

Ogljikovi hidrati

Funkcije ogljikovih hidratov:

- Metabolično gorivo
- Zaloga energije
- Strukturna vloga
- Komponente nukleinskih kislin
- Glikoproteini
- Glikolipidi

Vsebujejo aldehydno ali ketonsko skupino in več hidroksilnih skupin.

Vsi vsebujejo C, O, H, nekateri še N, S ali P

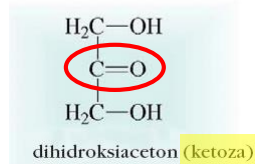
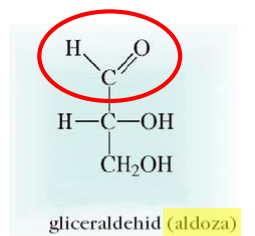
Monosaharidi

Najenostavnejši ogljikovi hidrati.

Imajo kemijsko formulo $(\text{CH}_2\text{O})_n$.

n je ponavadi 3 – 7

Najenostavnejša monosaharida:

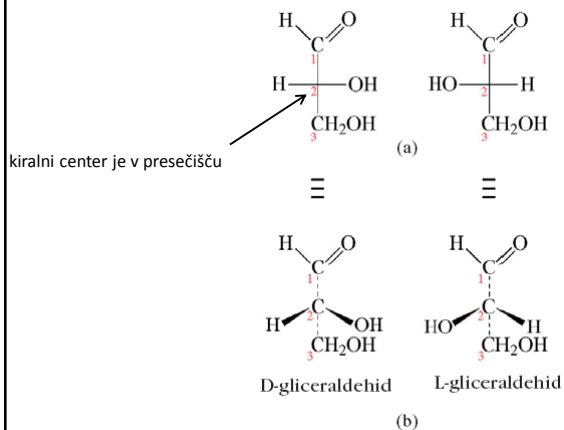


vrsta

aldotrioza
ketotrioza
aldotetroza
ketotetroza
aldopentoza
ketopentoza
aldohekszoza
aldohekszoza
aldohekszoza
ketohekszoza
ketoheptozza

Monosaharidi

So optično aktivni. Stereokemijo ponazarjamo s *Fisherjevimi projekcijami*.

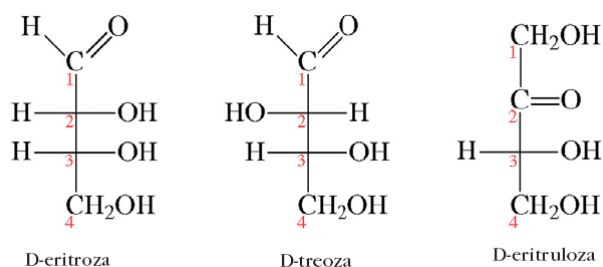


Oznaki D- in L- uporabljamo danes za označevanje absolutne konfiguracije kiralnega centra, ki je najbolj oddaljen od karbonilne skupine.

Vsi naravni monosaharidi imajo D-konfiguracijo.

Monosaharidi

Tetroze



Stereokemijski pojmi:

enantiomera – se razlikujeta v konfiguracijah vseh kiralnih centrov. Sta zrcalni sliki eden drugega

diastereoizomera – se razlikujeta v konfiguraciji enega ali večih kiralnih centrov, in imata na vsaj enem kiralnem centru isto konfiguracijo

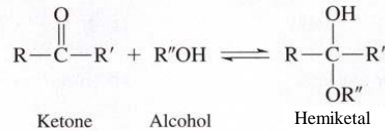
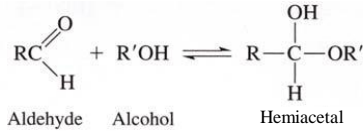
epimera – diastereoizomera, ki se razlikujeta v konfiguraciji na točno enem kiralnem centru

Ciklizacija monosaharidov

Monosaharidi s pet ali več C-atomi so v raztopinah pretežno v ciklični obliki.

Aldoze tvorijo **hemiacetale**.

Ketoze tvorijo **hemiketale**.



Pri ciklizaciji nastanejo furanski ali piranski obroči – monosaharide ustrezno poimenujemo **furanoze** ali **piranoze**.



furan

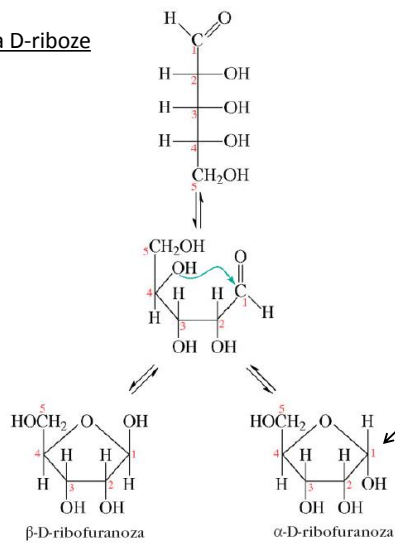


piran

Ciklizacija monosaharidov

Monosaharidi s pet ali več C-atomi so v raztopinah pretežno v ciklični obliki.

ciklizacija D-riboze



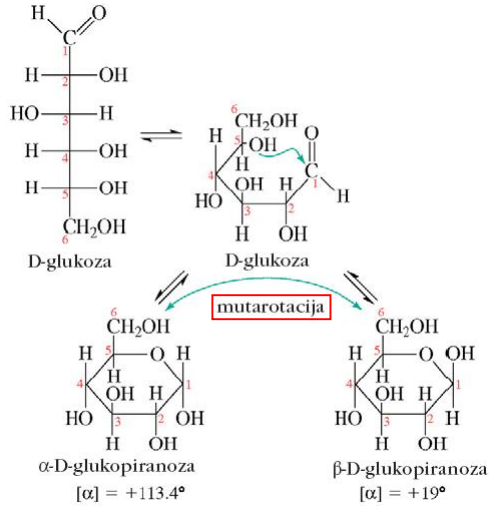
anomerni C-atom
(C1 pri aldozah, C2 pri ketozah)

α -D-ribofuranosa in β -D-ribofuranosa
sta **anomera**.

Projekcijo imenujemo Haworthova projekcija.

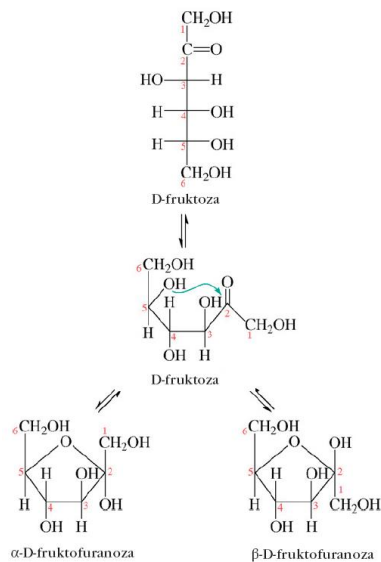
Ciklizacija monosaharidov

Monosaharidi s pet ali več C-atomi so v raztopinah pretežno v ciklični obliki.



Ciklizacija monosaharidov

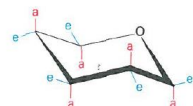
Monosaharidi s pet ali več C-atomi so v raztopinah pretežno v ciklični obliki.



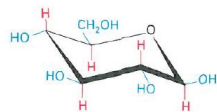
Ciklizacija monosaharidov

Vsi atomi v obroču cikličnih monosaharidov ne ležijo v isti ravnini.

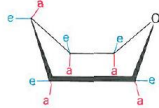
Piranoze so v konformaciji stola ali kadi.



A chair form of a pyranose
(e = parallel substituent;
a = axial substituent)



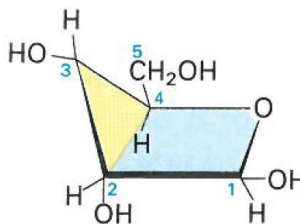
Stable chair form of β -D-glucopyranose



A boat form of a pyranose

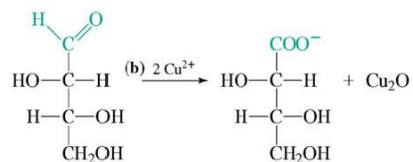
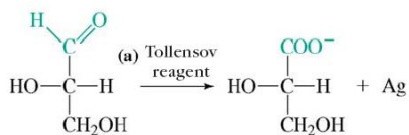
Furanoze so v konformaciji ovojnice.

Nad ravnino je lahko C3 atom (C3-endo konformacija) ali C2 atom (C2-endo konformacija).

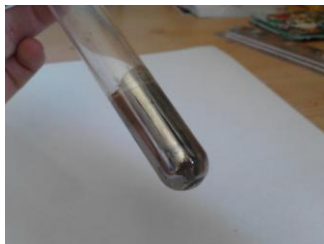


Reakcije monosaharidov

Določanje reducirajočih sladkorjev – proste aldehydne skupine.



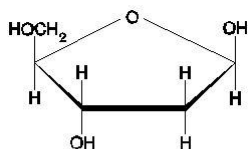
Tollensov reagent - $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$
Nastane srebrno zrcalo.



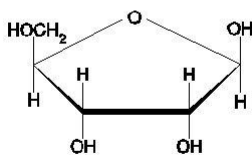
Benediktov reagent, Fehlingov reagent

Reakcije monosaharidov

Z redukcijo ene izmed –OH skupin (razen na mestu C1) dobimo deoksisladkorje.

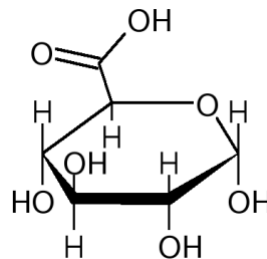


Deoxyribose



Ribose

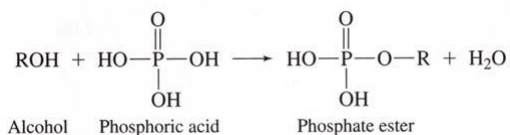
Z oksidacijo končne –OH skupine (najbolj oddaljene od karbonylne skupine) dobimo uronske kisline.



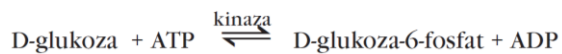
Glukuronska kislina

Reakcije monosaharidov

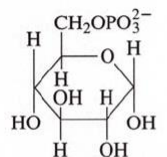
Z esterifikacijo nastanejo fosfatni estri monosaharidov.



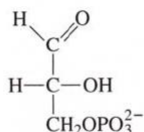
Velika večina glukoze se ob vstopu v celico fosforilira. Reakcijo katalizirajo **kinaze** (heksokinaza, glukokinaza).



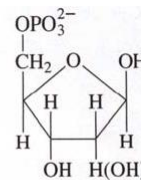
Primeri fosfatnih estrov:



(a) D-glukoza-6-fosfat



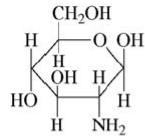
(b) D-gliceraldehid-3-fosfat



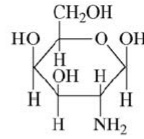
(c) D-deoksiriboza-5-fosfat
(D-riboza-5-fosfat)

Aminosladkorji

Ena –OH skupina zamenjana z –NH₂ skupino.

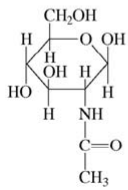


β -D-2-aminoglukoza
(glukozamin)

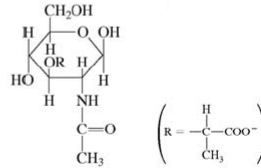


β -D-2-aminogalaktoza
(galaktozamin)

hitin (oklep
insektov, rakov),
sklepi



N-acetilglukozamin

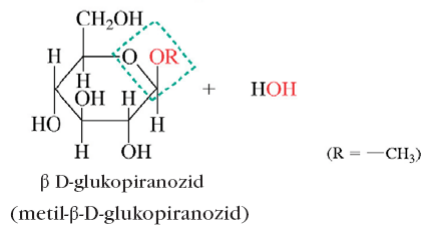
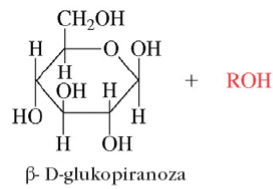


N-acetilmuraminska kislina

celična stena
bakterij

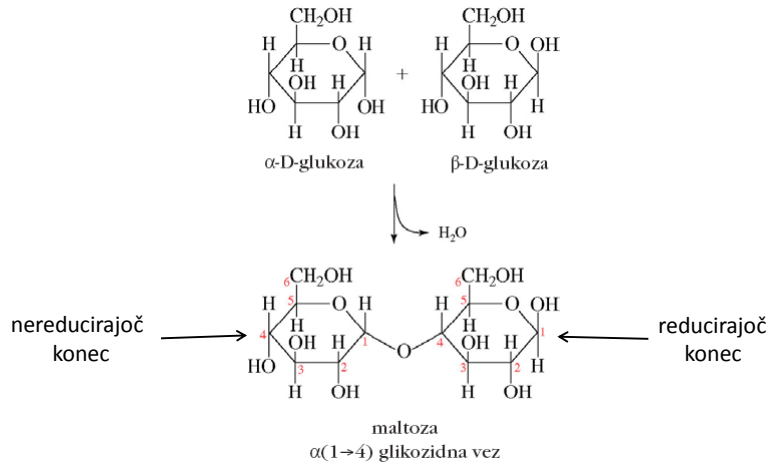
Oligosaharidi

Oligosaharidi nastanejo tako, da se monosaharidi med seboj povežejo z **glikozidno vezjo**, ki se tvori med anomerno –OH skupino ene enote in –OH skupino druge enote.



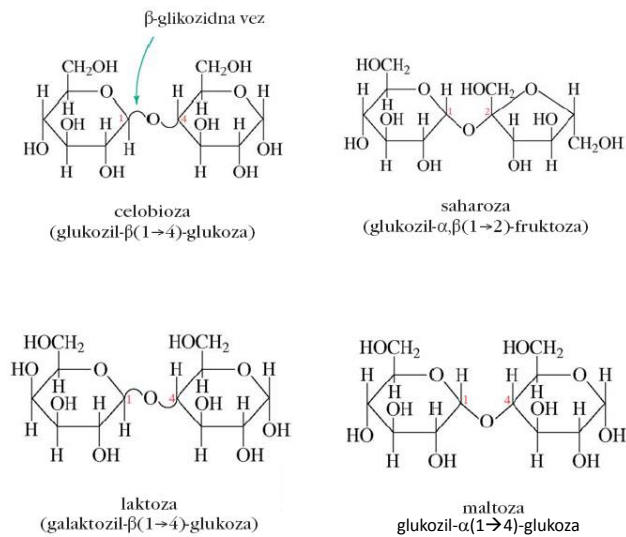
Oligosaharidi

Oligosaharidi nastanejo tako, da se monosaharidi med seboj povežejo z **glikozidno vezjo**, ki se tvori med anomerno –OH skupino ene enote in –OH skupino druge enote.



Oligosaharidi

Oligosaharidi nastanejo tako, da se monosaharidi med seboj povežejo z **glikozidno vezjo**, ki se tvori med anomerno –OH skupino ene enote in –OH skupino druge enote.



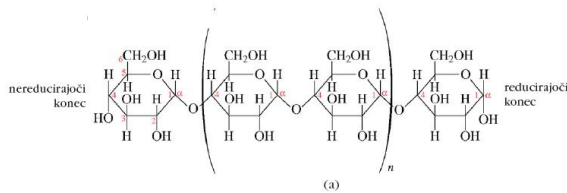
Polisaharidi

Imajo različne biološke funkcije. Ločimo jih glede na:

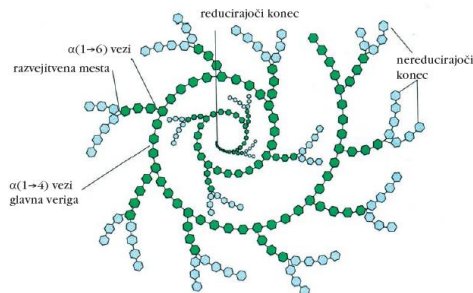
1. Vrsto monomernih enot
2. Zaporedje monomerov
3. Tip glikozidne vezi
4. Dolžino verige
5. Stopnjo razvejanosti

Polisaharidi

Škrob je zaloga energije v rastlinskih celicah (v kloroplastih). **Glikogen** je zaloga energije v **jetrnih** in **mišičnih** celicah živali. Oba sta **polimera glukoze** in tvorita granule, ki nase vežejo veliko vode. Škrob je mešanica **amiloze** in **amilopektina**. Glikogen je strukturno podoben amilopektinu, le da je večji in ima več razvejitvenih mest.



amiloza – linearna (masa do 500 kDa)

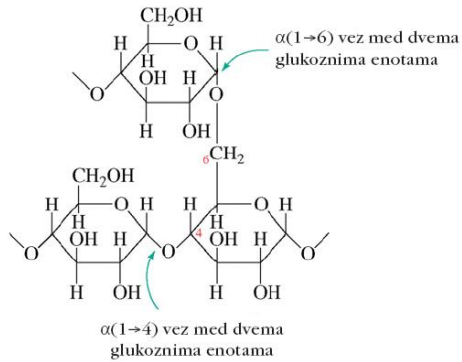


amilopektin – razvejitveno mesto na vsakih 25 enot (do 1 MDa)

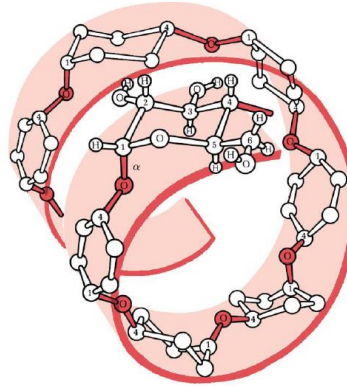
glikogen – razvejitveno mesto na vsakih 10 enot (masa več MDa)

Polisaharidi

Škrob je zaloga energije v rastlinskih celicah (v kloroplastih). **Glikogen** je zaloga energije v **jetrnih** in **mišičnih** celicah živali. Oba sta **polimera glukoze** in tvorita granule, ki nase vežejo veliko vode. Škrob je mešanica **amiloze** in **amilopektina**. Glikogen je strukturno podoben amilopektinu, le da je večji in ima več razvejitvenih mest.



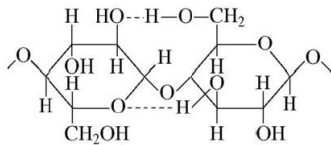
Sinteza vseh polimerov je encimsko katalizirana.



nerazvejani del vseh se zvije v vijačno strukturo.

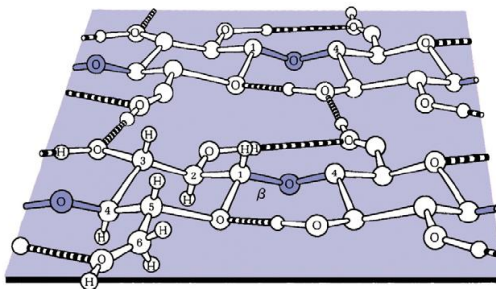
Polisaharidi

Celuloza je struktura protein rastlinske celične stene. Je polimer glukoze povezane z $\beta(1\rightarrow4)$ glikozidnimi vezmi. Ta vrsta vezi omogoča tvorbo vodikovih vezi med enotami znotraj polisaharida in med več polisaharidnimi verigami.

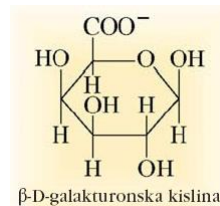


(a)

Poleg celuloze je v celični steni prisoten še polisaharid pektin, ki je polimer β -D-galakturonske kisline.

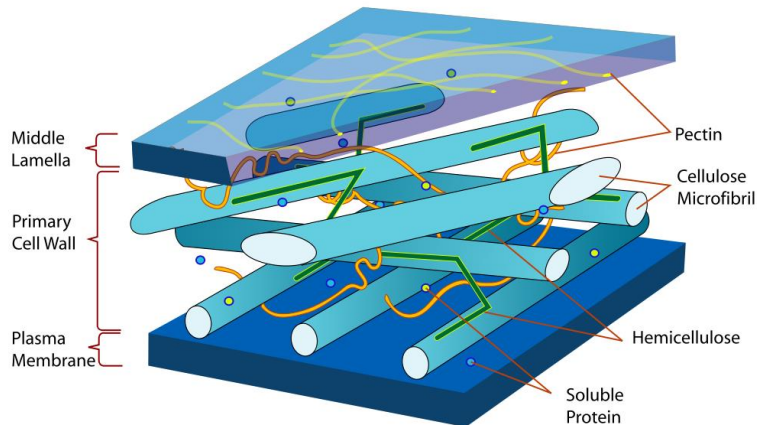


(b)



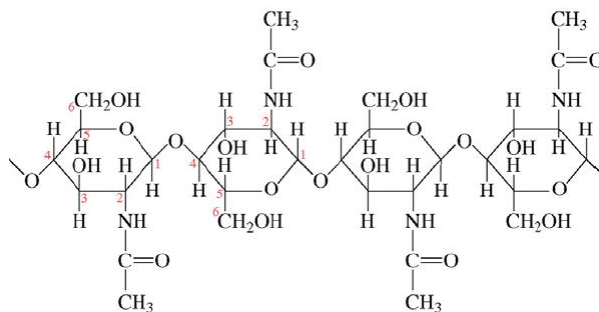
Polisaharidi

Celuloza je strukture protein rastlinske celične stene. Je polimer glukoze povezane z $\beta(1\rightarrow4)$ glikozidnimi vezmi. Ta vrsta vezi omogoča tvorbo vodikovih vezi med enotami znotraj polisaharida in med več polisaharidnimi verigami. Poleg celuloze je v celični steni prisoten še polisaharid **pektin**, ki je polimer β -D-galakturonske kisline.



Polisaharidi

Hitin je strukturni protein, ki tvori zaščitni oklep žuželk, rakov in pajkovec. Je polimer N-acetilglukoza, povezanega z $\beta(1\rightarrow4)$ glikozidnimi vezmi.

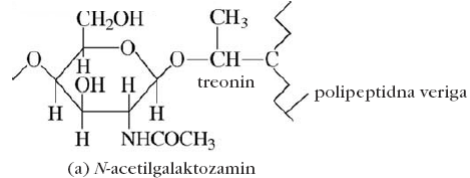


Glikoproteini

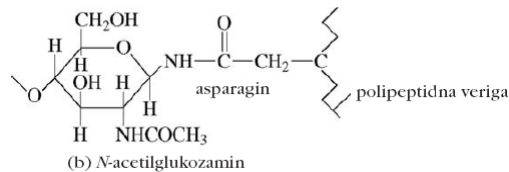
Glikoproteini so proteini, ki imajo kovalentno vezano eno ali več verig ogljikovih hidratov. Te verige lahko igrajo tako strukturne kot funkcijske vloge. Masa sladkornega dela je lahko do 60 % celotnega glikoproteina.

Na proteine so ogljikovi hidrati vezani na dva načina:

- *O-glikozidna vez* – oligosaharid preko GalNAc vezan na stransko skupino Ser ali Thr



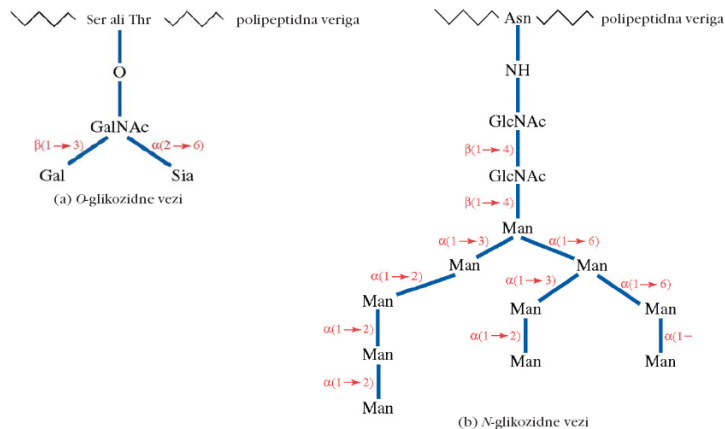
- *N-glikozidna vez* – oligosaharid preko GlcNAc vezan na stransko skupino Asn



Glikoproteini

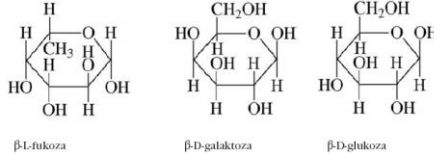
Glikoproteini so proteini, ki imajo kovalentno vezano eno ali več verig ogljikovih hidratov. Te verige lahko igrajo tako strukturne kot funkcijske vloge. Masa sladkornega dela je lahko do 60 % celotnega glikoproteina.

Primeri glikozilacije proteina:

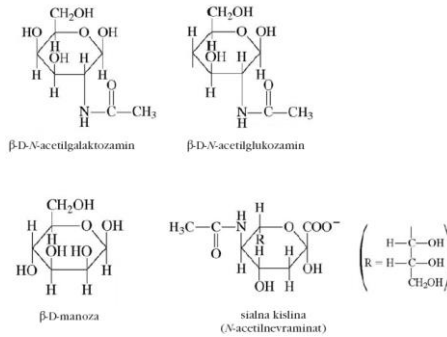


Glikoproteini

Glikoproteini so proteini, ki imajo kovalentno vezano eno ali več verig ogljikovih hidratov. Te verige lahko igrajo tako strukturne kot funkcijske vloge. Masa sladkornega dela je lahko do 60 % celotnega glikoproteina.



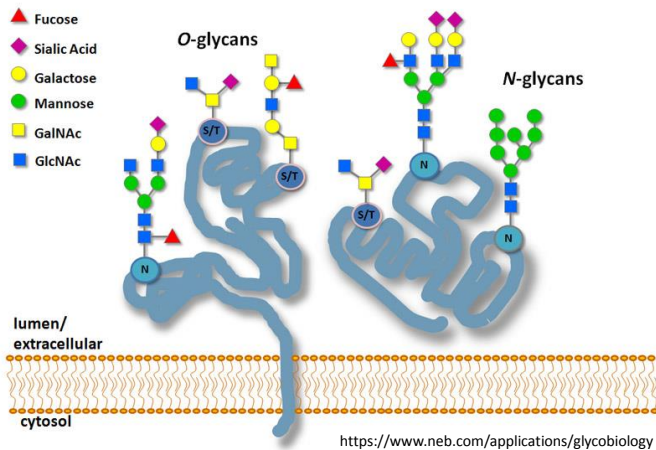
Monosaharidi, ki jih najdemo v glikoproteinih



Glikoproteini

Glikoproteini so proteini, ki imajo kovalentno vezano eno ali več verig ogljikovih hidratov. Te verige lahko igrajo tako strukturne kot funkcijske vloge. Masa sladkornega dela je lahko do 60 % celotnega glikoproteina.

Dodatni primeri glikozilacije proteina:



Glikoproteini

Glikoproteini so proteini, ki imajo kovalentno vezano eno ali več verig ogljikovih hidratov. Te verige lahko igrajo tako strukturne kot funkcijske vloge. Masa sladkornega dela je lahko do 60 % celotnega glikoproteina.

Krvne skupine ABO: oligosaharidi pripeti na lipid ali protein na membrani eritrocitov.

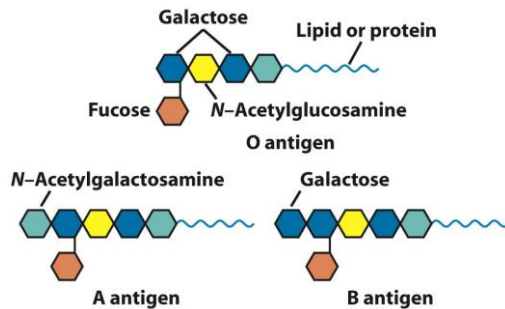
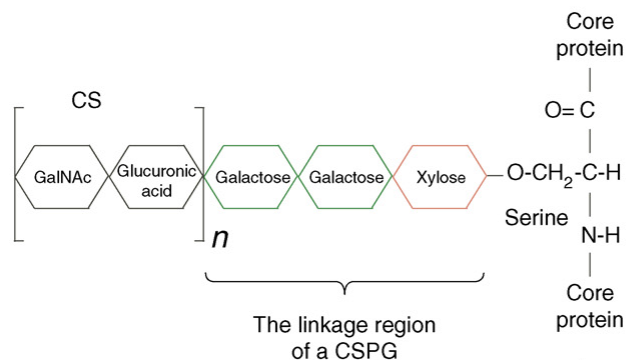


Figure 15-13a
 Fifth EDITION
 © 2007 W. H. Freeman and Company

Proteoglikani

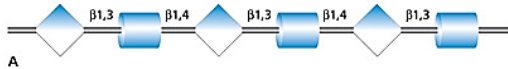
Proteoglikani so posebna vrsta glikoproteinov, kjer je na proteinsko ogrodje pripeta ena ali več verig glikozaminoglikanov, dolgih linearnih verig zgrajenih iz ponavljajočih se disaharidnih enot. Glikozaminoglikani imajo strukturno vlogo (vežejo veliko vode) in različne regulacijske vloge. Tudi sami proteoglikani imajo zelo raznolike strukture in vloge.



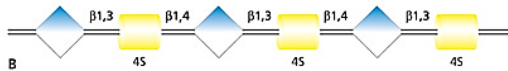
TRENDS in Neurosciences

Glikozaminoglikani

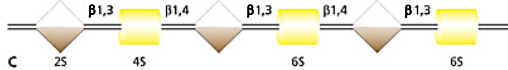
Hialuronan (hialuronska kislina) – v vezivnem tkivu, živčevju, epitelijih



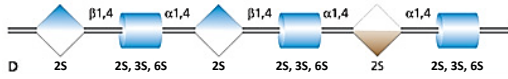
Hondroitinsulfat – v hrustancu



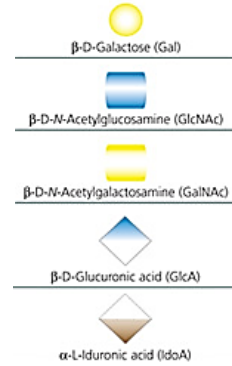
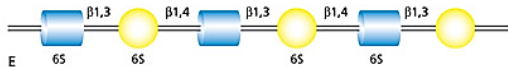
Dermatansulfat – v koži, žilah, srcu, pljučih



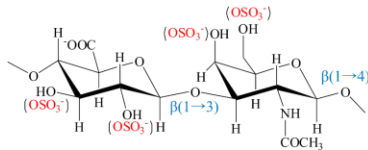
Heparansulfat/heparin – v vseh tkivih/v mastocitih



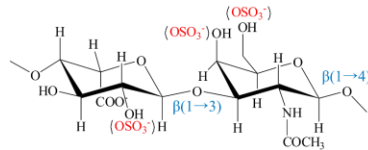
Keratansulfat – v živčevju, hrustancu, kosteh



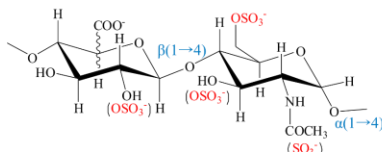
Glikozaminoglikani



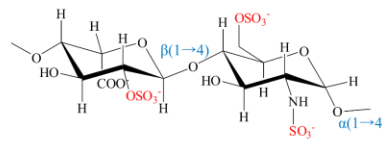
chondroitin sulfat



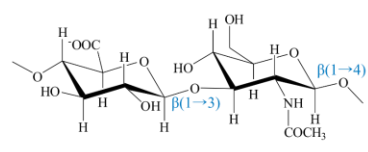
dermatan sulfat



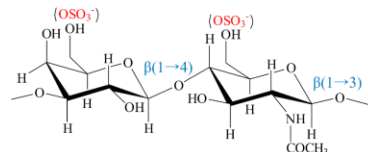
heparan sulfat



heparin



hialuronan



keratan sulfat