

# Υδατάνθρακες & Γλυκοβιολογία

**Υδατάνθρακες** βιολογικά μόρια με την μεγαλύτερη αναλογία στην φύση

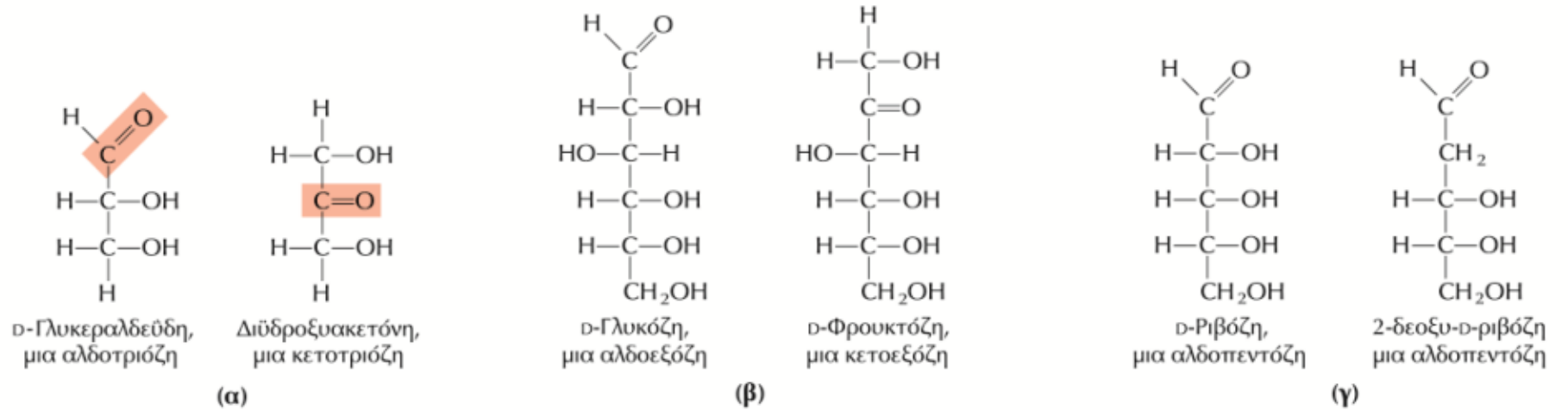
**Ποιοι είναι οι βασικοί ρόλοι των υδατανθράκων;**

1. Αποθήκες ενέργειας (άμυλο, γλυκογόνο), καύσιμα και μεταβολικά ενδιάμεσα
2. Δομικά συστατικά κυττάρου ριβόζη (RNA) και δεοξυριβόζη (DNA)
3. Δομικά συστατικά οργανισμών: βακτήρια και φυτά (κυτταρίνη), χιτίνη στα ζώα
4. Σε συνδυασμό με πρωτεΐνες και λιπίδια συμμετέχουν στις αλληλεπιδράσεις των κυττάρων μεταξύ τους και με το περιβάλλον.

Η **γλυκωμική** μελέτη του γλυκώματος όπως γονιδιωματική, πρωτεωμική

Ο οργανισμός τροφίμων και γεωργίας και ο Παγκόσμιος οργανισμός υγείας από κοινού συστήνουν διεθνώς το 55-75% τις συνολικής ενέργειας της διατροφής να είναι υδατάνθρακες

# Υδατάνθρακες



**ΕΙΚΟΝΑ 7-1** Αντιπροσωπευτικοί μονοσακχαρίτες. (α) Δύο τριόζες, μια αλδόζη και μια κετόζη. Η καρβonyλομάδα κάθε μορίου είναι σκιασμένη. (β) Δύο κοινές εξόζες. (γ) Οι πεντόζες που αποτελούν συστατικά των νουκλεϊνικών οξέων. Η D-ριβόζη είναι συστατικό του ριβονουκλεϊνικού οξέος (RNA) και η 2-δεοξυ-D-ριβόζη συστατικό του δεοξυριβονουκλεϊνικού οξέος (DNA).

Είναι μακρομόρια που αποτελούνται από αλυσίδες πολλών απλών μονάδων μονοσακχαριτών= **αλδεΐδες (αλδόζες)** ή **κετόνες (κετόζες)** με 2 ή περισσότερες OH-ομάδες -  $(C-H_2O)_n$ .

Αποτελούνται από C, H. Γενικός τύπος :  $(CH_2O)_n$  Όλοι έχουν C=O και -OH C και H<sub>2</sub>O Χρειάζονται για την δημιουργία τους (και τα δυο σε πληθώρα στην γη)

Ταξινομούνται ανάλογα με

**1-** μέγεθος αλυσίδας ατόμων του C **2-** αριθμός των σακχάρων **3-** τη θέση του C=O **4-** τη στεreoχημεία

# οι μονοσακχαρίτες διαθέτουν ασύμμετρα κέντρα (προβολές κατά Fischer)

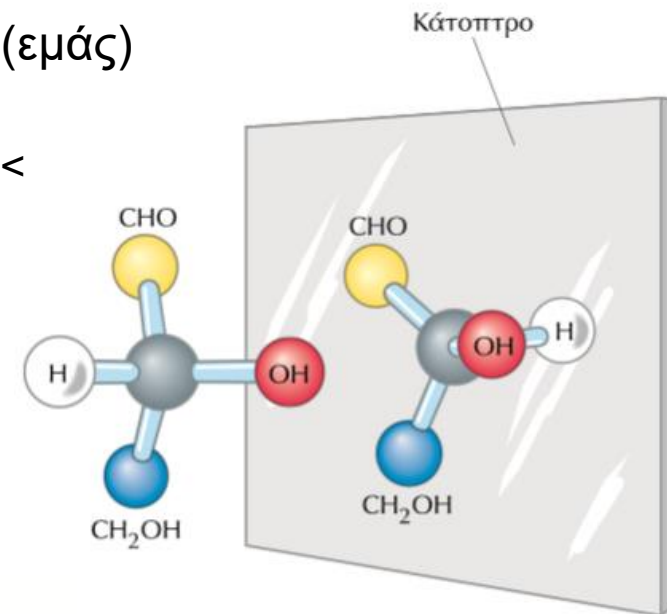
το H να κοιτάζει προς τα μέσα από το επίπεδο του παρατηρητή (εμάς)

Προτεραιότητες υποκαταστατών (εκτός MB)

$C- < N- < O- < Cl-$ ,  $CH_3- < C_2H_5- < ClCH_2-$ ,  $-CHO < -C_2H_2OH <$

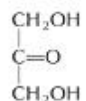
Δεξιόστροφα (R για recto/dextro) ή Αριστερόστροφα (S για sinister) Όλα τα D ισομερή είναι R

Οι περισσότερες εξόξες των ζωντανών οργανισμών είναι D-ισομερή



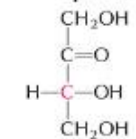
φ) D-ΚΕΤΟΣΕΣ

Τρία άτομα άνθρακα



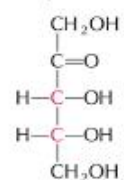
Διϋδροξυακετόνη

Τέσσερα άτομα άνθρακα



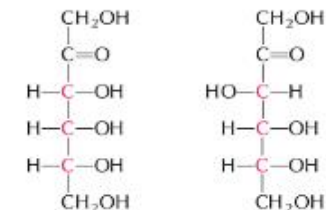
D-Ερυθρουλόζη

Πέντε άτομα άνθρακα

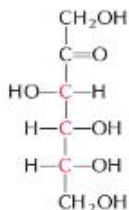


D-Ριβουλόζη

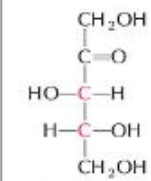
Έξι άτομα άνθρακα



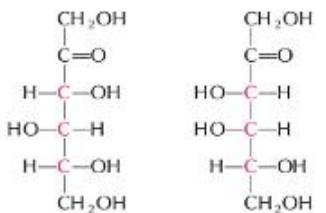
D-Ψικόζη



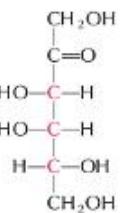
D-Φρουκτόζη



D-Ξυλουλόζη



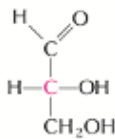
D-Σορβόζη



D-Ταγατόζη

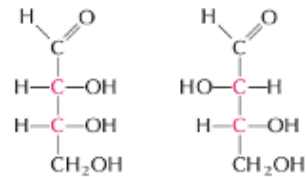
α) D-Αλδόζες

Τρία άτομα άνθρακα

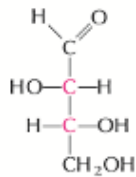


D-Γλυκεραλδεύδη

Τέσσερα άτομα άνθρακα

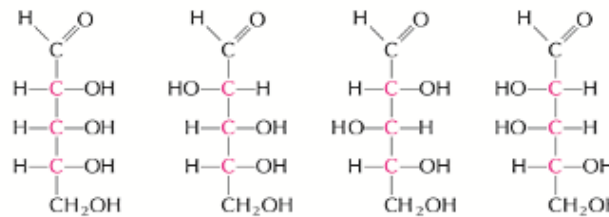


D-Ερυθρόζη

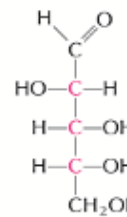


D-Θρεόζη

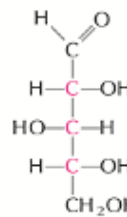
Πέντε άτομα άνθρακα



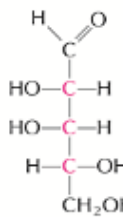
D-Ριβόζη



D-Αραβινόζη

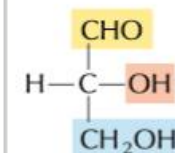


D-Ξυλόζη

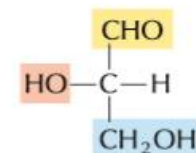


D-Λυξόζη

Μοντέλα σφαιρών και ραβδίων

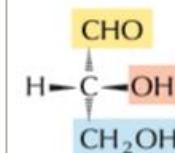


D-Γλυκεραλδεύδη

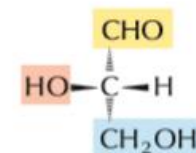


L-Γλυκεραλδεύδη

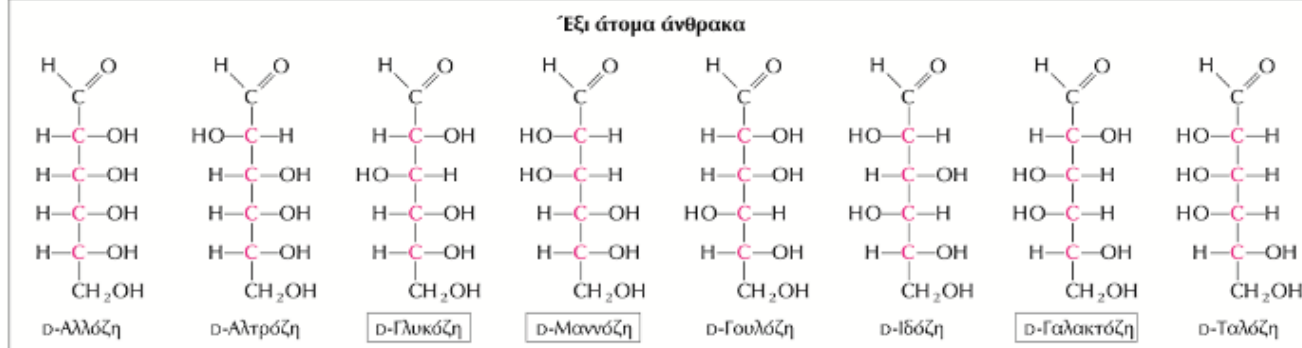
Προβολές Fischer



D-Γλυκεραλδεύδη



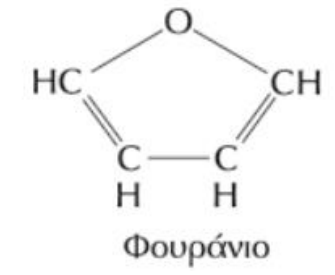
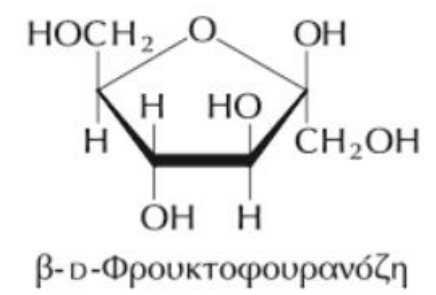
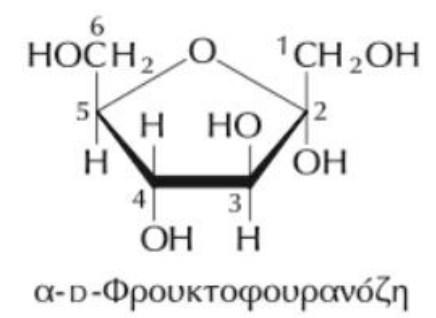
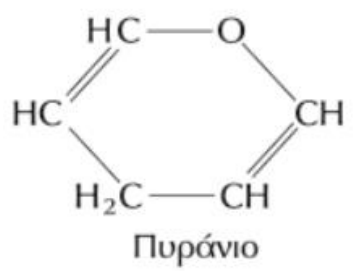
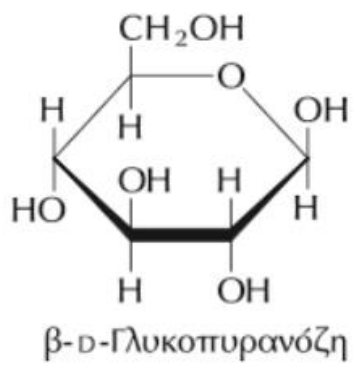
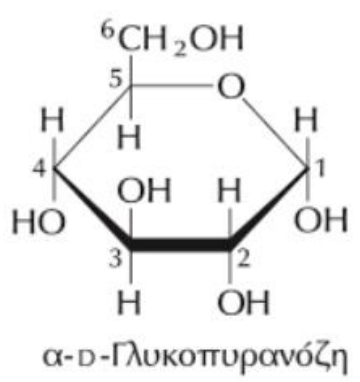
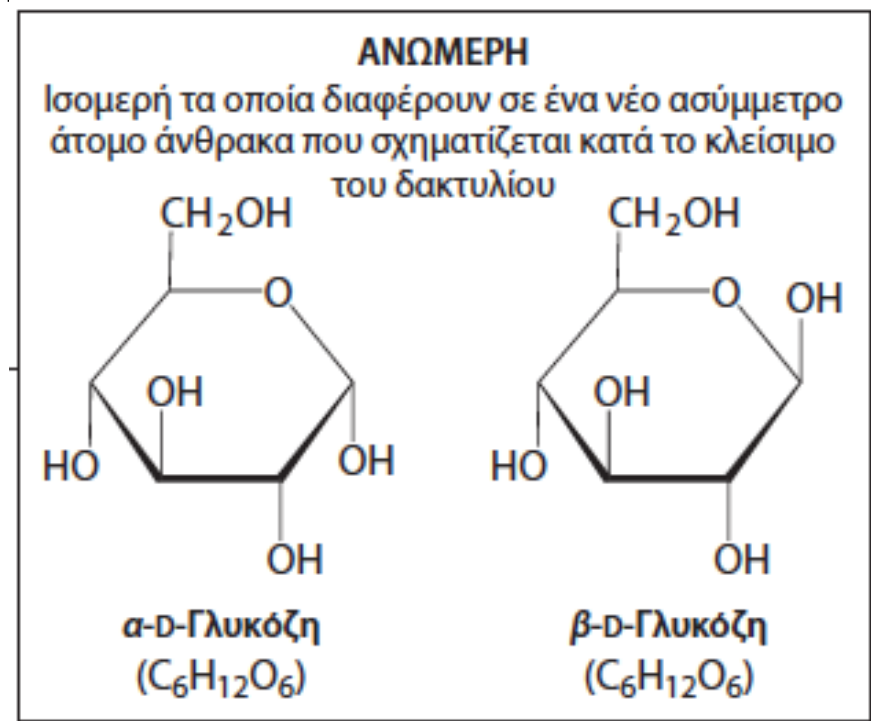
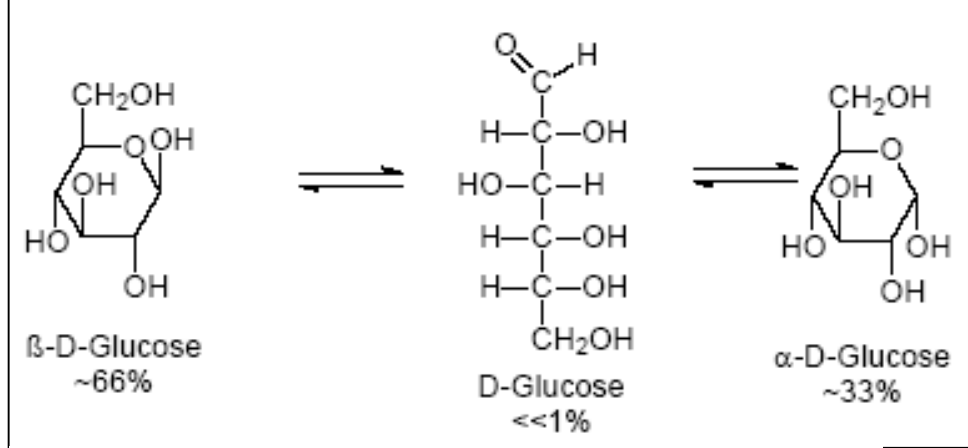
L-Γλυκεραλδεύδη



Μπορεί να είναι είτε σάκχαρο αλδόζης (-CH=O) ή κετόζης (>C=O)



**Πολυστροφισμός:** οι κυκλικές μορφές (προβολή Haworth) είναι σε ισορροπία με τις γραμμικές (προβολή Fischer) οπότε στο διάλυμα υπάρχουν και οι α και β μορφές

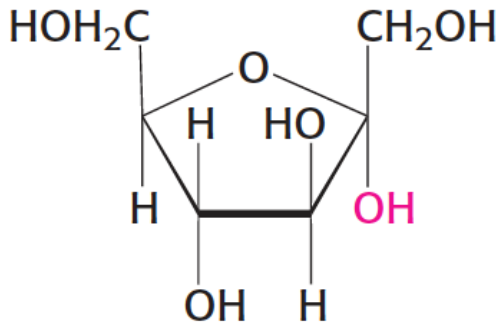


**Μορφή φουρανόζης:** κυριότερη μορφή για τα παράγωγα της φρουκτόζης

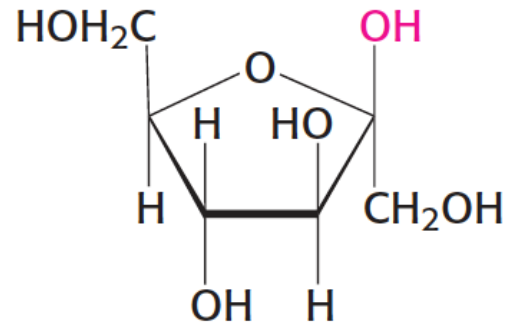
**Μορφή πυρανόζης:** κυριότερη μορφή όταν η φρουκτόζη είναι μόνη της στο διάλυμα



# Η φρουκτόζη σχηματίζει μορφές πυρανόζης και φουρανόζης.

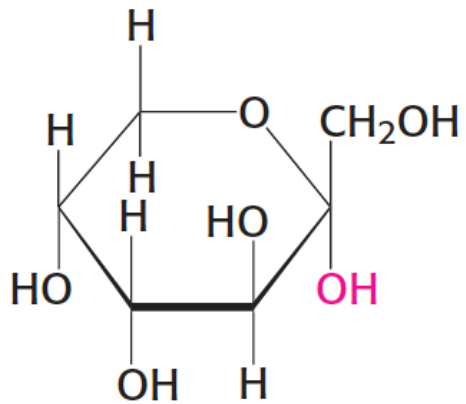


$\alpha$ -D-Φρουκτοφουρανόζη

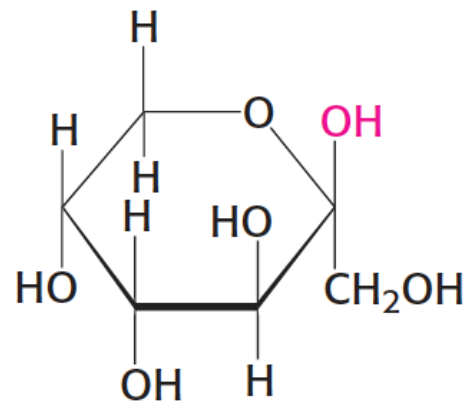


$\beta$ -D-Φρουκτοφουρανόζη

**$\beta$ -D-φρουκτοπυρανόζη:** μία από τις πιο γλυκές ουσίες που είναι γνωστές, βρίσκεται στο μέλι



$\alpha$ -D-Φρουκτοπυρανόζη



$\beta$ -D-Φρουκτοπυρανόζη

**$\beta$ -D-φρουκτοφουρανόζη:** λιγότερο γλυκιά, παράγεται από την θέρμανση της  $\beta$ -D-φρουκτοπυρανόζης

**Εικόνα 11.5 Δομές δακτυλίου της φρουκτόζης.** Η φρουκτόζη μπορεί να σχηματίσει τους πενταμελείς δακτυλίους της φουρανόζης, αλλά και τους εξαμελείς δακτυλίους της πυρανόζης. Σε κάθε περίπτωση, είναι πιθανά και τα δύο ανωμερή,  $\alpha$  και  $\beta$ .

# οι οργανισμοί περιέχουν ποικιλία από παράγωγα εξοζών (έξι-άνθρακες)

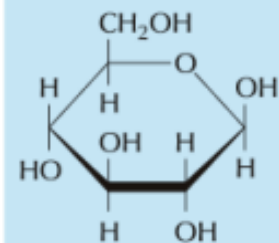
N-ακετυλογλυκοζαμίνη:  
Μονάδα από δομικά πολυμερή (κυτταρικό τοίχωμα σε βακτήρια)

6-P-G: φορτισμένο παράγωγο στον μεταβολισμό της G παγιδεύει την ουσία στα κύτταρα λόγω (-) φορτίου

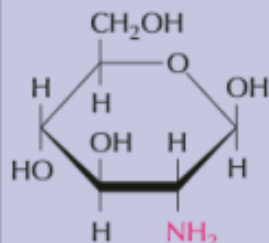
Γλυκονικό: αβλαβές αντισταθμιστικό ιόν για χορήγηση (+) φορτισμένων φαρμάκων κινίνη ή ιόντα ( $Ca^{2+}$ )

σιαλικό οξύ: συστατικό πολλών πρωτεϊνών των κυτταρικών επιφανειών. Παρέχει θέσεις ανάγνωσης από άλλα κύτταρα ή εξωκυττάρια στις πρωτεΐνες που προσδένονται σε υδατάνθρακες

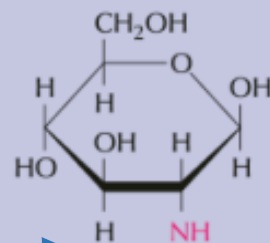
## Οικογένεια γλυκόζης



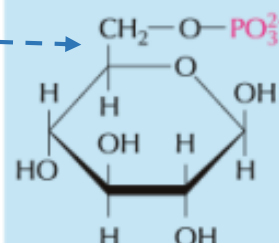
β-D-Γλυκόζη



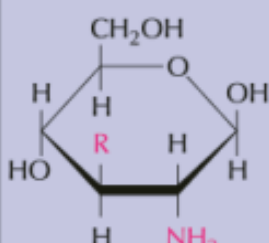
β-D-Γλυκοζαμίνη



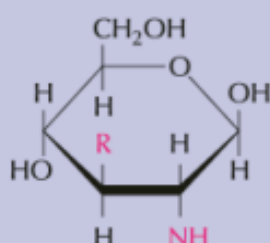
N-Ακετυλο-β-D-γλυκοζαμίνη



6-Φωσφορική β-D-γλυκόζη

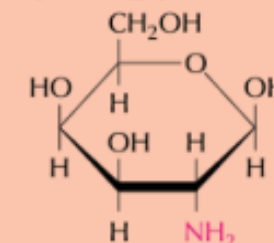


Μουραμικό οξύ

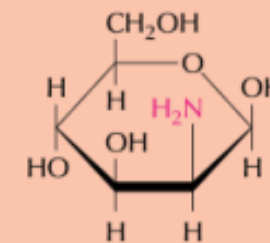


N-ακετυλομουραμικό οξύ

## Αμινοσάκχαρο

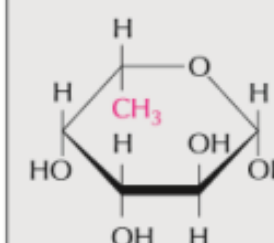


β-D-Γαλακτοζαμίνη

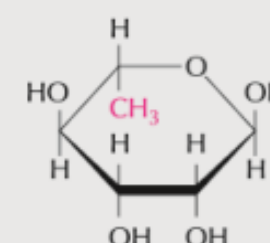


β-D-Μαννοζαμίνη

## Δεοξυσάκχαρο

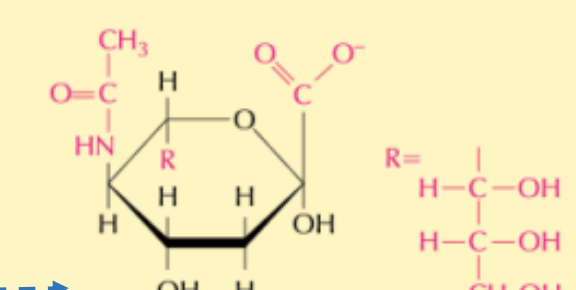


β-L-Φουκόζη

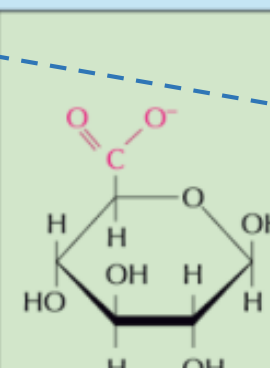


α-L-Ραμνόζη

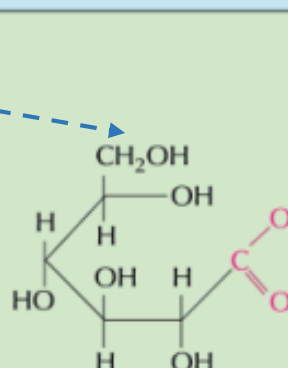
## Ώξινα σάκχαρο



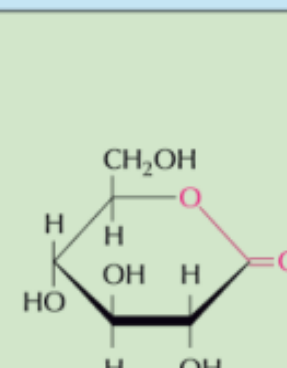
N-Ακετυλονευραμινικό οξύ (ένα σιαλικό οξύ)



β-D-Γλυκουρονικό

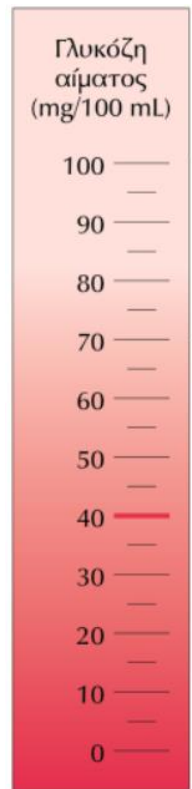


D-Γλυκονικό



D-Γλυκονο-δ-λακτόνη

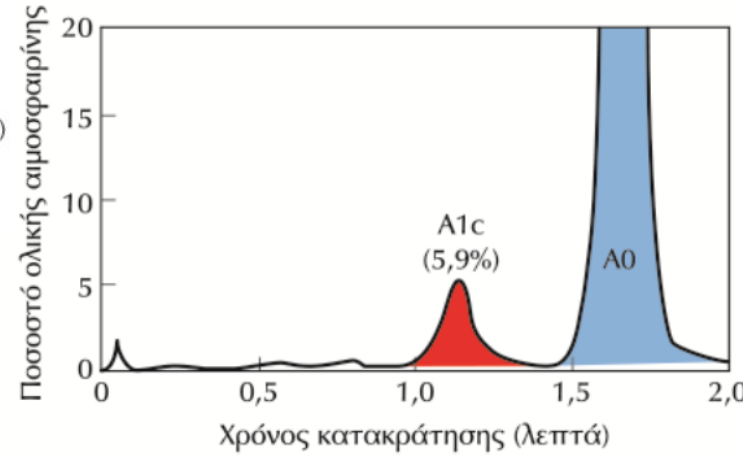
# Επίπεδα γλυκόζης στο αίμα και διάγνωση διαβήτη



Η γλυκόζη είναι κύριο καύσιμο για τον εγκέφαλο και η συγκέντρωσή της εξαρτάται από την ινσουλίνη. Αυξημένα επίπεδα όμως επιπλέον προβλήματα μπορεί να αντιδρά με **μη ειδικά με άλλα μόρια** όπως η αιμοσφαιρίνη και να σχηματίζει τη γλυκοζυλιωμένη αιμοσφαιρίνη

Φυσιολογικό εύρος  
Ήπια νευρολογικά συμπτώματα: πείνα  
Έκλυση γλυκαγόνης, επινεφρίνης, κορτιζόλης  
Εφίδρωση, τρόμος  
Λήθαργος  
Σπασμοί, κώμα  
Μόνιμη εγκεφαλική βλάβη (αν παραταθεί)  
Θάνατος

Αναλύτης ID	Ποσοστό	Χρόνος (λεπτά)	Εμβαδόν
Ένεση	0,0	0,11	17.682
A1a	0,4	0,30	8.051
A1b	1,0	0,45	19.267
A1c	5,9	1,10	110.946
A0	92,6	1,56	1.727.669
Ολικό εμβαδόν			1.883.615



Αλλαγές στην ποσότητα της γλυκίωσης της αιμοσφαιρίνης → χρήσιμος τρόπος ελέγχου του σακχαρώδους διαβήτη (ασθένεια που σχετίζεται από υψηλά επίπεδα γλυκόζης στο αίμα)  
Στα μη διαβητικά άτομα ~ 5% της αιμοσφαιρίνης  
Στον μη ελεγχόμενο διαβήτη μπορεί να ανέλθει σε 13%

**Η Γλυκίωση** δεν έχει καμία επίδραση στην πρόσδεση του οξυγόνου στην αιμοσφαιρίνη **αλλά** παρόμοιες αναγωγικές αντιδράσεις μεταξύ σακχάρων και πρωτεϊνών συχνά είναι επιβλαβείς για το σώμα (**μη φυσιολογική λειτουργία τροποποιημένων πρωτεϊνών**): γήρανση, αρτηριοσκλήρωση, διαβήτης



# Είδη Υδατανθράκων

**Μονοσακχαρίτες** μια μονάδα σακχάρου

**Δισακχαριτες** δυο μονάδες σακχάρου

**Τρισακχαριτες** τρεις μονάδες σακχάρου

**Ολιγοσακχαριτες** περισσότερες από 3 μονάδες σακχάρου

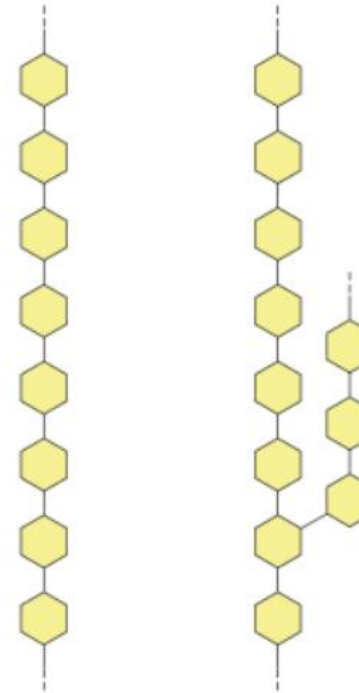
**Πολυσακχαριτες** περισσότερες από 10 μονάδες  
**ομοπολυζακχαρίτες** περιέχουν ένα μόνο είδος μονομονομερούς  
**ετεροπολυζακχαρίτες** περιέχουν δύο ή περισσότερα διαφορετικά είδη

## ❑ Σακχαρόζη (κοινή ζάχαρη):

- Παρασκευάζεται από σακχαρόκαλαμο/σακχαρότευτλο
- Σχηματίζεται από ανωμερικά άτομα άνθρακα γλυκόζης με φρουκτόζη
- Μπορεί να διασπαστεί στα συστατικά της από το ένζυμο σακχαράση

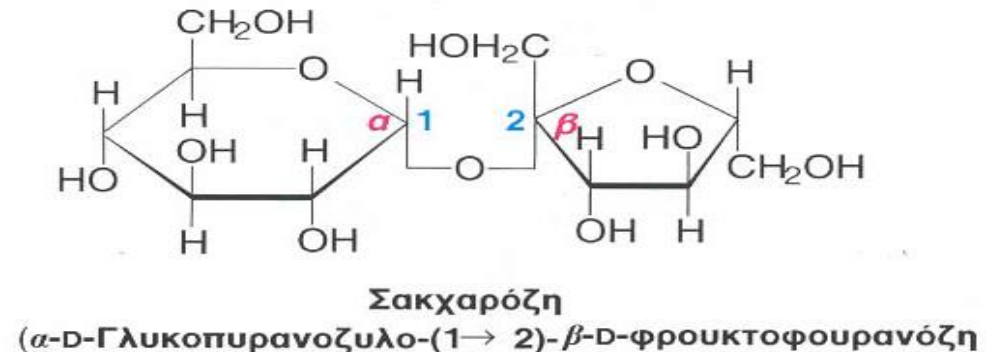
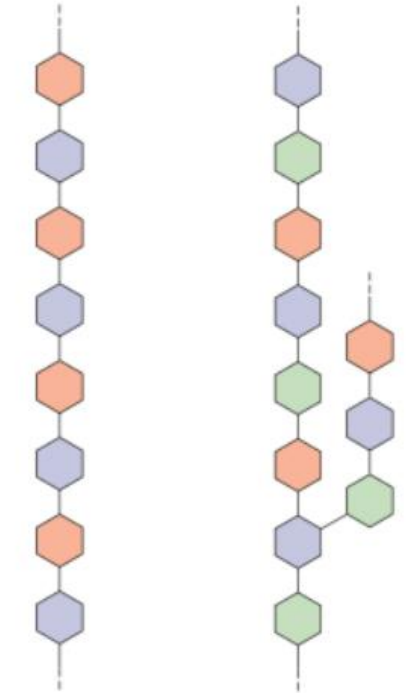
### Ομοπολυσακχαρίτες

Μη διακλαδισμένοι Διακλαδισμένοι

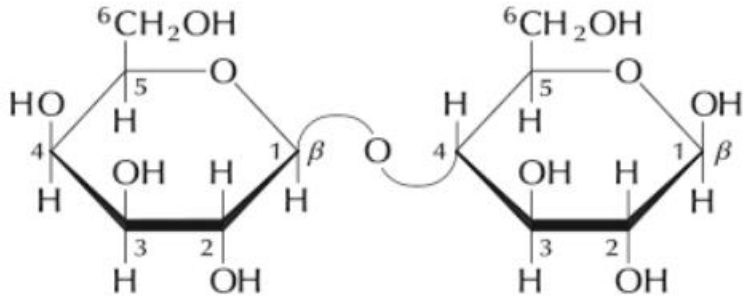


### Ετεροπολυσακχαρίτες

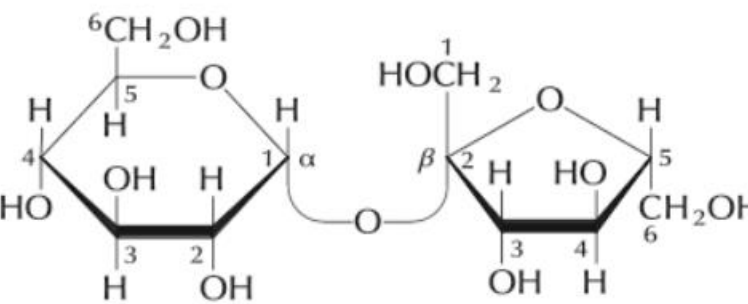
Δύο είδη μονομερών, μη διακλαδισμένοι Πολλά είδη μονομερών, διακλαδισμένοι



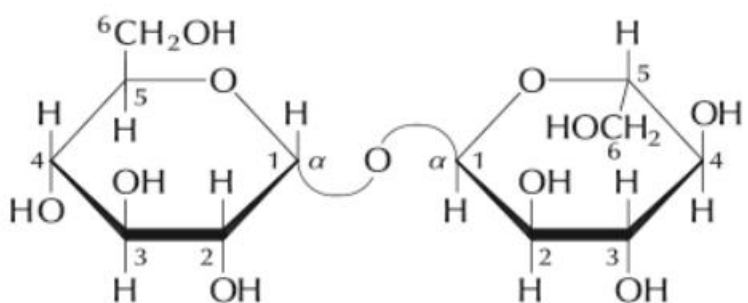
# μονοσακχαρίτες συνδέονται μεταξύ τους με γλυκοζιτικό δεσμό



Λακτόζη (β μορφή)  
β-D-Γαλακτοπυρανοζυλο-(1→4)-β-D-Γλυκοπυρανόζη  
Gal(β1↔4)Glc



Σουκρόζη  
β-D-Φρουκτοφουρανοζυλο-α-D-Γλυκοπυρανοζίδιο  
Fru(2β↔1α)Glc ≡ Glc(α1↔2β)Fru

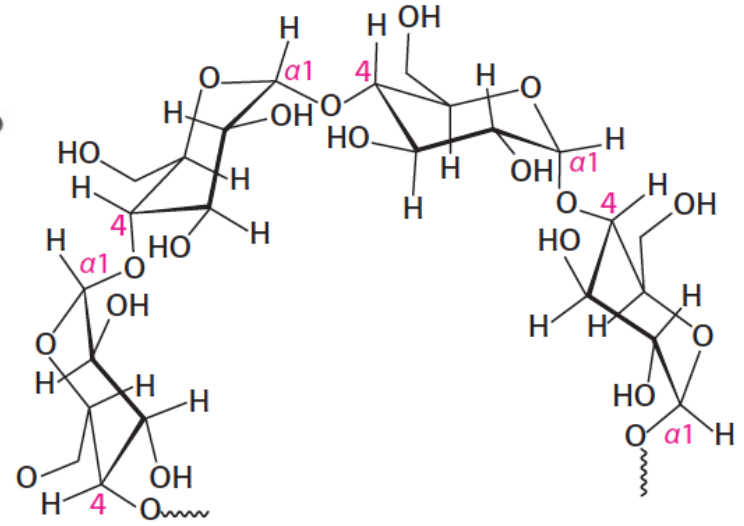


Τρεαλόζη  
α-D-Γλυκοπυρανοζυλο-α-D-Γλυκοπυρανοζίδιο  
Glc(α1↔1α)Glc

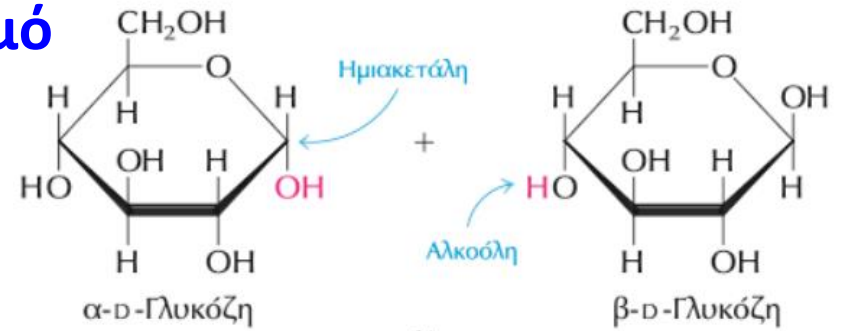
-OH του C1 με αναγωγικό άκρο -OH του C4 δεσμός 1→4

Η διαμόρφωση του OH από α σε β

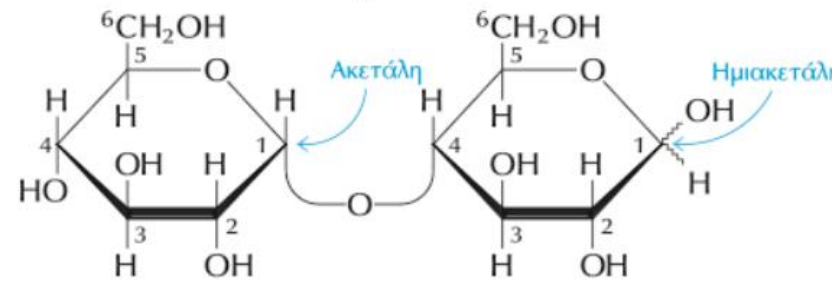
Αφού εφαρμόσουμε τους παραπάνω κανόνες συχνά χρησιμοποιούμε συντομογραφίες για τους μονοσακχαρίτες



Άμυλο και γλυκογόνο  
(δεσμοί α-1,4)



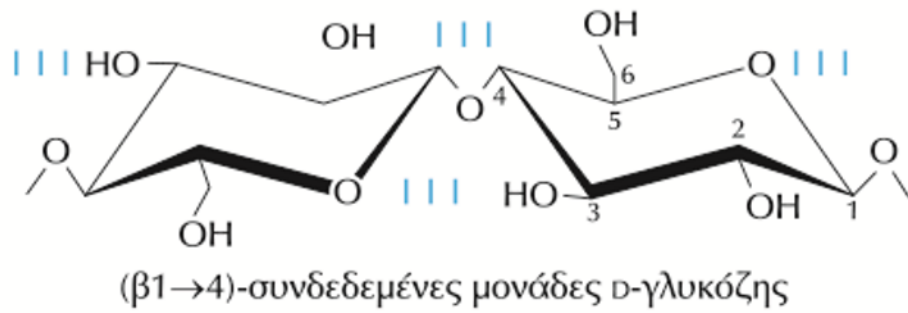
Υδρόλυση  
H<sub>2</sub>O  
Συμπύκνωση  
H<sub>2</sub>O



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

Οι δεσμοί α-1-4 αναγκάζουν το μόριο να κάμπτεται και του προσδίδουν χαρακτηριστικές ιδιότητες

50 % των υδατανθράκων που καταναλώνει ο άνθρωπος αποτελούνται από άμυλο



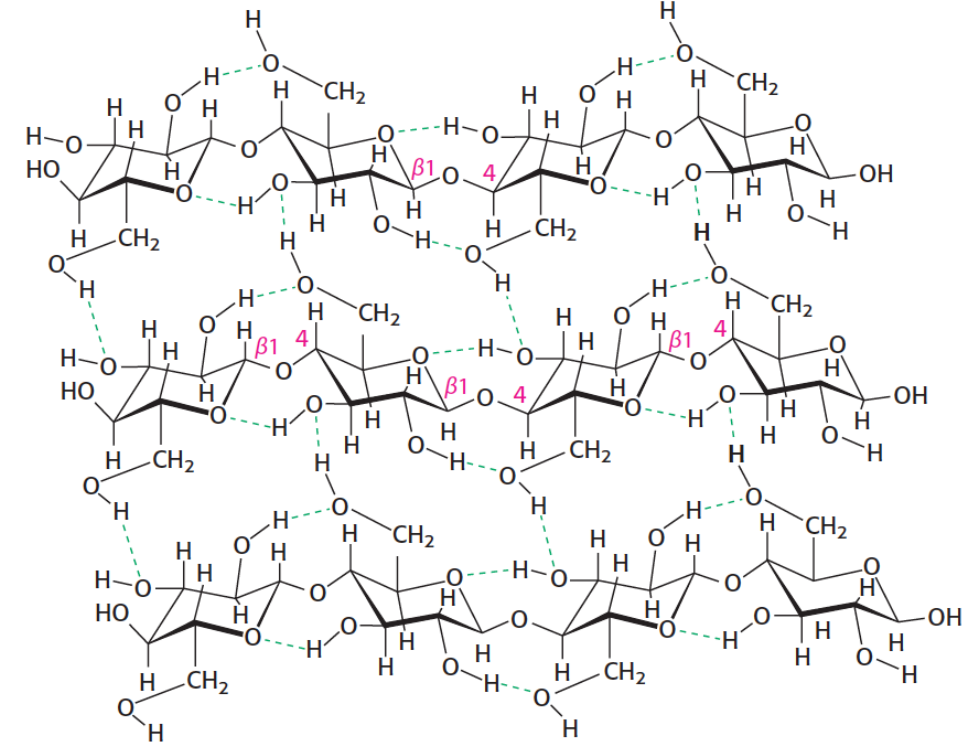
**ΕΙΚΟΝΑ 7-14** Κυτταρίνη. Δύο μονάδες μιας αλυσίδας κυτταρίνης: τα κατάλοιπα D-γλυκόζης συνδέονται με (β1→4) δεσμό. Οι συμπαγείς δομές ανακλίνδρου μπορεί να περιστραφούν η μια σε σχέση με την άλλη.

...σχηματίζοντας μακριές αλυσίδες-ινίδια- μέσω δεσμών

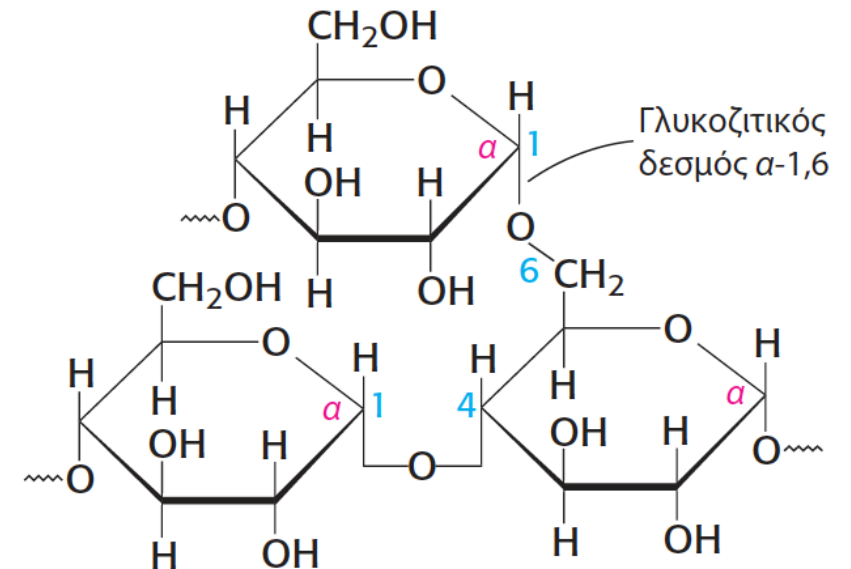
το άμυλο έχει δύο τύπους:

- αμυλόζη= γραμμικό πολυμερές α-1,4 γλυκόζης χωρίς διακλαδώσεις
- αμυλοπηκτίνη= γραμμικό πολυμερές γλυκόζης με διακλαδώσεις α-1,6 κάθε 30 δεσμούς α-1,4

αμυλοπηκτίνη, αμυλόζη και γλυκογόνο υδρολύονται ταχύτατα από την α-αμυλάση, η οποία εκκρίνεται από σιαλογόνους αδένες και πάγκρεας



Κυτταρίνη  
(δεσμοί β-1,4)

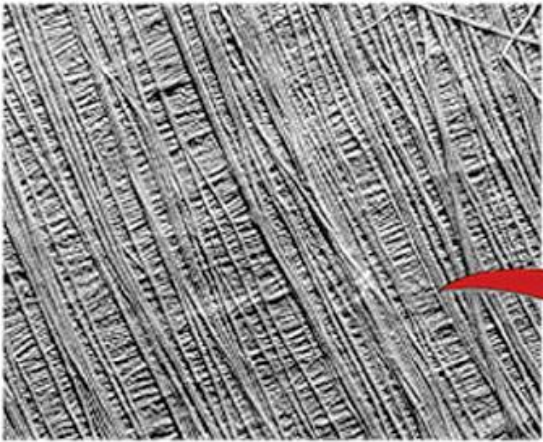




Η **Κυτταρίνη**, απαντά σε όλα τα φυτικά τρόφιμα, δεν μπορεί όμως να αφομοιωθεί από τον άνθρωπο και πολλά σαρκοβόρα ζώα, γιατί τα ένζυμα του στομαχιού τους δεν μπορούν να διασπάσουν τους β-1,4 γλυκοζιτικούς δεσμούς που ενώνουν τα μόρια της γλυκόζης στο μόριο της.



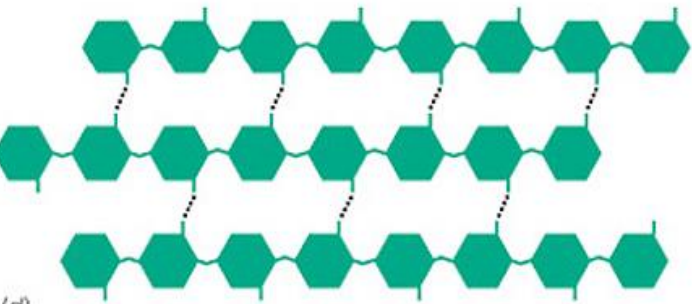
(a)



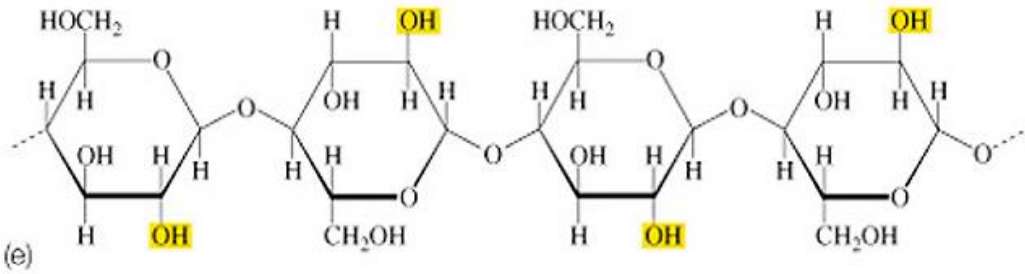
(b)



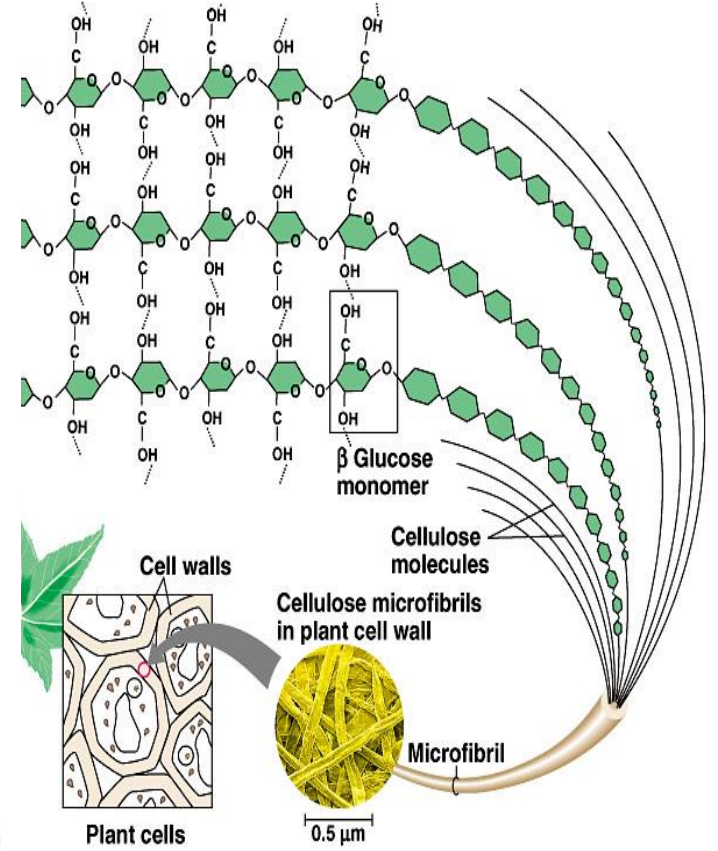
(c)



(d)

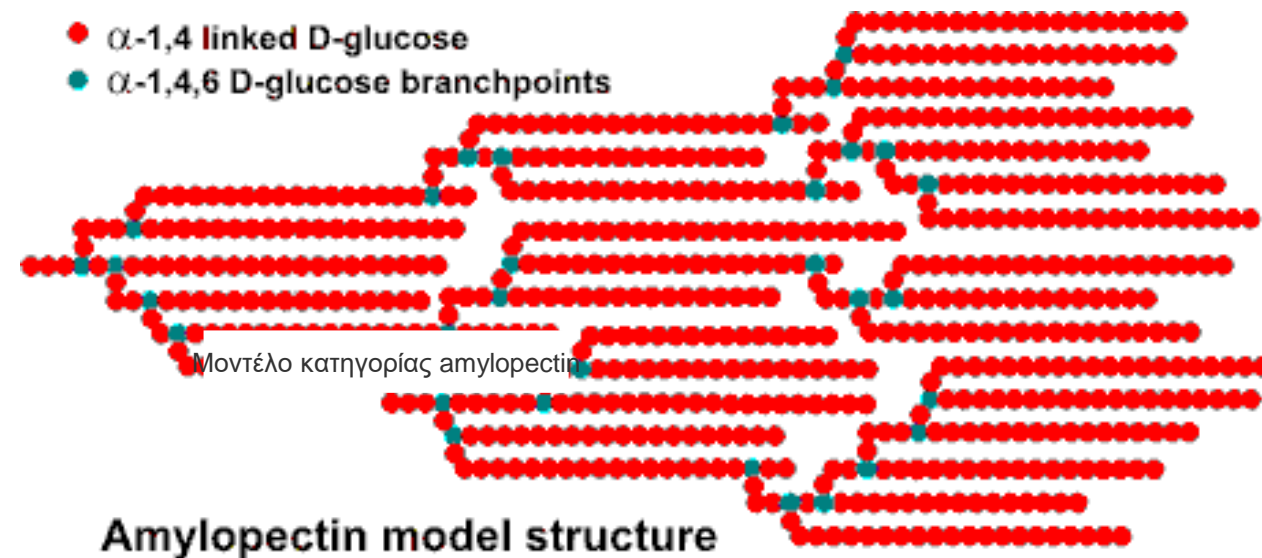
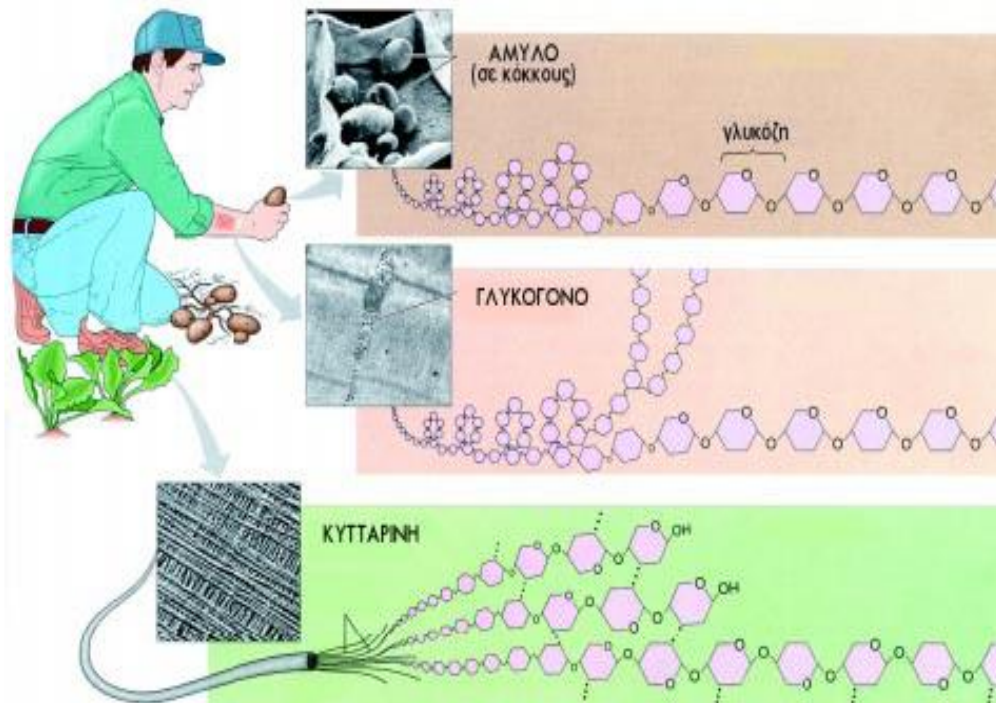


(e)



# Σύνοψη Πολυσακχαρίτες

Οι πολυσακχαρίτες είναι μεγάλου μοριακού βάρους ενώσεις που δημιουργούνται από την ένωση πολλών μονοσακχαριτών μεταξύ τους με γλυκοσιδικούς δεσμούς



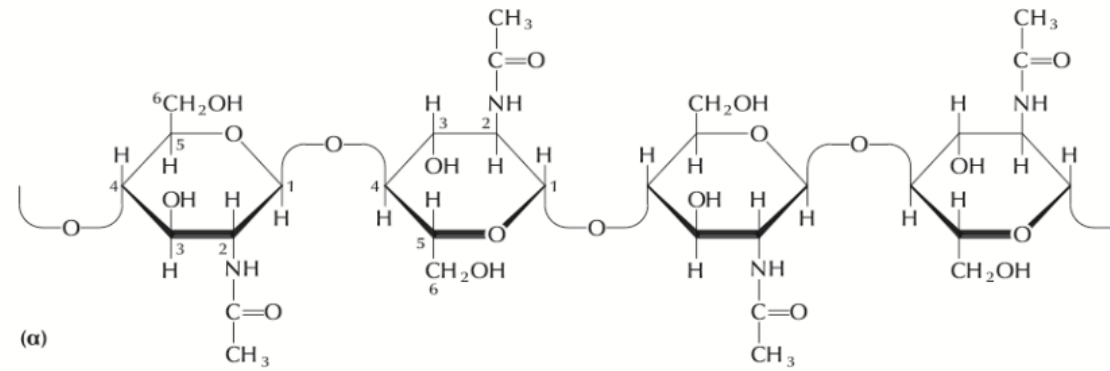
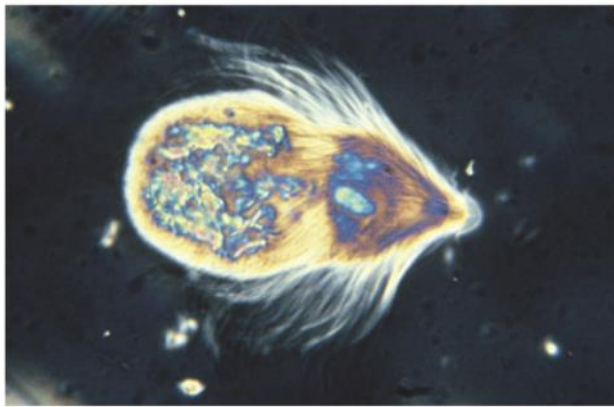
Οι θάμνοι και τα δέντρα αποτελούνται 50% από κυτταρίνη



## Αποδόμηση της κυτταρίνης

Η κυτταρινάση υδρολύει τους β1→4 δεσμούς

πολλά αρθρόποδα (βλέπε εικόνα αριστερά τερμίτες) και νηματώδη περιέχουν ένζυμα αποδόμησης της κυτταρίνης υπάρχει μία σημαντική εξαίρεση στην απουσία κυτταρινάσης στα σπονδυλωτά τα μηρυκαστικά ζώα. Όπως τα βοοειδή τα πρόβατα και οι κατσίκες φέρουν συμβιωτικούς τους μικροοργανισμούς (βλέπε εικόνα *Trychostrongyla*) στη μεγάλη κοιλιά τους επιτρέπουν να ιδρύουν την κυτταρίνη και να έχουμε παραγωγή οξικού προπιονικού, β-υδροξυβουτυρικού που χρησιμεύουν στην σύνθεση των ζαχάρων του γάλακτος



(α)

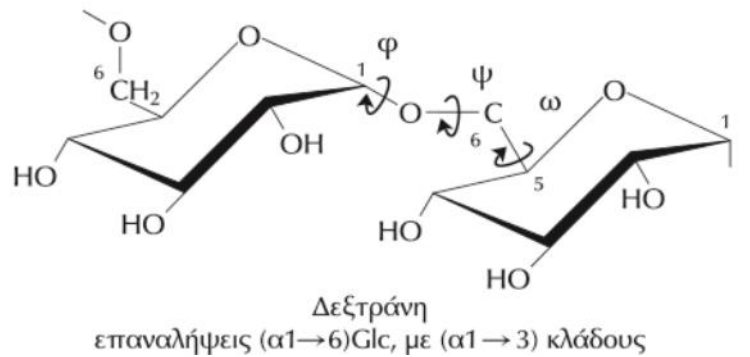
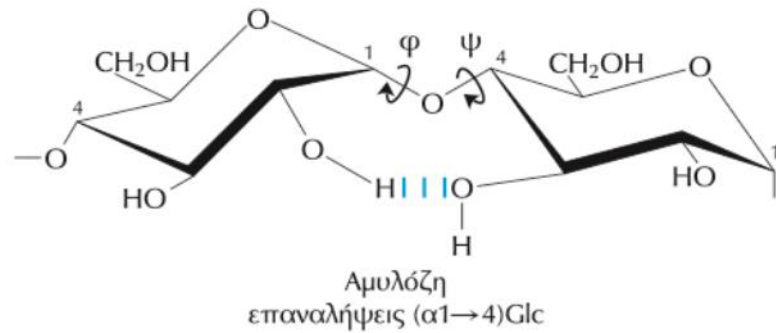
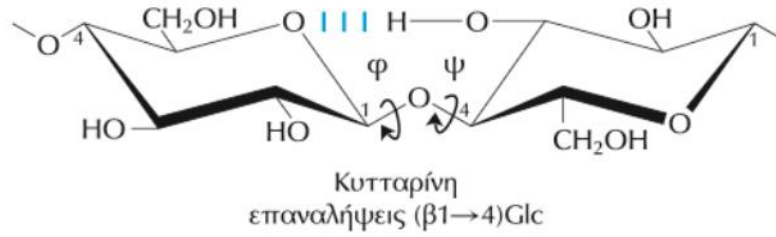
αποτελεί τον εξωσκελετό από σχεδόν ένα εκατομμύριο είδη αρθροπόδων (έντομα, αστακοί καβούρια). Δεν πέπτεται από τα σπονδυλωτά



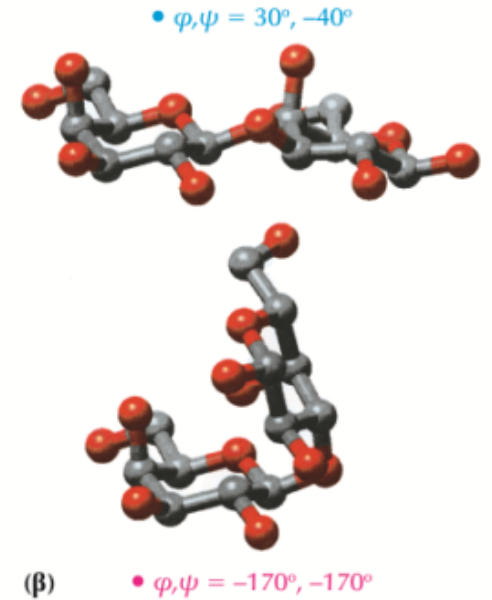
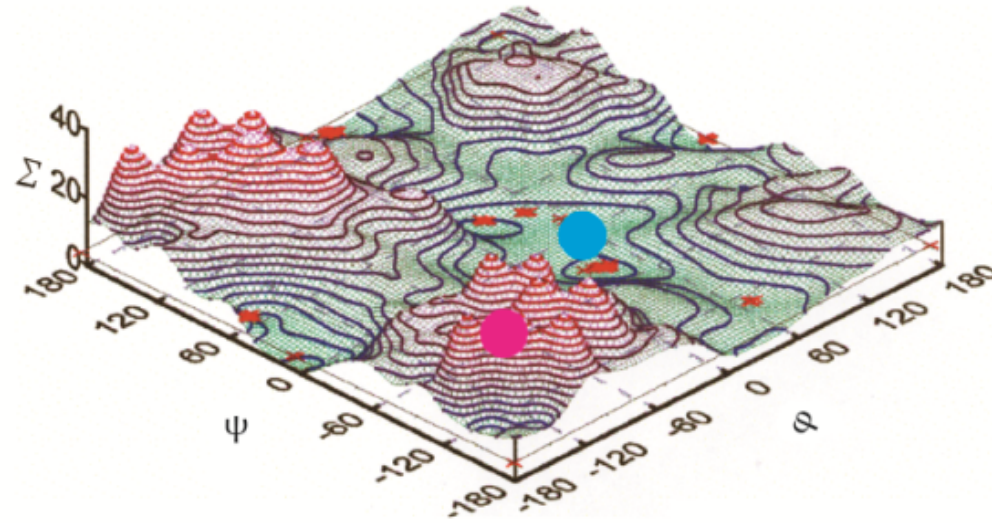
(β)

**Χιτίνη (N-ακετυλο γλυκοζαμίνη)**  
η δεύτερη σε αφθονία  
πολυσακχαρίτης στην φύση.

# Πτυχώσεις Ομοπολυσακχαριτών / στερεοτακτικοί παράγοντες και δεσμών υδρογόνου



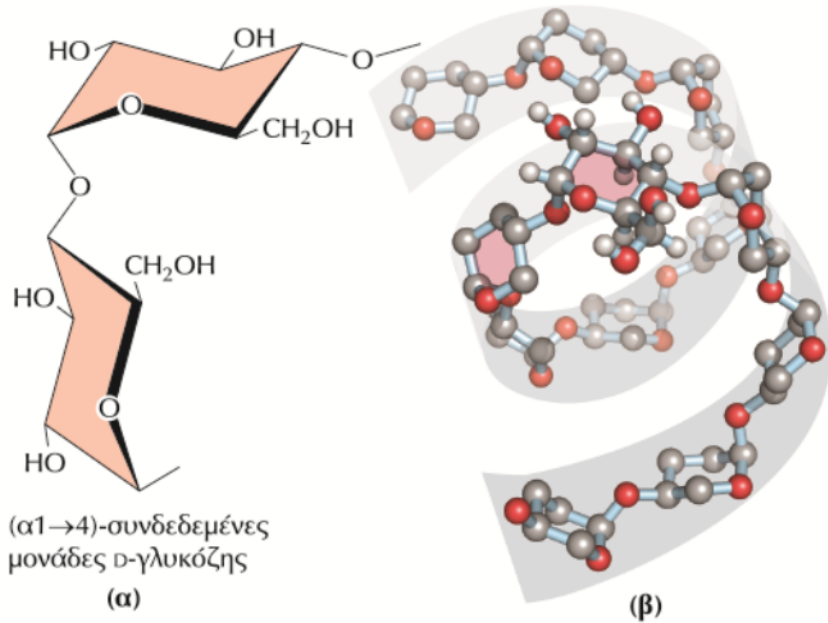
οι περιστροφές γύρω από τους (περιστρεφόμενους) μόνους δεσμούς, όπως και στα πολυπεπίδια, σε συνδυασμό με απώσεις (στερεοτακτική παρεμπόδιση) ορίζουν τις τελικές πιθανές στερεοδιατάξεις (χαμηλή ενέργεια) οι οποίες με τη σειρά τους θα ορίσουν τους δεσμούς-H και τις λοιπές αλληλεπιδράσεις που θα σχηματιστούν με τα γειτονικά μόρια και ομάδες



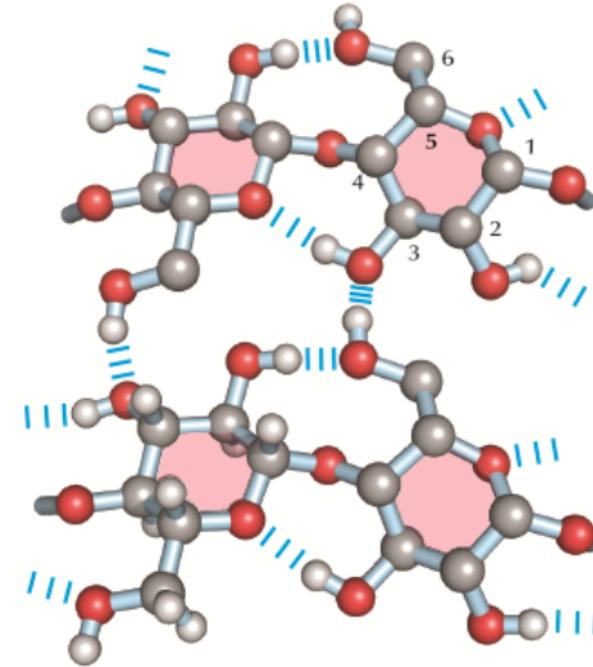
**ΕΙΚΟΝΑ 7-18** Ενεργειακός χάρτης των ευνοϊκών διαμορφώσεων για τους ολιγοσακχαρίτες και τους πολυσακχαρίτες. Οι γωνίες στρέψης  $\psi$  και  $\phi$  (βλ. Εικόνα 7-17), οι οποίες καθορίζουν τη χωροταξική σχέση μεταξύ γειτονικών δακτυλίων, θεωρητικά μπορεί να λάβουν οποιαδήποτε τιμή μεταξύ 0 και 360°. Στην πραγματικότητα, ορισμένες τιμές από τις γωνίες στρέψης θα οδηγούσαν σε διαμορφώσεις που παρεμποδίζονται στερεοτακτικά, ενώ άλλες αποδίδουν διαμορφώσεις που μεγιστοποιούν τη δυνατότητα σχηματισμού δεσμών υδρογόνου. (α) Η γραφική παράσταση της σχετικής ενέργειας ( $\Sigma$ ) για κάθε τιμή των  $\phi$  και  $\psi$ , με καμπύλες ισοενέργειας (ίδιες ενέργειες) ανά 1 kcal/mol πάνω από την ελάχιστη ενεργειακή κατάσταση, αποδίδει ένα χάρτη των ευνοϊκών διαμορφώσεων. Αυτό το διάγραμμα είναι ανάλογο με το διάγραμμα Ramachandran για τα πεπτιδία (βλ. Εικόνες 4-3, 4-9). (β) Δύο ενεργειακά ακραίες καταστάσεις για το δισακχαρίτη Gal(β1→3)Gal επισημαίνονται με μπλε και κόκκινες κηλίδες πάνω στο ενεργειακό χάρτη (α). Οι διαμορφώσεις των τριών πολυσακχαριτών της Εικόνας 7-17 έχουν καθοριστεί με κρυσταλλογραφία των ακτίνων Χ: όλες εντοπίζονται στις περιοχές του ενεργειακού χάρτη με τη χαμηλότερη ενέργεια. [Πηγή: (α) Ευγενική χορηγία των H.-. Gabius και Herbert Kaltner, Πανεπιστήμιο Μονάχου, από μια εικόνα που προσφέρεται από τον C.-W. Von der Lieth, Heidelberg].



# με αυτές τις αρχές μπορεί να εξηγηθεί η δομή και τελικά η λειτουργία στους οργανισμούς των πολυσακχαριτών το όπως αμυλόζη και η κυτταρίνη

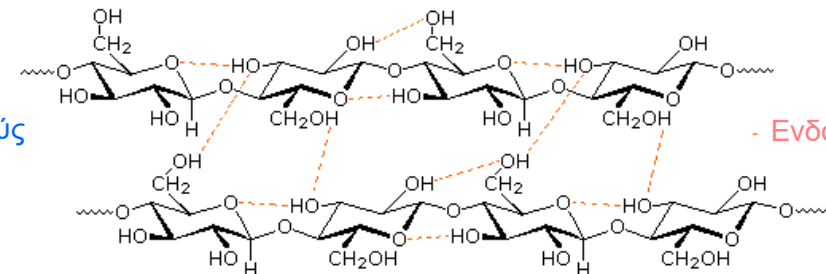


**ΕΙΚΟΝΑ 7-19** Ελικοειδής δομή του αμύλου (αμυλόζη). (α) Στην πιο σταθερή διαμόρφωση, με γειτονικά άκαμπτα ανάκλινδρα, ο πολυσακχαρίτης είναι κυρτός, αντί για ευθύγραμμος όπως η κυτταρίνη (βλ. Εικόνα 7-14). (β) Ένα μοντέλο ενός τμήματος αμυλόζης. Για λόγους σαφήνειας, οι ομάδες υδροξυλίου παραλείπονται από όλα τα κατάλοιπα της γλυκόζης, εκτός από ένα. Συγκρίνετε τα δύο κατάλοιπα που γραμμοσκιάζονται με ροζ χρώμα με τις χημικές δομές του (α). Η διαμόρφωση των (α1→4) δεσμών στην αμυλόζη, στην αμυλοπηκτίνη και στο γλυκογόνο αναγκάζει αυτά τα πολυμερή να προσλάβουν σφιχτές σπειροειδείς, ελικοειδείς δομές. Αυτές οι συμπαγείς δομές παράγουν τα πυκνά ενδοκυττάρια κοκκία αποθηκευμένου αμύλου ή γλυκογόνου που παρατηρούνται σε πολλά κύτταρα (βλ. Εικόνα 20-2). [Π... (β) PDB ID 1C58, K. Gessler et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 96:4246, 1999].



**ΕΙΚΟΝΑ 7-20** Αλυσίδες κυτταρίνης. Σχηματική αναπαράσταση σε κλίμακα των τμημάτων δύο παράλληλων αλυσίδων κυτταρίνης, που δείχνει τη διαμόρφωση των καταλοίπων D-γλυκόζης και τους σταυροσυνδέσμους δεσμών υδρογόνου. Στη μονάδα εξόξης κάτω αριστερά, απεικονίζονται όλα τα άτομα υδρογόνου. Στις υπόλοιπες τρεις ομάδες εξόξης, τα υδρογόνα που συνδέονται με άνθρακα παραλείπονται για λόγους σαφήνειας, καθώς δεν συμμετέχουν στους δεσμούς

Κυτταρίνη  
για γραμμική πολυγλυκόζη  
συνδεδεμένη με β-1-4 δεσμούς



- Ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου

...σχηματίζοντας μακριές αλυσίδες-ινίδια- μέσω δεσμών H  
Η πιο άφθονη οργανική ένωση στην βιόσφαιρα συντίθενται  
και αποικοδομούνται 10<sup>15</sup> kg 1000 το βάρος της ανθρώπινης φυλής

# Γλυκοζαμινογλυκάνες: ετεροπολυσακχαρίτες του εξωκυττάριου

**στρώματος (ECM).** Το ECM συγκρατεί τα κύτταρα παρέχει μία από όδο για διάχυση θρεπτικών ουσιών & οξυγόνου αποτελείται από ένα πλέγμα ετεροπολυσακχαριτων και από ινώδη κολλαγόνα

Κύριες γλυκοζαμινογλυκάνες στα ζώα:

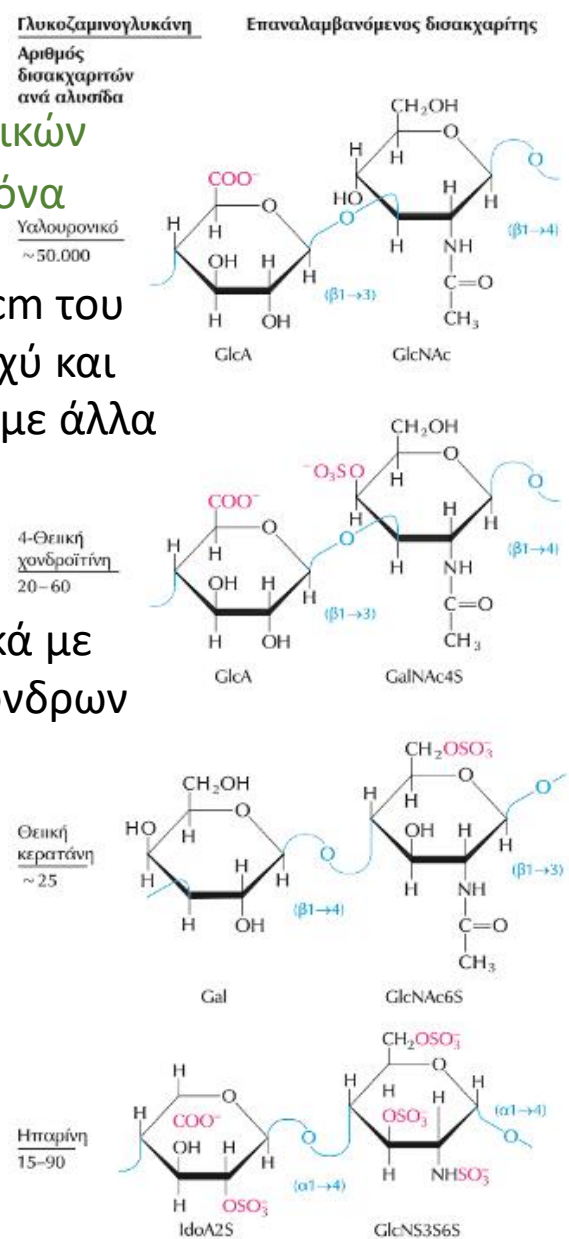
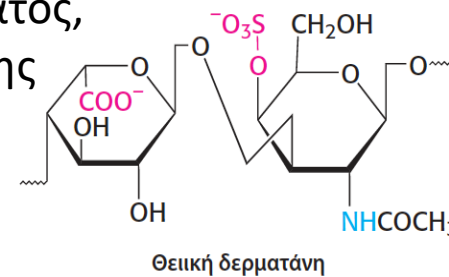
- 1) το υαλουρονικό
- 2) Θειική χονδροϊτίνη,
- 2) θειική κερατάνη,
- 3) ηπαρίνη,
- 4) θειική ηπαράνη,

ειδικές πρωτεΐνες (Πρωτεογλυκάνες). Η **Θειική χονδροϊτίνη** συνεισφέρει στην διατατική ισχύ χόνδρων & τενόντων.

Η **Θειική δερματίνη** συνεισφέρει στην σπαργή του δερματός, επίσης υπάρχει στα αιμοφόρα αγγεία και στις βαλβίδες της καρδιάς

ειδικότερα το υαλουρονικό είναι συστατικό του ECM του χόνδρου και των τενόντων προσδίδει διατατική ισχύ και ελαστικότητα χάρη στις ισχυρές αλληλεπιδράσεις με άλλα συστατικά του εξωκυττάριου στρώματος

άλλες γλυκοζαμινογλυκάνες (εκτός υαλουρονικού) διαφέρουν γιατί είναι προσδεμένες ομοιοπολικά με



ο συνδυασμός  $-SO_3^{-2}$  με  $-COO^-$  ομάδες προσδίδουν υψηλή πυκνότητα αρνητικών φορτίων. Για να ελαχιστοποιηθούν οι από αποστικές δυνάμεις (- με -) οι διαμορφώσεις οδηγούν τις αρνητικές ομάδες εναλλασσόμενες πλευρές της έλικας

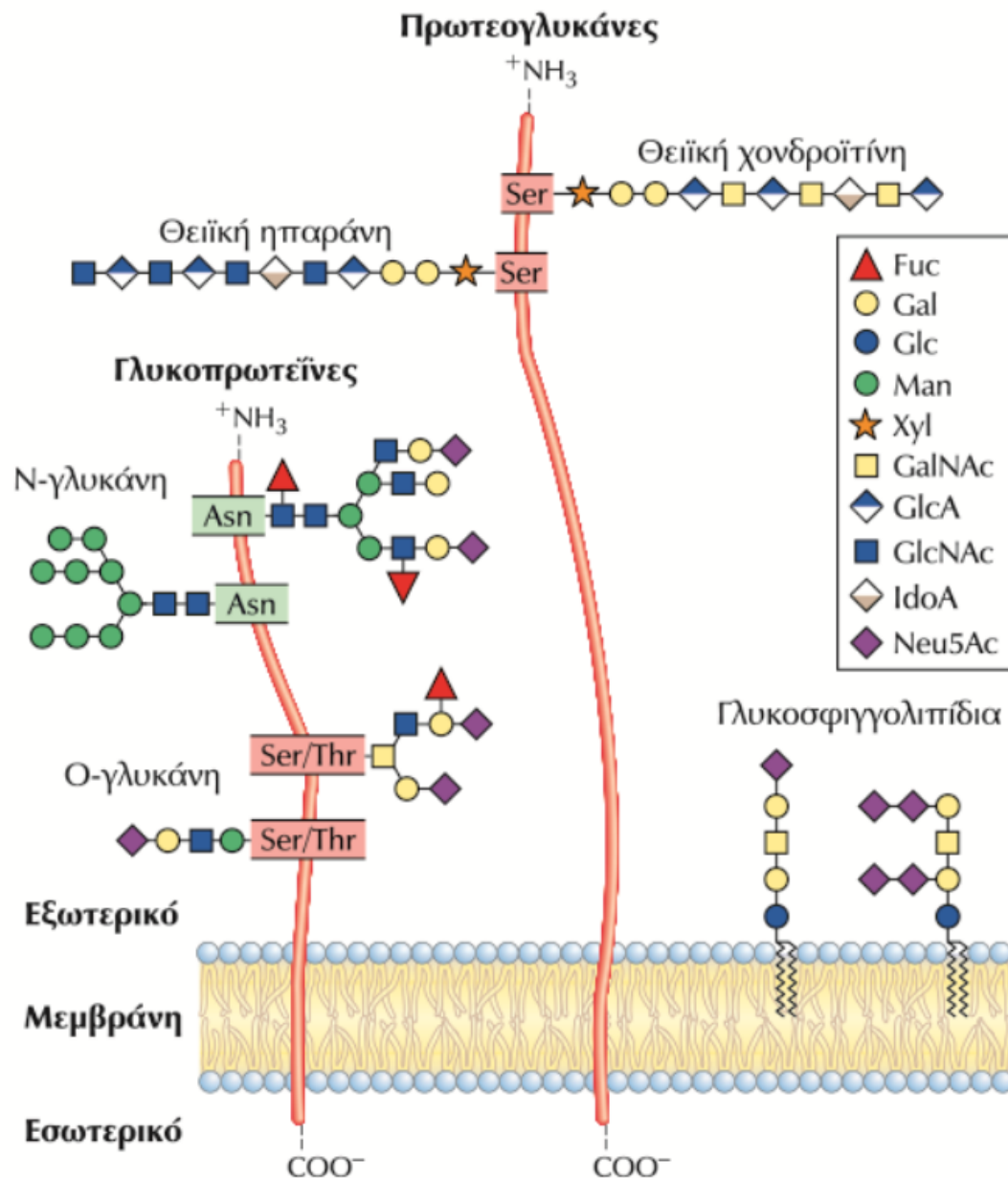
Πολυμερές	Τύπος <sup>α</sup>	Επαναλαμβανόμενη μονάδα <sup>β</sup>	Μέγεθος (αριθμός μονοσακχαριτικών μονάδων)	Ρόλος/σημασία
Άμυλο Άμυλόζη Άμυλοπηκτίνη	Ομο- Ομο-	( $\alpha 1 \rightarrow 4$ )Glc, ευθύγραμμη ( $\alpha 1 \rightarrow 4$ )Glc, με διακλαδώσεις ( $\alpha 1 \rightarrow 6$ )Glc ανά 24-30 κατάλοιπα	50-5000 Έως $10^6$	Αποθήκευση ενέργειας: στα φυτά
Γλυκογόνο	Ομο-	( $\alpha 1 \rightarrow 4$ )Glc, με διακλαδώσεις ( $\alpha 1 \rightarrow 6$ )Glc ανά 8-12 αμινοξέα	Έως 50.000	Αποθήκευση ενέργειας: στα βακτήρια και στα ζωτικά κύτταρα
Κυτταρίνη	Ομο-	( $\beta 1 \rightarrow 4$ )Glc	Έως 15.000	Δομικός: στα φυτά προσδίδει ακαμψία και ισχύ στο κυτταρικό τοίχωμα
Χιτίνη	Ομο-	( $\beta 1 \rightarrow 4$ )Glc	Πολύ μεγάλο	Δομικός: στα έντομα, τις αράχνες και τα καρκινοειδή προσδίδει ακαμψία και ισχύ στον εξωσκελετό
Δεξτράνη	Ομο-	( $\alpha 1 \rightarrow 6$ )Glc, με διακλαδώσεις ( $\alpha 1 \rightarrow 3$ )	Πολύ ποικίλο	Δομικός: στα βακτήρια, εξωκυτάρια προσκόλληση
Πεπτιδογλυκάνη	Ετερο- με πεπτιδία	4) Mur2Ac( $\beta 1 \rightarrow 4$ )GlcNAc( $\beta 1$ )	Πολύ μεγάλο	Δομικός: στα βακτήρια προσδίδει ακαμψία και ισχύ στο κυτταρικό περίβλημα
Αγαρόζη	Ετερο-	3) D-Gal( $\beta 1 \rightarrow 4$ )3,6 άνυδρο-L-Gal( $\alpha 1$ )	1000	Δομικός: στις άλγες συστατικό του κυτταρικού τοιχώματος
Υαλουρονικό (μια γλυκοζαμινογλυκάνη)	Ετερο- όξινος	4) GlcA( $\beta 1 \rightarrow 3$ ) GlcNAc( $\beta 1$ )	Έως 100.000	Δομικός: στα σπονδυλωτά, εξωκυττάριο στρώμα του δέρματος και των συνδετικών ιστών, ιξώδες και λίπανση των αρθρώσεων

<sup>α</sup>Κάθε πολυμερές διακρίνεται ως ομοπολυσακχαρίτης (ομο-) ή ετεροπολυσακχαρίτης (έτερο-)

<sup>β</sup>Τα σύντμημένα ονόματα για επαναλαμβανόμενες μονάδες της πεπτιδογλυκάνης, της αγαρόζης και του υαλουρονικού υποδηλώνουν ότι το πολυμερές περιέχει επαναλήψεις του συγκεκριμένου δισακχαρίτη. Για παράδειγμα, η GlcNAc μιας δισακχαριτικής μονάδας συνδέεται με  $\beta(1 \rightarrow 4)$  δεσμό με το πρώτο κατάλοιπο της επόμενης δισακχαριτικής μονάδας.



# Συζευγμένα ζάκχαρα: πρωτεογλυκάνες, γλυκοπρωτεΐνες και γλυκολιπίδια



**φορείς πληροφοριών:** οι ολιγοσακχαρίτες και οι πολυσακχαρίτες χρησιμεύουν στην επικοινωνία μεταξύ των κυττάρων και του εξωκυττάρου περιβάλλοντος. Το συζευγμένο σάκχαρο είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένο με πρωτεΐνη ή λιπίδιο

**Πρωτεογλυκάνες:** μακρομόρια της κυτταρικής επιφάνειας ή εκκρινόμενης πρωτεΐνης. Μοιάζουν περισσότερο με πολυσακχαρίτες (95% της μάζας μπορεί να αποτελείται από Υ/Α)

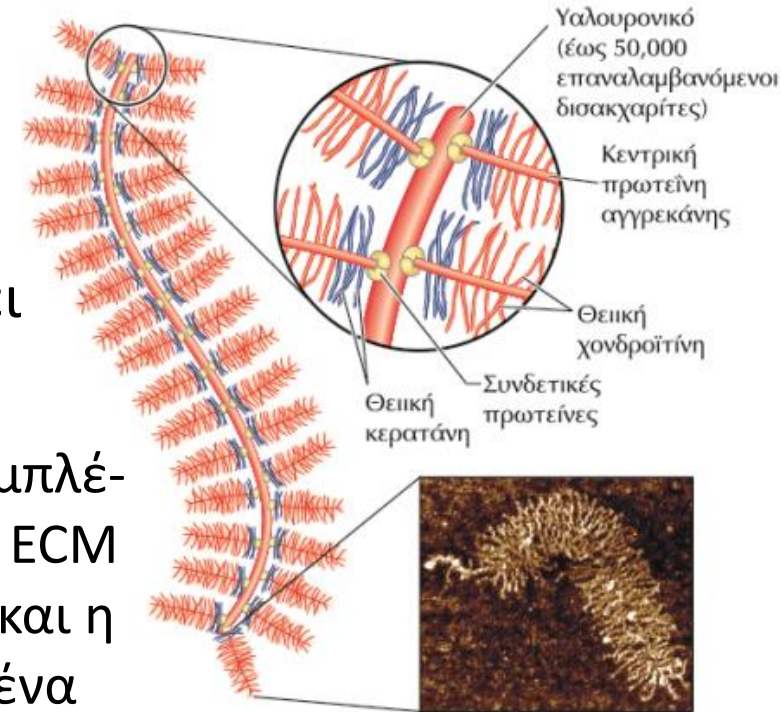
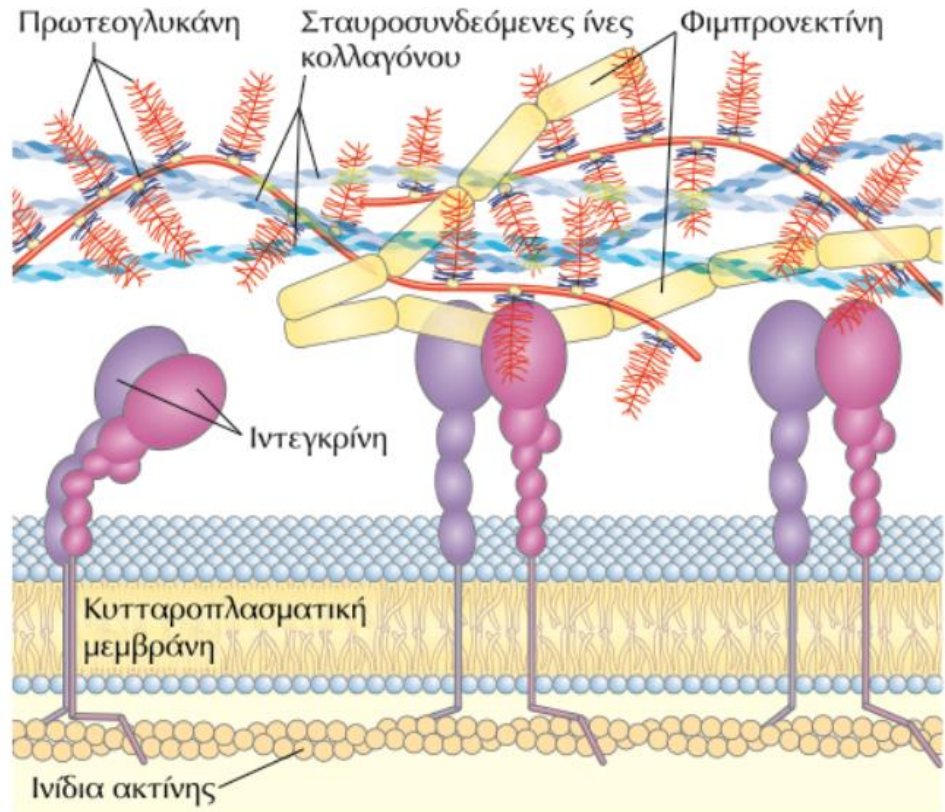
**Γλυκοπρωτεΐνες:** Σύνδεση υδατανθράκων με **πρωτεΐνες** σχηματίζουν ειδικές θέσεις για αναγνώριση από πρωτεΐνες προσδένουν υδατάνθρακες λεκτίνες. Μικρότερες από τις Πρωτεογλυκάνες. Το ποσοστό των υδατανθράκων είναι πολύ μικρότερο σε σχέση με την Πρωτεΐνη

**Γλυκόσφιγγολιπίδια:** συστατικά της κυτταρικής πλασματικής μεμβράνης που δρουν ως θέσεις αναγνώρισης από τις λεκτίνες και έχουν επίσης ρόλο στη μεταγωγή σήματος στα κύτταρα

**ΕΙΚΟΝΑ 7-23** Συζευγμένα σάκχαρα. Οι δομές ορισμένων τυπικών πρωτεογλυκάνων, γλυκοπρωτεϊνών και γλυκοσφιγγολιπιδίων που περιγράφονται στο κείμενο.

# Συνάθροιση Πρωτεϊνογλυκανών ....παράδειγμα Πρωτεογλυκάνης στον χόνδρο

Υπερμοριακά συγκροτήματα πρωτεΐνης και υαλουρονικού:  
Αγгреκάνη/συσσωματάνη (MW~250.000) ενωμένη με αλυσίδες  
θειική χονδροϊτίνη & θειική κερατάνη συνδέεται με κατάλοιπα Ser  
το τελικό μόριο έχει MW>2 •10<sup>8</sup> μαζί με το νερό που συγκρατεί έχει  
τον όγκο ένας βακτηριακού κυττάρου.



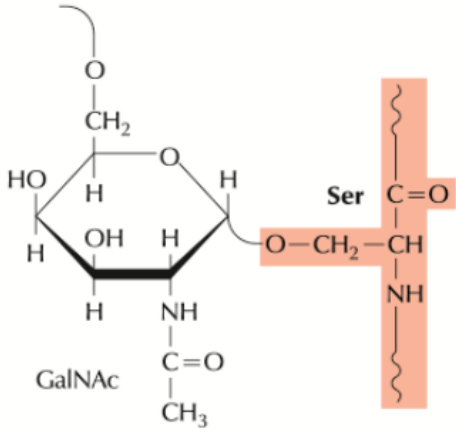
Αυτές οι εξωκυττάρια δομές συμπλέκονται με ινώδεις πρωτεΐνες του ECM όπως το κολλαγόνο, η ελαστίνη και η φιβρονεκτίνη και σχηματίζουν ένα πλέγμα που προσδίδει ανθεκτικότητα και ελαστικότητα. Το κολλαγόνο είναι το δομικό υπόβαθρο & η αντοχή στον εφελκυσμό (σίδηρο) με την Αγγρεκάνη να είναι ο απορροφητής δονήσεων.

Η Οστεοαρθρίτιδα είναι αποτέλεσμα της πρωτεολυτικής αποικοδόμησης της συσσωματάνης και του κολλαγόνου στον χόνδρο

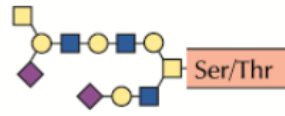
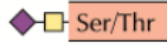


# Το δεύτερο είδος γλυκοπρωτεϊνών αναφέρονται απλά σαν **Γλυκοπρωτεΐνες**

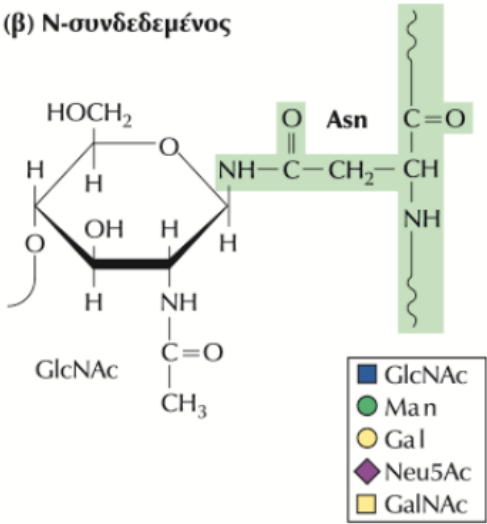
(α) Ο-συνδεμένος



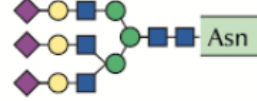
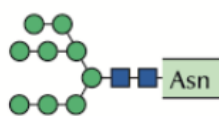
Παραδείγματα:



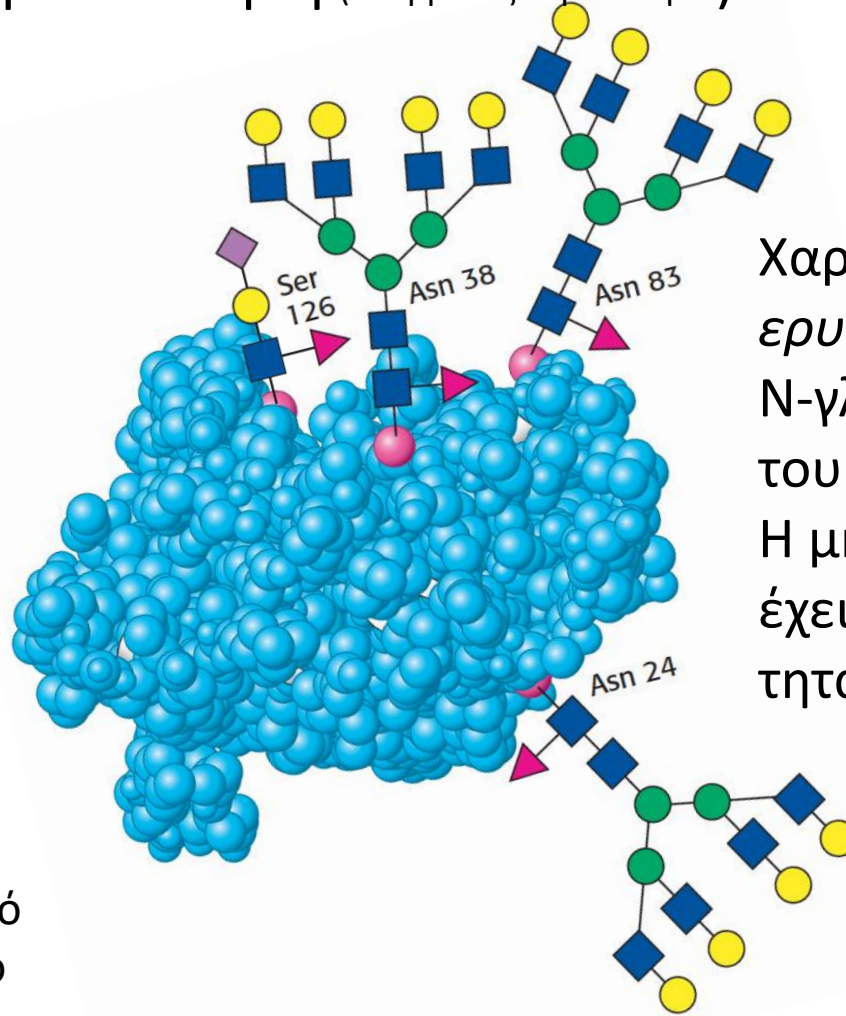
(β) N-συνδεμένος



Παραδείγματα:



συστατικά κυτταρικών μεμβρανών για αναγνώριση, κυτταρική προσκόλληση (σπερματοζώαριο ωάριο)



Χαρακτηριστικό παράδειγμα η *ερυθροποιητίνη (EPO)*  
 N-γλυκοζυμιωμένη πρωτεΐνη 40% του βάρους Υ/Α της πρωτεΐνης  
 Η μη γλυκοζυμιωμένη πρωτεΐνη έχει μόνο το 10% της βιοδραστικότητας της γλυκοζυμιωμένη

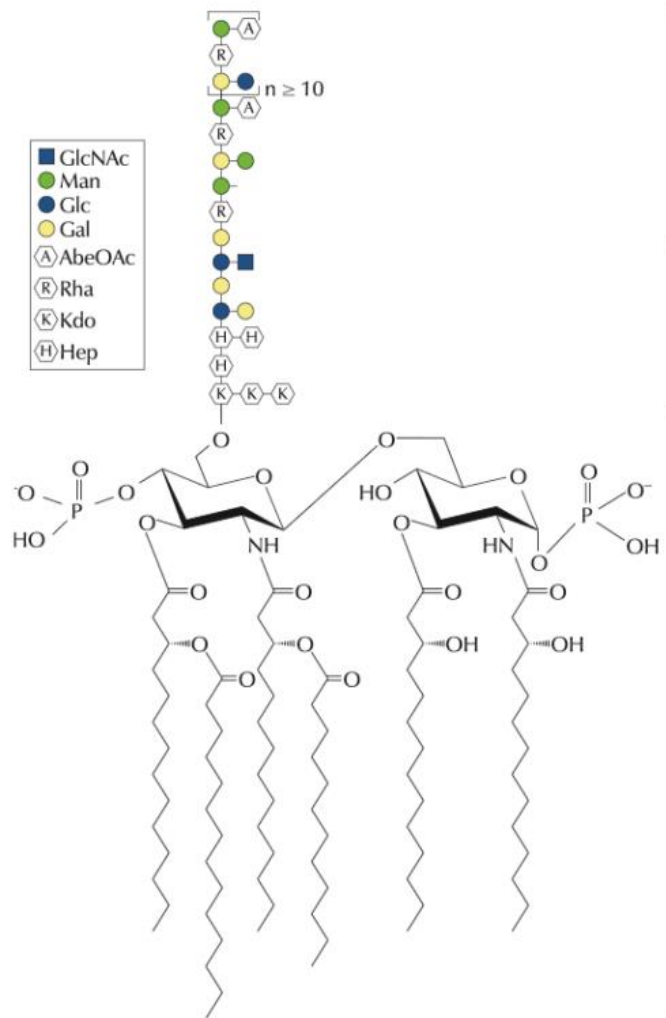
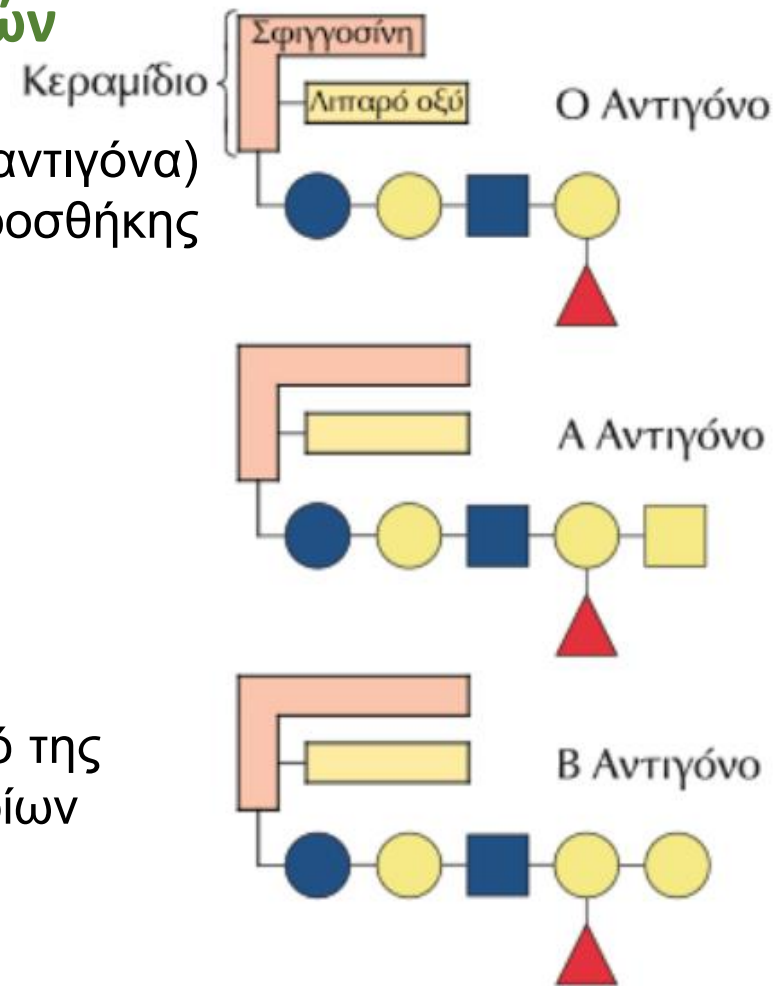
Οι υδατάνθρακες προσδέονται με γλυκοζιτικό δεσμός στο -OH ενός καταλοίπου Ser ή Thr. Το ποσοστό των υδατανθράκων μπορεί να είναι 1-70% της μάζας. Το 50% των πρωτεϊνών των θηλαστικών είναι γλυκοζυλιωμένες

Γλυκοζυλίωση → αυξάνει την σταθερότητα της πρωτεΐνης στο αίμα

# γλυκολιπίδια και λιποπολυζακχαρίτες συστατικά των μεμβρανών

**Γαγγλιοζίτες** μεμβρανικά λιπίδια των ευκαρυωτικών κυττάρων στην οποία οι πολική κεφαλή είναι ένας πολύπλοκος πολυσακχαρίτης

οι διαφορετικοί τύποι αίματος (αντιγόνα) είναι αποτέλεσμα της προσθήκης υδατανθράκων σε λιπίδια



**Λιποπολυζακχαρίτες** κυρίαρχο χαρακτηριστικό της εξωτερικής μεμβράνης gram-αρνητικών βακτηρίων όπως *Escherichia coli* & *Salmonella typhimurium*

αυτά τα μόρια είναι οι κύριοι στόχοι της ανοσολογικής αντίδρασης στα σπονδυλωτά άρα αυτά τα μόρια καθορίζουν τον ορότυπο των βακτηριακών στελεχών

ειδικές γλυκοζυλομεταφοράσες προσθέτουν τον επιπλέον μονοσακχαρίτη στα γονίδια που κληρονομούνται από κάθε γονέα

Γιατί υπάρχουν διαφορετικοί τύποι αίματος;

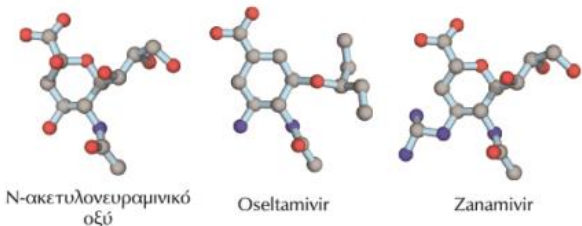
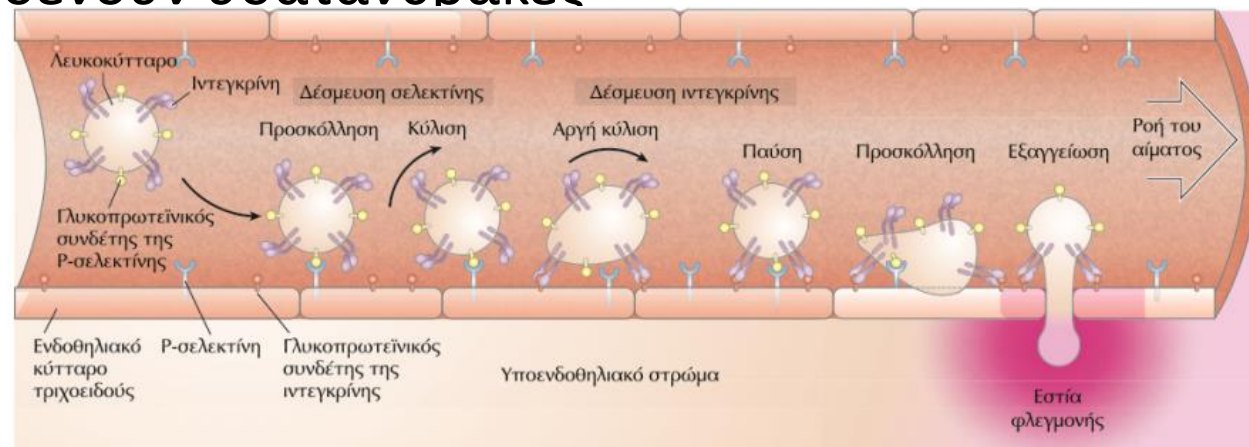


# Οι λεκτίνες είναι ειδικές πρωτεΐνες που δεσμεύουν υδατάνθρακες

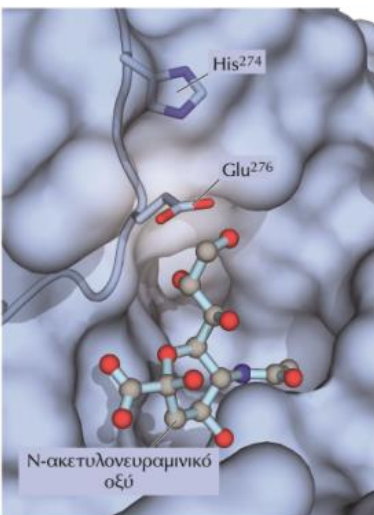
υπάρχουν σε όλους τους οργανισμούς του προσδένουν υδατάνθρακες

**Σελεκτίνες** είναι μία οικογένεια λεκτινών της κυτταρικής μεμβράνης που διαμεσολαβούν σε μία κυτταρική αναγνώριση σε ευρύ φάσμα κυτταρικών διεργασιών μετανάστευση κυττάρων (ρευματοειδή αρθρίτιδα, άσθμα)

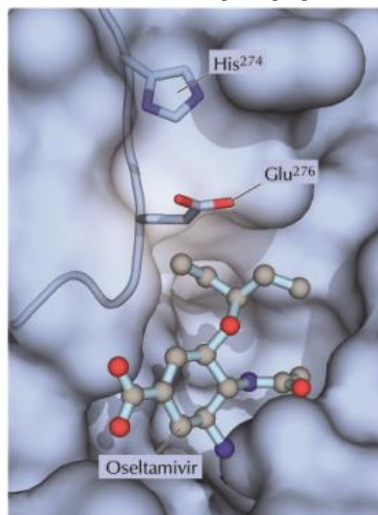
... και οι ιοί ζώων διαθέτουν πρωτεΐνες πρόσδεσης με τα κύτταρα του ξενιστή (μηχανισμός μόλυνσης)



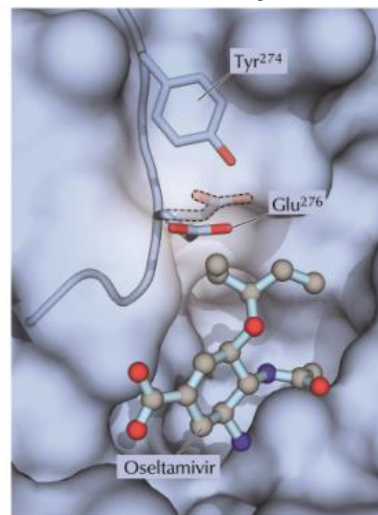
Η **αιμοσυγκολλητίνη** του ιού της γρίπης προσδέεται στο (σάκχαρο) **σιαλικού οξέος** (N-ακετυλονευραμινικό οξύ). Το φάρμακο oseltamivir είναι ένας ανταγωνιστικός αναστολέας. Ο ιός με μεταλλάξεις (His/Tyr) καταφέρνει να ανταπεξέλθει να μην επηρεάζεται από το φάρμακο που δεν προσδέεται τόσο καλά.



(α)

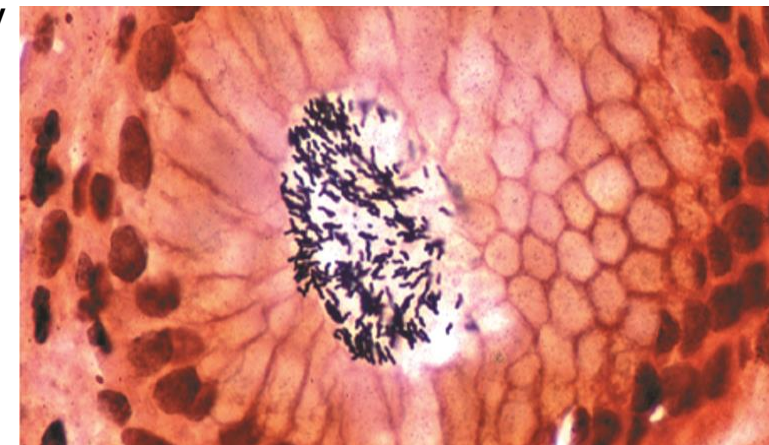


(β)



(γ)

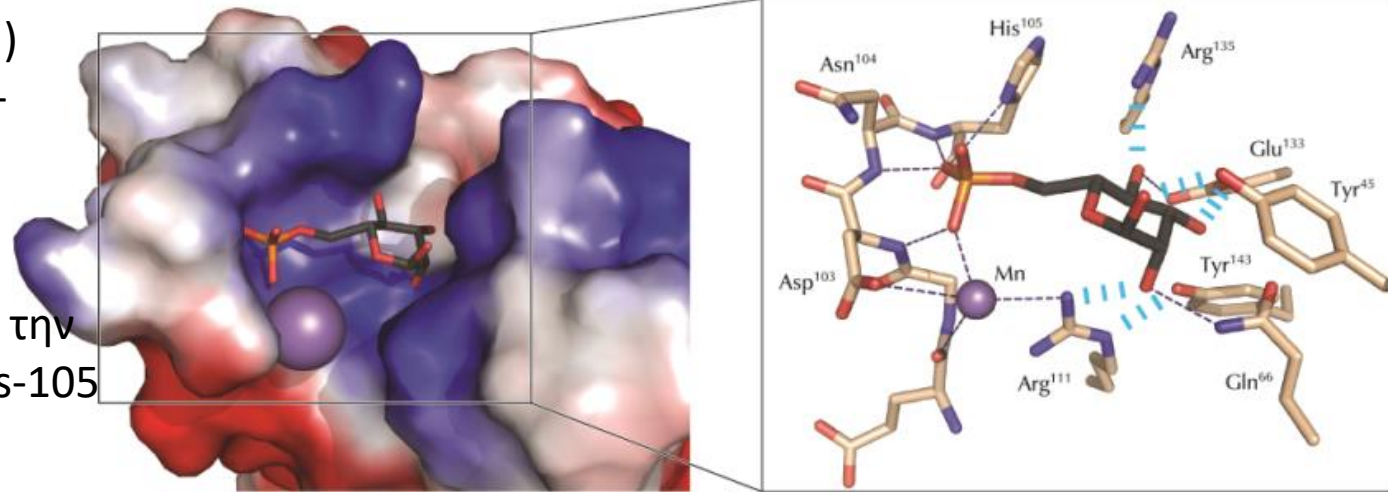
το **helicobacter pylori** προσκολλάται σε ολιγοζακχαρίτες των επιθηλιακών κυττάρων στην εσωτερική επιφάνεια του στομάχου βρέθηκε Αναγνωρίζει γλυκολιπιδία της ομάδας αίματος 0



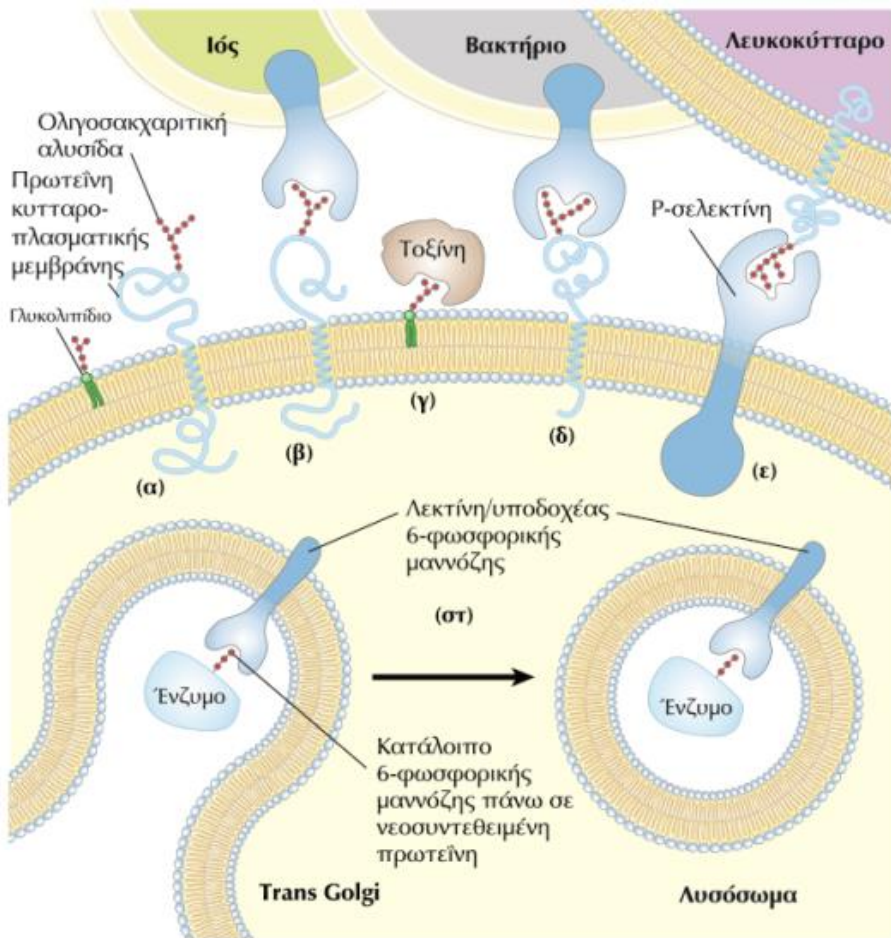


# Οι λεκτίνες είναι ειδικές πρωτεΐνες που δεσμεύουν υδατάνθρακες

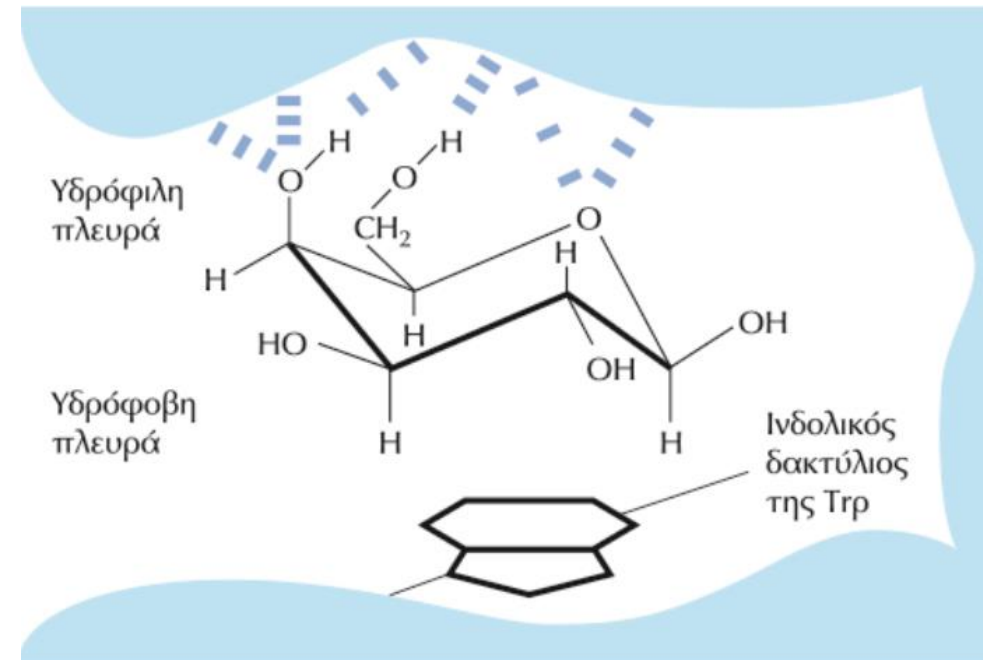
Ο υποδοχέας της 6-φωσφορικής μαννόζης/λεκτίνης (6p-M) με κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ αποκάλυψε την αλληλεπίδραση με την 6-φωσφορική μαννόζη όταν το σύμπλεγμα αυτό πρωτεΐνης υδατάνθρακα φτάσει στο λυσόσωμα (το οποίο έχει χαμηλότερο pH από το σύμπλεγμα golgi) ο υποδοχέας χάνει τη συγγένεια του με την 6p-M και απελευθερώνεται λόγω της πρωτονίωσης της His-105



εκτός από τις ειδικές αλληλεπιδράσεις (όπως η προηγούμενη) υπάρχουν και γενικότεροι κανόνες. Οι περισσότεροι υδατάνθρακες έχουν μία πολική και μία λιγότερο πολική πλευρά.

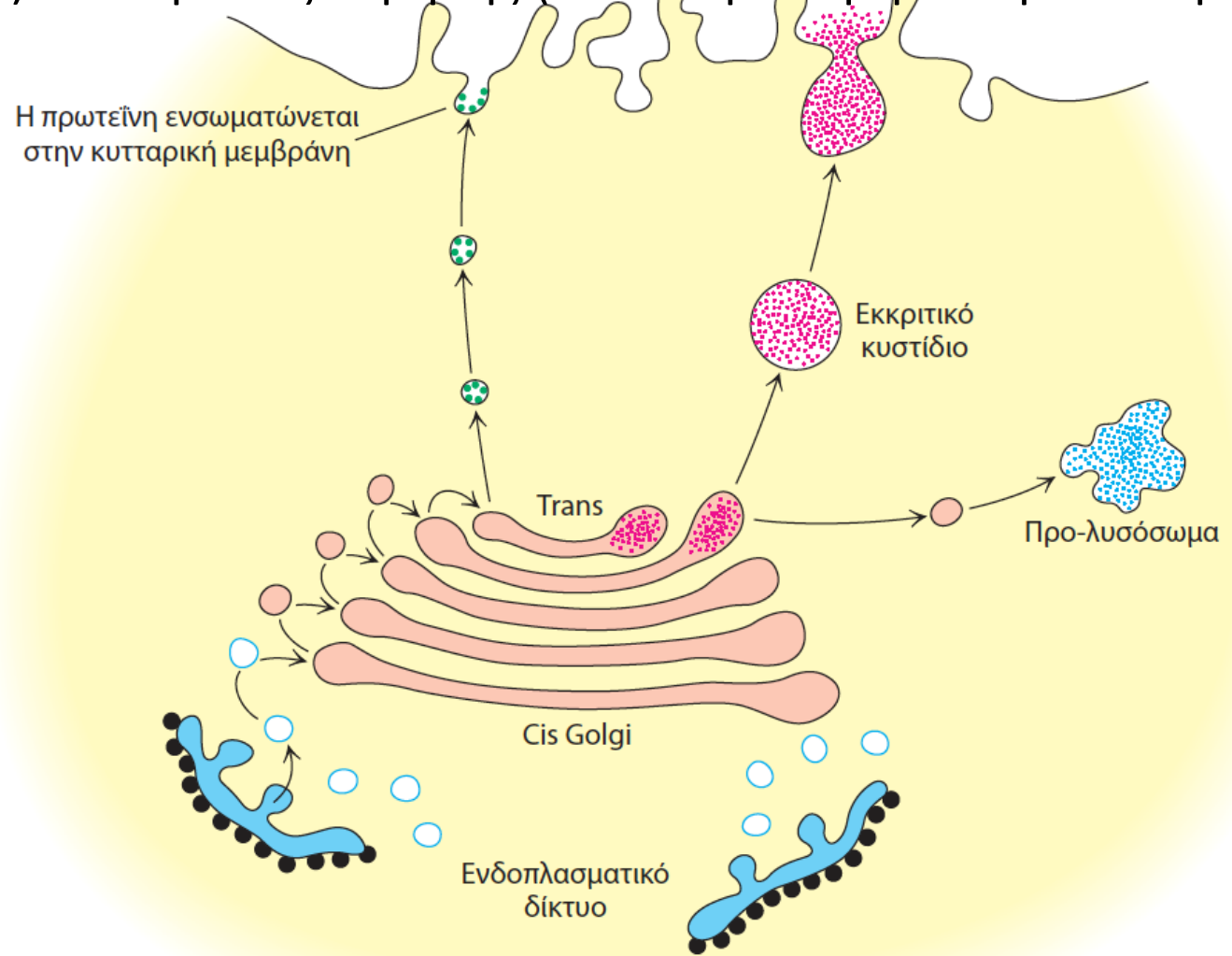


Με τις παραπάνω αλληλεπιδράσεις των λεκτινών με τους υδατανθρακικούς στόχους εξασφαλίζεται η πρόσδεση με υψηλή συγγένεια και ειδικότητα που οδηγεί σε ενδοκυτταρικές διεργασίες



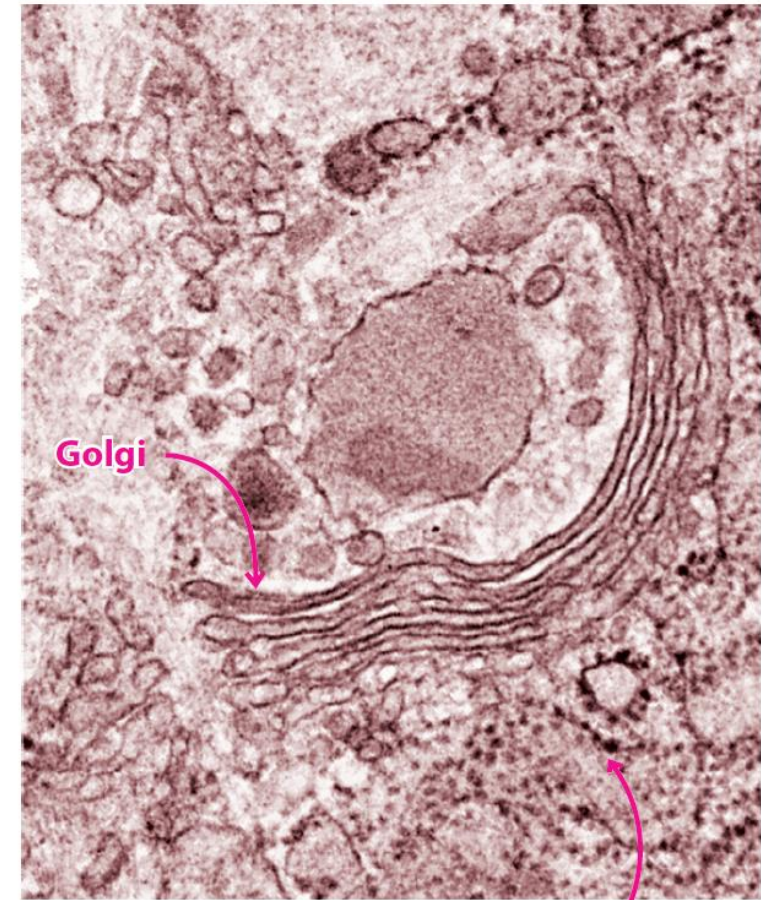
Ρόλοι:

- 1) Επεξεργασία πρωτεϊνών (προσθήκη υδατανθράκων, τροποποίηση)
- 2) Κέντρο ταξινόμησης (πού θα μεταφερθεί η κάθε πρωτεΐνη)



Σύμπλεγμα Golgi κέντρο γλυκοζυλίωσης μέσω οξυγόνου και ταξινόμησης πρωτεϊνών (κυττάρου)

γλυκοζυλίωσης μέσω αζώτου στο ενδοπλασματικό δίκτυο



Ενδοπλασματικό δίκτυο

ένα συνθετικό (cis), δυο ενδιάμεσα και ένα εκκριτικό (trans) διαμερίσματα



## Σημασία της τοποθέτησης των πρωτεϊνών στην σωστή θέση

Παθολογικές καταστάσεις (βλεννολιπίδωση II)

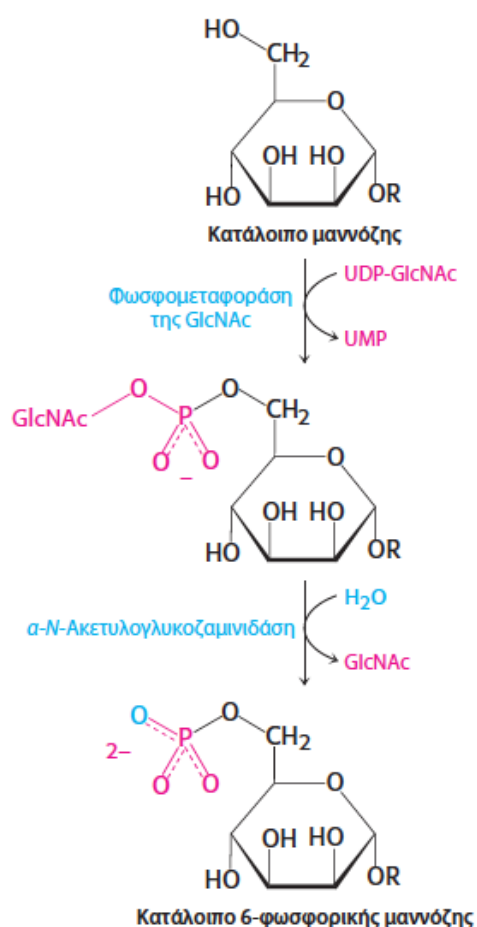
σε περίπτωση που δεν τροποποιηθεί κατάλληλα η πρωτεΐνη δεν μεταφέρεται στο σωστό σημείο

Τα λυσοσώματα περιέχουν άπεπτες **γλυκοζαμινογλυκάνες** και είναι μεγάλα γιατί λείπουν **οκτώ** τουλάχιστον όξινες **υδρολάσες**

Αντίθετα τα παραπάνω **οκτώ ένζυμα** βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες στο αίμα και στα ούρα (δεν θα έπρεπε φυσιολογικά)

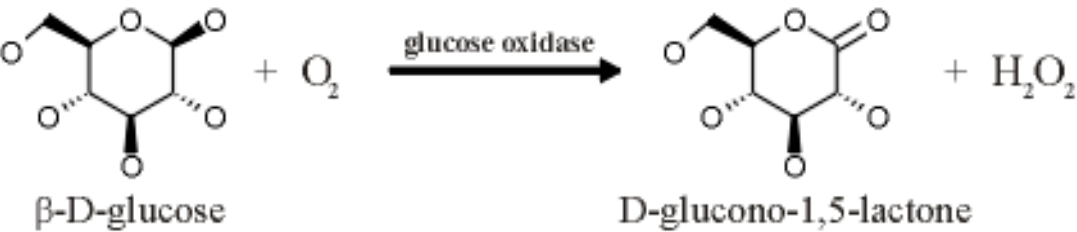
Αιτία έλλειψη **φωσφομεταφοράσης** με αποτέλεσμα ατροποποίητη **μαννόζη** στα παραπάνω **ένζυμα**

τοποθέτηση ενζύμων (βλεννολιπίδωση II) σε λάθος τόπο παθολογικά και ψυχολογικά προβλήματα

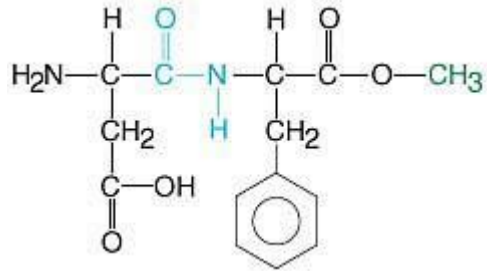


**ΕΙΚΟΝΑ 11.28** Σχηματισμός ενός δείκτη 6-φωσφορικής μαννόζης. Μια γλυκοπρωτεΐνη που προορίζεται για τα λυσοσώματα αποκτά στο διαμέρισμα cis της συσκευής Golgi έναν φωσφορικό δείκτη σε μια διεργασία δύο βημάτων. Πρώτον, η φωσφομεταφοράση της GlcNAc προσθέτει στην 6-OH μιας μαννόζης μια φωσφο-N-ακετυλογλυκοζαμίνη και στη συνέχεια μια N-ακετυλογλυκοζαμινιδάση αφαιρεί την ομάδα σακχάρου που είχε προστεθεί για να παραχθεί στον πυρήνα του ολιγοσακχαρίτη ένα κατάλοιπο 6-φωσφορικής μαννόζης.

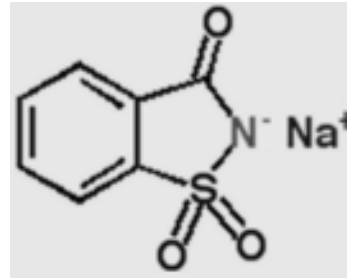
# Αντιδράσεις Υδατανθράκων

<p>1. Οξείδωση</p> $  \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} + 2 \text{Cu}^{2+} + 5 \text{OH}^- \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O}^- \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} + 2 \text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}  $	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Με αντιδραστήρια Benedict's, Tollen's, Felling's</li> <li>• Αλδονικά, Ουρονικά και Αλδαρικά οξέα</li> </ul>
 <p><math>\beta\text{-D-glucose} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{glucose oxidase}} \text{D-glucono-1,5-lactone} + \text{H}_2\text{O}_2</math></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ενζυμική οξείδωση</li> <li>• Εφαρμογές στην ανάλυση γλυκόζης στα τρόφιμα, αίμα</li> <li>• Βιοαισθητήρες</li> </ul>
<p>2. Αναγωγή</p> $  \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \xrightarrow[\text{Rayney Ni cat.}]{\text{H}_2, \text{Pressure,}} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}  $ <p>D-φρουκτόζη                      D-γλυκικόλη (σορβιτόλη)                      D-μαννιτόλη</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Γλυκαντικές ύλες χαμηλής θερμιδικής αξίας</li> <li>• Χρήση από ασθενείς με διαβήτη</li> <li>• Δεν προκαλούν τερηδόνα</li> </ul>

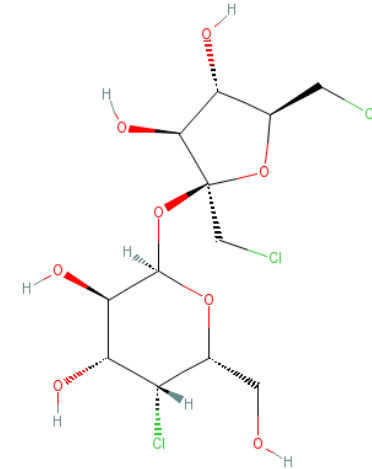
## Γλυκαντικά



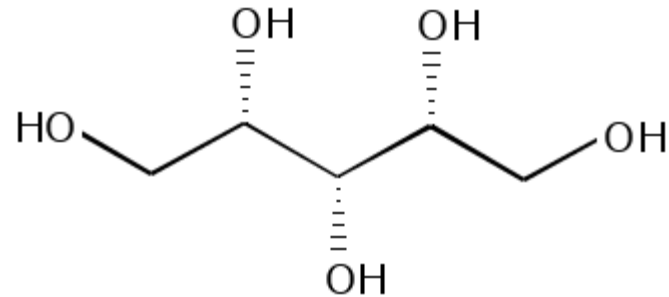
Ασπαρτάμη  
[E number](#) (additive code) E951  
Γλυκύτητα ζάχαρης x 180



Σακχαρίνη  
Γλυκύτητα  
ζάχαρης x 300-500



Σουκραλόζη  
Γλυκύτητα  
ζάχαρης x 500-600



Ξυλιτόλη  
Γλυκύτητα ζάχαρης x 1