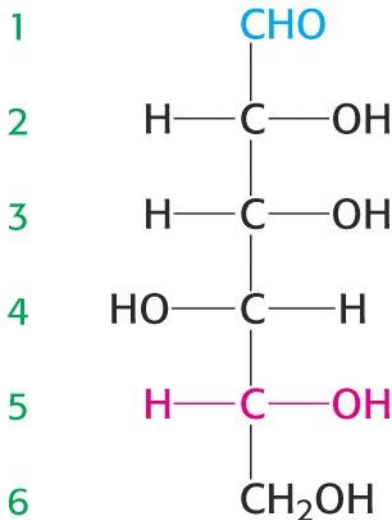
ΕΠΙΜΕΡΗ



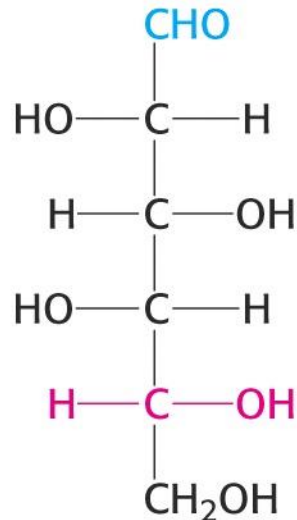
D-Ξυλόζη



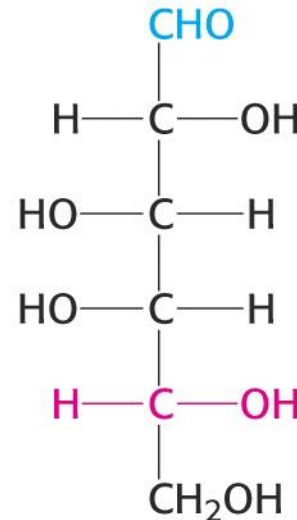
D-Λυξόζη



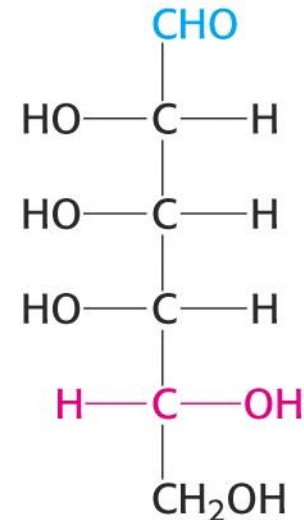
D-Γουλόζη



D-Ιδόζη



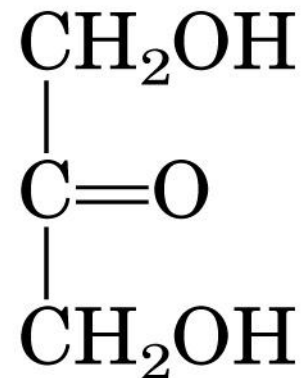
D-Γαλακτόζη



D-Ταλόζη

- ΚΕΤΟΖΕΣ
- Ένα λιγότερο ασύμμετρο άτομο C από τις αλδόζες
- 4 και 5 άτομα C → προσθήκη -ουλ στο όνομα της αντίστοιχης αλδόζης

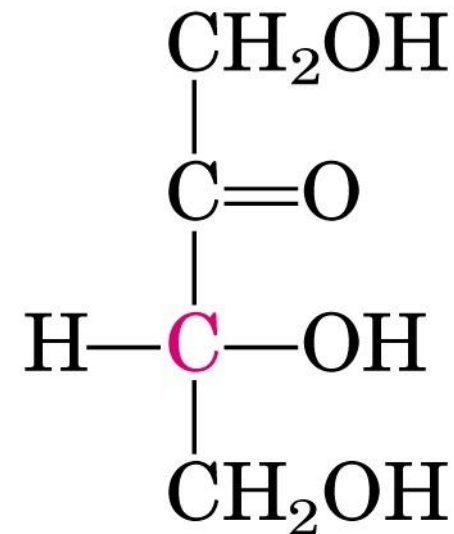
3 άτομα άνθρακα



Διυδροξυακετόνη

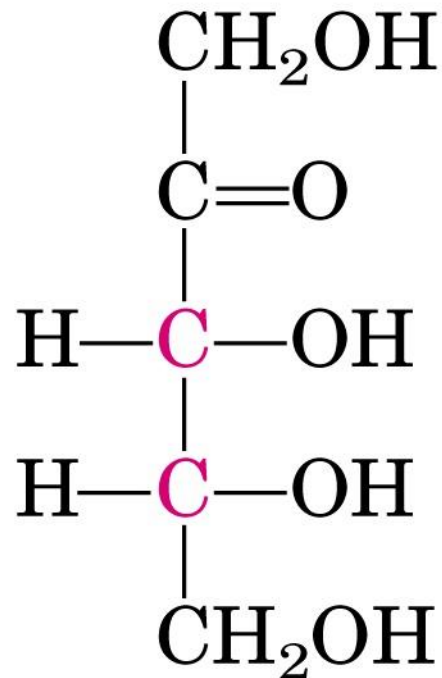
- ΚΕΤΟΖΕΣ
- Ένα λιγότερο ασύμμετρο άτομο C από τις αλδόζες
- 4 και 5 άτομα C → προσθήκη -ουλ στο όνομα της αντίστοιχης αλδόζης

4 άτομα άνθρακα

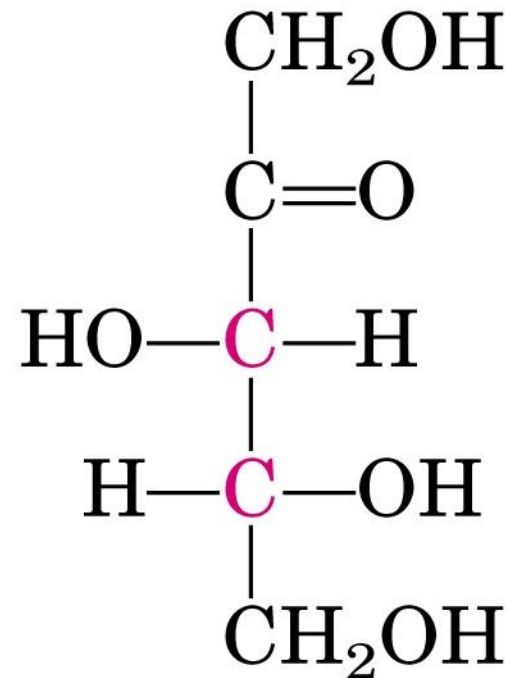


D-Ερυθρουλόζη

5 άτομα άνθρακα

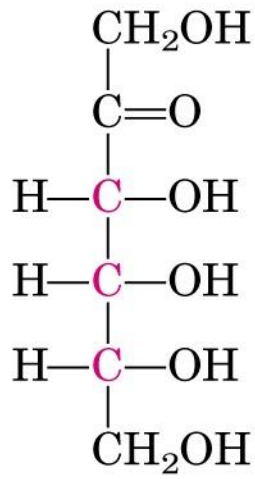


D-Ριβουλόζη

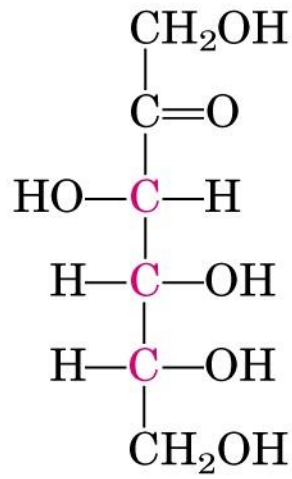


D-Ξυλουλόζη

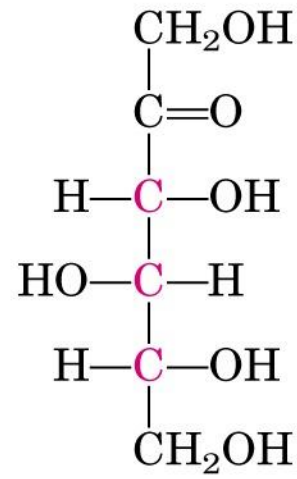
6 άτομα άνθρακα



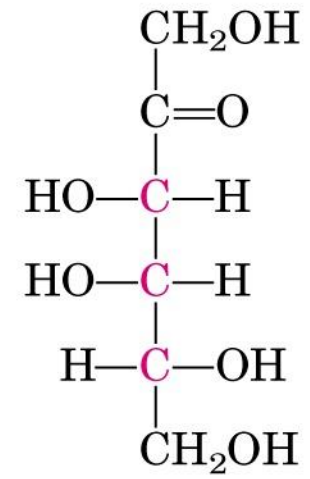
D-Ψικόζη



D-Φρουκτόζη



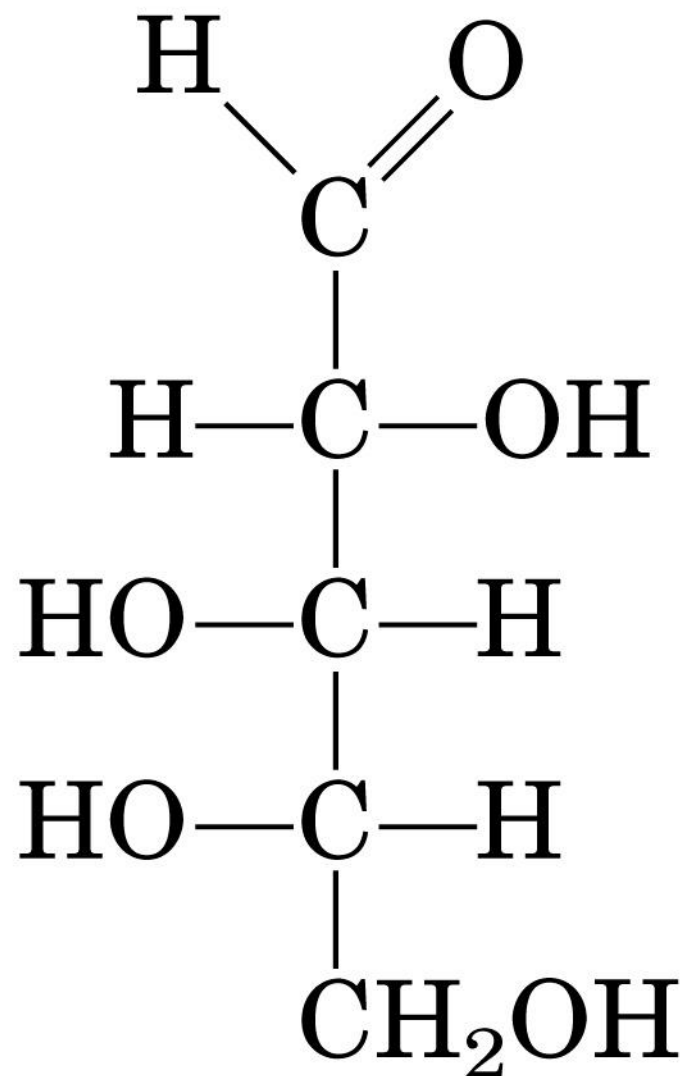
D-Σορβόζη



D-Ταγατόζη

D-Κετόζες

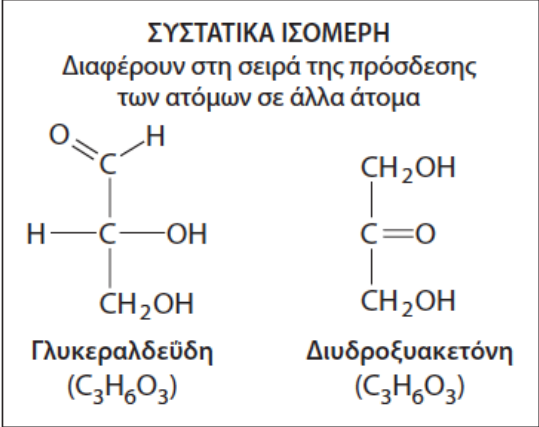
- Συνήθως D-ισομερή
- L – ισομερή → αραβινόζη και παράγωγα υδατανθράκων που απαντώνται σε πρωτεογλυκάνες, γλυκοπρωτεΐνες & γλυκολιπίδια



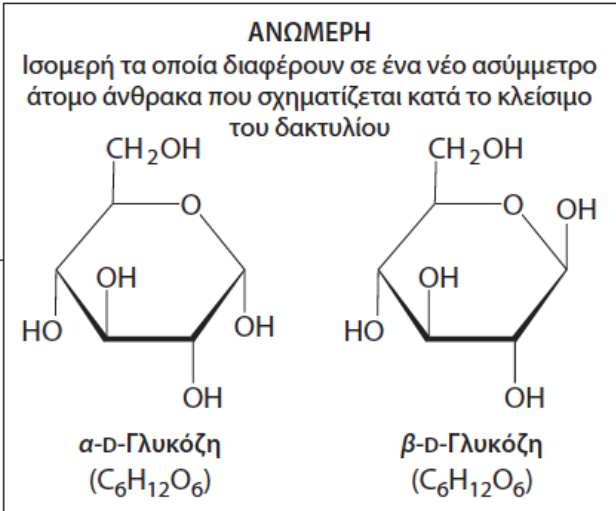
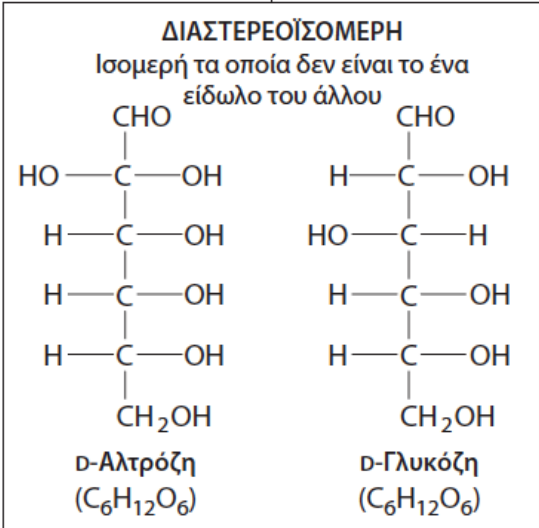
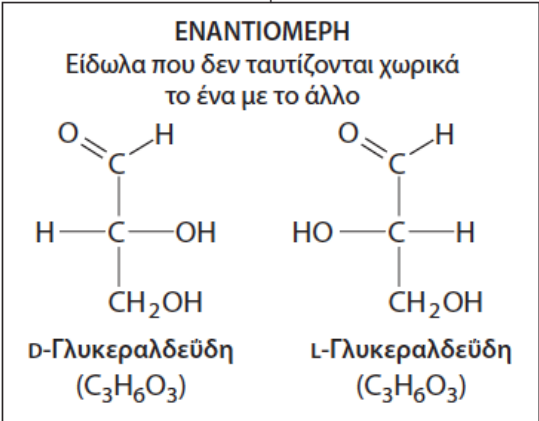
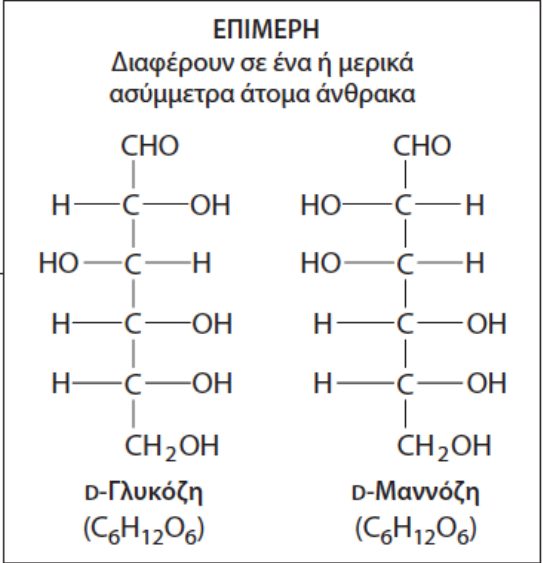
L-Αραβινόζη

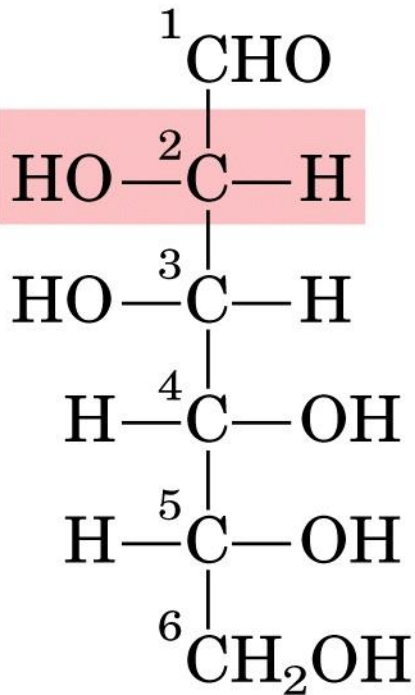
- Ανωμερή: ελαφρά διαφορετικές φυσικές & χημικές ιδιότητες
- Ειδική στροφή
- Τα δύο ανωμερή αλληλομετατρέπονται μέσω της ανοικτής αλυσίδας →
- Πολυστροφισμός
- 63,6% β-ανωμερές, 34,4% α-ανωμερές

ΙΣΟΜΕΡΗ
Έχουν τον ίδιο μοριακό τύπο
αλλά διαφορετική δομή

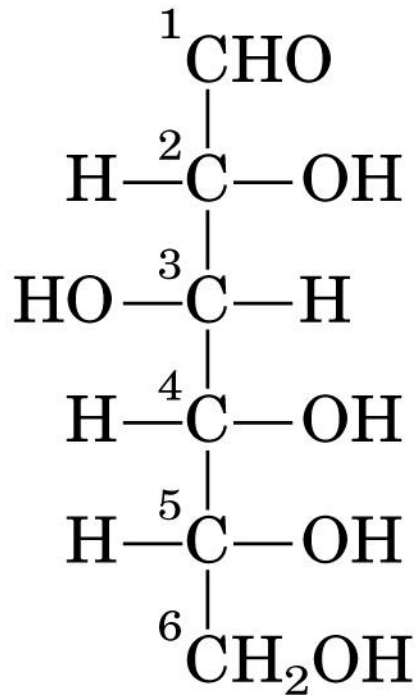


ΣΤΕΡΕΟΪΣΟΜΕΡΗ
Τα άτομα συνδέονται με άλλα άτομα με την ίδια σειρά αλλά διαφέρουν στη χωρική διεύθυνση

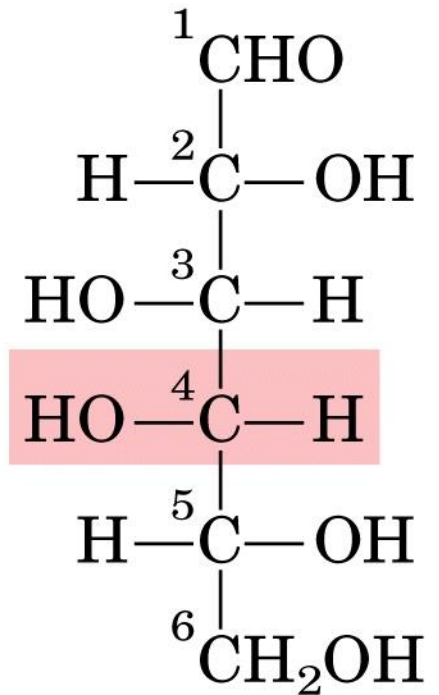




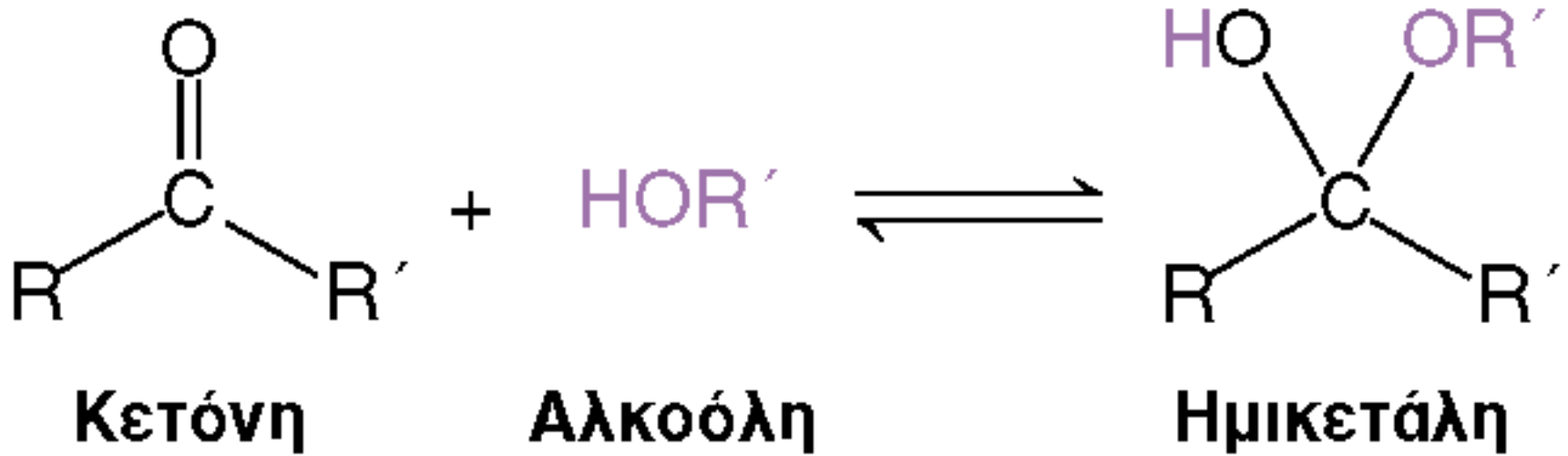
D-Mannose
(epimer at C-2)

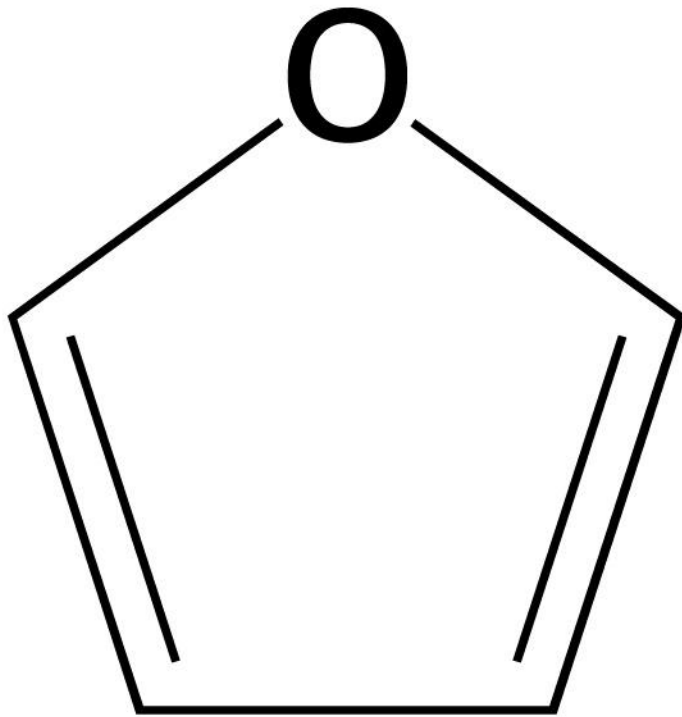


D-Glucose

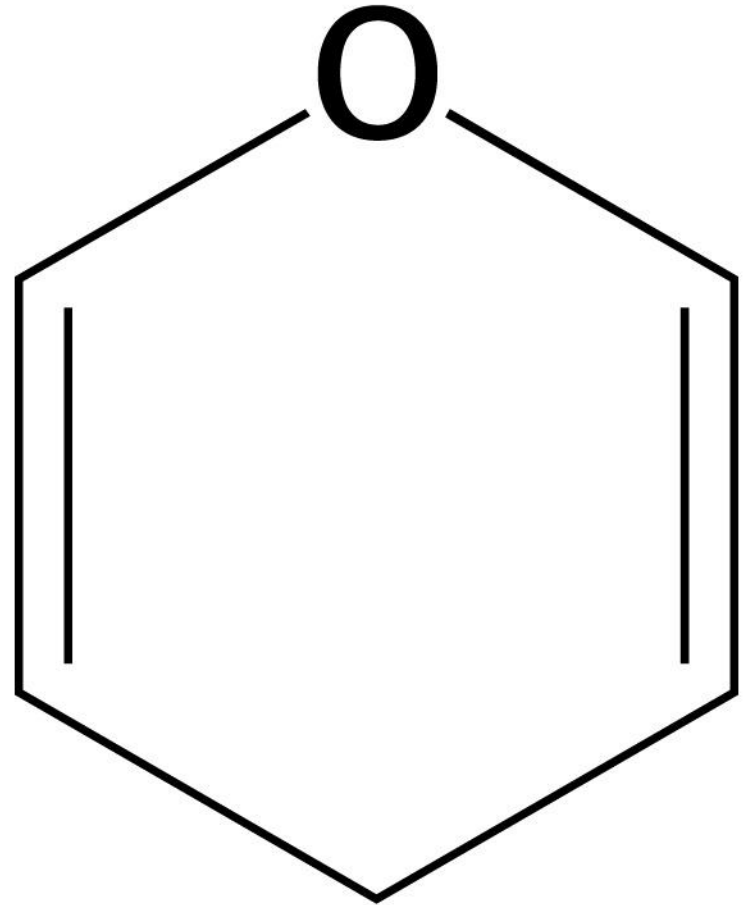


D-Galactose
(epimer at C-4)



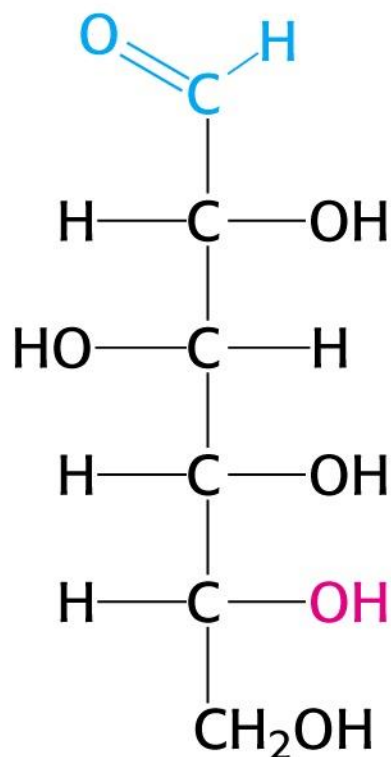


Φουράνιο

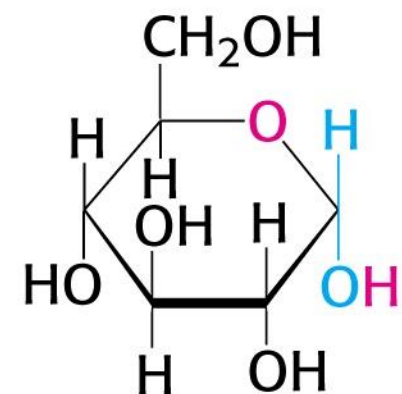
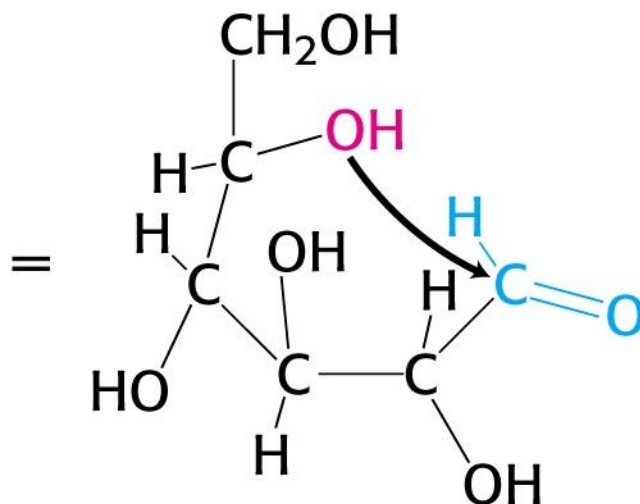


Πυράνιο

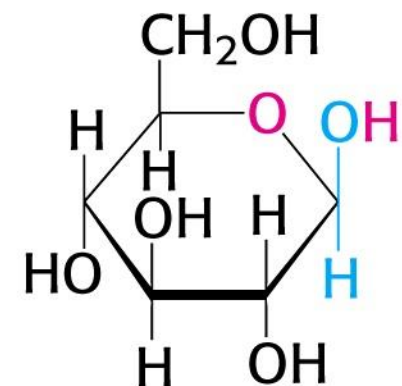
Σχηματισμός της πυρανόζης



D-Γλυκόζη
(μορφή ανοιχτής αλυσίδας)

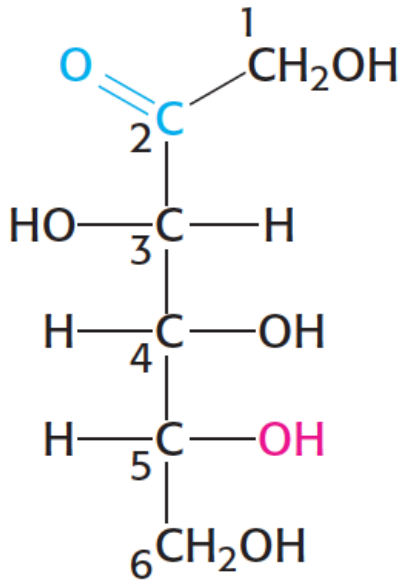


α-D-Γλυκοπυρανόζη

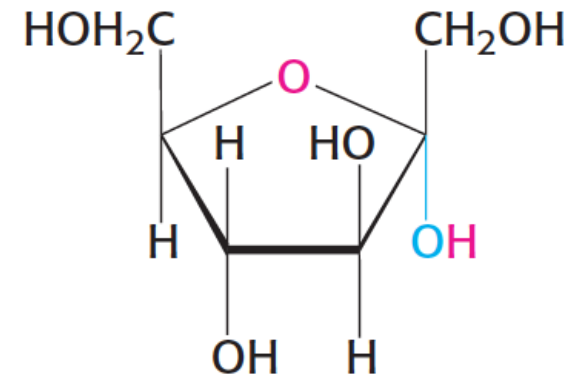
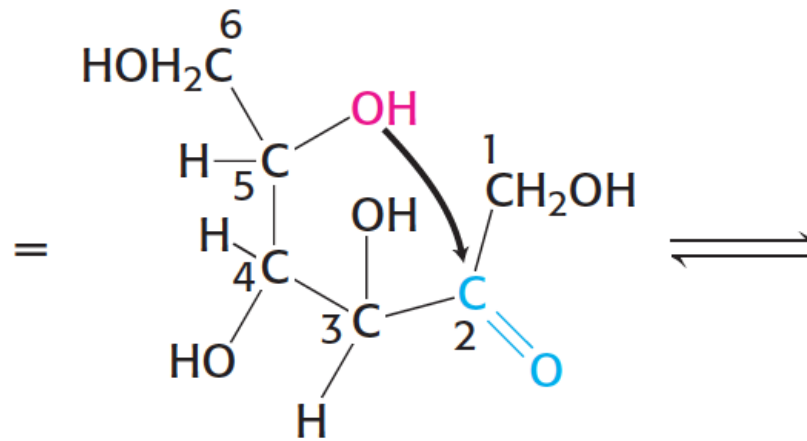


β-D-Γλυκοπυρανόζη

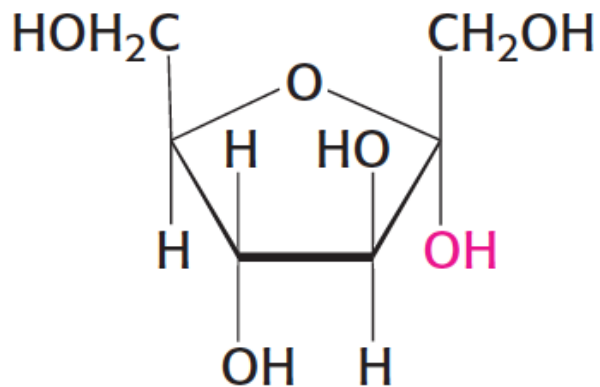
Σχηματισμός της φουρανόζης



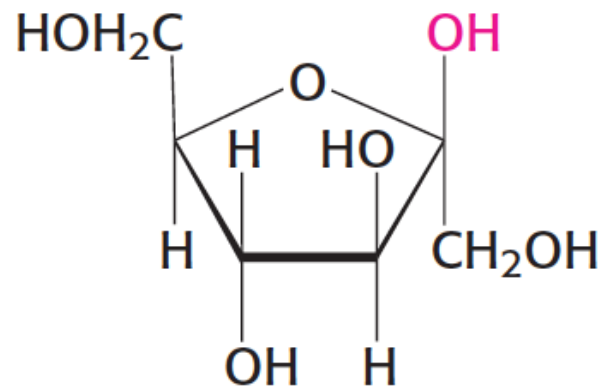
D-Φρουκτόζη
(μορφή ανοιχτής αλυσίδας)



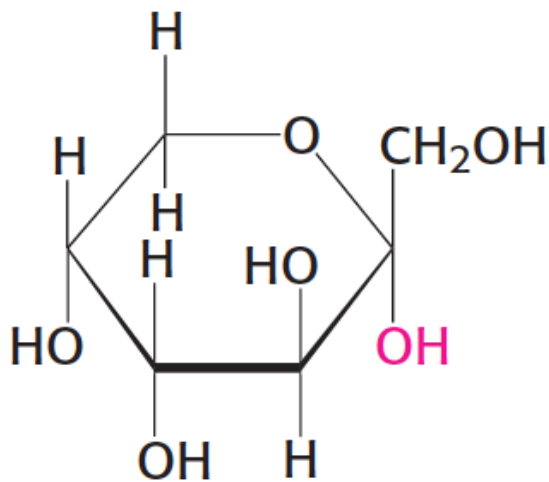
α-D-Φρουκτοφουρανόζη
(κυκλική μορφή της φρουκτόζης)



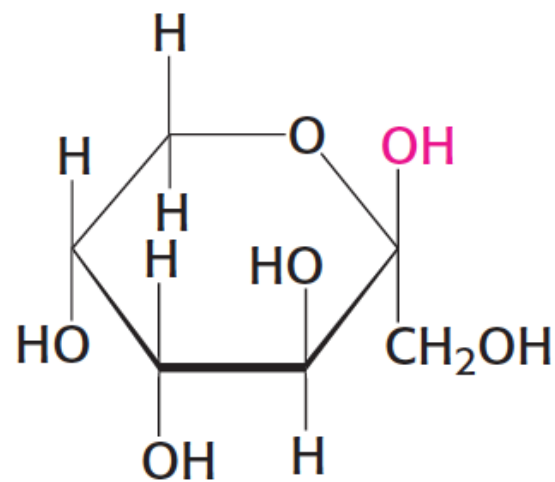
α -D-Φρουκτοφουρανόζη



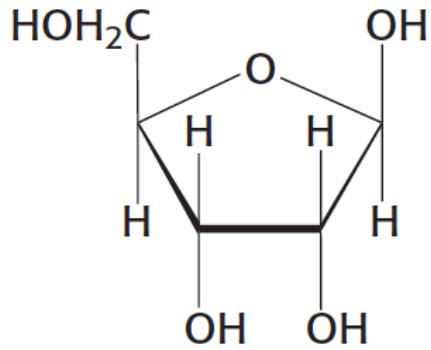
β -D-Φρουκτοφουρανόζη



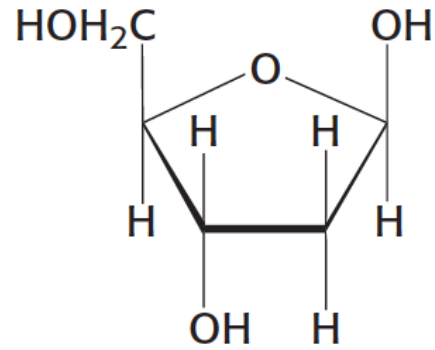
α -D-Φρουκτοπιρανόζη



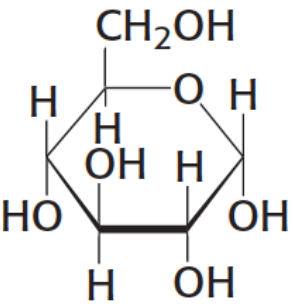
β -D-Φρουκτοπιρανόζη



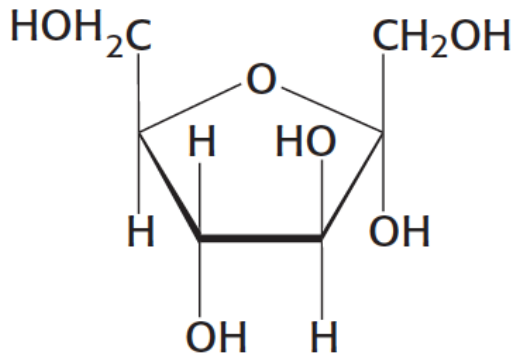
D-Ριβόζη



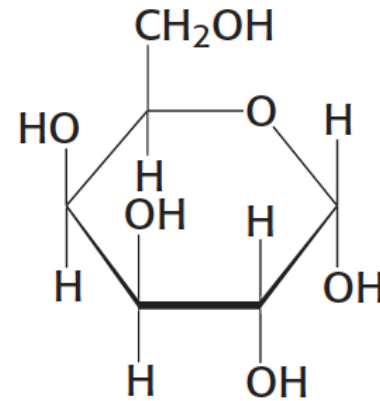
2-Δεοξυ-D-ριβόζη



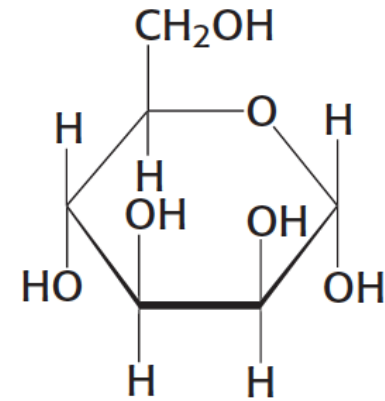
α-D-Γλυκόζη



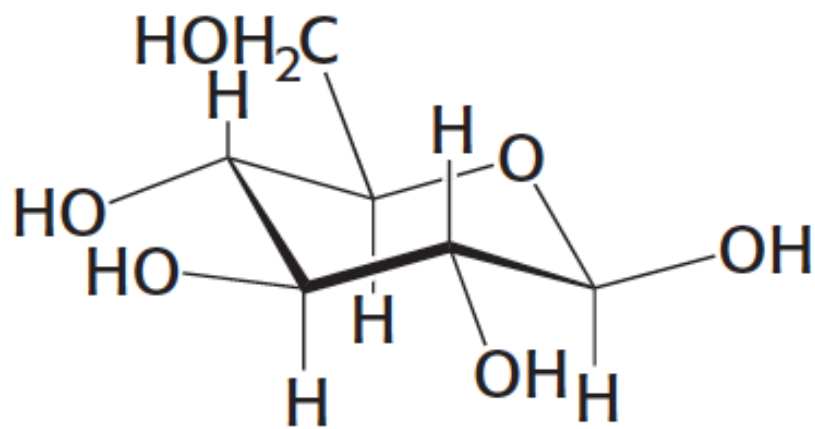
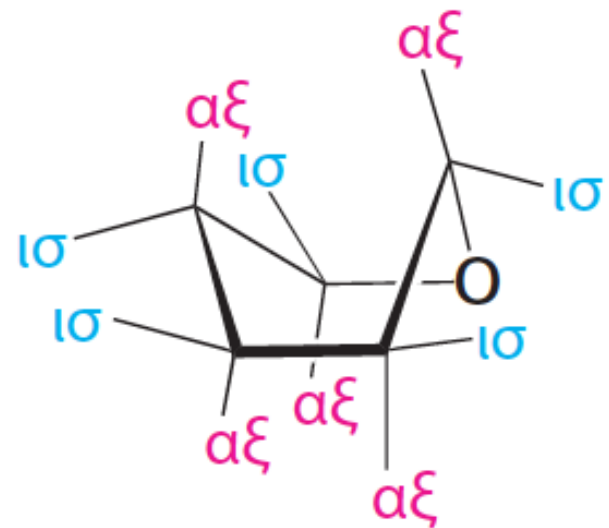
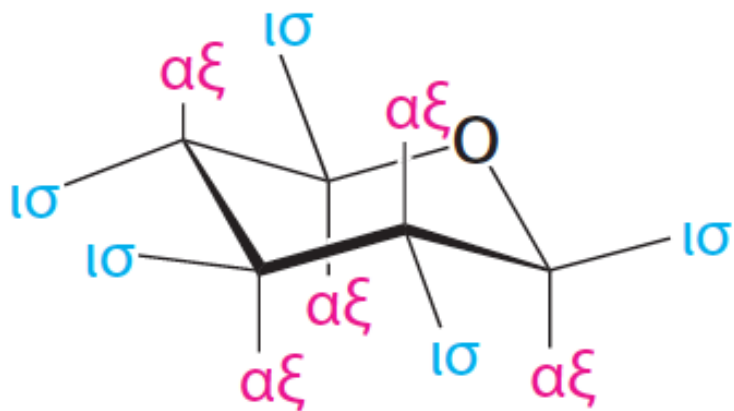
α-D-Φρουκτόζη



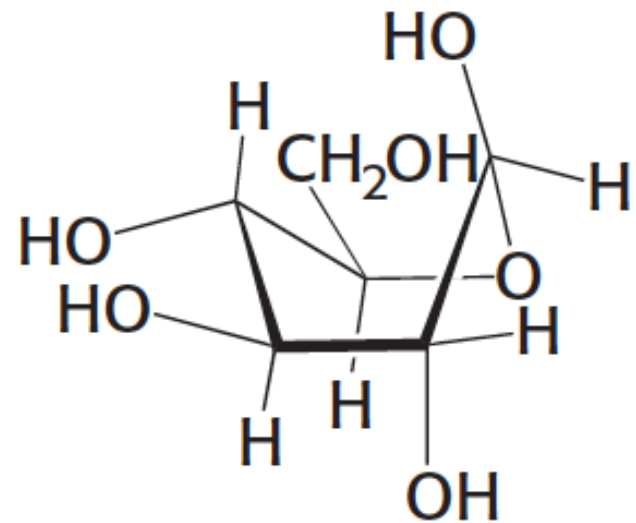
α-D-Γαλακτόζη



α-D-Μαννόζη

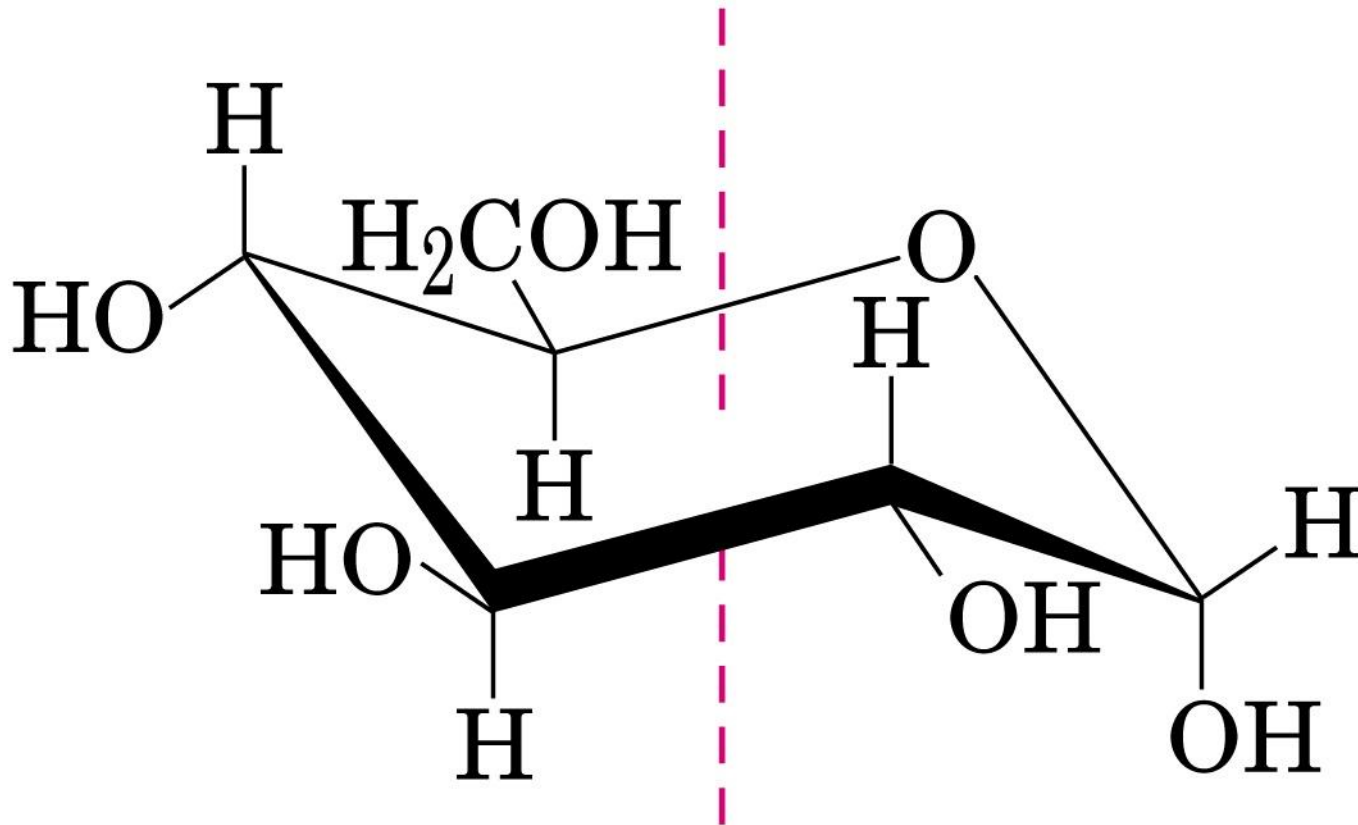


Μορφή ανακλίντρου



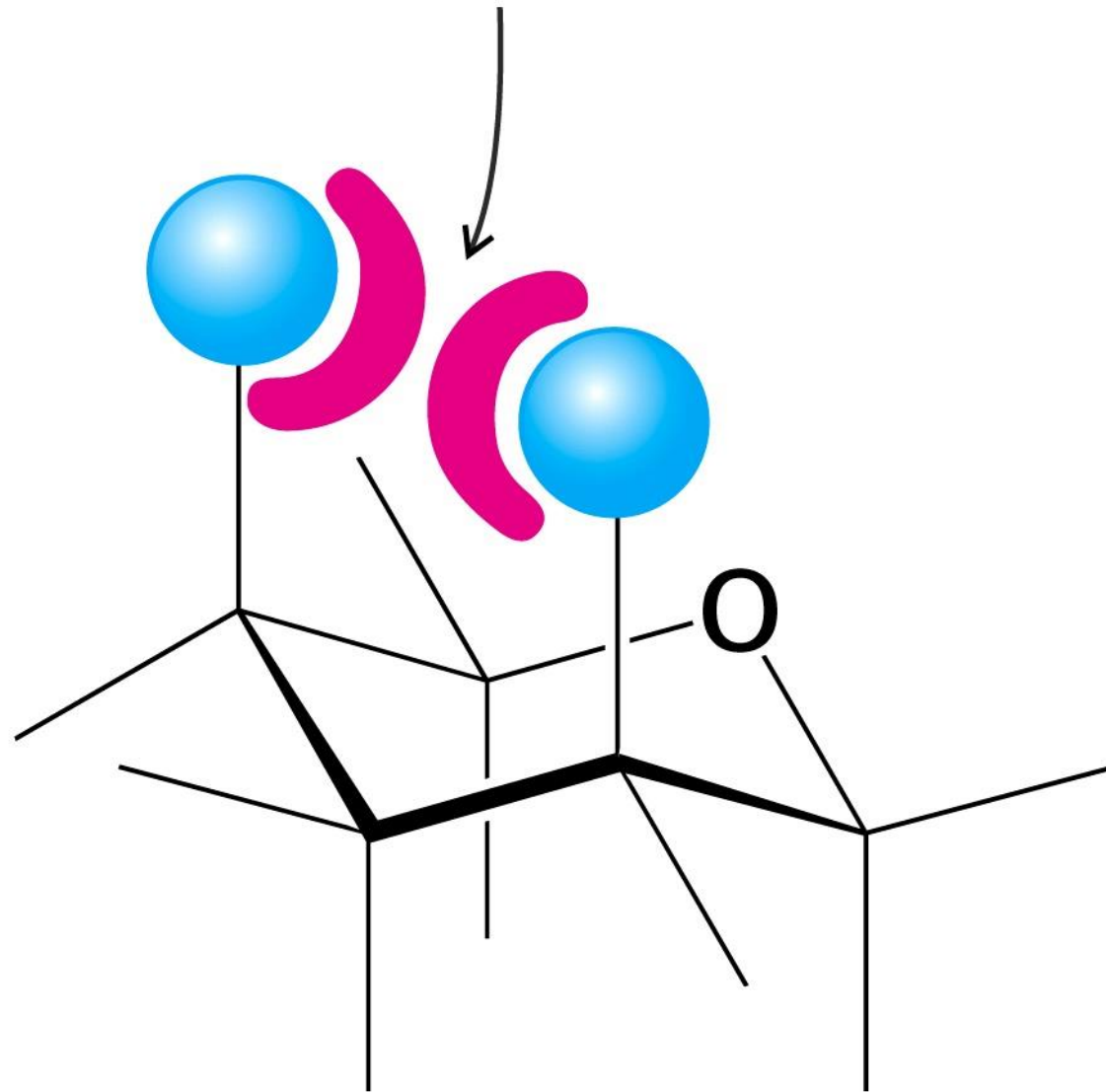
Μορφή λουτήρα

Άξονας

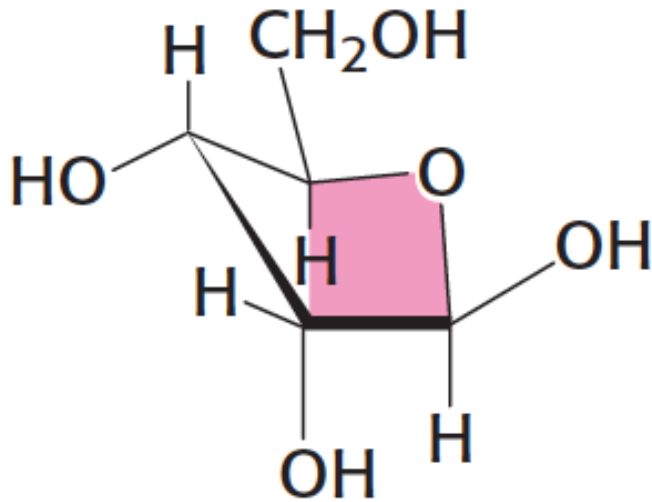


α -D-γλυκοπυρανόζη

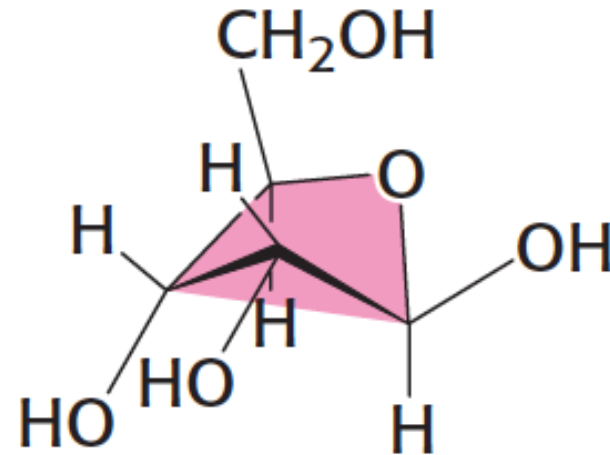
Στεreoχημική παρεμπόδιση



ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ «ΦΑΚΕΛΛΟΥ»



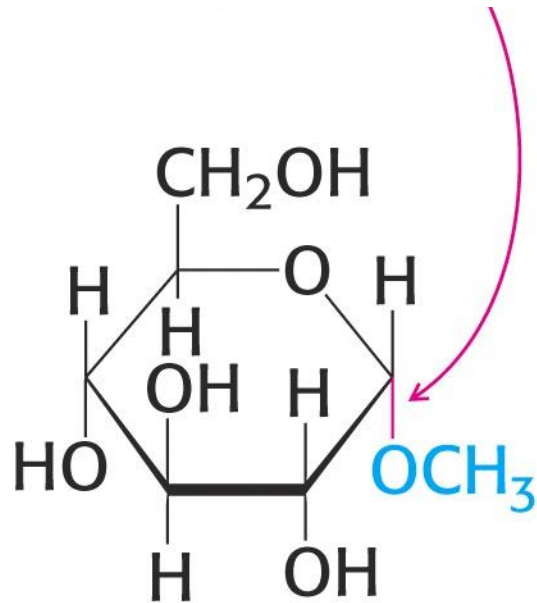
C-3-ενδο



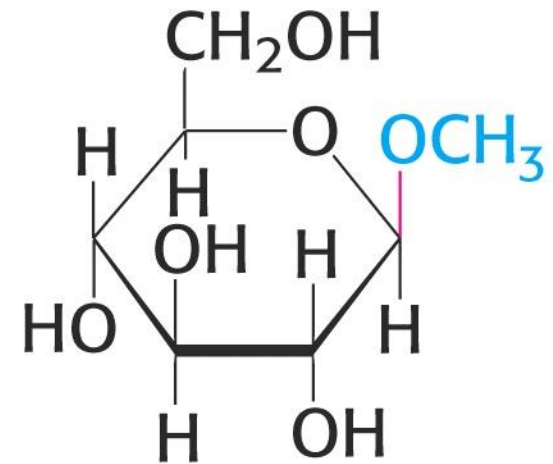
C-2-ενδο

- Αλλαγή διαμόρφωσης → γρήγορα
- Πολυστροφισμός → πιο αργά
- Μετατροπή από φουρανόζη σε πυρανόζη → αργά
- Επιμερισμός → δεν συμβαίνει απουσία ενζύμου

O-γλυκοζιτικός δεσμός

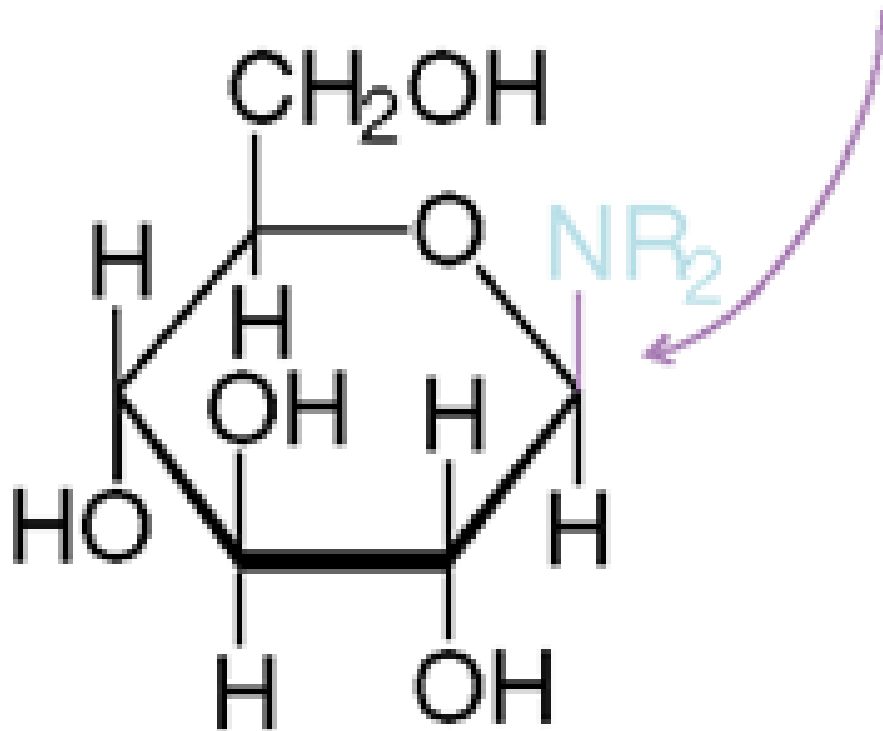


Μεθυλο- α -D-γλυκοπυρανοζίτης



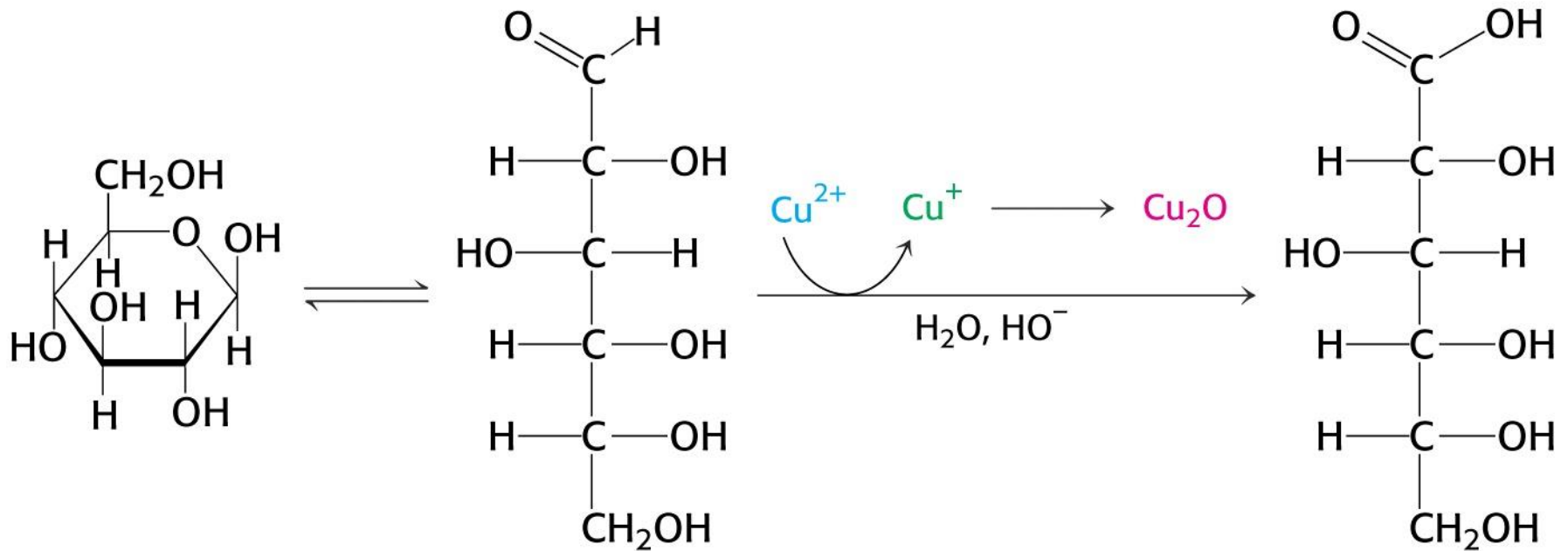
Μεθυλο- β -D-γλυκοπυρανοζίτης

N-Γλυκοζιτικός δεσμός



ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ FEHLING

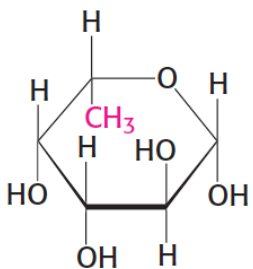
Αναγωγικά σάκχαρα



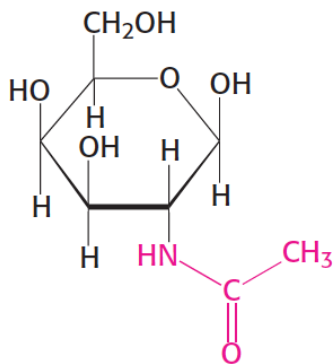
Ο αναγωγικός παράγοντας είναι η μορφή ανοικτής αλυσίδας της αλδόζης ή της κετόζης

- Άλλες αντιδράσεις μονοσακχαριτών:
 1. Οξείδωση πρωτοταγούς $-OH \rightarrow$ ουρονικά οξέα
 2. Αντικατάσταση $-OH$ από $H \rightarrow$ δεόξυ-σάκχαρα
 3. Αντικατάσταση $-OH$ από ακετυλιωμένες αμινομάδες

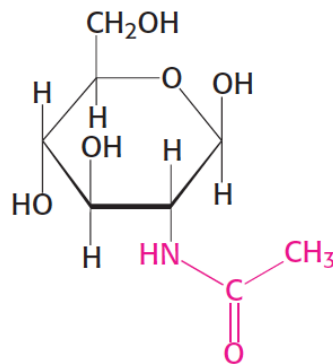
ΤΑ ΠΛΕΟΝ ΣΥΝΗΘΗ ΚΑΤΑΛΟΙΠΑ ΣΑΚΧΑΡΩΝ ΣΤΙΣ ΓΛΥΚΟΠΡΩΤΕΪΝΕΣ



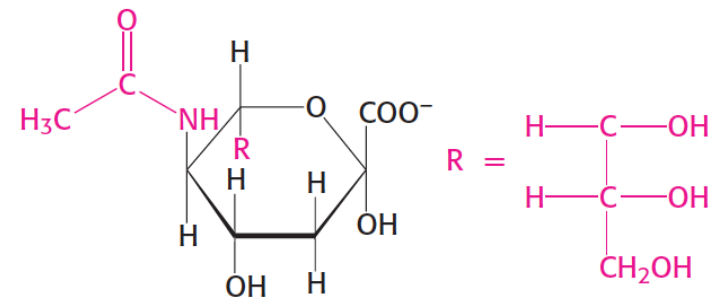
β -L-Φουκόζη
(Fuc)



β -D-Ακετυλογαλακτοζαμίνη
(GalNAc)

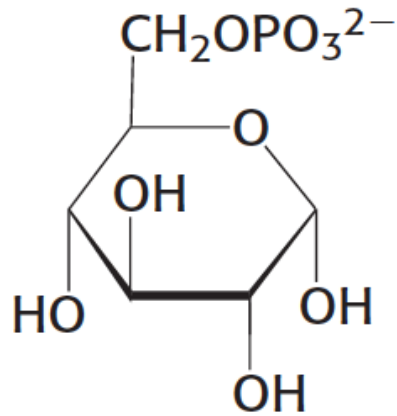


β -D-Ακετυλογλυκοζαμίνη
(GlcNAc)

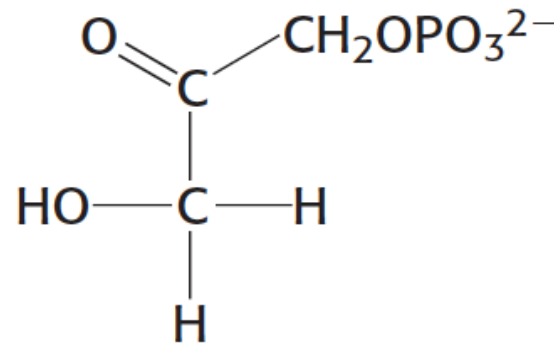


Σιαλικό οξύ (Sia)
(N-Ακετυλονευραμινικό)

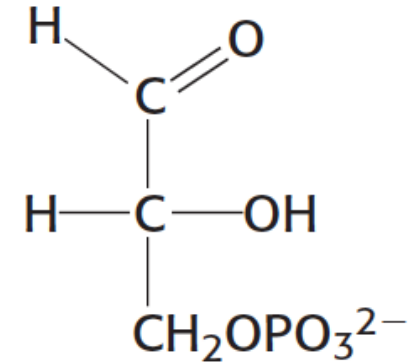
ΤΑ ΠΛΕΟΝ ΣΥΝΗΘΗ ΚΑΤΑΛΟΙΠΑ ΣΑΚΧΑΡΩΝ ΣΤΙΣ ΓΛΥΚΟΠΡΩΤΕΪΝΕΣ



6-Φωσφορική γλυκόζη
(G-6P)



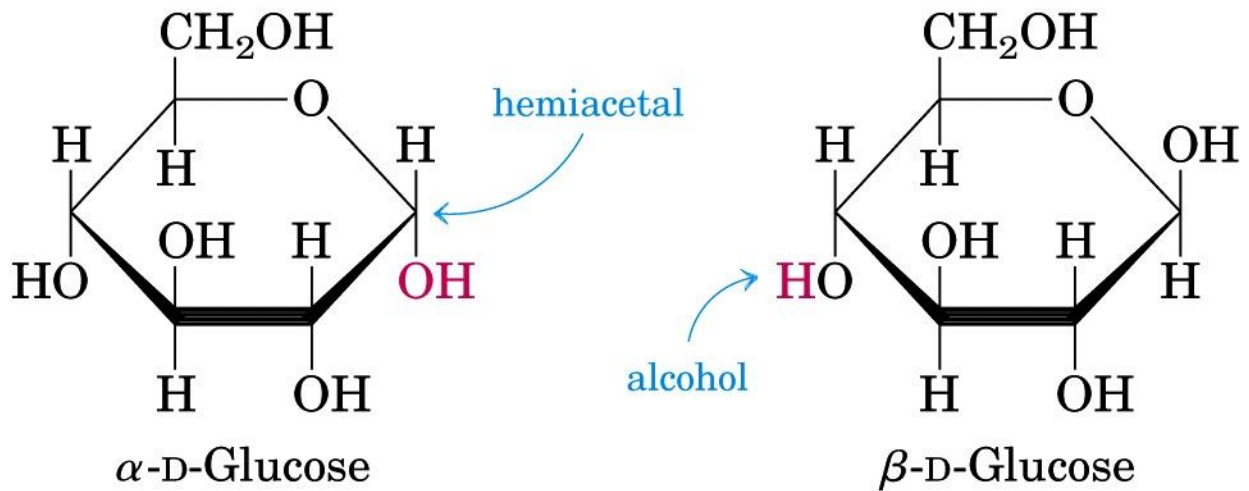
Φωσφορική
διυδροξυακετόνη
(DHAP)



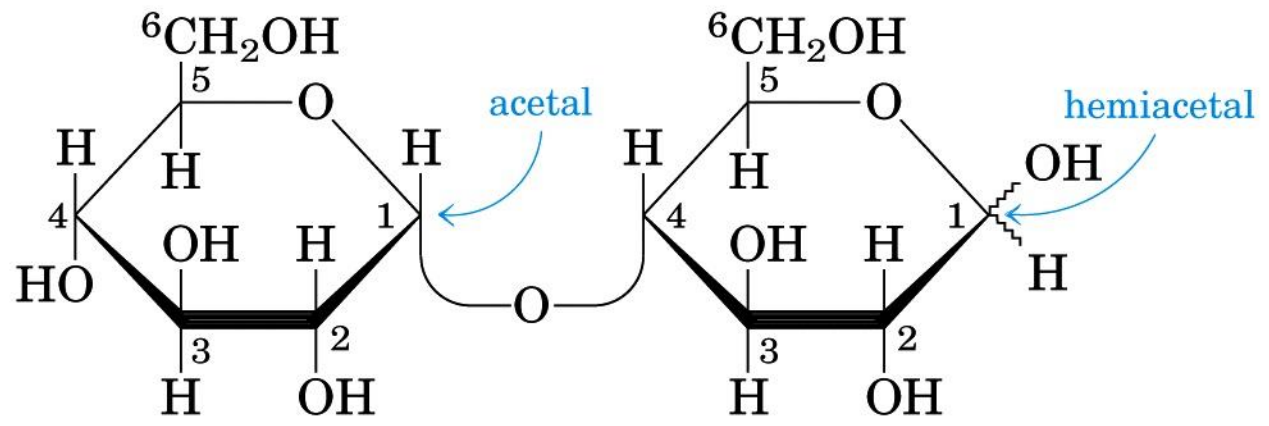
3-Φωσφορική
γλυκεραλδεΐδη
(GAP)

ΠΟΛΥΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ

- Ομο- ή έτεροπολυσακχαρίτες
- Μπορούν να έχουν μεγαλύτερη ποικιλία από πρωτεΐνες
- Ευθείες αλυσίδες και διακλαδώσεις (γλυκοζιτικοί δεσμοί μπορούν να σχηματισθούν από οποιοδήποτε OH)
- Περιγραφή: ταυτότητα, ανωμερής μορφή μονοσακχαριτών και είδος γλυκοζιτικού δεσμού



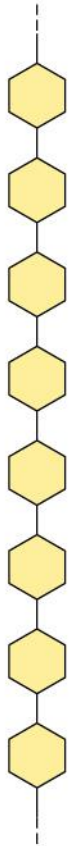
hydrolysis \uparrow condensation
 H_2O H_2O



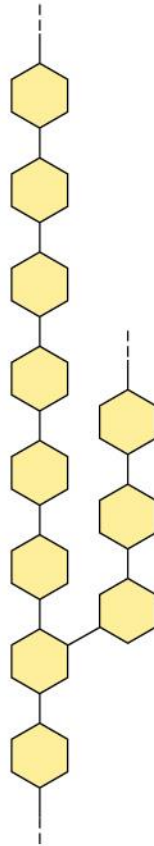
Maltose
 α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-D-glucopyranose

Ομοπολυσακχαρίτες

Γραμμικοί



Διακλαδισμένοι

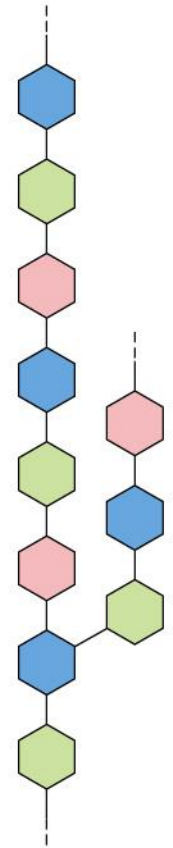


Ετεροπολυσακχαρίτες

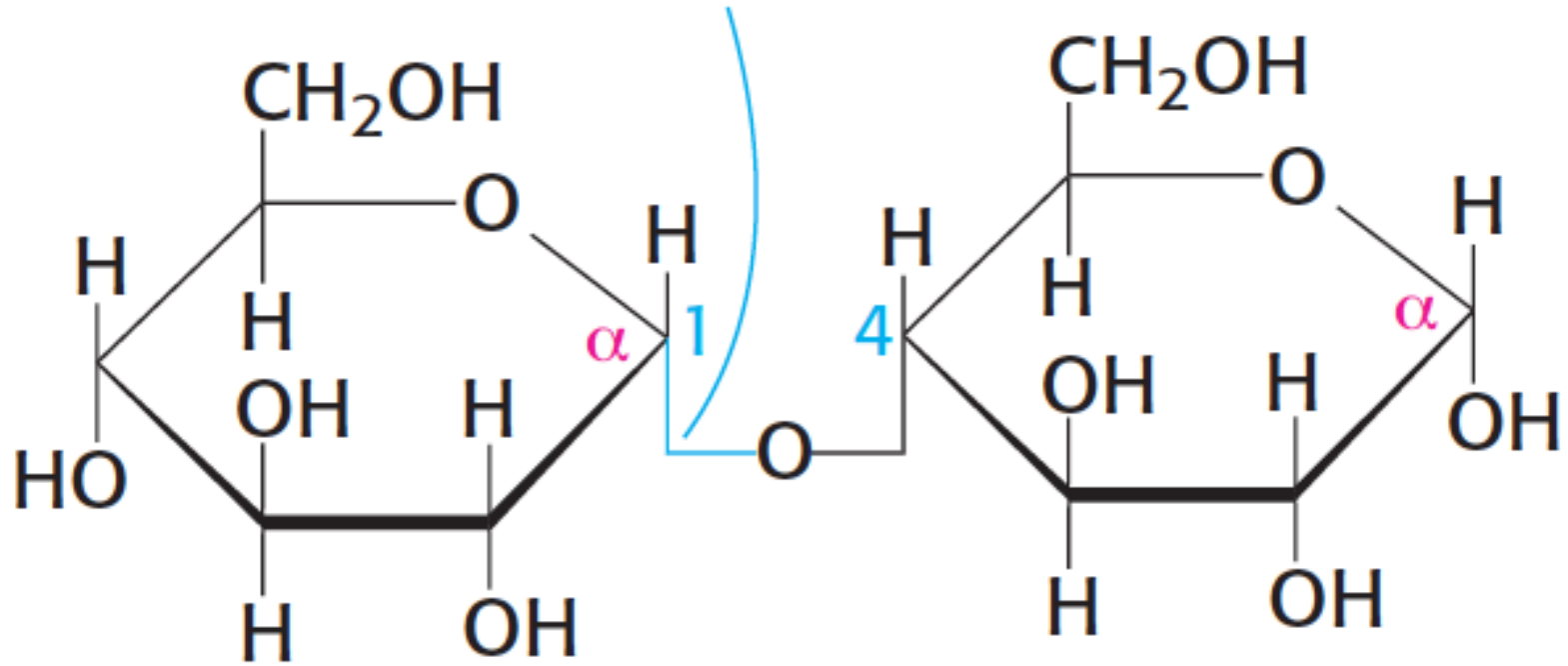
Γραμμικοί
διμερούς τύπου



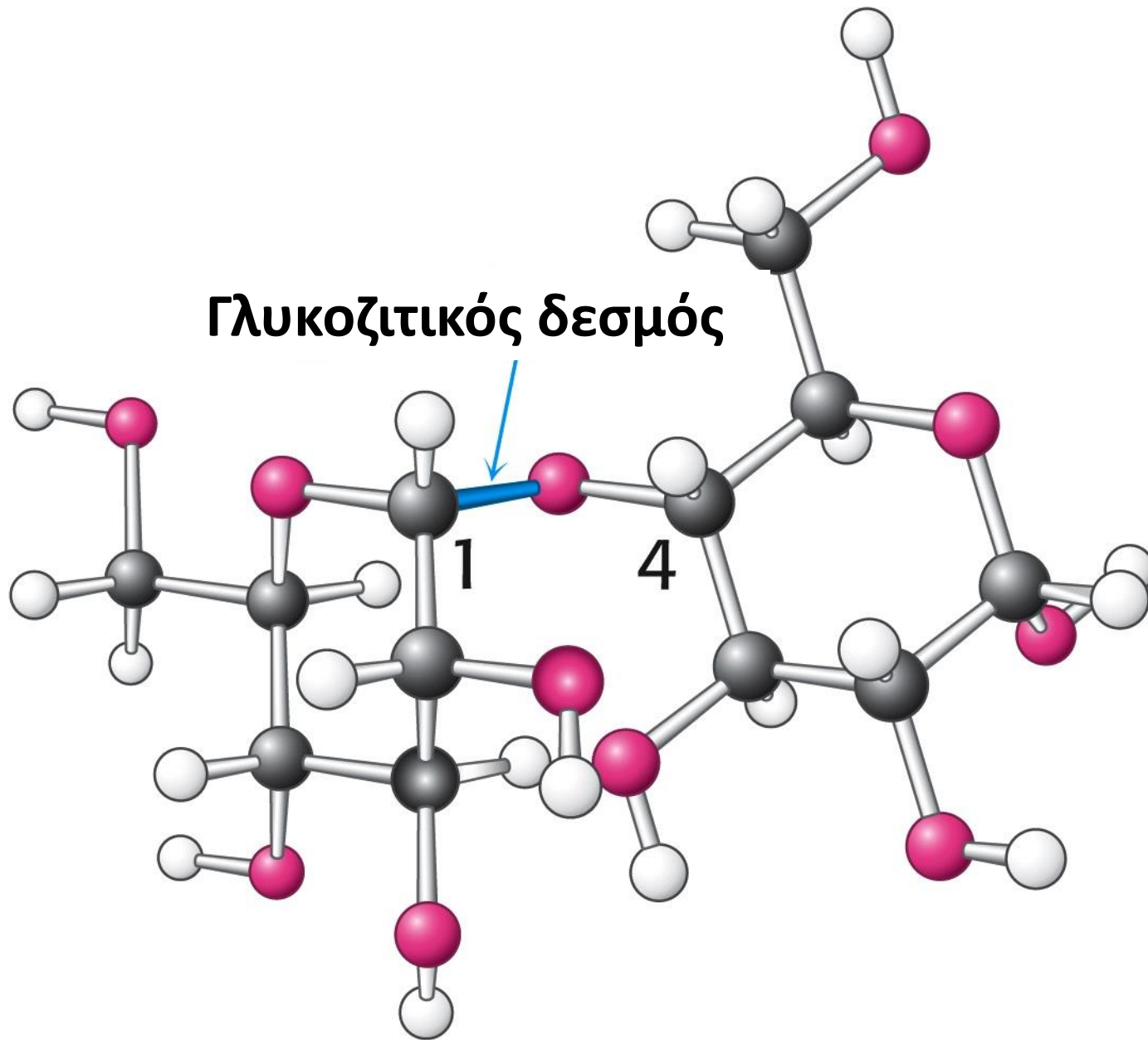
Διακλαδισμένοι
πολυμερούς τύπου



Γλυκοζιτικός δεσμός α-1,4

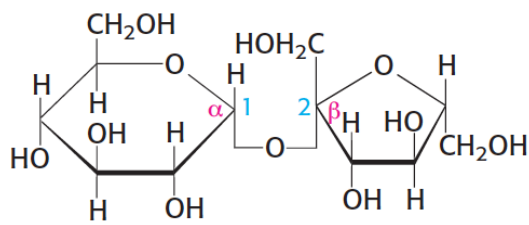


Γλυκοζιτικός δεσμός



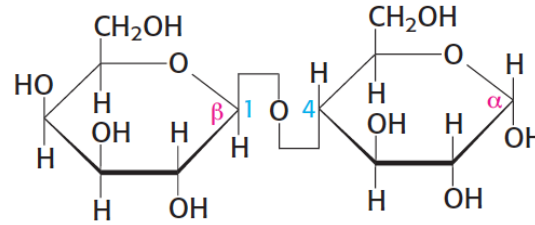
Α. ΔΙΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ

Η σακχαρόζη, η λακτόζη και μαλτόζη είναι οι πλέον διαδεδομένοι δισακχαρίτες



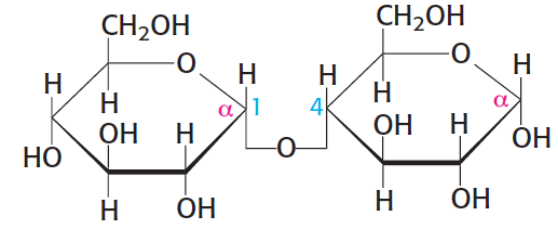
Σακχαρόζη

(α -D-Γλυκοπυρανοζυλο-(1 \rightarrow 2)- β -D-φρουκτοφουρανόζη



Λακτόζη

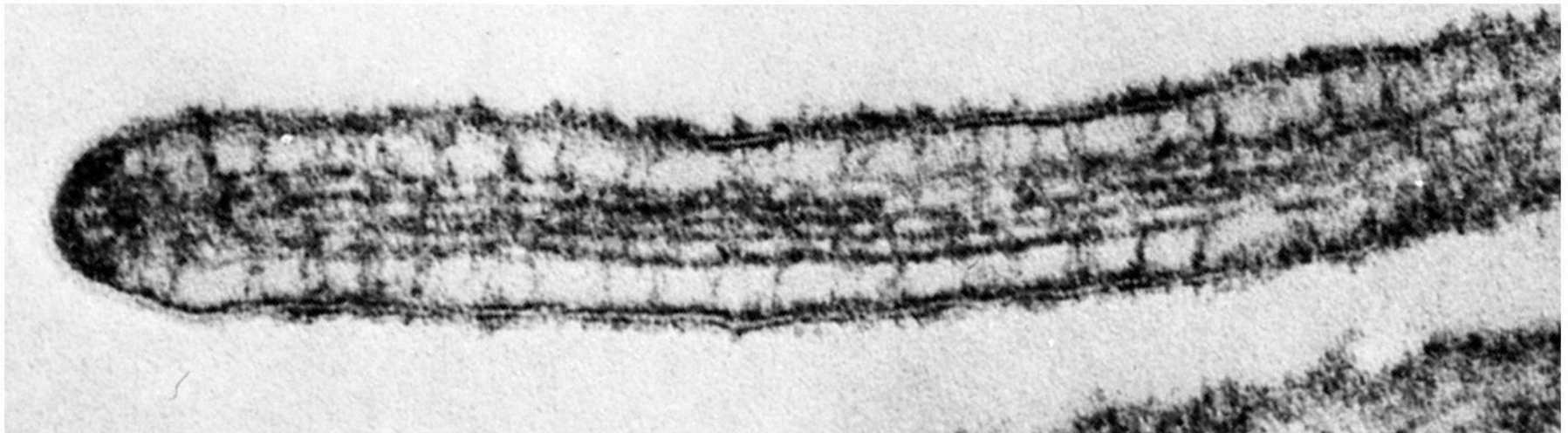
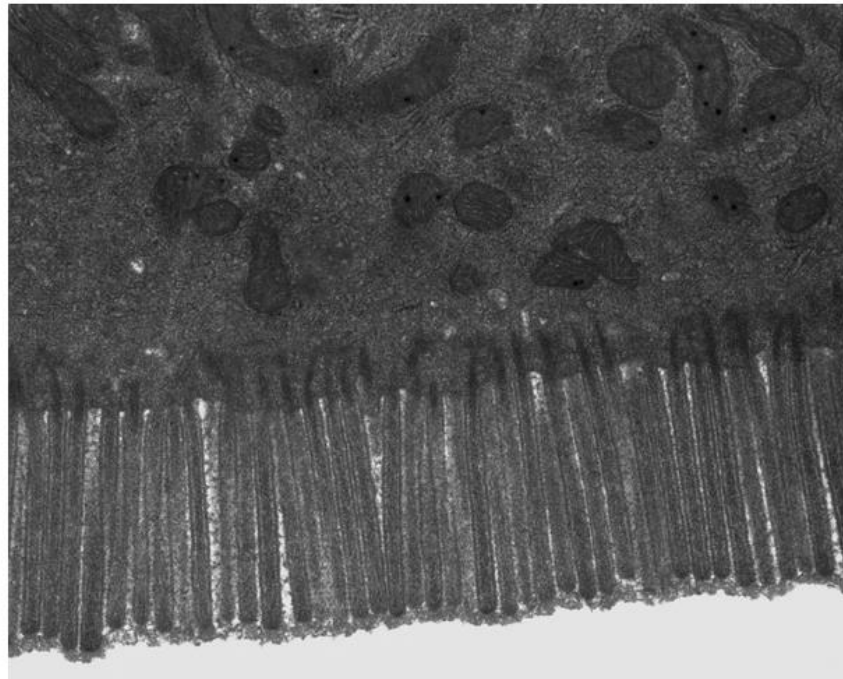
(β -D-Γαλακτοπυρανοζυλο-(1 \rightarrow 4)- α -D-γλυκοπυρανόζη



Μαλτόζη

(α -D-Γλυκοπυρανοζυλο-(1 \rightarrow 4)- α -D-γλυκοπυρανόζη

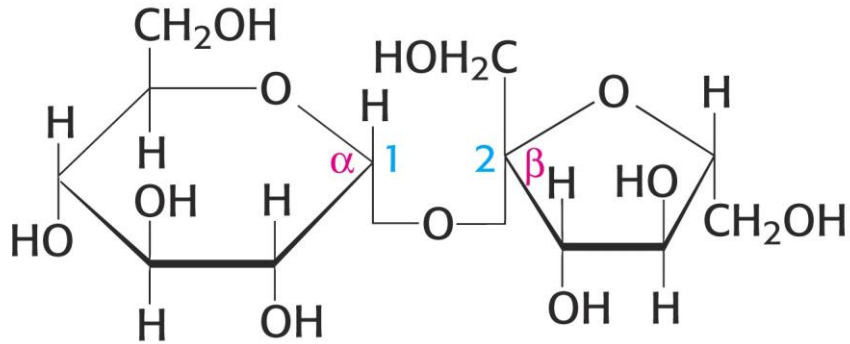
- 0-7% στο γάλα
- Αναγωγικό άκρο
- β -γαλακτοσιδάση \rightarrow υδρόλυση \rightarrow επιμερισμός γαλακτόζης \rightarrow γλυκόζη
- Μικρολάχνες λεπτού εντέρου
- ΔΥΣΑΝΕΞΙΑ ΛΑΚΤΟΖΗΣ



Μικρολάχνες λεπτού εντέρου

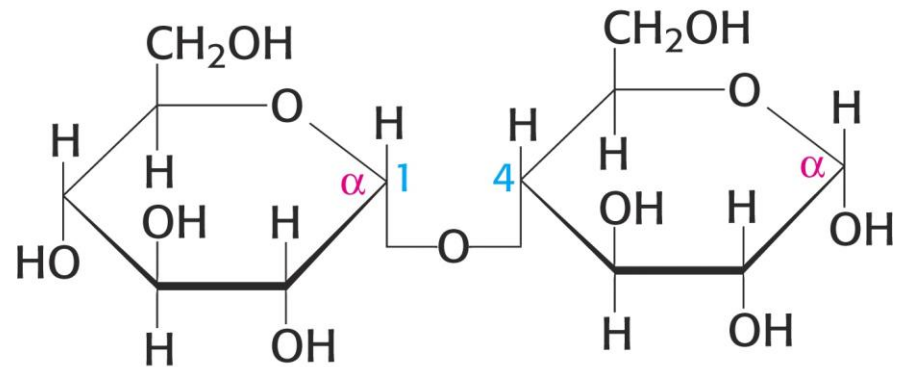
23/10/2015

Δ.Δ. Λεωνίδας



Σακχαρόζη

(α-D-Γλυκοπυρανοζυλο-(1 → 2)- β-D-φρουκτοφουρανόζη



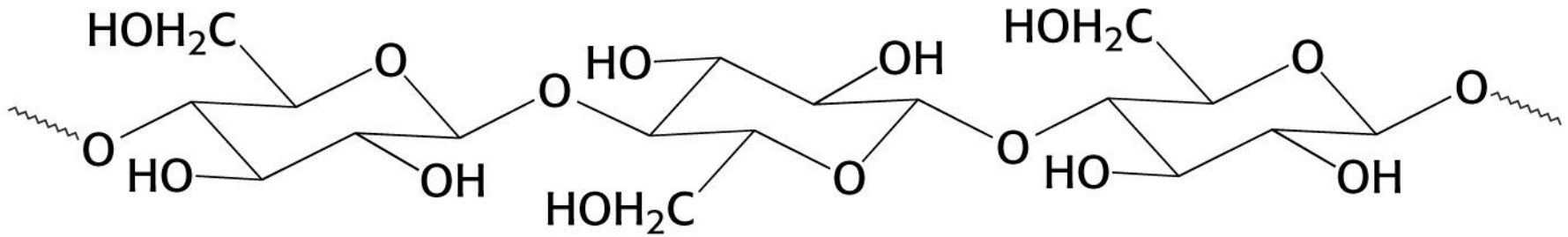
Μαλτόζη

(α-D-Γλυκοπυρανοζυλο-(1 → 4)- α-D-γλυκοπυρανόζη

Β. ΔΟΜΙΚΟΙ ΠΟΛΥΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ

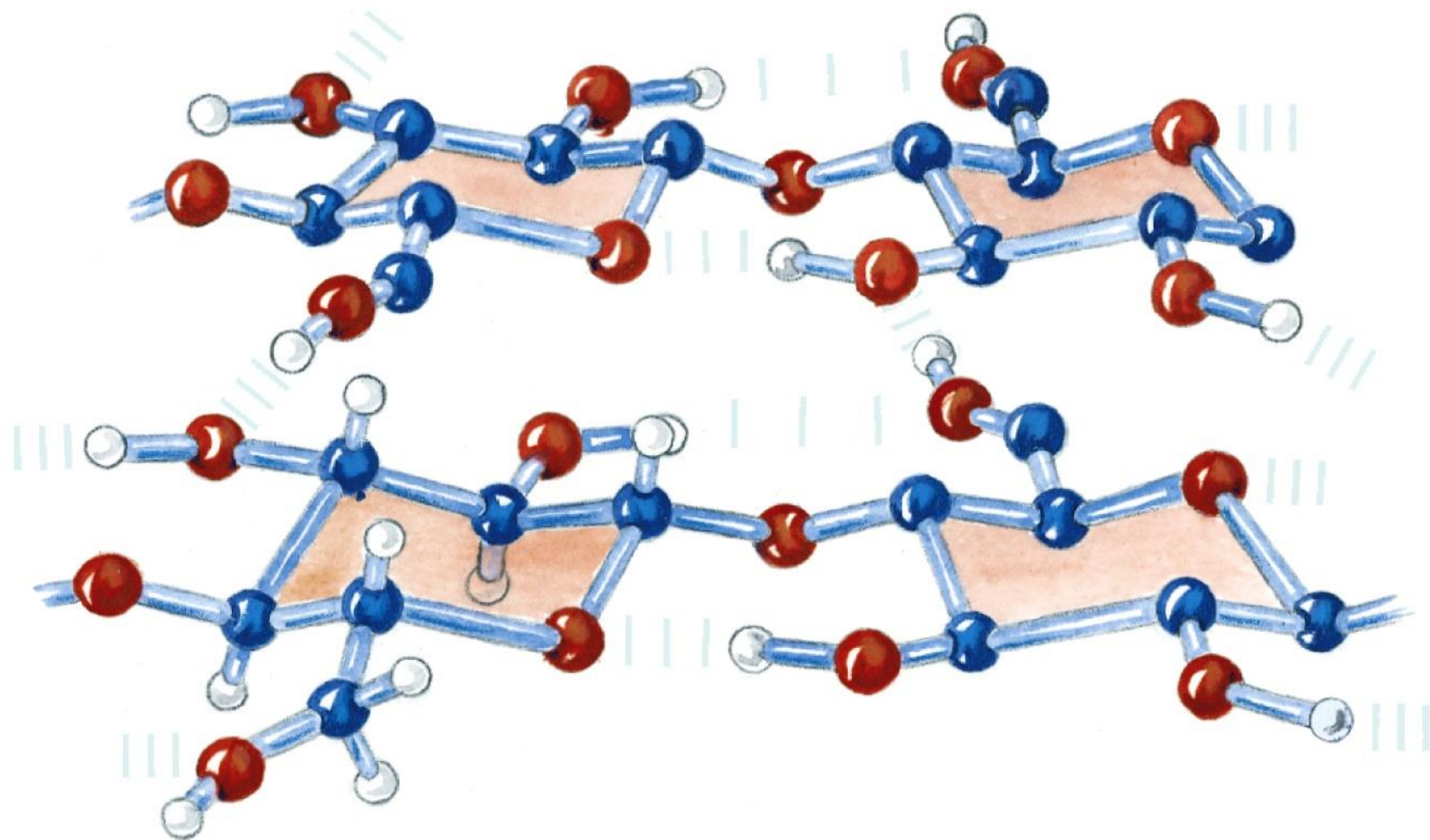
ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ
ΧΗΤΙΝΗ

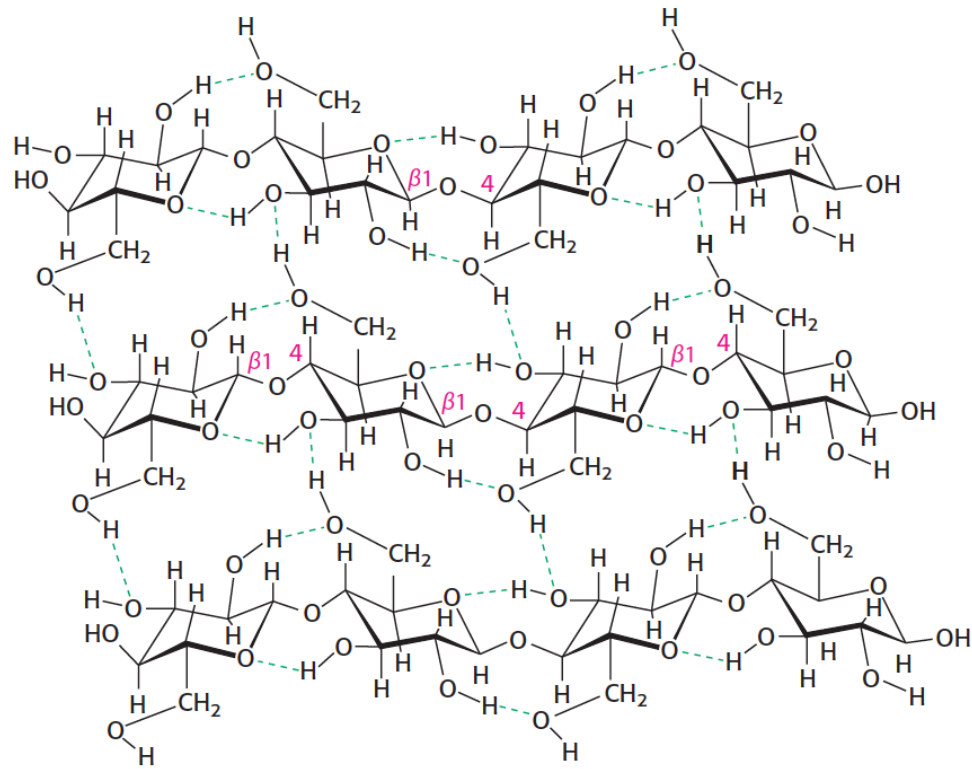
ΜΕΧΡΙ 15000 ΜΟΝΟΜΕΡΗ ΓΛΥΚΟΖΗΣ



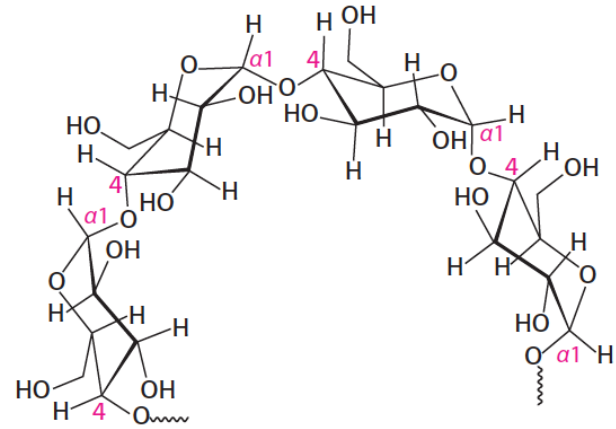
**Κυτταρίνη
(δεσμοί β-1,4)**

Η πλέον διαδεδομένη οργανική ένωση στη βιόσφαιρα
Κάθε χρόνο στη Γη συντίθενται 10^{15} kg





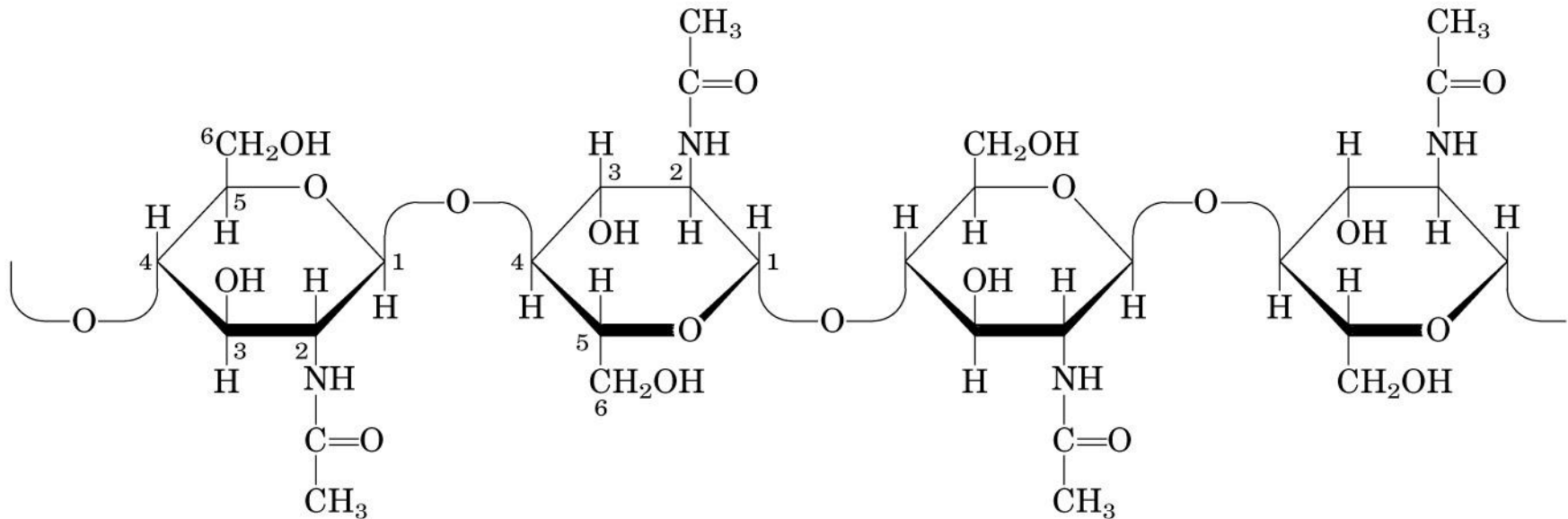
Κυτταρίνη
(δεσμοί β-1,4)



Άμυλο και γλυκογόνο
(δεσμοί α-1,4)

- Κυτταρινάσες
- Δεν υπάρχουν σε θηλαστικά
- Συμβιωτικά βακτήρια των μηρυκαστικών και των τερμιτών
- Πολλοί δ.Η → αλυσίδες δεν είναι προσβάσιμες στις κυτταρινάσες και δεν διαχωρίζονται οι ίνες ακόμα και όταν σπάσει μεγάλο ποσοστό γλυκοζιτικών δ.
- Πέψη και αποσύνθεση κυτταρίνης εξαιρετικά αργή διαδικασία

ΧΗΤΙΝΗ



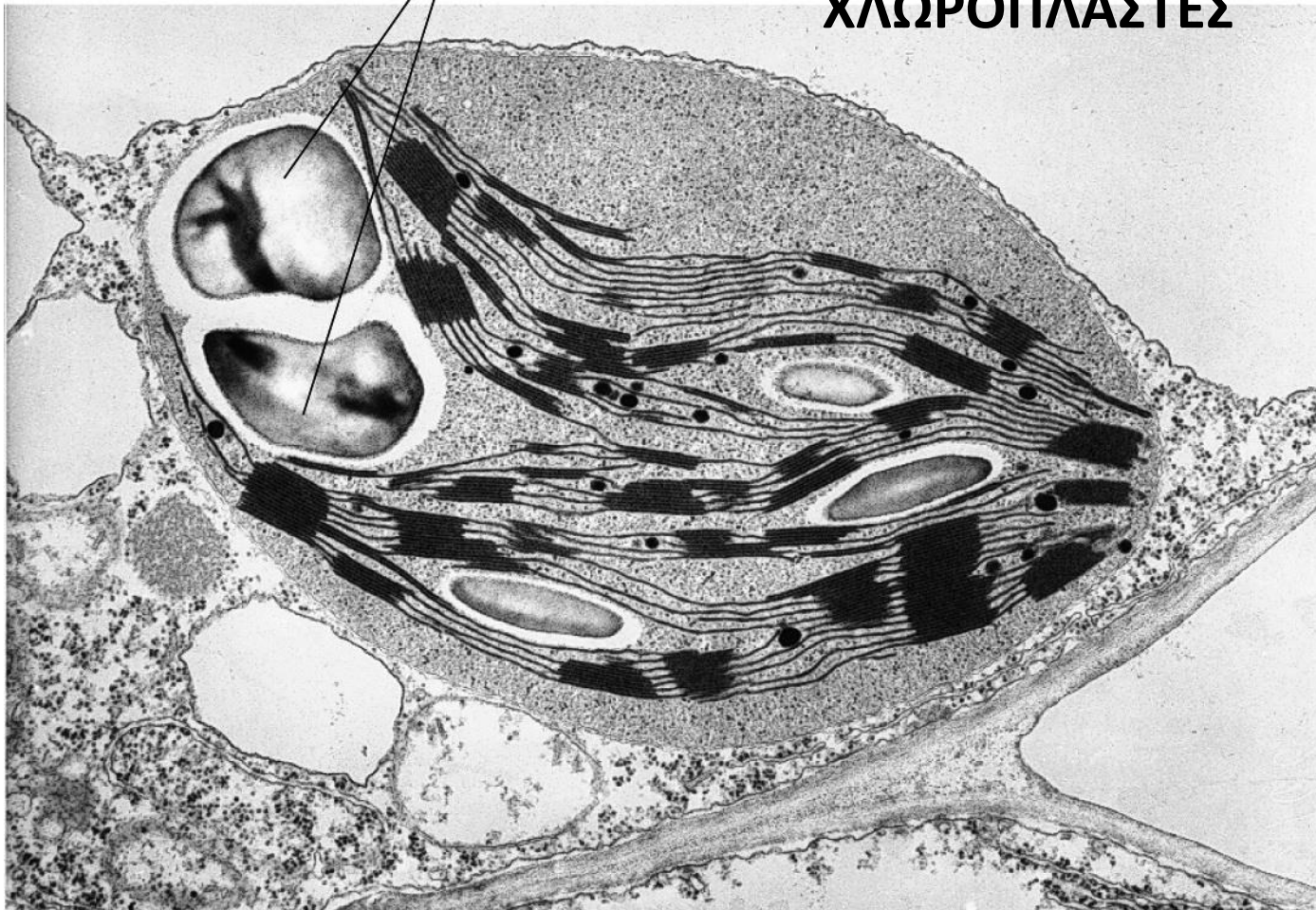
N-ακέτυλο-D-γλυκοζαμίνη β(1→4)

Γ. ΑΠΟΘΗΚΕΥΤΙΚΟΙ ΠΟΛΥΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ

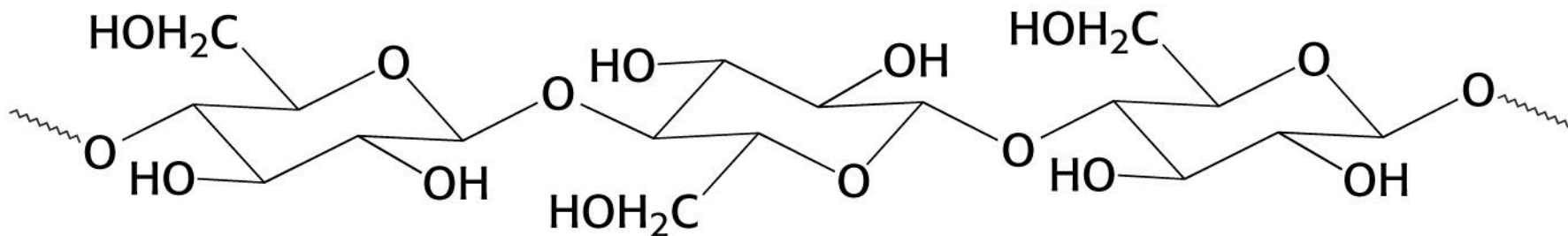
ΑΜΥΛΟ
ΓΛΥΚΟΓΟΝΟ

Starch granules

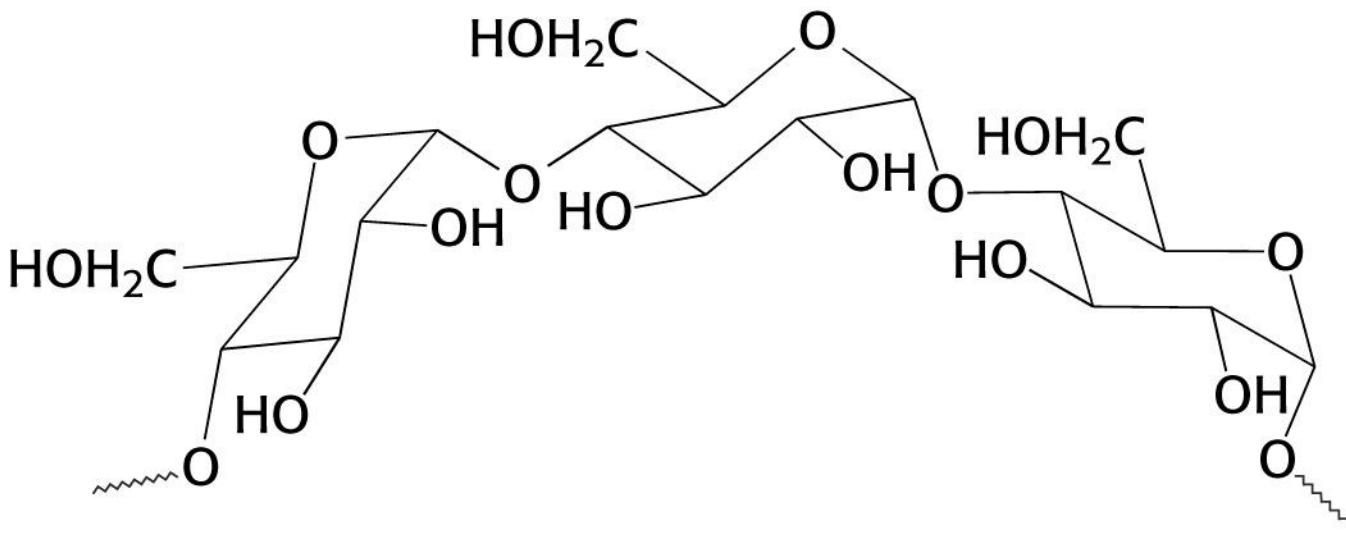
ΧΛΩΡΟΠΛΑΣΤΕΣ



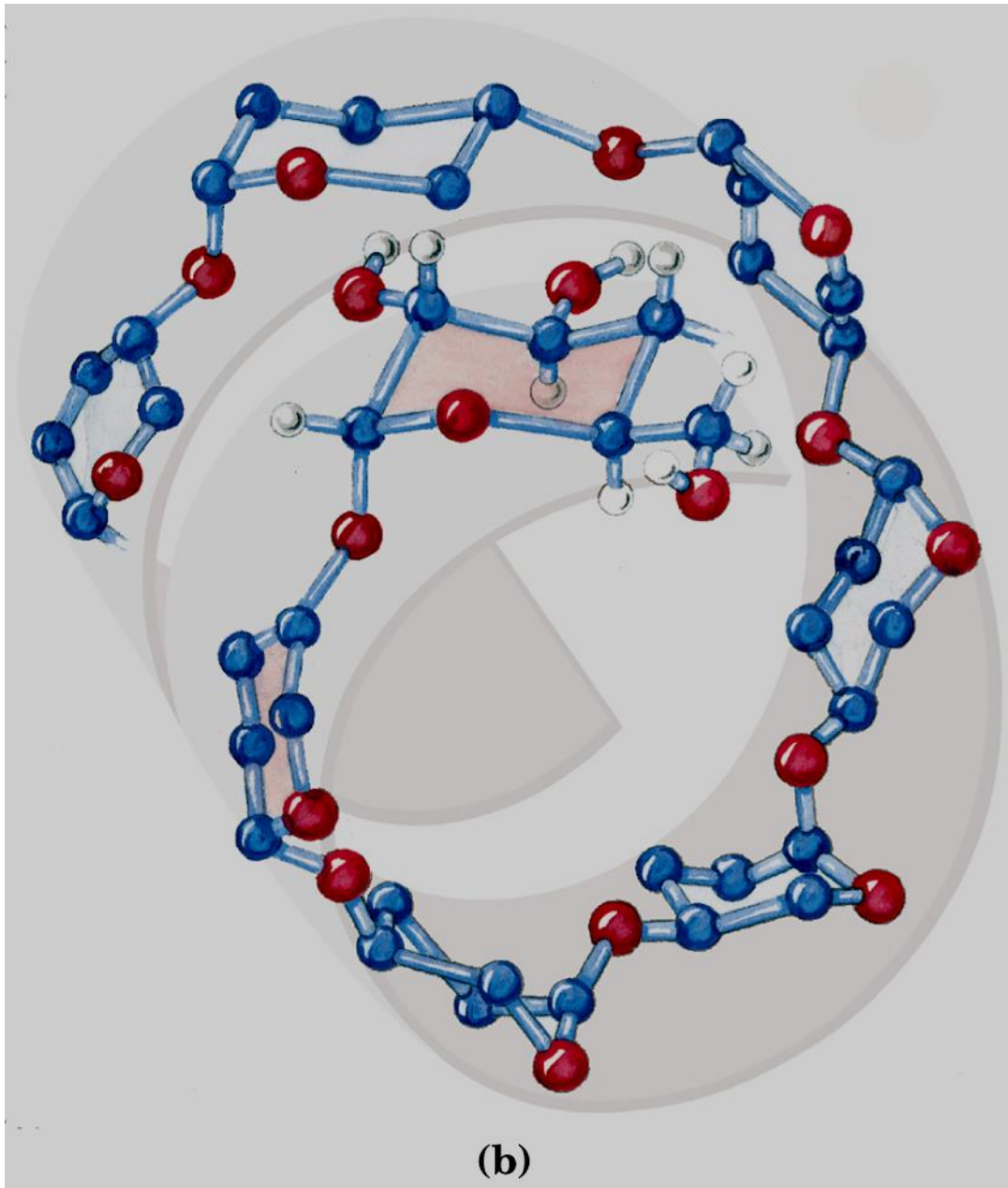
- Το άμυλο είναι πολυμερές της γλυκόζης.
- Αποτελείται από δύο τύπους μορίων: την αμυλόζη και την αμυλοπηκτίνη, η αναλογία των οποίων μεταβάλλεται εξαρτώμενη από την προέλευσή του.
- α-αμυλόζη: ευθεία αλυσίδα, πολλές χιλιάδες μονομερή γλυκόζης $\alpha(1\rightarrow4)$
- α-αμυλοπεκτίνη: $\alpha(1\rightarrow4)$ μονομερή γλυκόζης και $\alpha(1\rightarrow6)$ διακλαδώσεις κάθε 24-30 μόρια γλυκόζης.



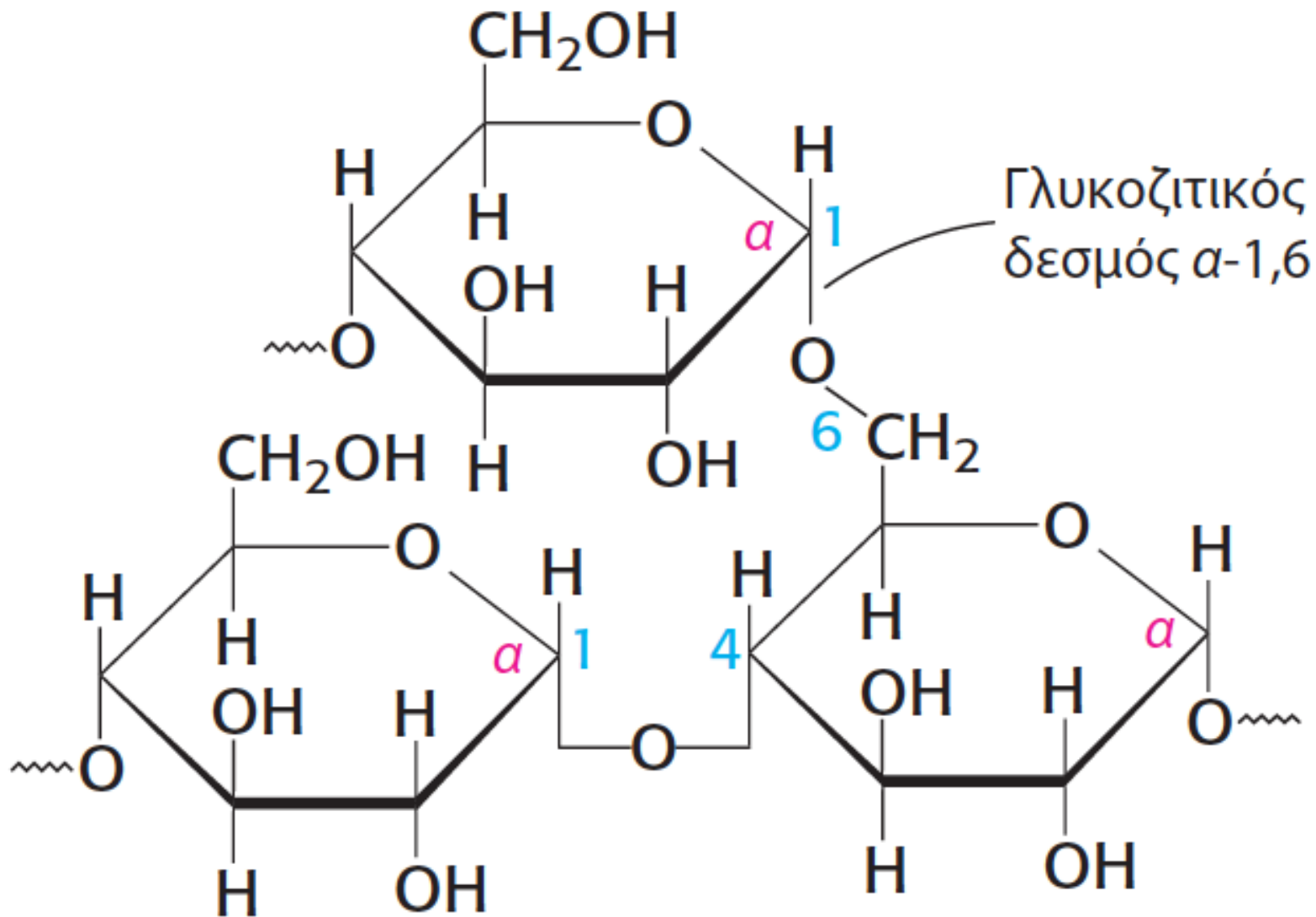
**Κυτταρίνη
(δεσμοί β-1,4)**



**Άμυλο και Γλυκογόνο
(δεσμοί α-1,4)**



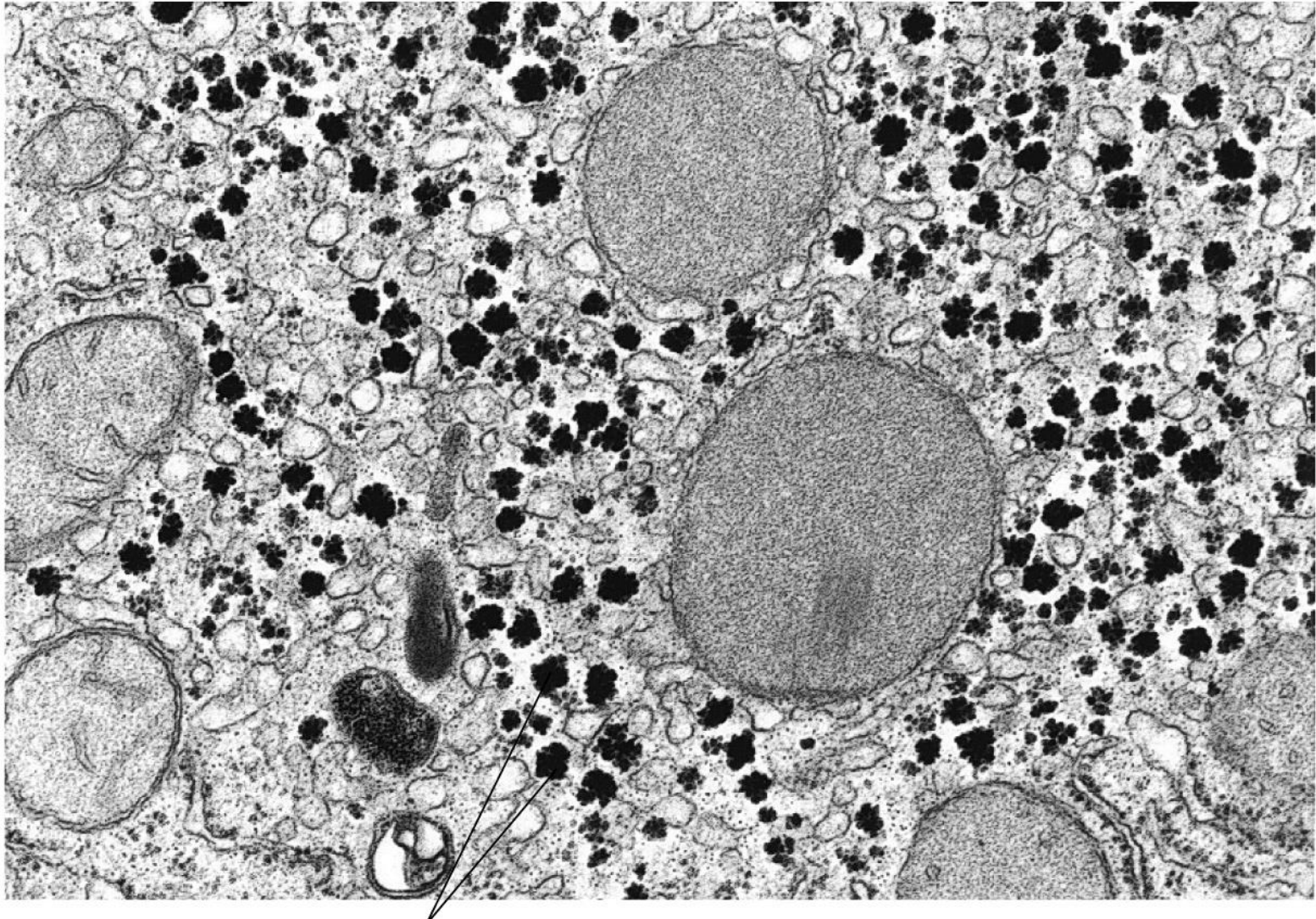
(b)



- Πάνω από 10^6 μόρια γλυκόζης
- Αποθήκευση γλυκόζης ως άμυλο → μείωση οσμωτικής πίεσης

- Πέψη αμύλου:
 - i. αμυλάση σάλιου: σπάει τυχαία $\alpha(1 \rightarrow 4)$ δ.
 - ii. λεπτό έντερο: παγκρεατική αμυλάση \rightarrow παράγει μόρια μαλτόζης, μαλτοτριόζης και δεξτρίνες
 - iii. μαλτάση, α -γλυκοσιδάση, δεξτρινάση
 - iv. απορρόφηση μονοσακχαριτών και μεταφορά στην κυκλοφορία

- ΓΛΥΚΟΓΟΝΟ
- Αποθηκευτικός πολυσακχαρίτης ζώων
- Υπάρχει σε όλα τα κύτταρα αλλά κυρίως μυικά και ήπαρ (κυτταροπλασματικά κυστίδια)
- πρωτοταγής δομή μοιάζει με αμυλοπεκτίνη
- Διακλάδωση κάθε 8-12 μόρια γλυκόζης
- Επιτρέπει εύκολη πρόσβαση σε πολλά μόρια γλυκόζης
- Φωσφορυλάση του γλυκογόνου (διασπά από μη αναγωγικά άκρα)

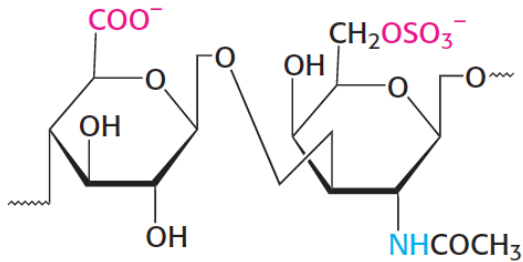


Κοκκία γλυκογόνου

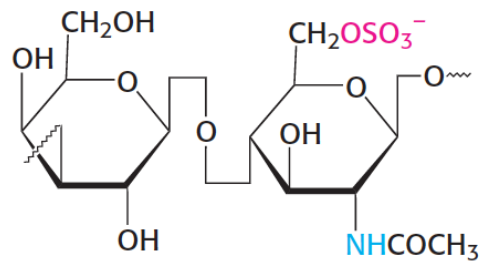
Δ. ΓΛΥΚΟΖΑΜΙΝΟ- ΓΛΥΚΑΝΕΣ

- ❑ Αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες δισακχαρικές μονάδες που περιέχουν ένα κατάλοιπο αμινοσακχάρου είτε γλυκοζαμίνης είτε γαλακτοζαμίνης.
- ❑ Τουλάχιστον ένα από τα σάκχαρα έχει μία αρνητικά φορτισμένη καρβοξυλική ή θειική ομάδα.
- ❑ Οι γλυκοζαμινο-γλυκάνες είναι συνήθως προσκολλημένες σε πρωτεΐνες για να σχηματίσουν τις **πρωτεογλυκάνες**.
- ❑ Οι **πρωτεογλυκάνες** μοιάζουν περισσότερο με πολυσακχαρίτες παρά με πρωτεΐνες καθώς το 95% της μάζας του βιομορίου αποτελείται από υδατάνθρακα.

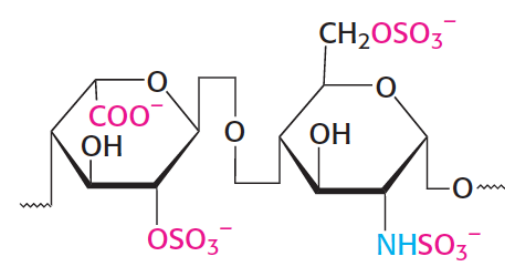
Δομές επαναλαμβανόμενων δισακχαριτικών μονάδων σε μερικές γλυκοζαμινογλυκάνες



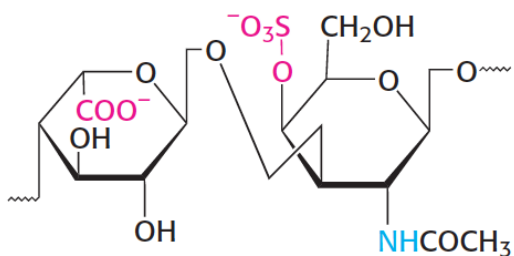
6-Θειική χονδροϊτίνη



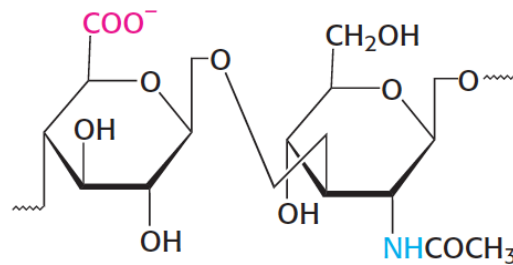
Θειική κερατάνη



Ηπαρίνη

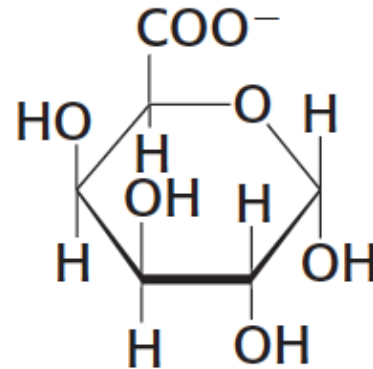


Θειική δερματάνη

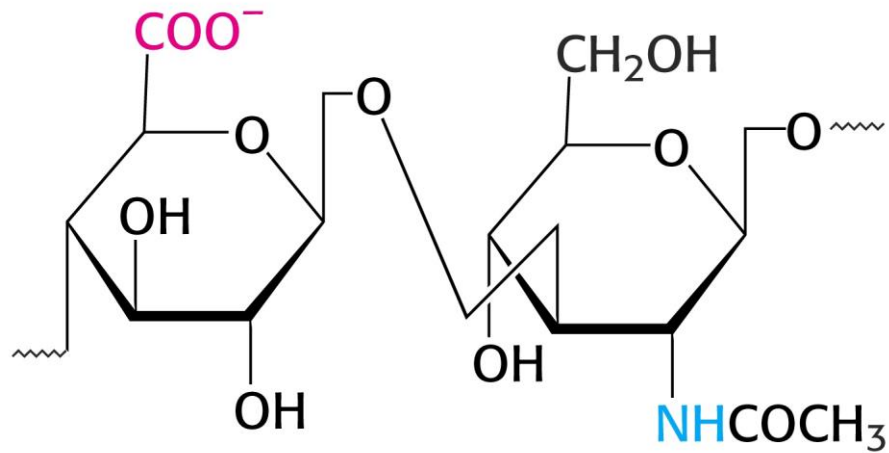


Υαλουρονικό

- ❑ Εξωκυττάριος χώρος συνδετικών ιστών (τένοντες, δέρμα) & τοιχώματα αρτηριών περιέχουν κολλαγόνο και άλλες πρωτεΐνες εμβαπτισμένες σε ένα ζελατινώδες υγρό
- ❑ Εναλλασσόμενο ουρονικό οξύ και εξοζαμίνη
- ❑ Ευθεία αλυσίδα
- ❑ Υψηλό ιξώδες - ελαστικότητα

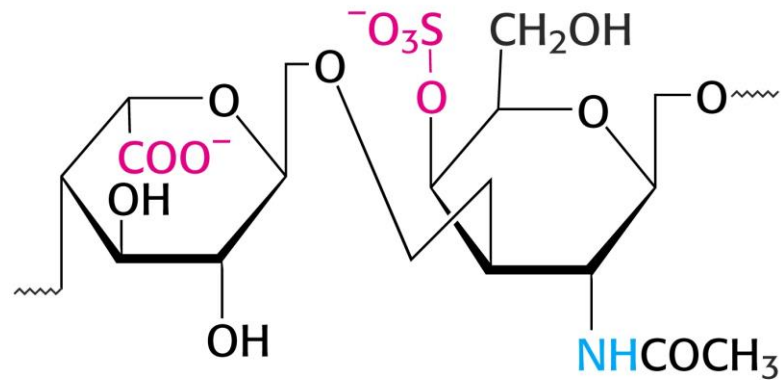


Γαλακτουρονικό οξύ



Υαλουρονικό

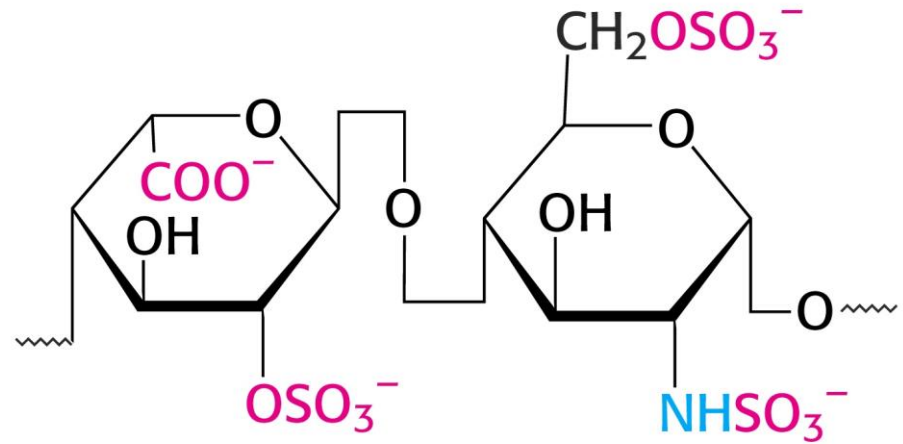
- Συστατικό αρθρικού υγρού, υαλώδες υγρό ματιού, τένοντες, ωάριο
- 50000 επαναλήψεις βασικής υπομονάδας
- $\text{MB} > 10^6$
- Αρνητικά φορτισμένες ομάδες συνδέουν κατιόντα και μόρια H_2O
- Καταλαμβάνει σε διάλυμα 1000 φορές τον ξηρό όγκο



Θειϊκή δερματάνη

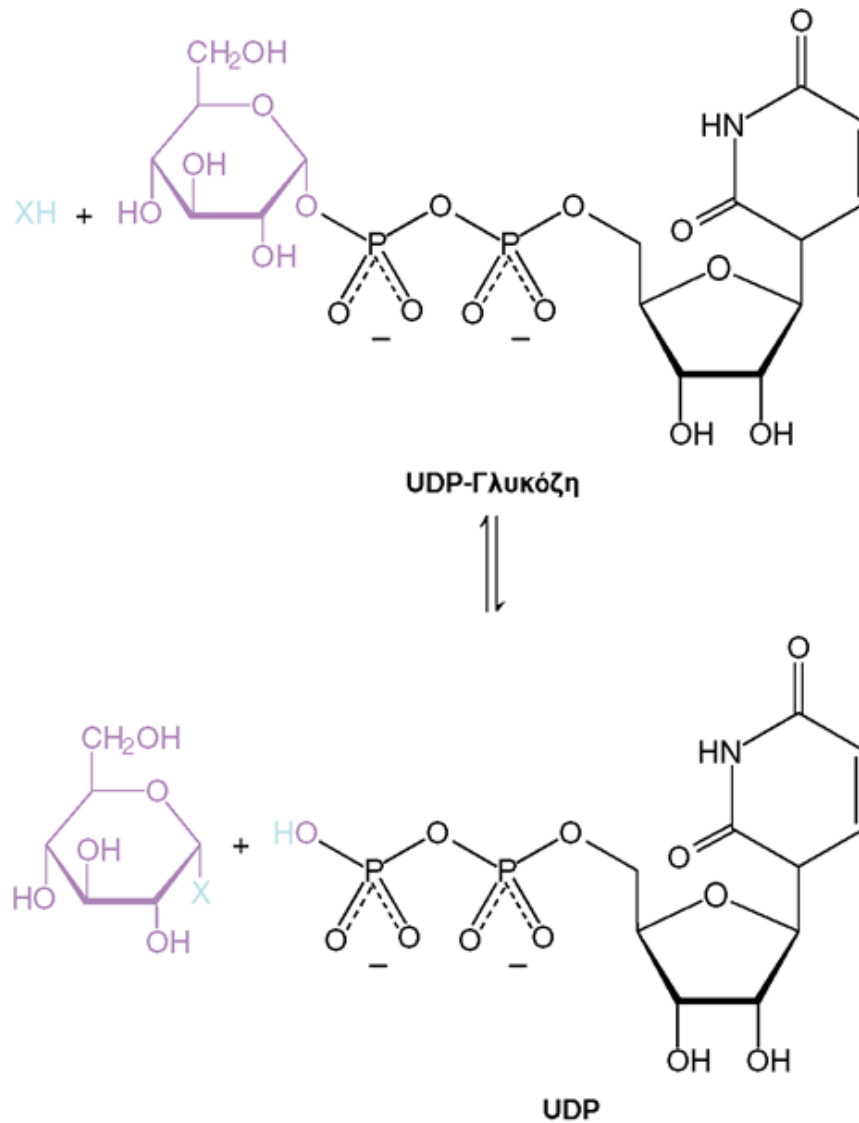
- 50-1000 επαναλήψεις βασικής υπομονάδας
- Συνήθως συνδέονται ομοιοπολικά με πρωτεΐνες

- Υψηλότερη πυκνότητα αρνητικού φορτίου
- Δεν είναι συστατικό συνδετικού ιστού
- Φυσικό αντιπηκτικό → Συνδέεται και ενεργοποιεί αντιθρομβίνη III
- Προστίθεται σε δείγματα αίματος προς ανάλυση, αίμα για μεταγγίσεις



Ηπαρίνη

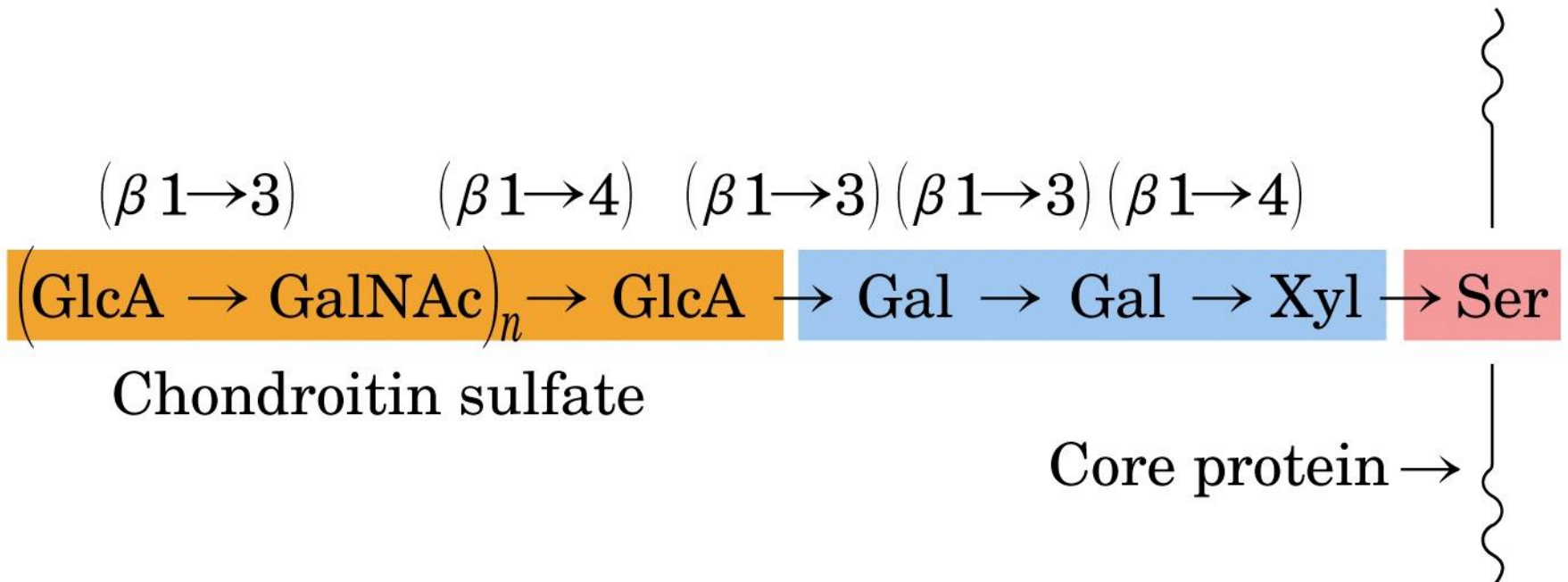
Ειδικά ένζυμα (γλυκοζυλομεταφοράσες) είναι υπεύθυνα για τη συγκρότηση των ολιγοσακχαριτών

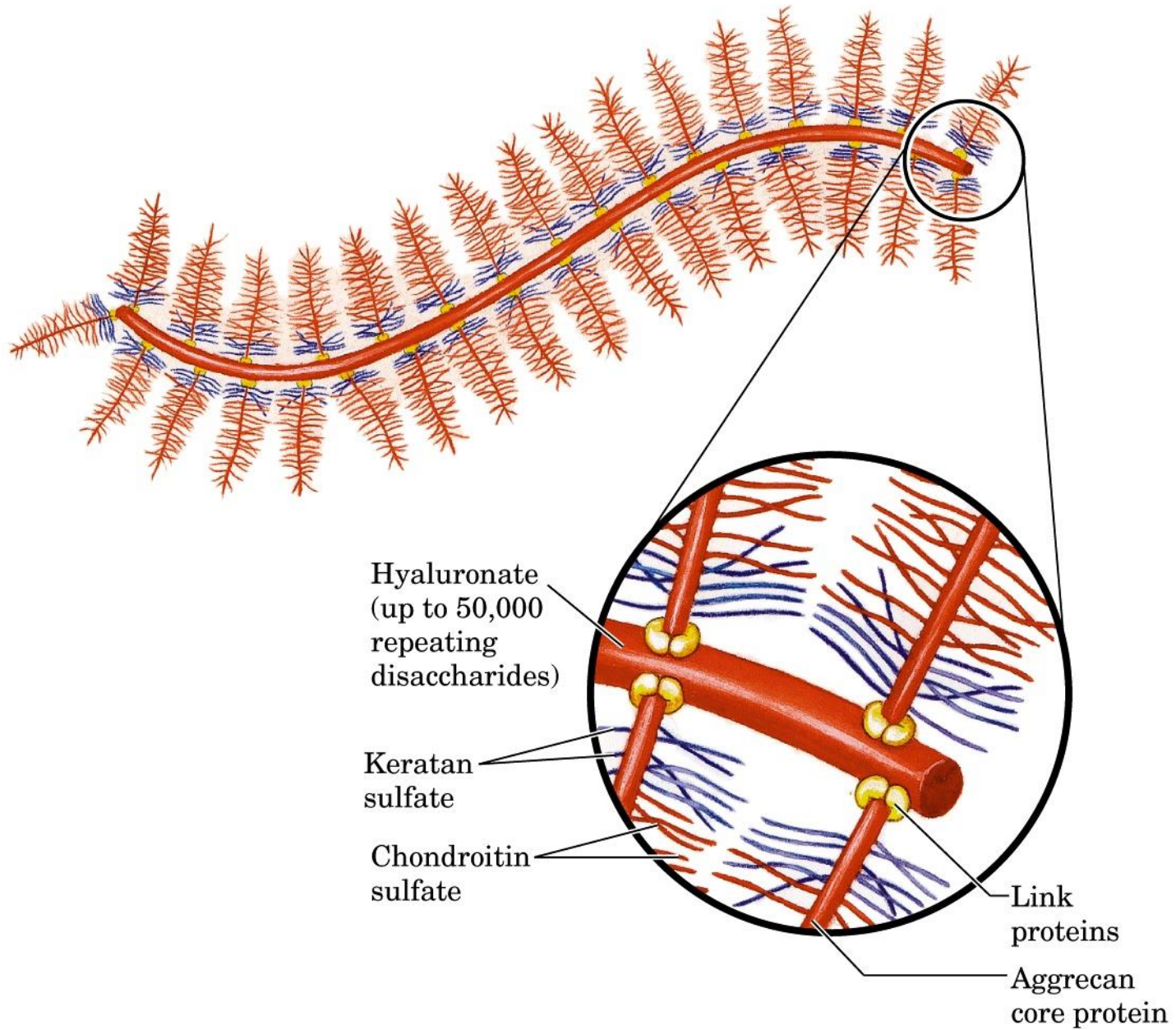


ΠΡΩΤΕΟΓΛΥΚΑΝΕΣ

- Κυτταρική επιφάνεια & εξωκυττάριο χώρο
- Γλυκοζαμινογλυκάνη + πρωτεΐνη (μεμβρανική ή εκκρινόμενη)
- Γλυκοζάμινογλυκάνη μεγαλύτερο μέρος μορίου, καθορίζει δομή και λειτουργία
- Ser-Gly-X-Gly

ΠΡΩΤΕΟΓΛΥΚΑΝΕΣ



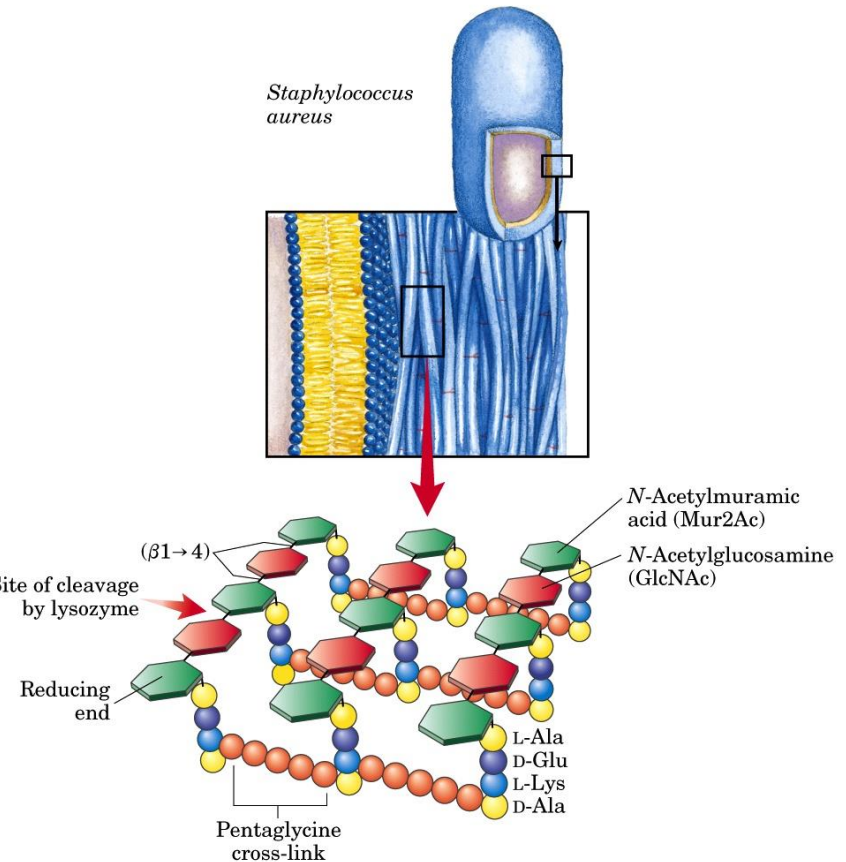


- 1 μόριο υαλουρονικού + 100 μόρια πρωτεΐνης
- Κάθε μόριο πρωτεΐνης + 50 μόρια θειικής κερατάνης (250 δισακχαρίτες) + 100 μόρια θειικής χονδροϊτίνης (250 δισακχαρίτες)
- Υπερμοριακό συγκρότημα $MB > 2 \cdot 10^8$
- Υψηλός βαθμός υδάτωσης
- Με πίεση \rightarrow φεύγουν μόρια υγρού

- ΚΥΤΤΑΡΙΚΟ ΤΟΙΧΩΜΑ ΒΑΚΤΗΡΙΩΝ
- Δίνει χαρακτηριστικό σχήμα
- Επιτρέπει να ζουν σε υποτονικό περιβάλλον
- Μεγάλη ιατρική σημασία:
- Σε κάποιες περιπτώσεις είναι υπεύθυνο για την παθογένεια
- Χαρακτηριστικά αντιγόνα συστατικά κυτταρικού τοιχώματος (εμβόλια)
- Gram θετικά και αρνητικά βακτήρια

- ΚΥΤΤΑΡΙΚΟ ΤΟΙΧΩΜΑ ΒΑΚΤΗΡΙΩΝ
- Ομοιοπολικά συνδεδεμένοι πολυσακχαρίτες και πολυπεπίδια →
- τεράστιο μακρομόριο που «αγκαλιάζει» όλο το κύτταρο → ΠΕΠΤΙΔΟΓΛΥΚΑΝΗ
- N-ακέτυλο γλουκαζαμίνη β(1→4) N-ακέτυλομουραμικό οξύ

- D α δίνουν ανθεκτικότητα στις πρωτεάσες
- Λυσοζύμη (δάκρυα, βλενογόνοι) καταλύει υδρόλυση β(1→4) γλυκοζιτικού δεσμού
- Πενικιλίνη → απενεργοποιεί το ένζυμο που διασυνδέει τις αλυσίδες πεπτιδογλυκάνης
- Αντίσταση στην πενικιλίνη → πενικιλινάσες
- Αμπικιλίνη

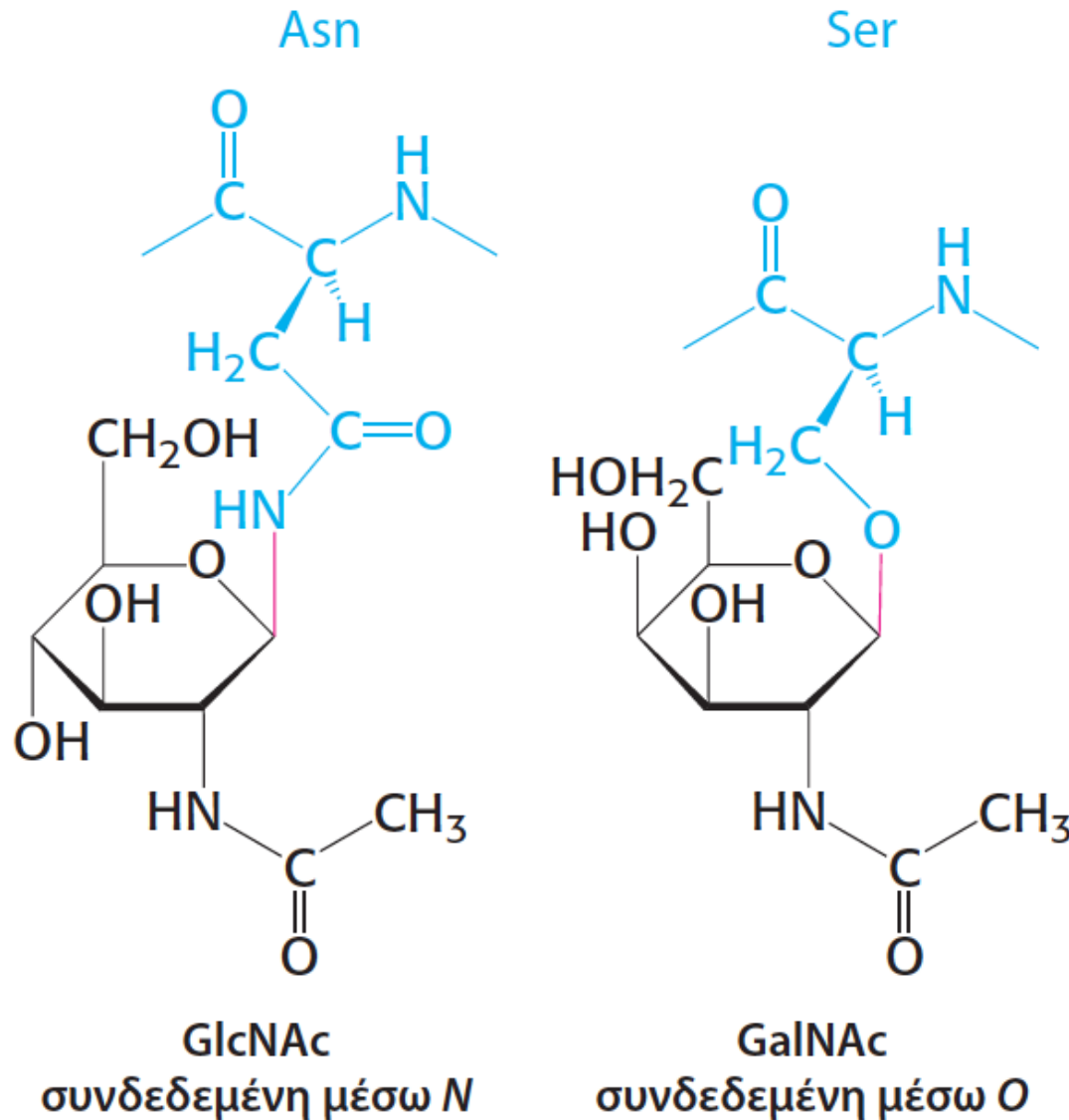


ΓΛΥΚΟΖΥΛΙΩΜΕΝΕΣ ΠΡΩΤΕΪΝΕΣ








ΓΛΥΚΟΠΡΩΤΕΪΝΕΣ

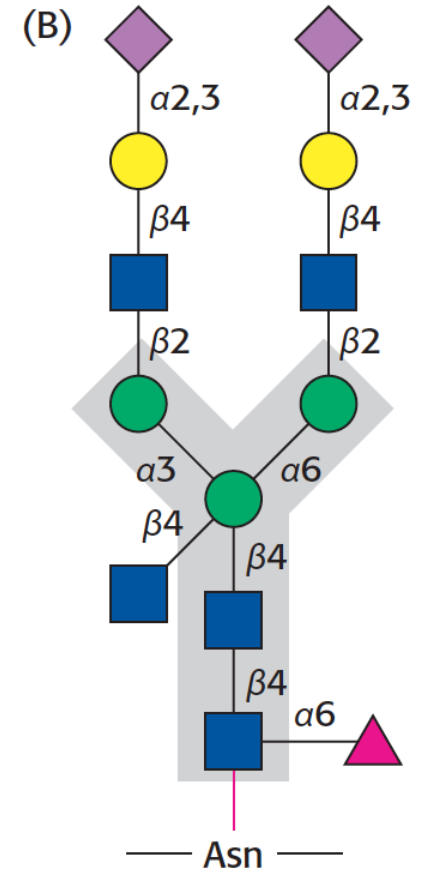
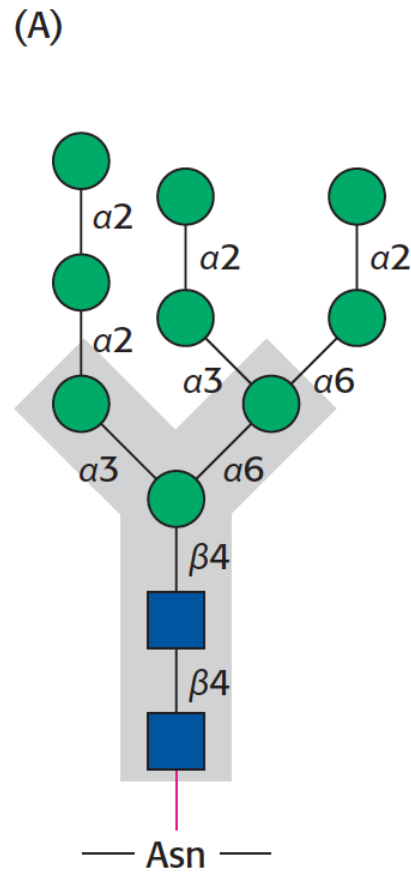
- <1% έως > 90%
- Ένζυμα, μεταφορικές πρωτεΐνες, υποδοχείς, ορμόνες, δομικές πρωτεΐνες
- Αντίθετα με πολυπεπτιδική αλυσίδα, δημιουργούνται ενζυμικά και συνδέονται στην πρωτεΐνη χωρίς την καθοδήγηση νουκλεϊνικών οξέων →
- ΜΙΚΡΟΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΑ

Σύνδεση ενός σακχάρου σε μια πλευρική αλυσίδα ασπαραγίνης (μια N-σύνδεση) και σε μια πλευρική αλυσίδα σερίνης (μια O-σύνδεση)

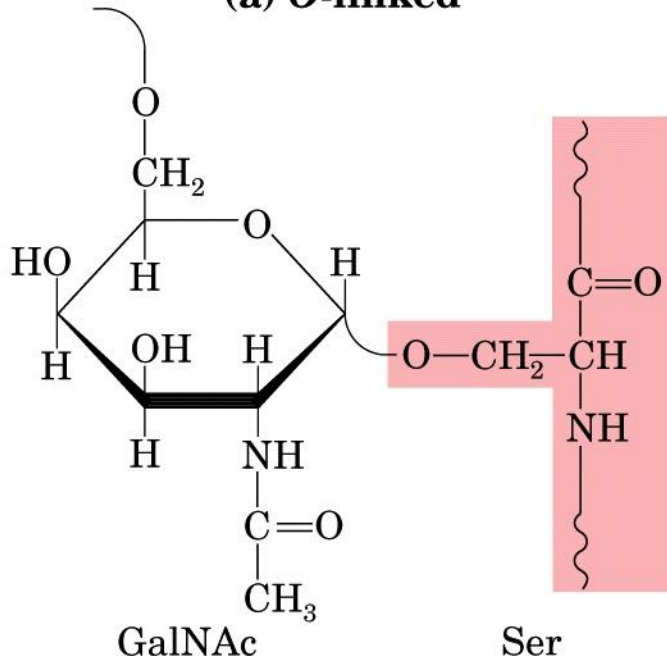


Συντομογραφίες για σάκχαρα

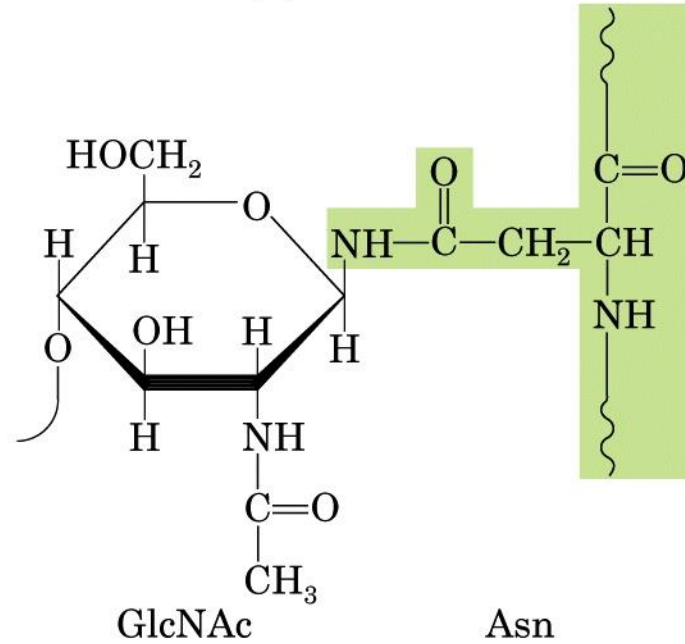
Fuc		Φουκόζη
Gal		Γαλακτόζη
GalNAc		N-Ακετυλογαλακτοζαμίνη
Glc		Γλυκόζη
GlcNAc		N-Ακετυλογλυκοζαμίνη
Man		Μαννόζη
Sia		Σιαλικό οξύ



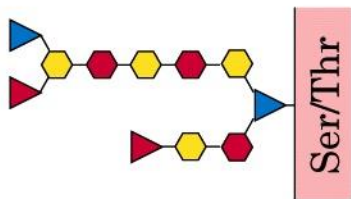
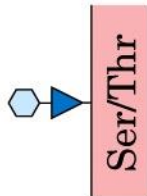
(a) O-linked



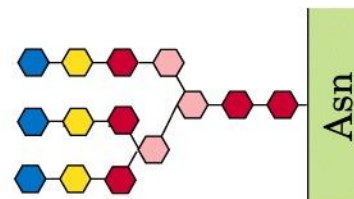
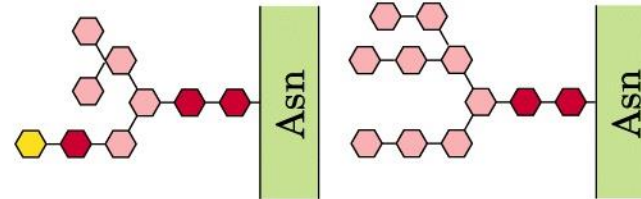
(b) N-linked



Examples:



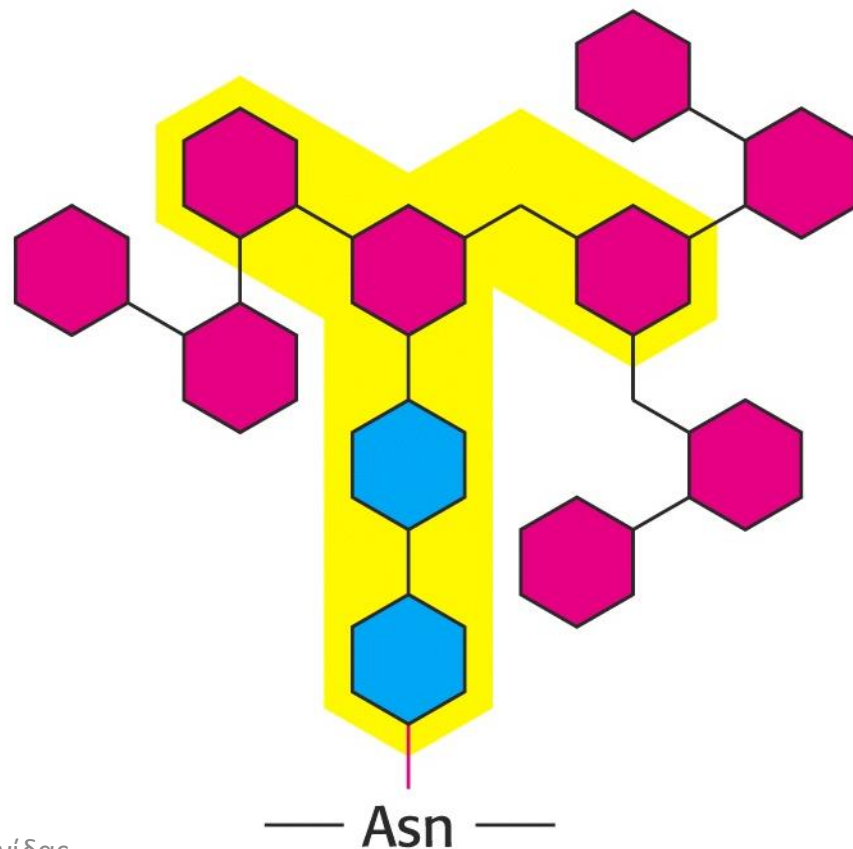
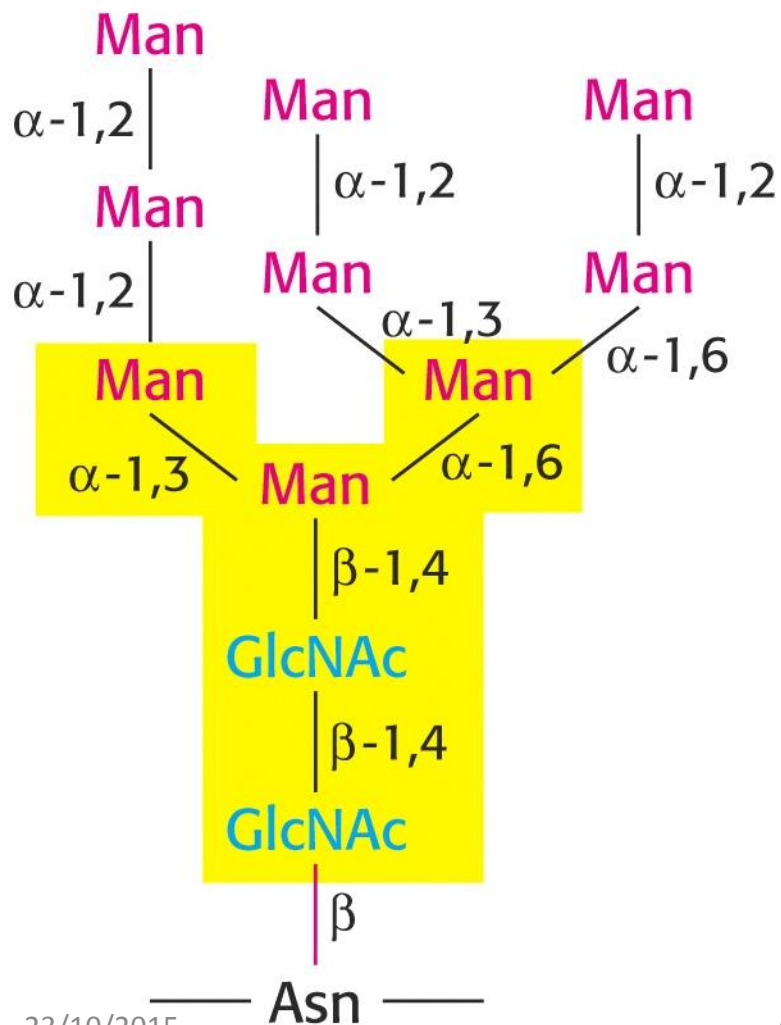
Examples:

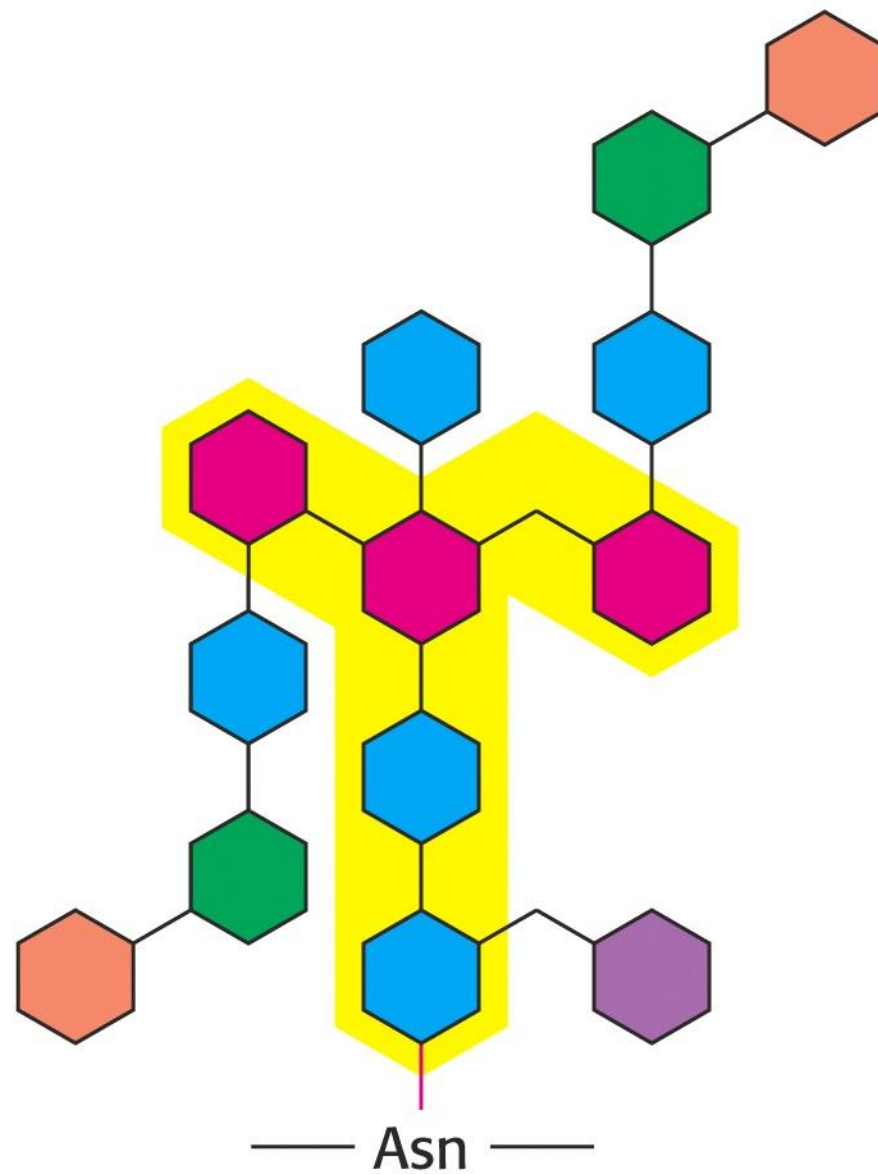
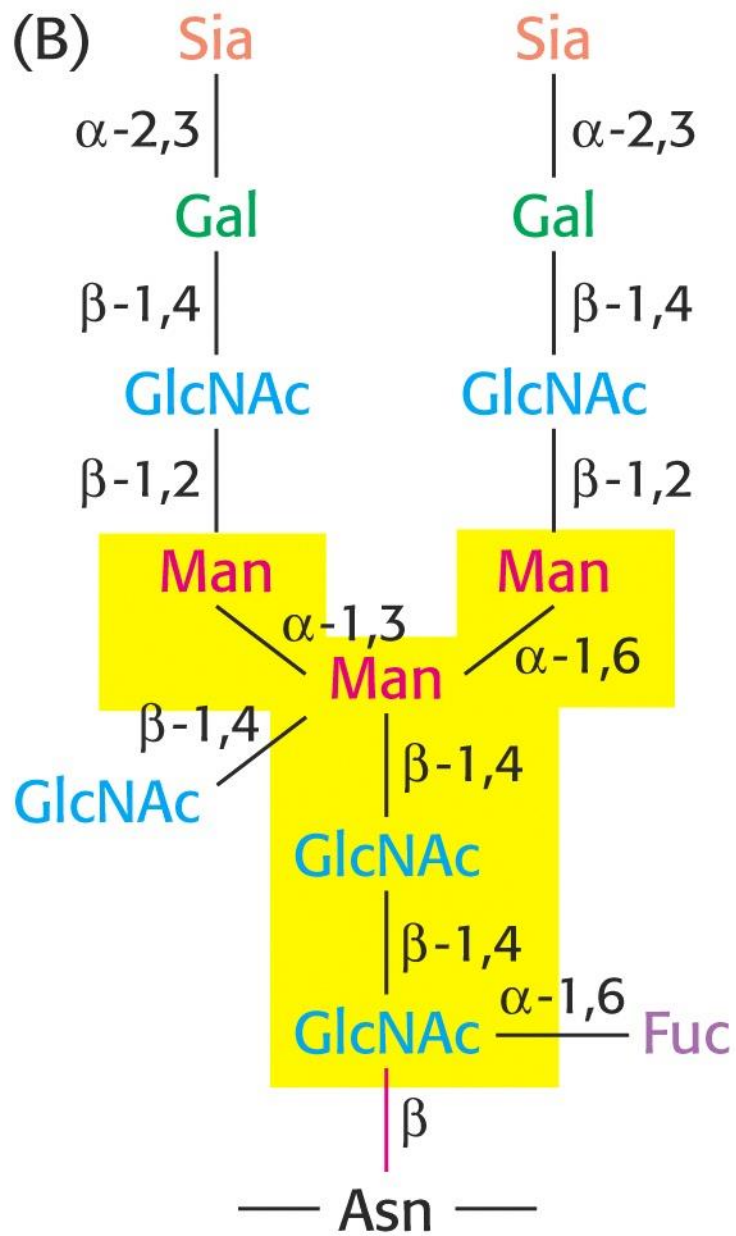


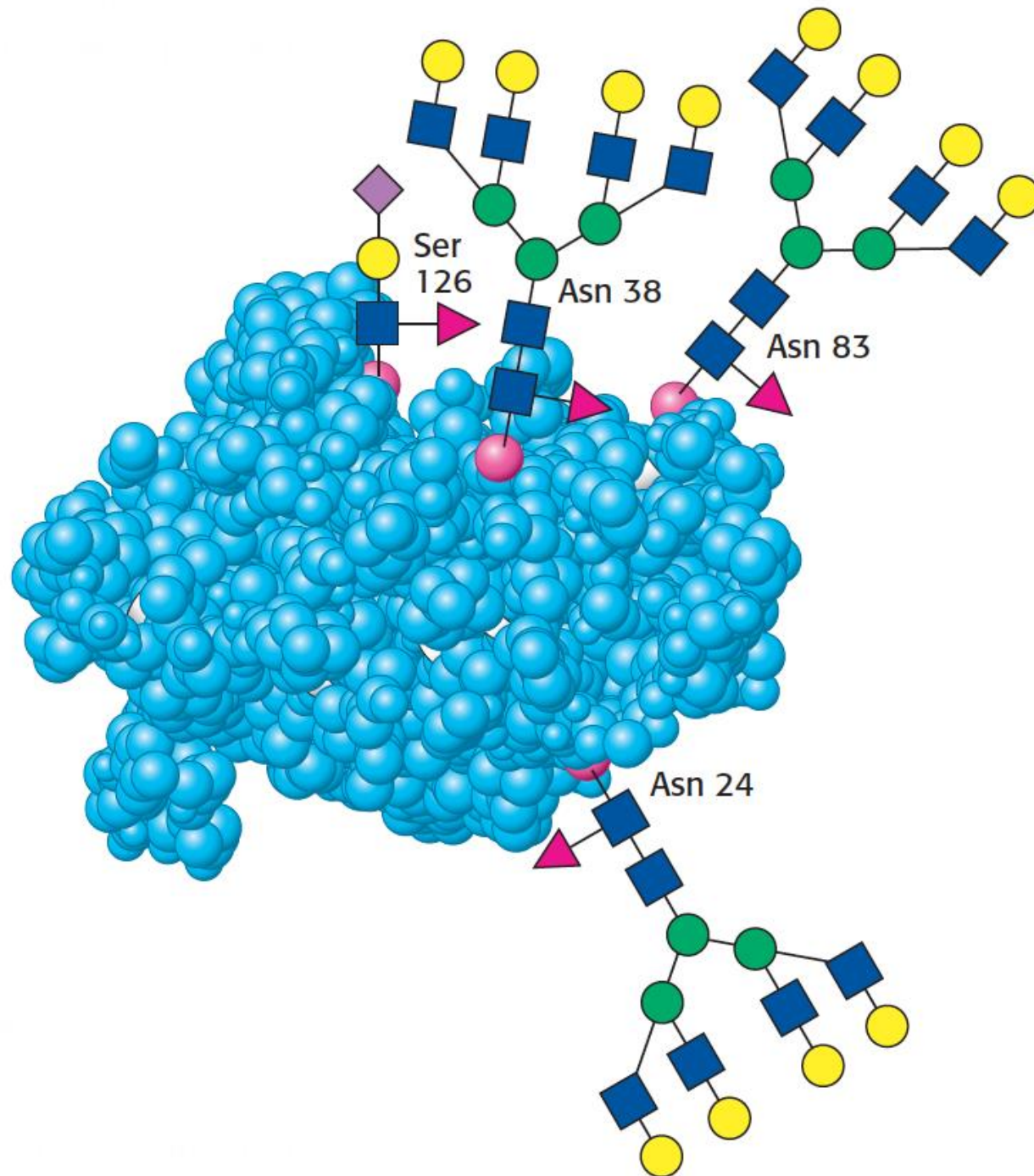
- Glc
- GlcNAc
- Man
- Gal
- Neu5Ac
- Fuc
- GalNAc

- **N-συνδεδεμένοι ολιγοσακχαρίτες**
- N-ακέτυλογλουκοζαμίνη ΠΑΝΤΑ συνδέεται με Asn στην αλληλουχία Asn-X-Ser ή Asn-X-Thr
- N-γλυκοζυλίωση γίνεται παράλληλα με την μετάφραση:
- Προστίθεται ολιγοσακχαρίτες με 9Man, 3Glu, 2GlcNAc
➔
- Επεξεργασία ξεκινά στο εσωτερικό του ενδοπλασματικού δικτύου και συνεχίζεται στην συσκευή Golgi:
- Γλυκοζιδάσες και μανοζιδάσες απομακρύνουν κάποια σάκχαρα και ειδικές γλυκοζυλτρανσφεράσες προσθέτουν άλλα (π.χ. GlcNAc, Gal, fucose & sialic acid)

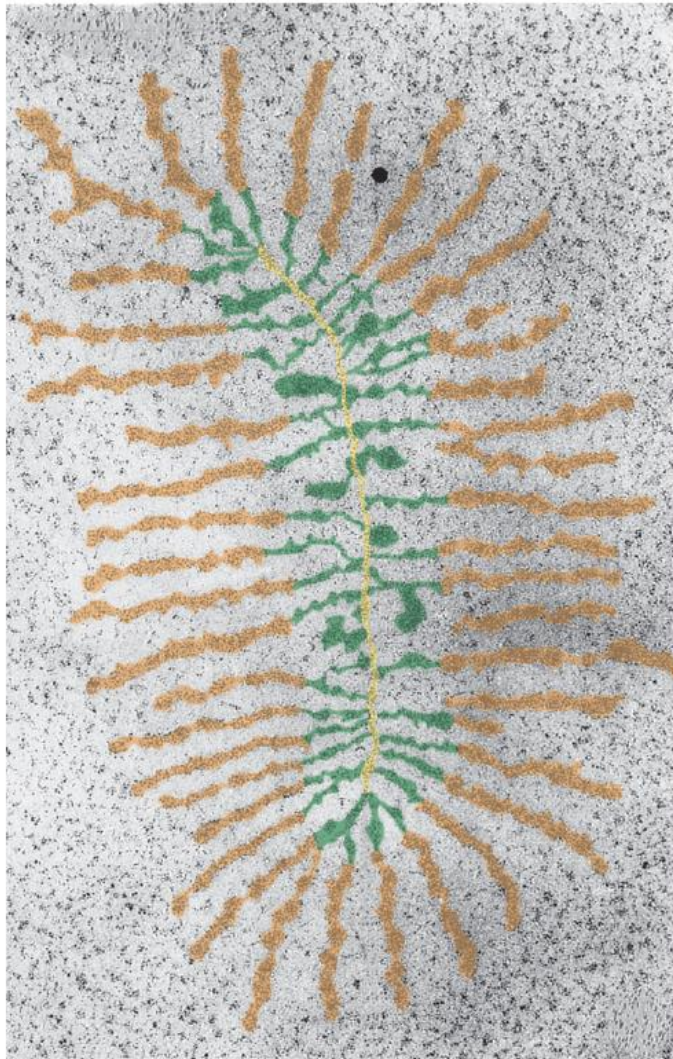
Οι μονάδες ολιγοσακχαριτών που είναι συνδεδεμένες με N-σύνδεση σε γλυκοπρωτεΐνες, περιέχουν ένα κοινό πυρήνα τριών μορίων μαννόζης και δύο N-ακετυλογλυκοζαμινών





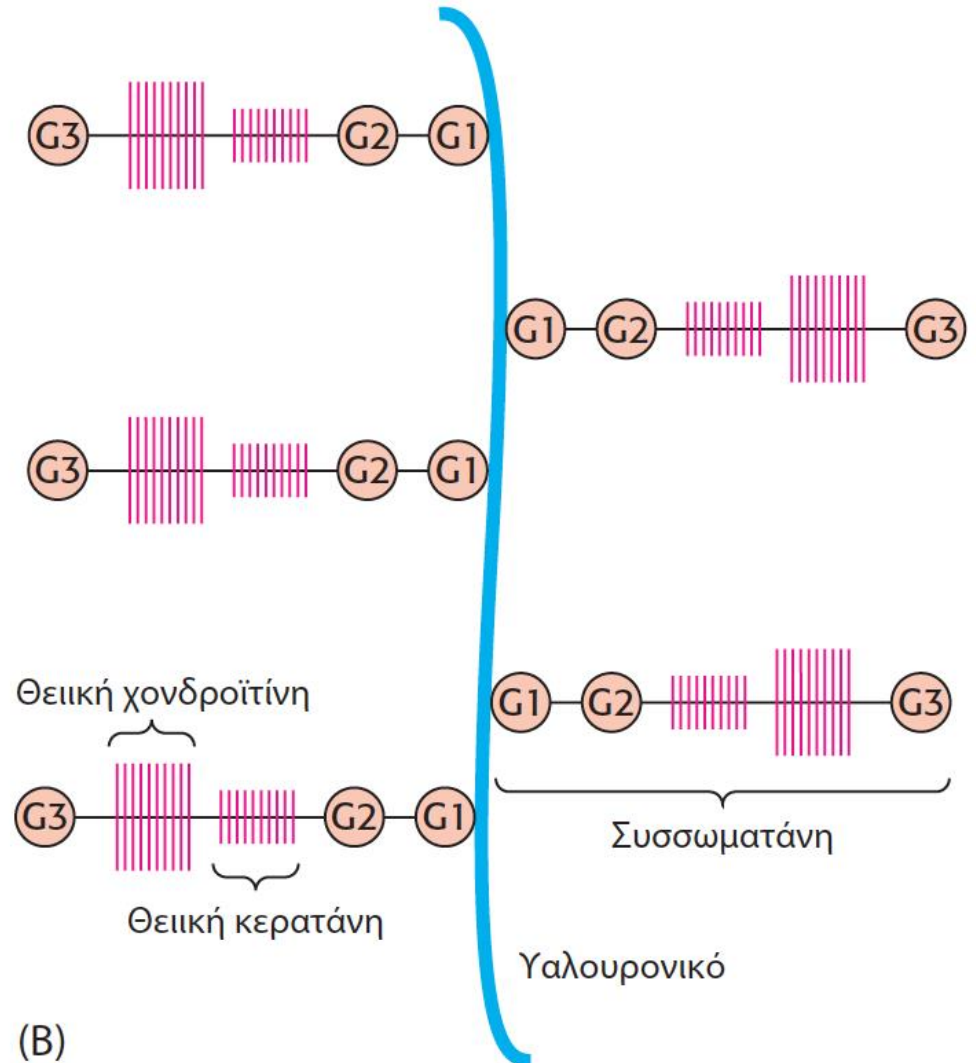


Δομή της πρωτεογλυκάνης από χόνδρο



(A)

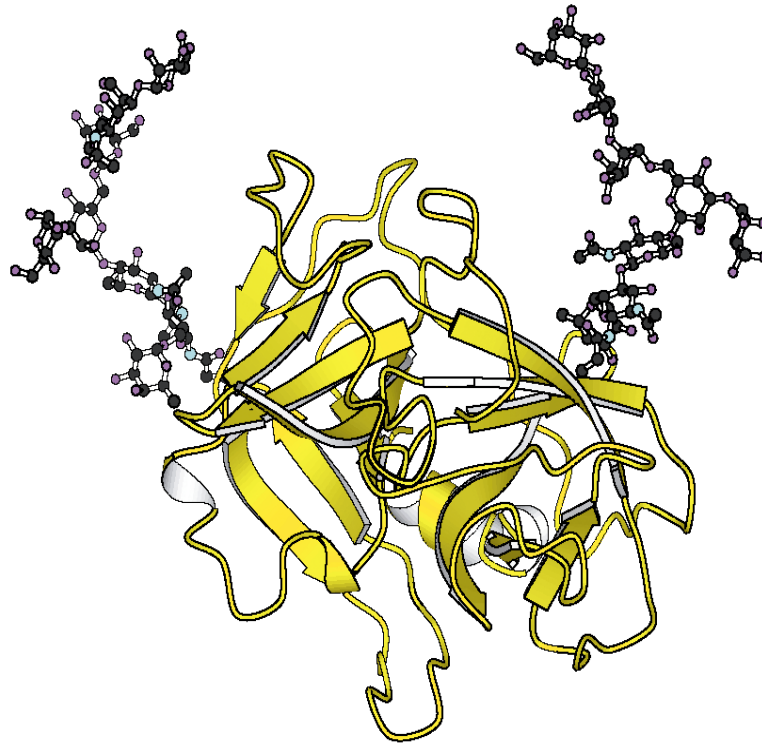
300 nm



(B)

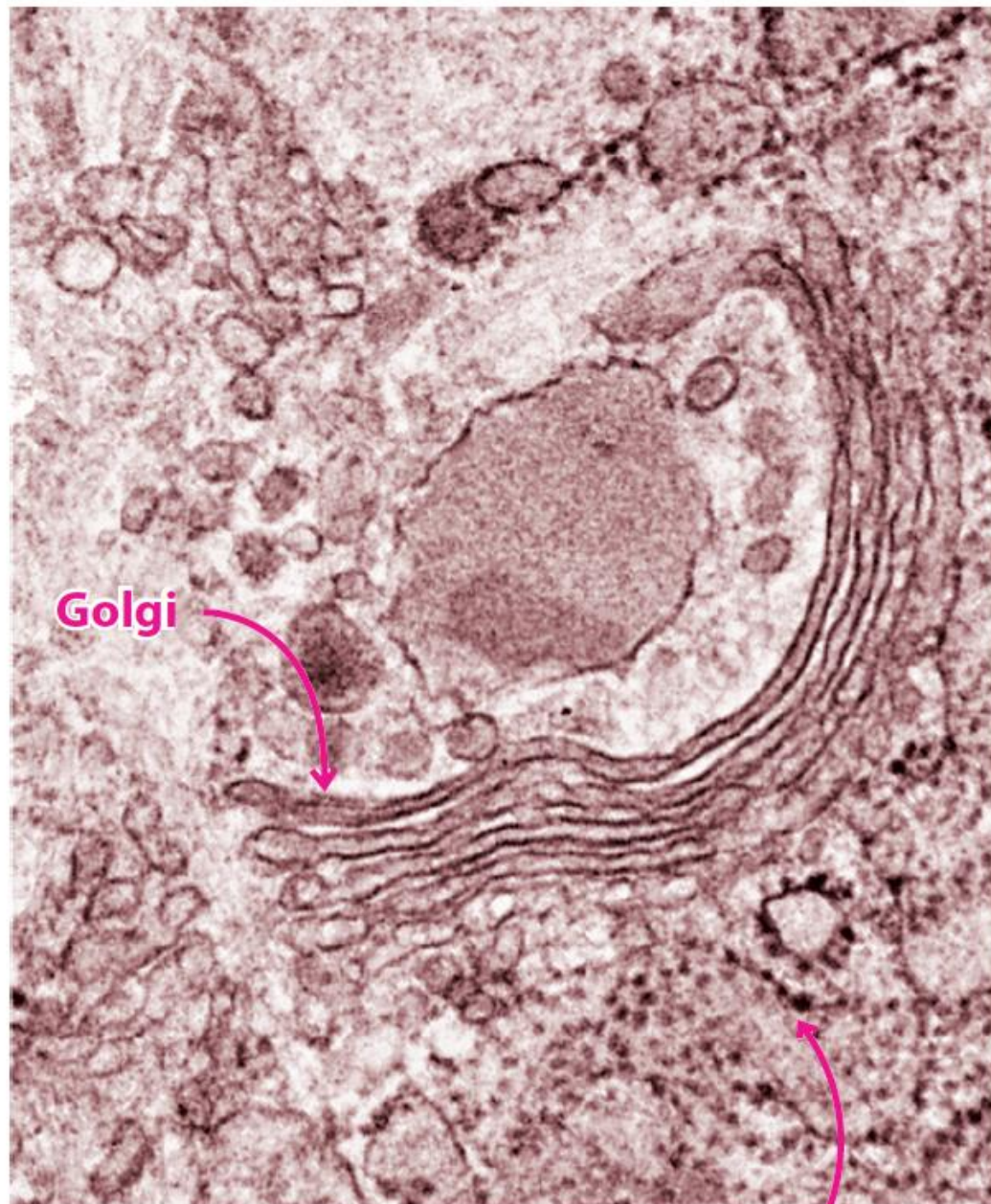
- Τεράστια ποικιλία των N-συνδεδεμένων ολιγοσακχαριτών →
- Ατελής γλυκοζυλίωση και όχι απόλυτη εξειδίκευση γλυκοζιδασών και γλυκοζύλτρανσφερασών
- ΓΛΥΚΟΜΟΡΦΕΣ

- Ο-συνδεδεμένοι ολιγοσακχαρίτες:
- Βασικός πυρήνας β Gal (1 \rightarrow 3) α -N-ακετυλγαλακτοσαμίνη – Ser / Thr
- Ολιγοσακχαρίτης από 1 γαλακτόζη στο κολλαγόνο μέχρι αλυσίδες 1000 δισακχαριτών σε πρωτεογλυκάνες
- Συντίθενται στην συσκευή Golgi με σταδιακή προσθήκη μονοσακχαριτών στην πολυπεπτιδική αλυσίδα
- Δεν «αναγνωρίζεται» συγκεκριμένη αλληλουχία αλλά συγκεκριμένη δευτεροταγής ή τριτοταγής δομή από αντίστοιχες γλυκοζυλτρανσφεράσες



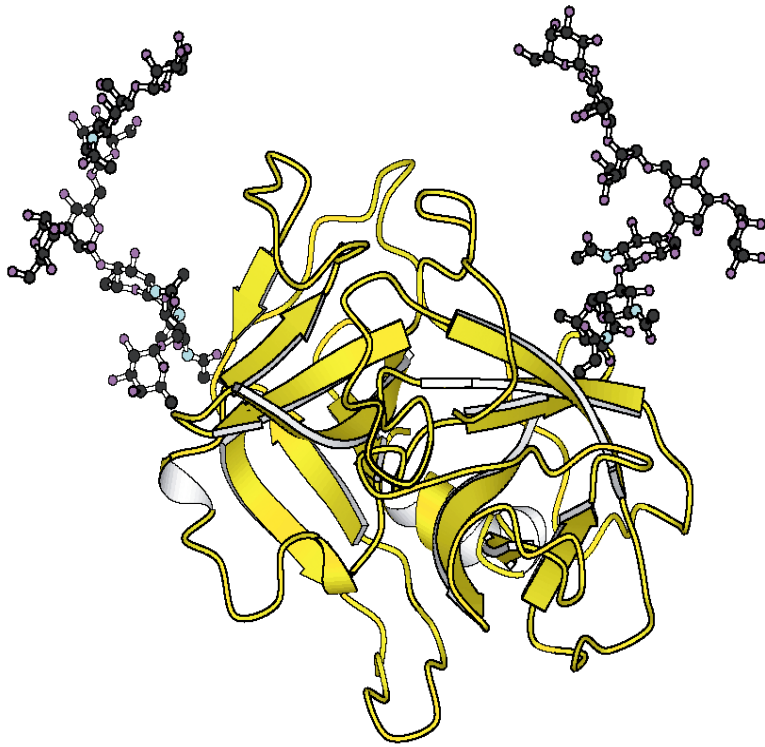
Ελαστάση

Η Ελαστάση συντίθεται από τα ριβοσώματα που είναι προσκολλημένα στην πλευρά του λυτταροπλάσματος της μεμβράνης του ΕΔ και η πολυπετιδική αλυσίδα εισέρχεται καθώς μεγαλώνει μέσα στον αυλό του ΕΔ, οδηγούμενη από μία σηματοδοτική αλληλουχία 29 αμινοξέων στο αμινο-τελικό άκρο.

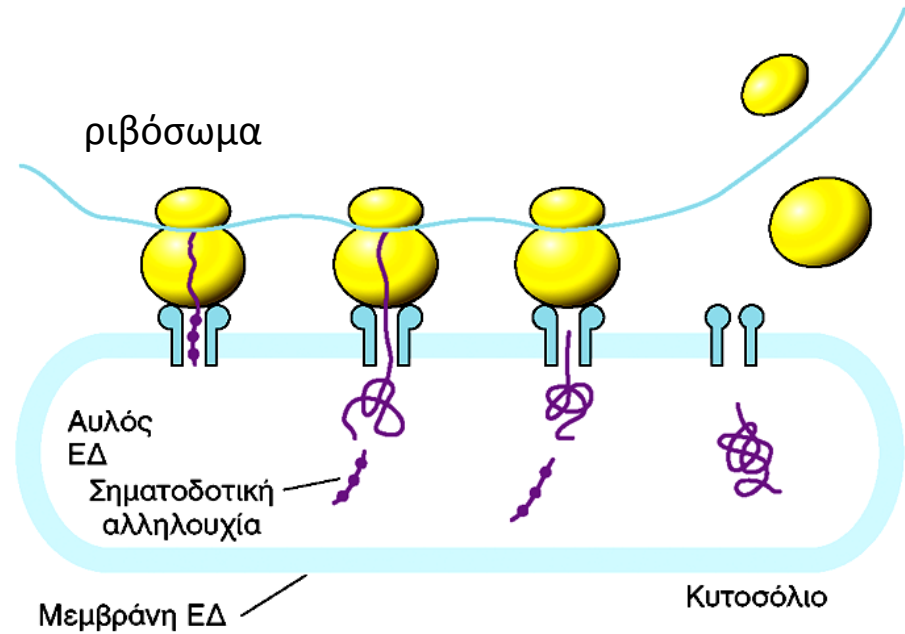


Golgi

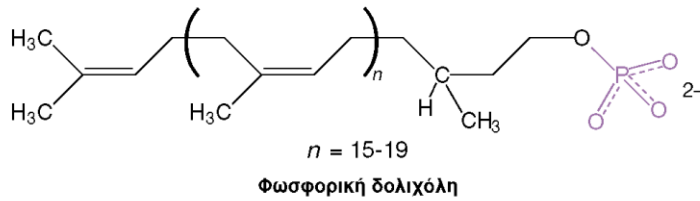
Ενδοπλασματικό δίκτυο



Ελαστάση

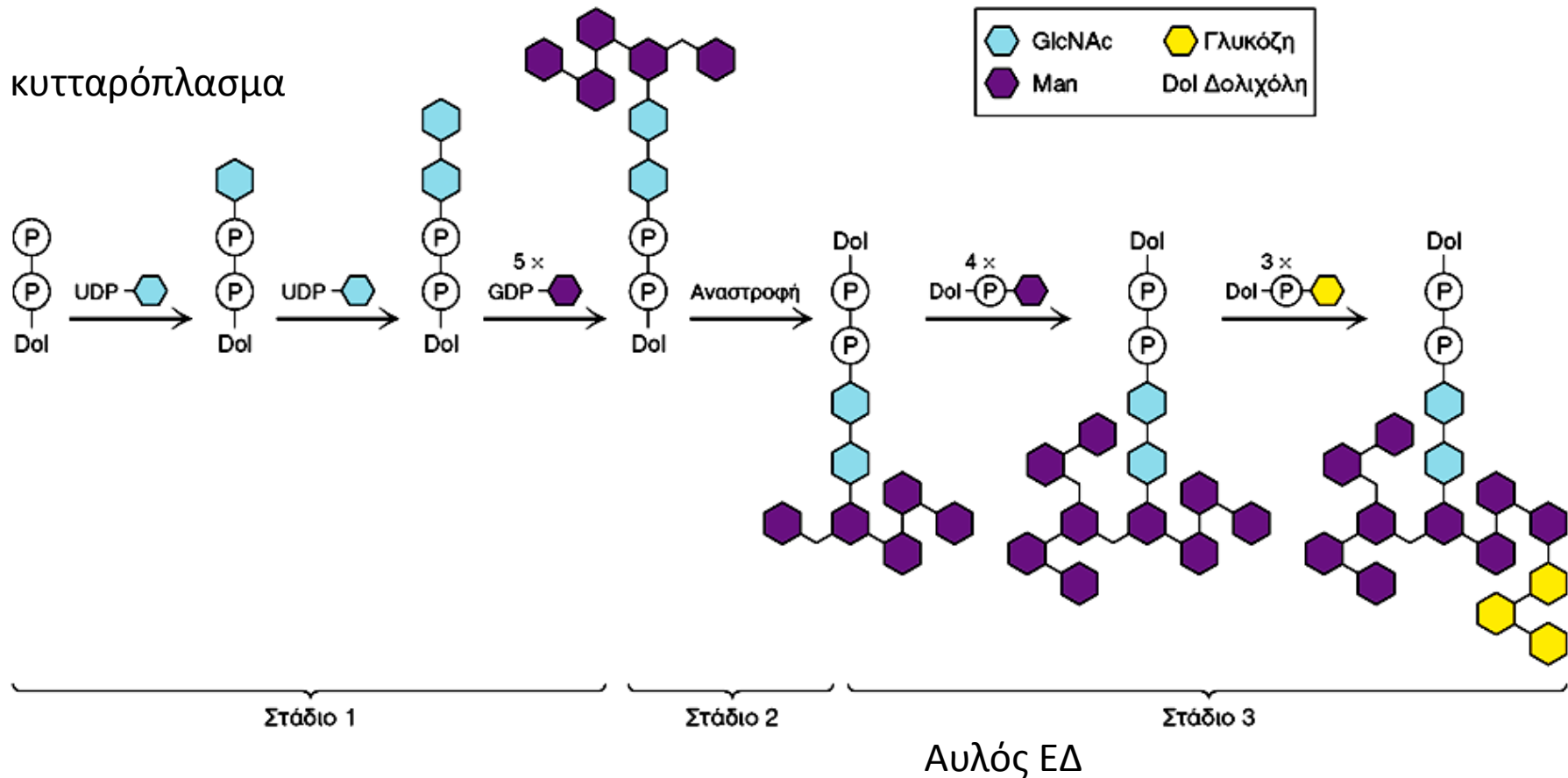


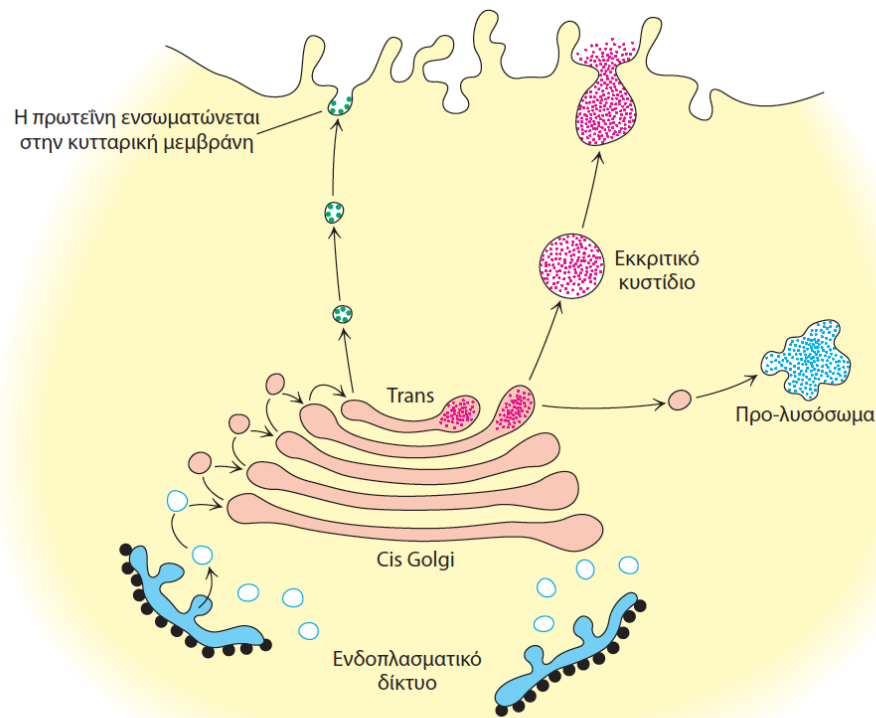
Η γλυκοζυλίωση μέσω αζώτου αρχίζει στο ΕΔ και συνεχίζεται στο σύμπλεγμα Golgi ενώ η γλυκοζυλίωση μέσω οξυγόνου λαμβάνει χώρα αποκλειστικά στο σύμπλεγμα Golgi.



Συγκρότηση ενός πρόδρομου
ολιγοσακχαρίτη συνδεδεμένου
μέσω N στη φωσφορική δολιχόλη

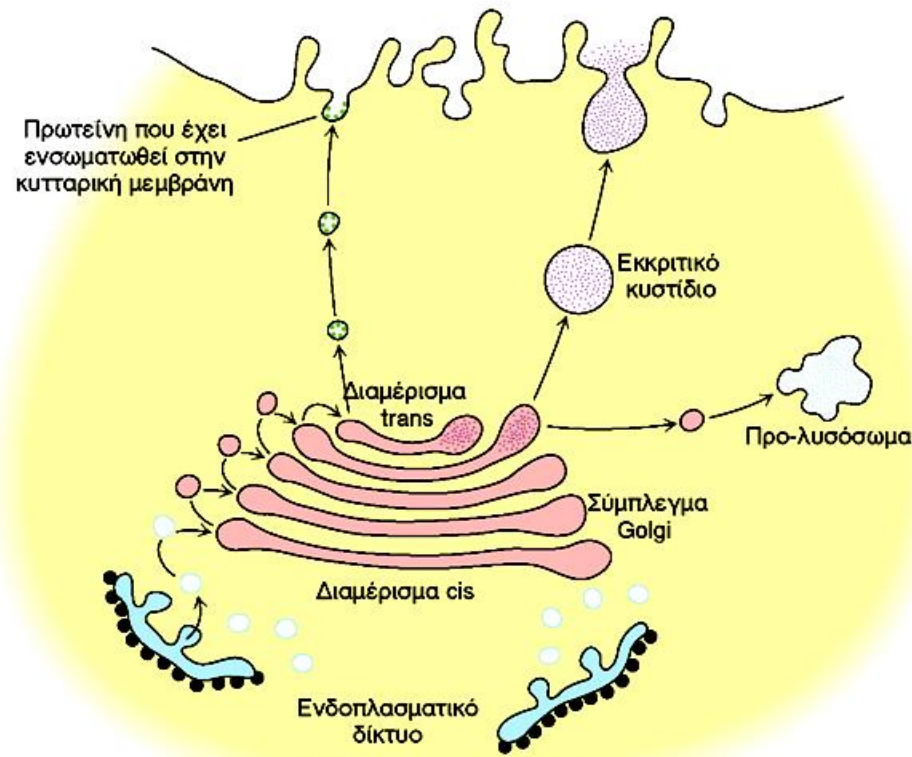
κυτταρόπλασμα





Το σύμπλεγμα Golgi, το οποίο είναι μία στοίβα από αποπλατυσμένους μεμβρανικούς σάκους έχει δύο πρωταρχικούς ρόλους:

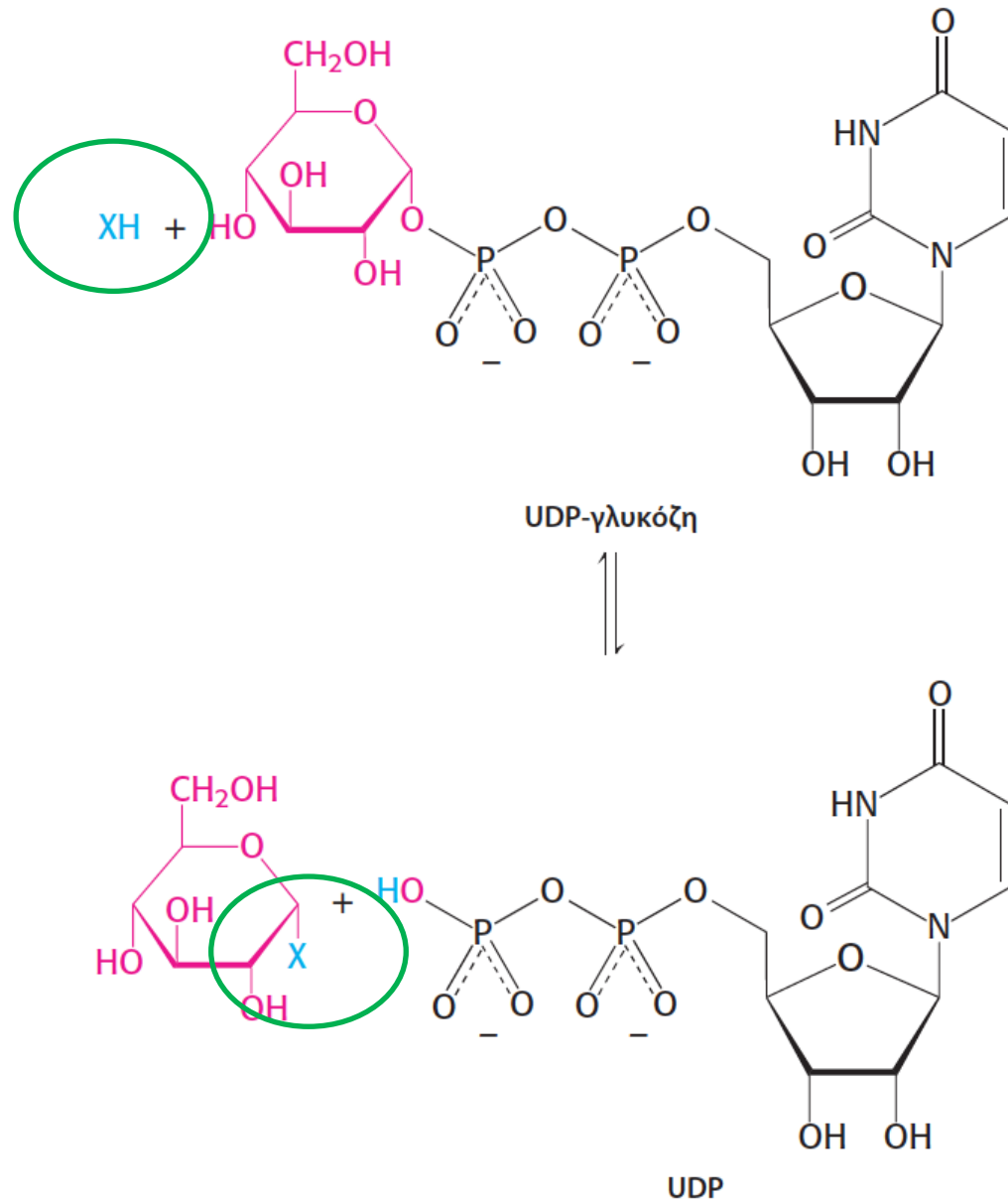
1. Μονάδες υδατανθράκων των γλυκοπρωτεϊνών μεταβάλλονται και υφίστανται επεξεργασία (Οι μονάδες διαμορφώνονται εκεί και τα συνδεδεμένα μέσω N σάκχαρα που καταφθάνουν από το ΕΔ ως συστατικά μιας γλυκοπρωτεΐνης τροποποιούνται).
2. Είναι το κύριο κέντρο ταξινόμησης του κυττάρου (οι πρωτεΐνες προχωρούν στα λυσοσώματα, στα εκκριτικά κυστίδια ή στην κυτταρική μεμβράνη)

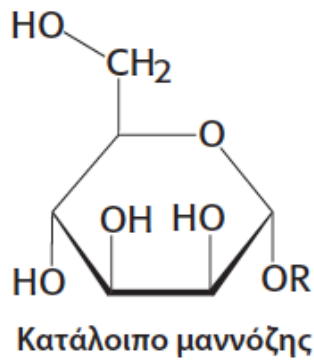


Το σύμπλεγμα Golgi, των θηλαστικών έχει 3-4 μεμβρανικούς σάκους (cisternae) ενώ των φυτών περίπου 20. Το σύμπλεγμα Golgi διαφοροποιείται σε :

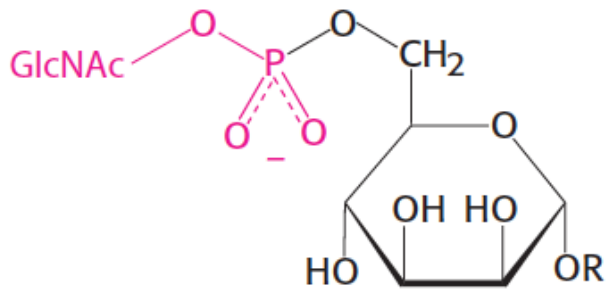
1. Συνθετικό (cis) διαμέρισμα, το άκρο υποδοχής το οποίο είναι πλησιέστερα στο ΕΔ
2. Ενδιάμεσα διαμερίσματα
3. Εκκριτικό (trans) διαμέρισμα, το οποίο εξάγει πρωτεΐνες σε διάφορους προορισμούς

Αυτά τα διαμερίσματα περιέχουν διαφορετικά ένζυμα και μεσολαβούν σε ξεχωριστές λειτουργίες

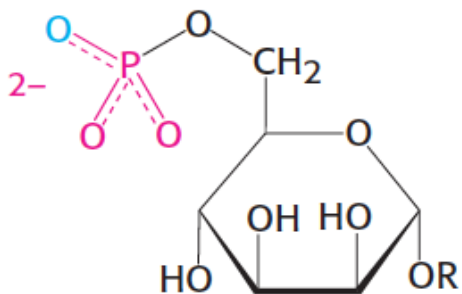




Φωσφομεταφοράση της GlcNAc
 UDP-GlcNAc
 UMP



α -N-ακετυλογλυκοζαμινιδάση
 H₂O
 GlcNAc



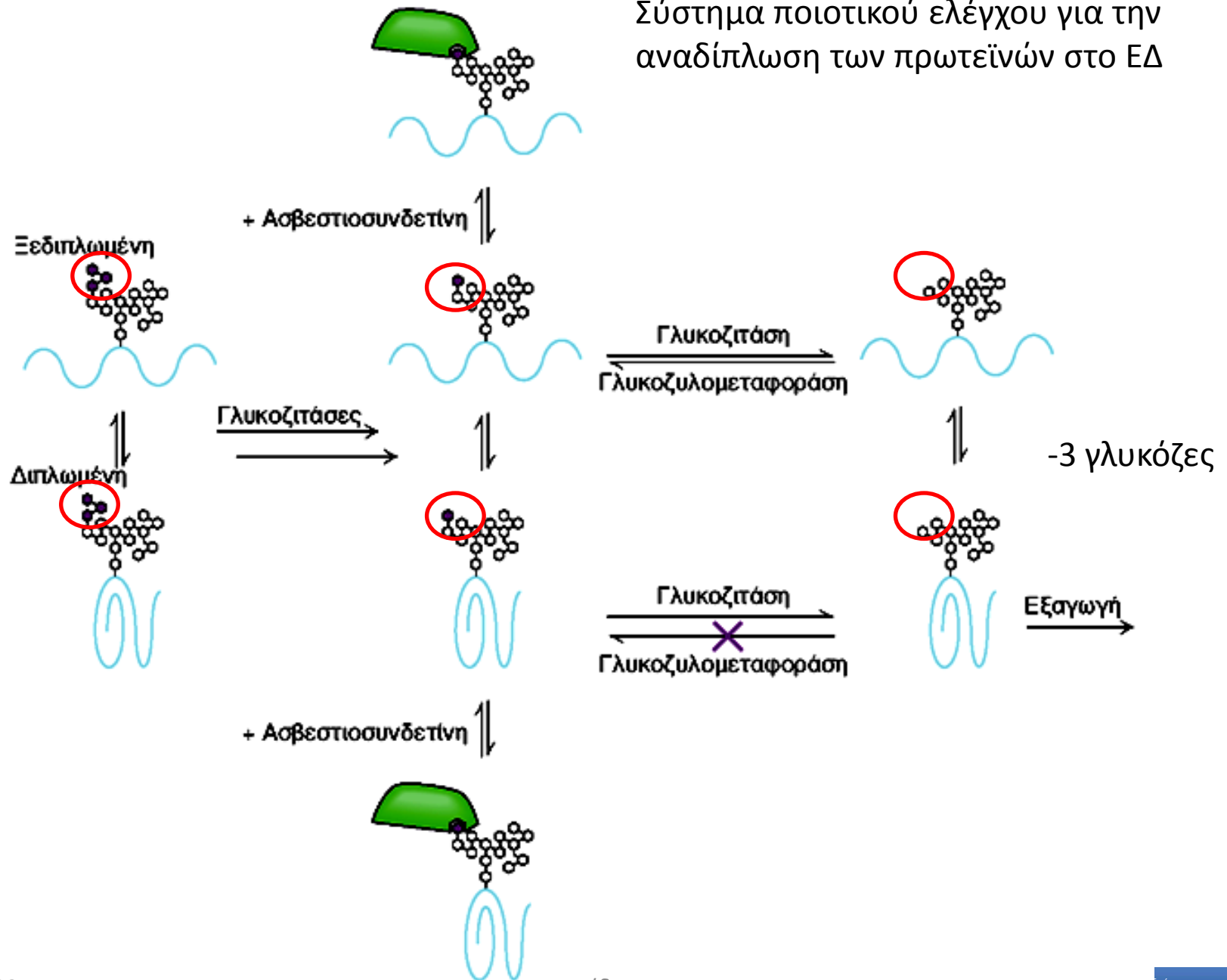
Κατάλοιπο 6-φωσφορικής μαννόζης

Πρωτεΐνες που προορίζονται για τα λυσοσώματα (υδρολάσες) περιέχουν N-συνδεδεμένους ολιγασακχαρίτες με 6-φωσφορική μανόζη που αναγνωρίζεται από υποδοχέα στην συσκευή Golgi

Βλενολιπίδωση II → δεν προστίθεται η ομάδα «σήμα» για να κατευθυνθούν τα ένζυμα στα λυσοσώματα → δημιουργούνται έγκλειστα από γλυκοζάμινογλυκάνες και γλικολιπίδια

Η 6-φωσφορική μανόζη είναι ένας δείκτης που φυσιολογικά κατευθύνει πολλά υδρολυτικά ένζυμα από στο σύμπλεγμα Golgi στα λυσοσώματα.

Σύστημα ποιοτικού ελέγχου για την αναδίπλωση των πρωτεϊνών στο ΕΔ



Ρόλος ολιγοσακχαριτών

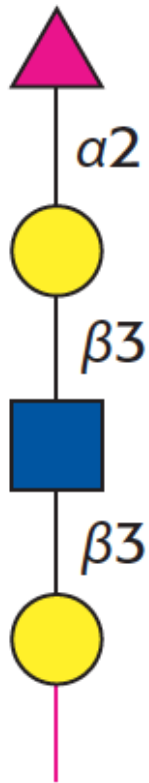
A) ΔΟΜΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

- Συνδέονται σε εξωτερικούς βρόγχους ή στροφές
- Υδρόφιλα → εκτείνονται μακριά από την επιφάνεια της πρωτεΐνης → εκτείνουν και σταθεροποιούν ευκίνητα τμήματα πρωτεΐνης
- Προστατεύουν από πρωτεάσες
- Βοηθούν αναδίπλωση πολυπεπτιδικής αλυσίδας (N-συνδεδεμένοι ολιγοσακχαρίτες)

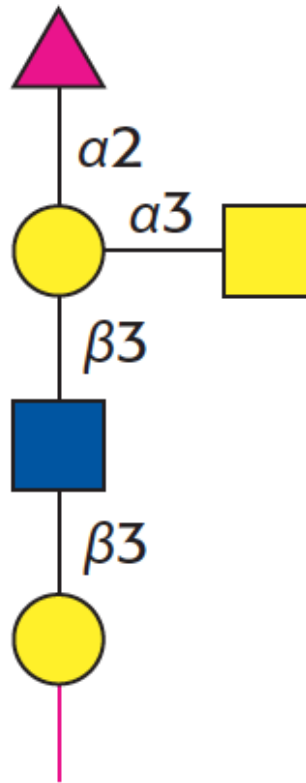
B) ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ ΣΕ ΚΥΤΤΑΡΙΚΗ ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΗ

- Φορέας μεγαλύτερης ποσότητας πληροφορίας σε σχέση με πρωτεΐνες ή νουκλεϊνικά οξέα ίδιου μεγέθους
- Επιφάνεια όλων των κυττάρων καλύπτεται από στρώμα γλυκοπρωτεϊνών ή γλυκολιπιδίων πάχους μέχρι και 1400Å
- Στην επιφάνεια όλων των κυττάρων υπάρχουν λεκτίνες που αναγνωρίζουν συγκεκριμένους μονοσακχαρίτες σε συγκεκριμένους γλυκοζιτικούς δεσμούς

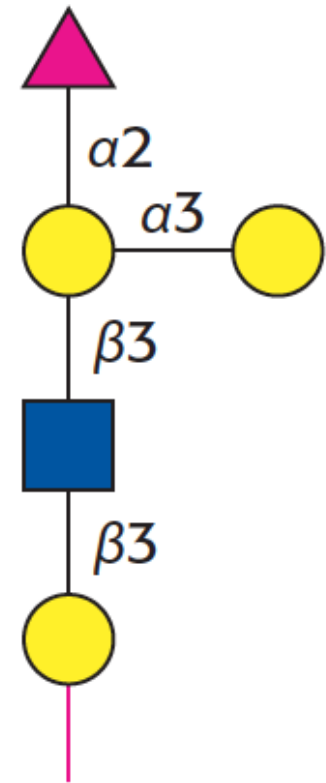
- ❑ Γλυκοπρωτεΐνες που έχουν χάσει το τελικό σιαλικό οξύ αναγνωρίζονται από τα κύτταρα του ήπατος και απομακρύνονται από την κυκλοφορία
- ❑ Διαφορά στην κατανομή ολιγοσακχαριτών επιφανείας κανονικών και καρκινικών κυττάρων
- ❑ Σπερματοζωάρια αναγνωρίζουν γλυκοπρωτεΐνη του εξωτερικού περιβλήματος του ωαρίου



Αντιγόνο O



Αντιγόνο A

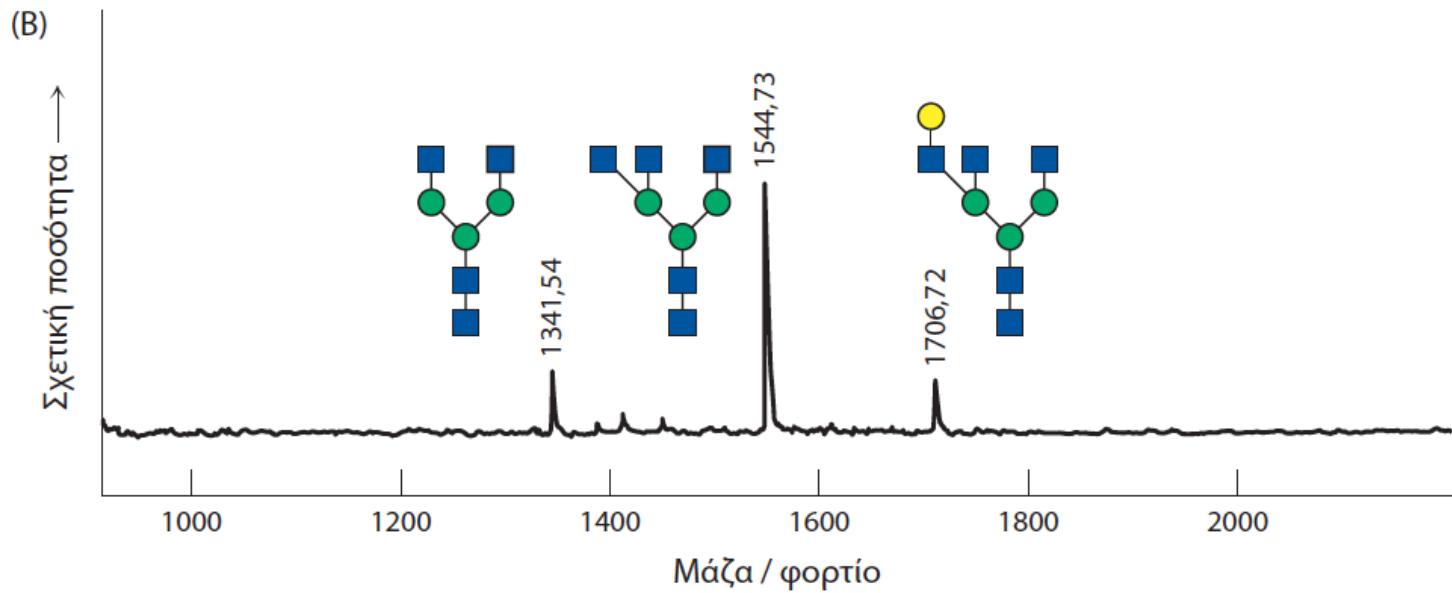
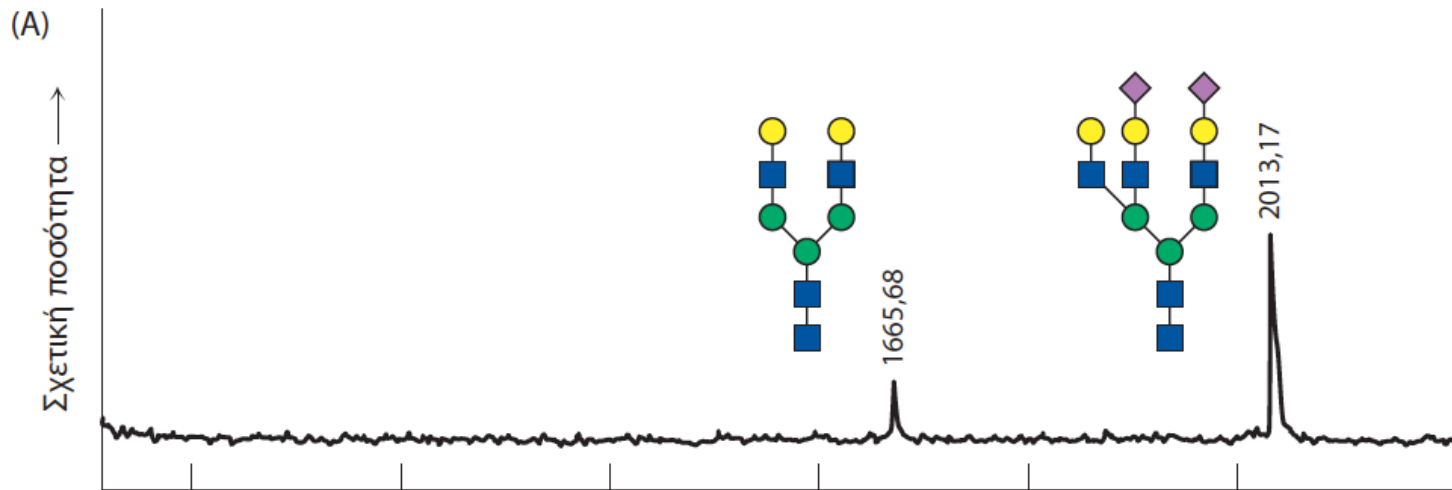


Αντιγόνο B

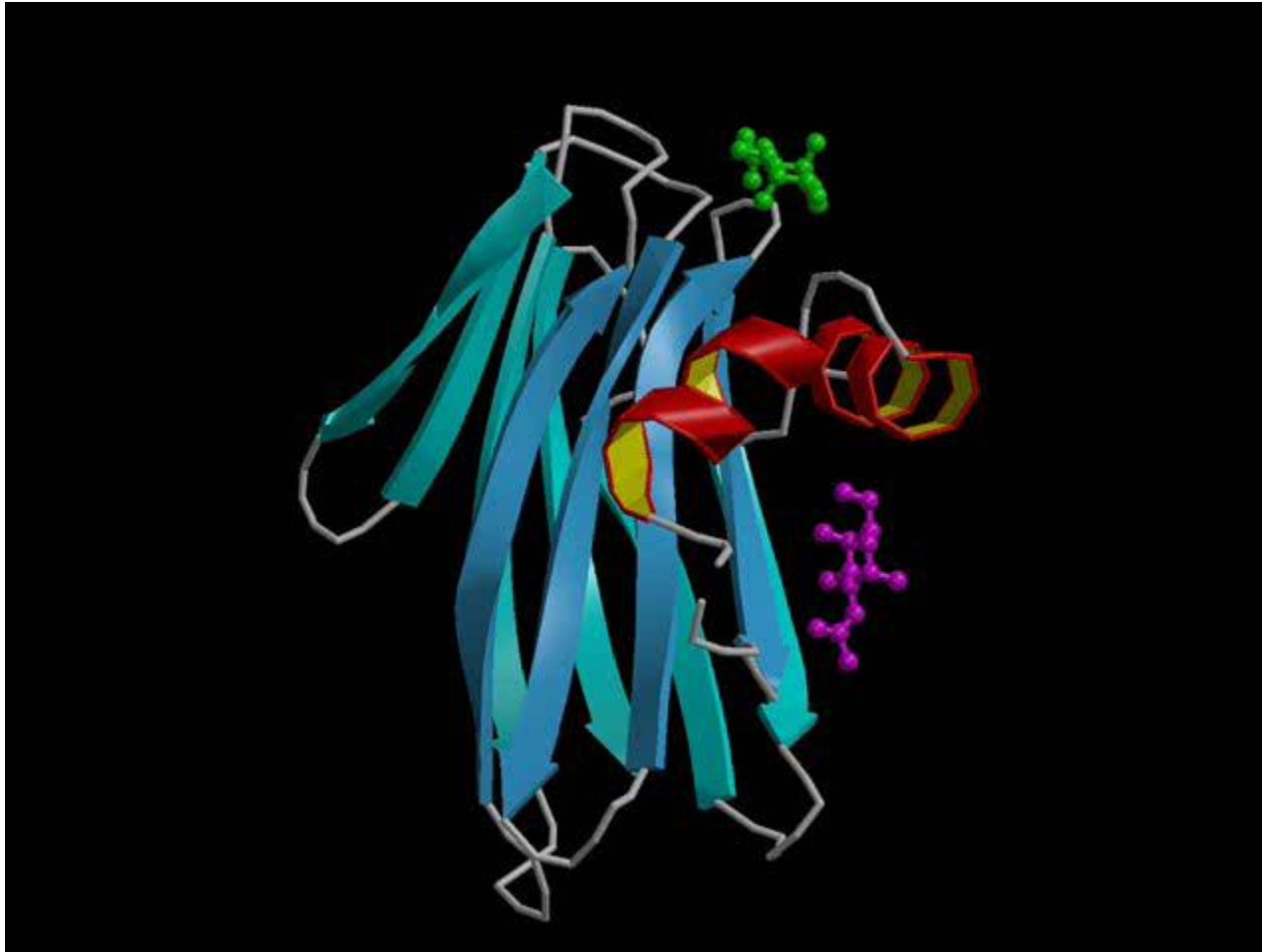
Αντιγόνα ομάδας αίματος είναι τμήματα ολιγοσακχαριτών των γλυκολιπιδίων στην επιφάνεια των ερυθροκυττάρων

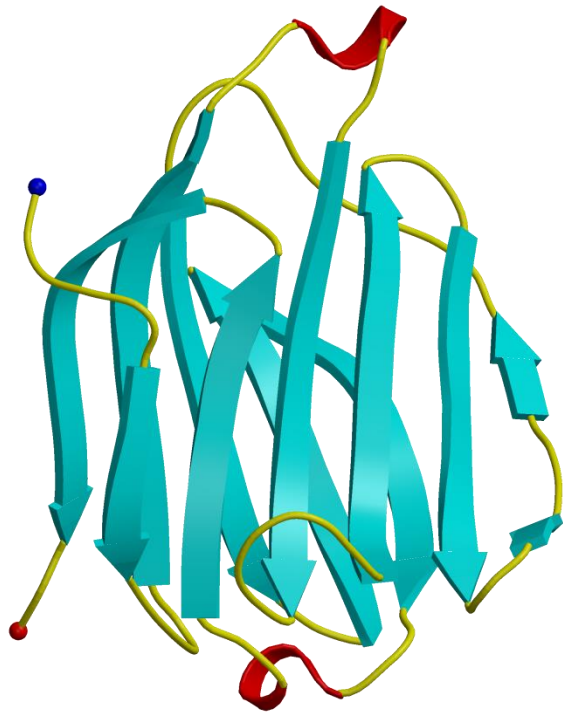
- Τύπος A: γλυκοζυλτρανσφεράση προσθέτει GalNAc
- Τύπος B: γλυκοζυλτρανσφεράση (που διαφέρει μόνο σε 4αα) προσθέτει Gal
- Τύπος O: γλυκοζυλτρανσφεράση ανενεργή (σύνθεση τελειώνει μετά το 115αα)

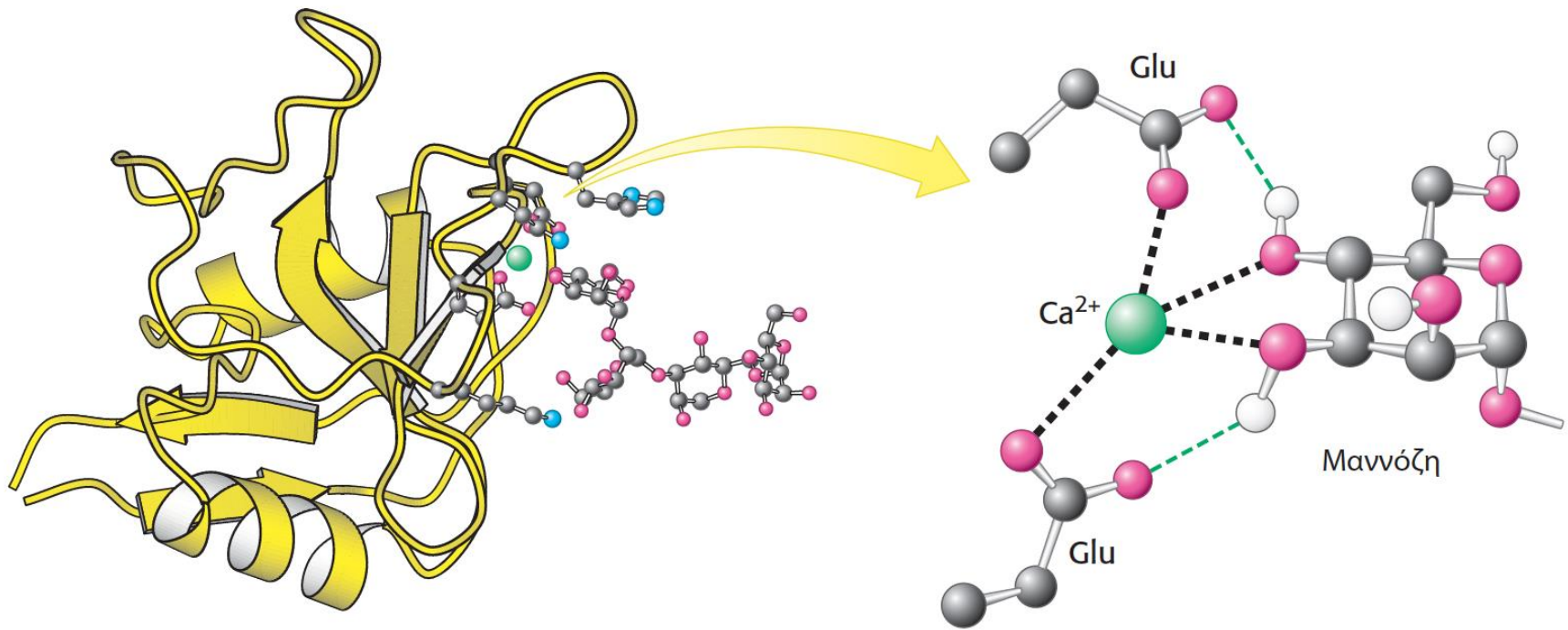
Προσδιορισμός της αλληλουχίας των ολιγοσακχαριτών με φασματοσκοπία μάζας

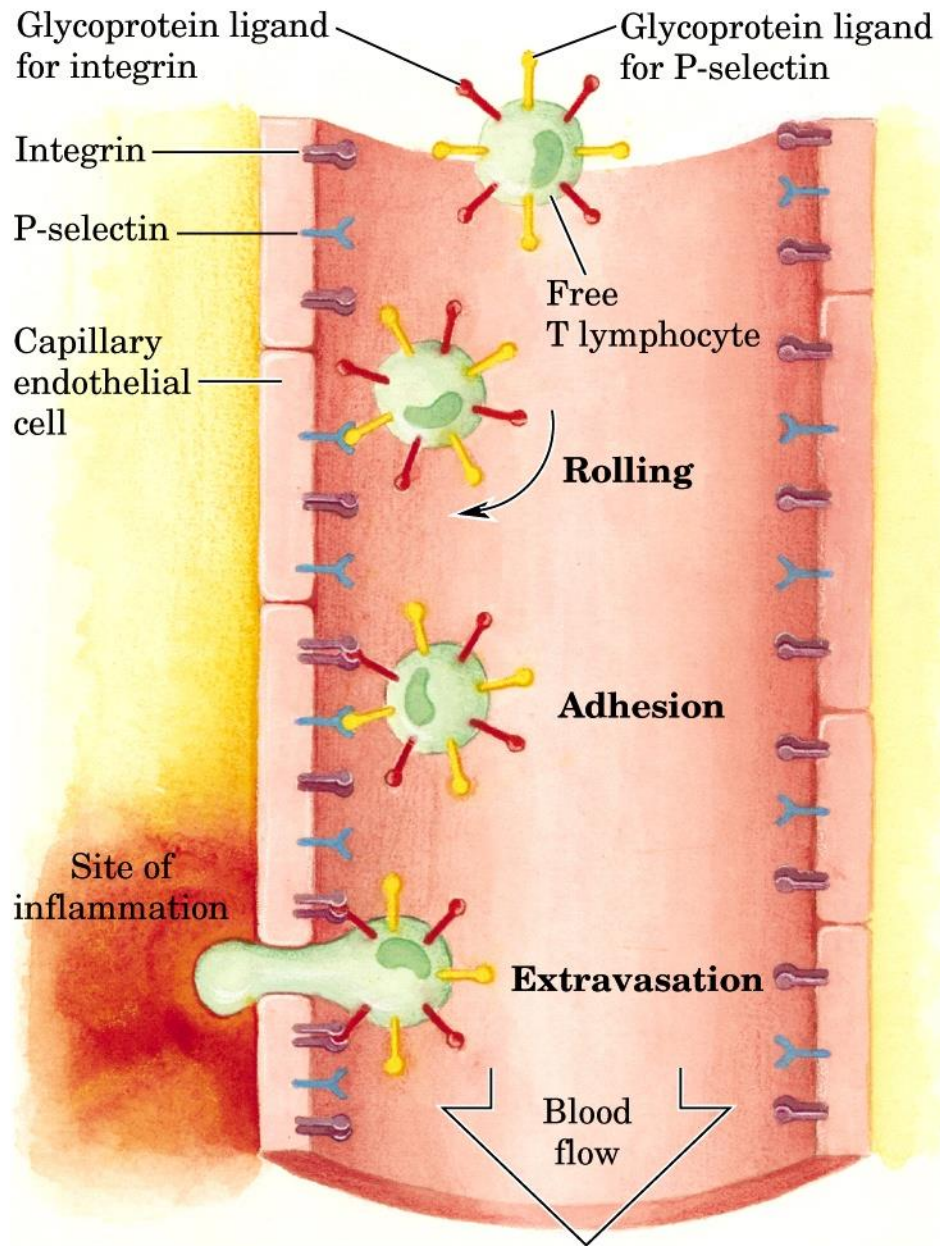


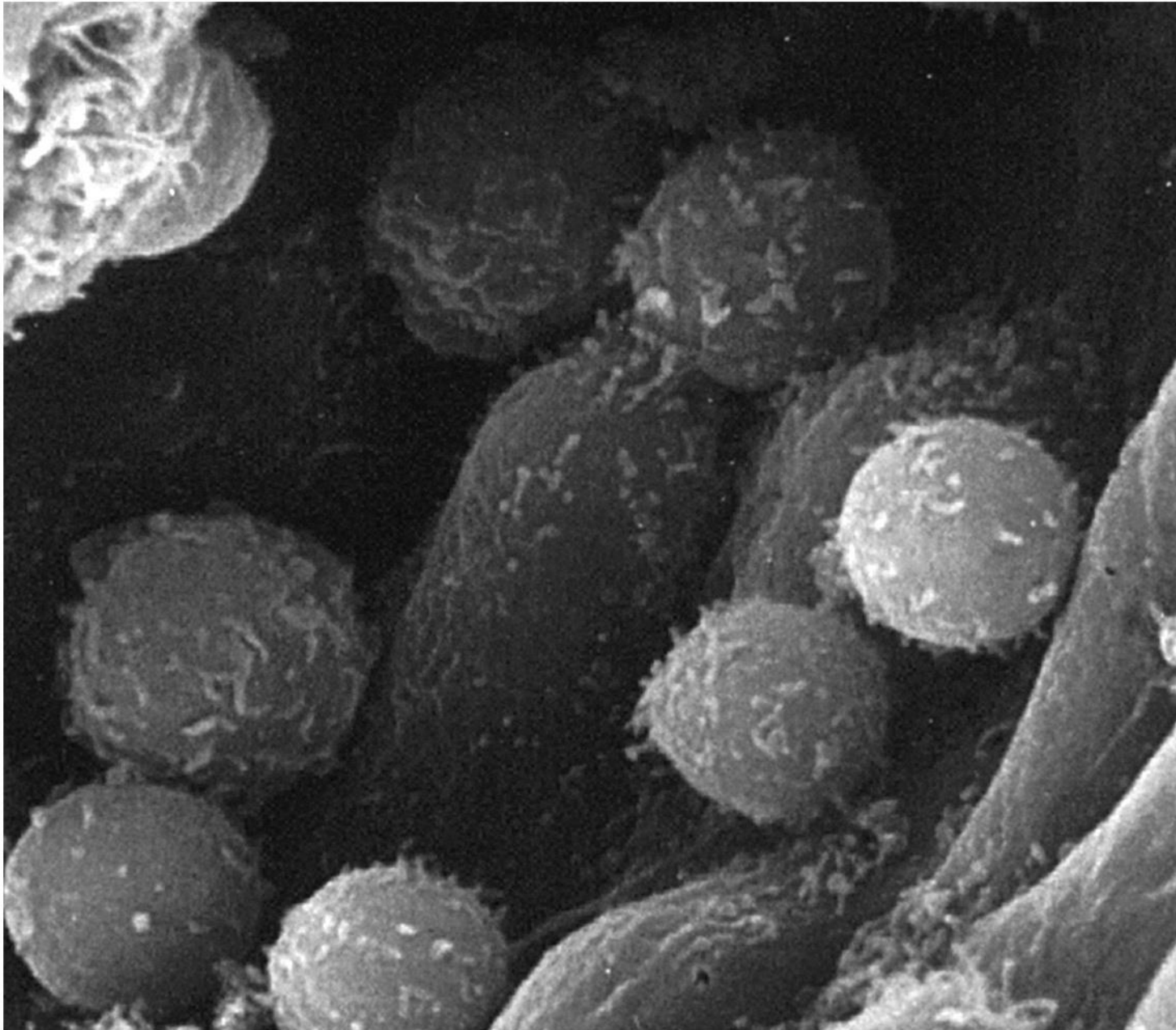
Οι **λεκτίνες** (*legere* = συλλέγω) είναι ειδικές πρωτεΐνες που προσδέονται υδατάνθρακες.





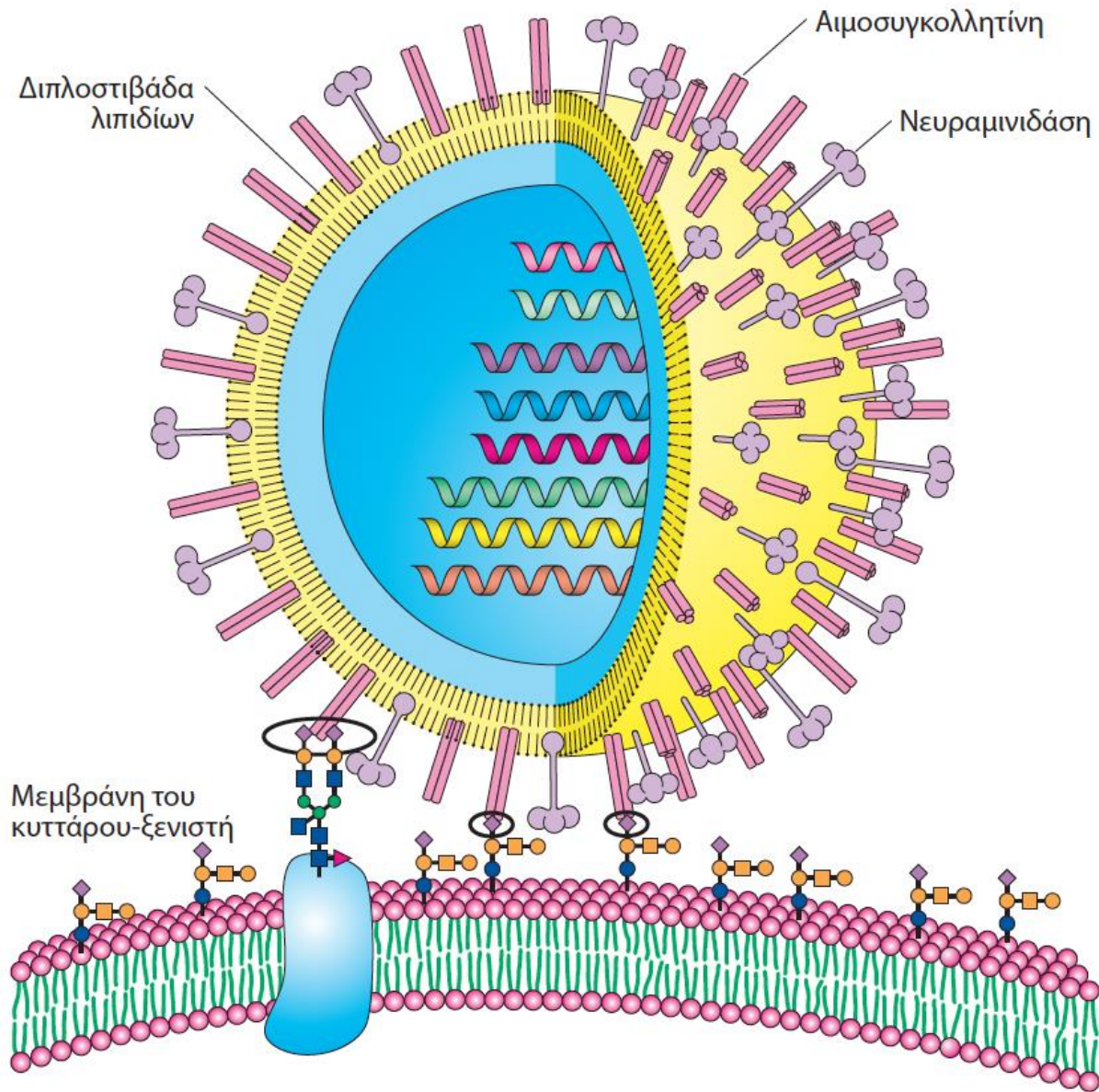




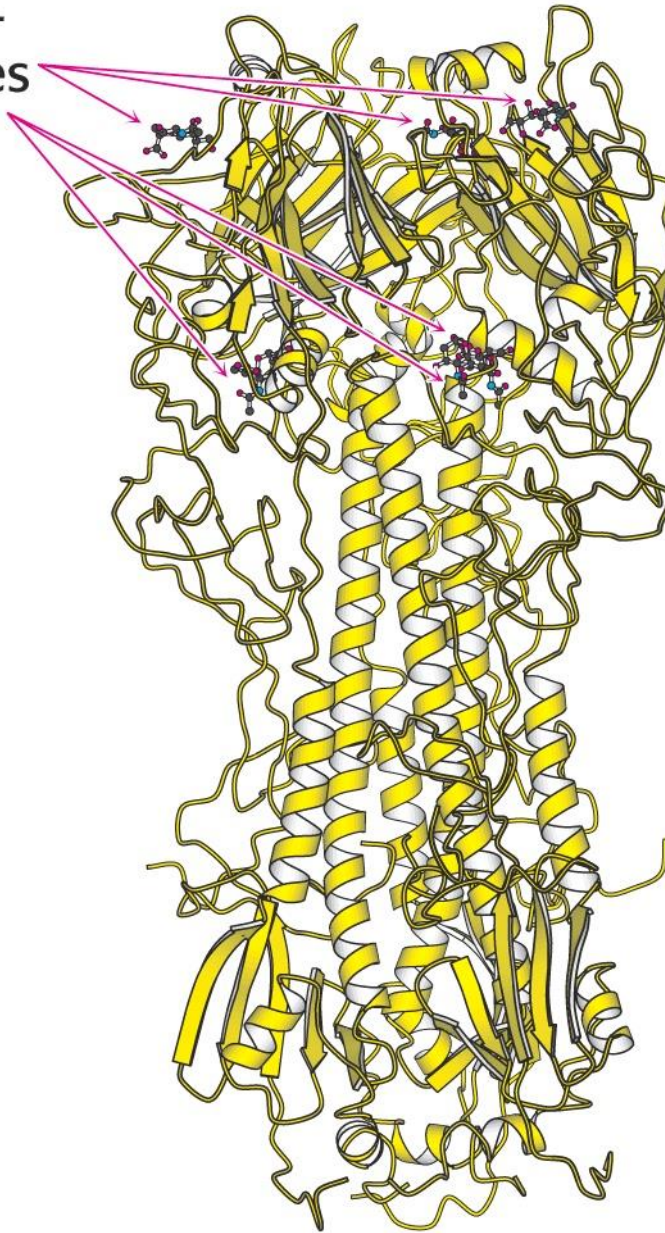


23/10/2015

Δ.Δ. Λεωνίδας



Sialic acid-
binding sites



Ιοί, βακτήρια και παράσιτα
εισβάλλουν στα κύτταρα αφού
πρώτα συνδεθούν με υδατάνθρακες
της κυτταρικής επιφάνειας (κυρίως
σιαλικά οξέα)

Ιός της γρίπης

Αιμαγλουτινίνη + σιαλικό οξύ →
είσοδος ιού → νευραμινιδάση σπάει
γλυκοζιτικούς δ. → απελευθέρωση
ιού

Αιμοσυγκολλητίνη της γρίπης

1. Οι απλούστεροι υδατάνθρακες, μονοσακχαρίτες, χωρίζονται σε αλδόζες και κετόζες
2. Οι κυκλικές μορφές ημιακετάλης ή ημικετάλης μπορούν να έχουν είτε την α- είτε την β-διαμόρφωση
3. Παράγωγα μονοσακχαριτών: αλδονικά οξέα, ουρονικά οξέα, δεόξυ-σάκχαρα, αμινοσάκχαρα και α- και β- γλυκοσίδια
4. Οι πολυσακχαρίτες αποτελούνται από μονοσακχαρίτες που συνδέονται με γλυκοζιτικούς δεσμούς
5. κυτταρίνη και η χητίνη: οι δεσμοί $\beta(1 \rightarrow 4)$ τις αναγκάζει να υιοθετήσουν άκαμπτες και εκτεταμένες τριτοταγείς δομές
6. Αποθηκευτικοί πολυσακχαρίτες άμυλο & γλυκογόνο: δεσμοί $\alpha(1 \rightarrow 4)$ χαλαρές ελικοειδείς τριτοταγείς δομές
7. Γλυκοζάμινογλυκάνες: ευθείες αλυσίδες που περιέχουν ουρονικό οξύ και αμινοσάκχαρα (συχνά θειοεστεροποιημένα)
8. Πρωτεογλυκάνες: τεράστια μόρια που περιέχουν υαλουρονικό οξύ συνδεδεμένο με πρωτεΐνες και πολλές γλυκοζάμινογλυκάνες και ολιγοσακχαρίτες
9. Το βακτηριακό τοίχωμα αποτελείται από πεπτιδογλυκάνη: ένα δίκτυο πολυσακχαριτών και πολυπεπτιδικών αλυσίδων
10. Γλυκοζυλιωμένες πρωτεΐνες περιέχουν N-συνδεδεμένους ολιγοσακχαρίτες (σε Asn) ή O-συνδεδεμένους ολιγοσακχαρίτες (σε Ser / Thr) ή και τα δύο. Διαφορετικά μόρια μιας συγκεκριμένης γλυκοπρωτεΐνης μπορεί να περιέχουν διαφορετικές αλληλουχίες ολιγοσακχαριτών σε διαφορετικές θέσεις
11. Ολιγοσακχαρίτες παίζουν σημαντικό ρόλο σε πολλά φαινόμενα κυτταρικής αναγνώρισης