

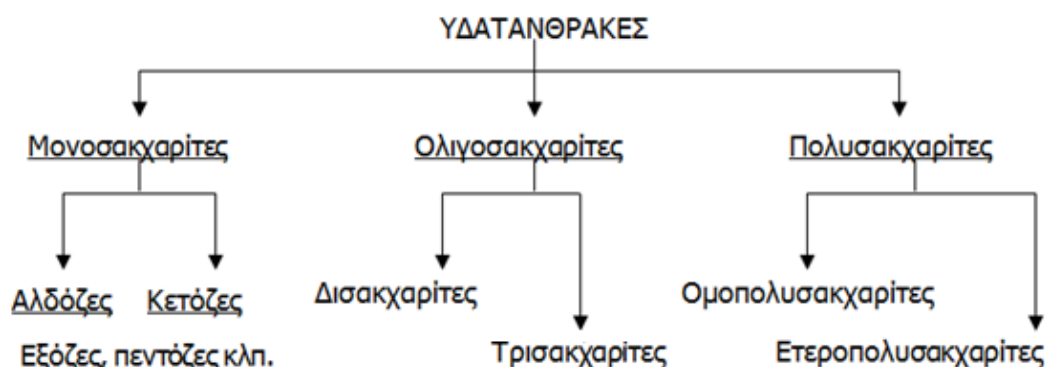
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ (ΣΑΚΧΑΡΑ)

4.1. Διακρίσεις των υδατανθράκων

Οι Υδατάνθρακες είναι πολυϋδρόξυ-αλδεΐδες (**αλδόζες**) ή πολυ-ϋδρόξυ-κετόνες (**κετόζες**) και πολλές ενώσεις έχουν τον εμπειρικό τύπο $C_x(H_2O)_y$ απ' όπου πήραν και το όνομα τους, δηλαδή ενώσεις του C με το νερό (ύδωρ).

Επίσης ονομάζονται και **σάκχαρα** από το όνομα “ζάχαρη” (σάκχαρις) που έχει το πλέον γνωστό μέλος, το καλαμοσάκχαρο ή σουκρόζη.

Οι υδατάνθρακες διακρίνονται σύμφωνα με το παρακάτω Σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1: Διάγραμμα διάκρισης των υδατανθράκων.

Μονοσακχαρίτες είναι οι υδατάνθρακες που αποτελούνται από ένα μόριο σακχάρου. Διακρίνονται σε τριόζες, τετρόζες, πεντόζες, εξόζες κλπ. ανάλογα εάν έχουν 3C, 4C, 5C, 6C κλπ.

Οι **ολισακχαρίτες** είναι ολιγομοριακές ενώσεις μονοσακχαριτών (μέχρι 10 μόρια) που συνδέονται με γλυκοζιτικούς δεσμούς. Διακρίνονται σε δι-, τρι- τετρα - κ.λπ. - σακχαρίτες με σπουδαιότερους τους δισακχαρίτες εξοζών.

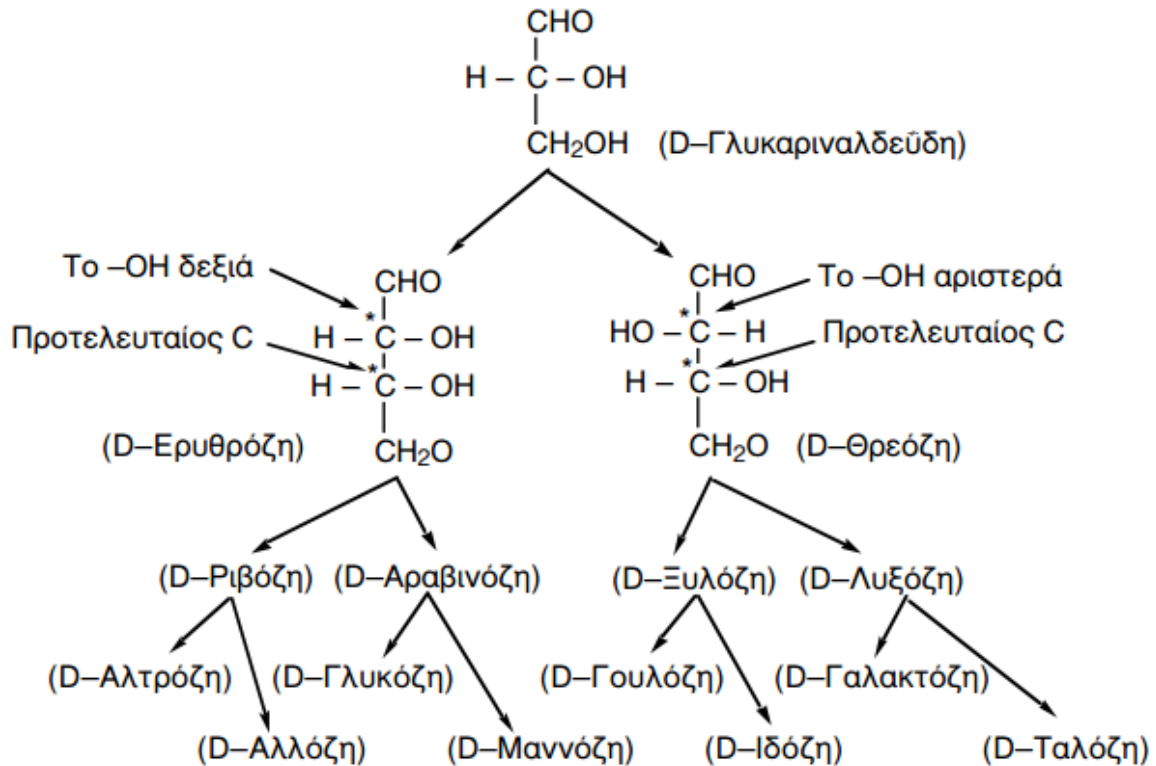
Οι πολυσακχαρίτες είναι πολυμερή μονοσακχαριτών και διακρίνονται σε ομοπολυσακχαρίτες όταν αποτελούνται μόνον από ίδιους μονοσακχαρίτες και σε ετεροπολυσακχαρίτες όταν περιέχουν διαφορετικούς μονοσακχαρίτες ή και παράγωγα μονοσακχαριτών.

4.2. Μονοσακχαρίτες: Ανοικοδόμηση

Οι μονοσακχαρίτες θεωρούνται ότι προέρχονται από τις μητρικές ενώσεις-γλυκεριναλδεΐδη και διϋδροξυακετόνη. Από τις δυο αυτές ενώσεις **ανοικοδομούνται** θεωρητικά τα διάφορα ανώτερα μέλη των αλδοζών και κετοζών (Σχήμα 4.2)

Η ανοικοδόμηση των D-αλδοζών από τριόζες προς εξόζες (τριόζες → τετρόζες → πεντόζες → εξόζες) φαίνεται στο Σχήμα 4.2.

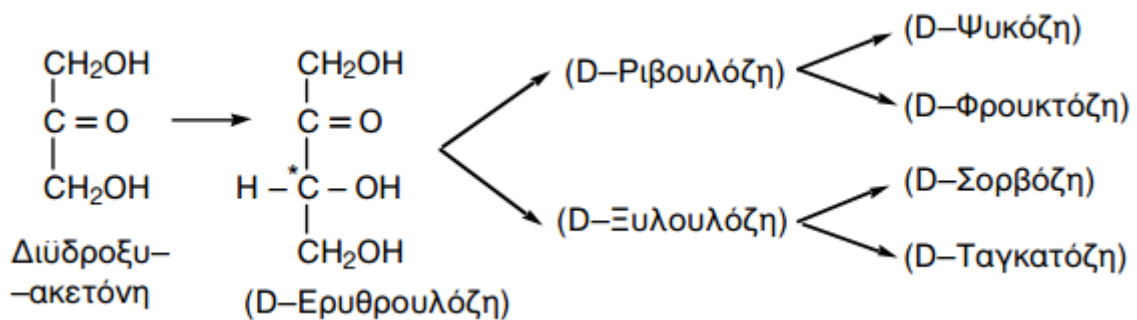
Από την D-γλυκεριναλδεΐδη (το -OH του πρωτελευταίου ατόμου C δεξιά προκύπτουν τα υπόλοιπα μέλη με προσθήκη κάθε φορά της ομάδας H-C-OH, κάτω από την καρβονυλική ομάδα, με το -OH πρώτα δεξιά και μετά αριστερά.



Σχήμα 4.2: Ανοικοδόμηση των αλδοζών από 3C σε 6C

Η ανοικοδόμηση των D-κετοζών από σκελετό με 3 άτομα C προς 6 άτομα C, γίνεται όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2

Από την διϋδροξυ-ακετόνη προκύπτουν τα υπόλοιπα μέλη με προσθήκη κάθε φορά της ομάδας H-C-OH κάτω από την καρβονυλική ομάδα, με το -OH πρώτα δεξιά και μετά αριστερά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3



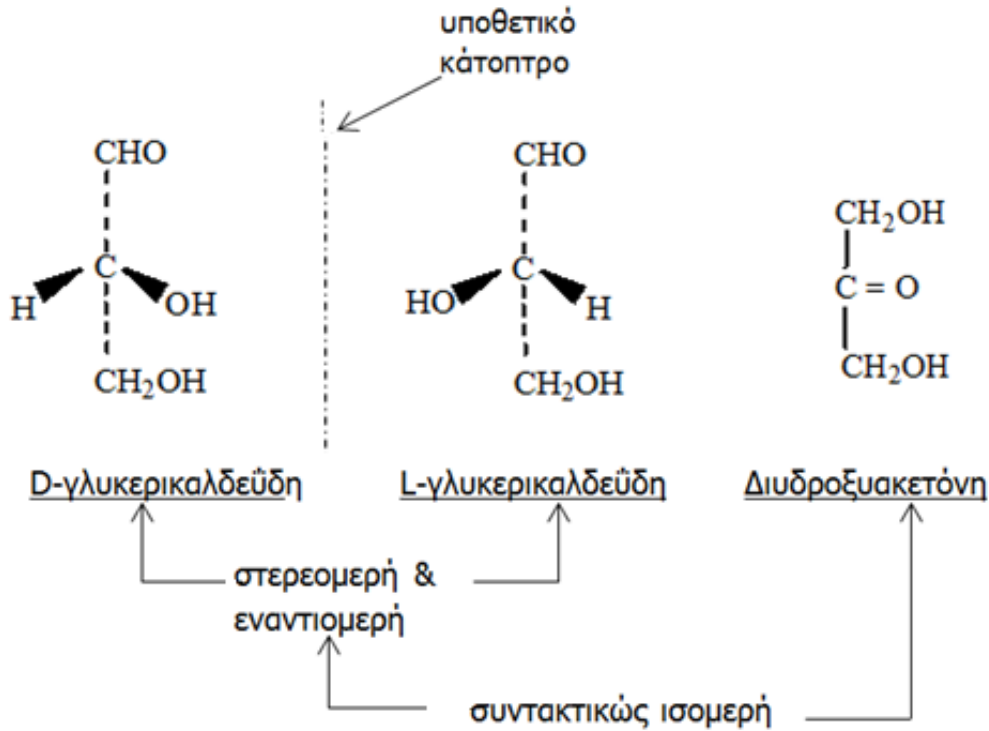
Σχήμα 4.3: Ανοικοδόμηση των κετοζών από 3C σε 6C

4.3. Εξόζες: Στερεο-Ισομέρειες

Στους μονοσακχαρίτες παρουσιάζονται οι ακόλουθες χαρακτηριστικές στερεοχημικές ισομέρειες (ή στερεοϊσομέρειες ή στερεομέρειες)

Στερεομέρεια: είναι η ισομέρεια κατά την οποία δυο (ή περισσότερες) ενώσεις έχουν ίδιο συντακτικό τύπο (ΣΤ.Τ.) δηλ. διαφέρουν στην διάταξη στον

χώρο μιας ή περισσότερων ομάδων τους. Πχ. η γλυκεριναλδεΐδη και η διϋδροξυακετόνη δεν έχουν ίδιο Σ.Τ. άρα δεν είναι στερεομερή (αλλά επειδή έχουν ίδιο μοριακό τύπο, Μ.Τ., είναι συντακτικώς ισομερή) ενώ η D- και η L- γλυκεριναλδεΐδη έχουν ίδιο Σ.Τ. αλλά επειδή η διάταξη στον χώρο μιας ομάδος του μορίου τους (του -OH) διαφέρει, έχουν διαφορετικούς στερεοχημικούς τύπους (ΣΤ.Τ.) και είναι μεταξύ τους στερεομερή.



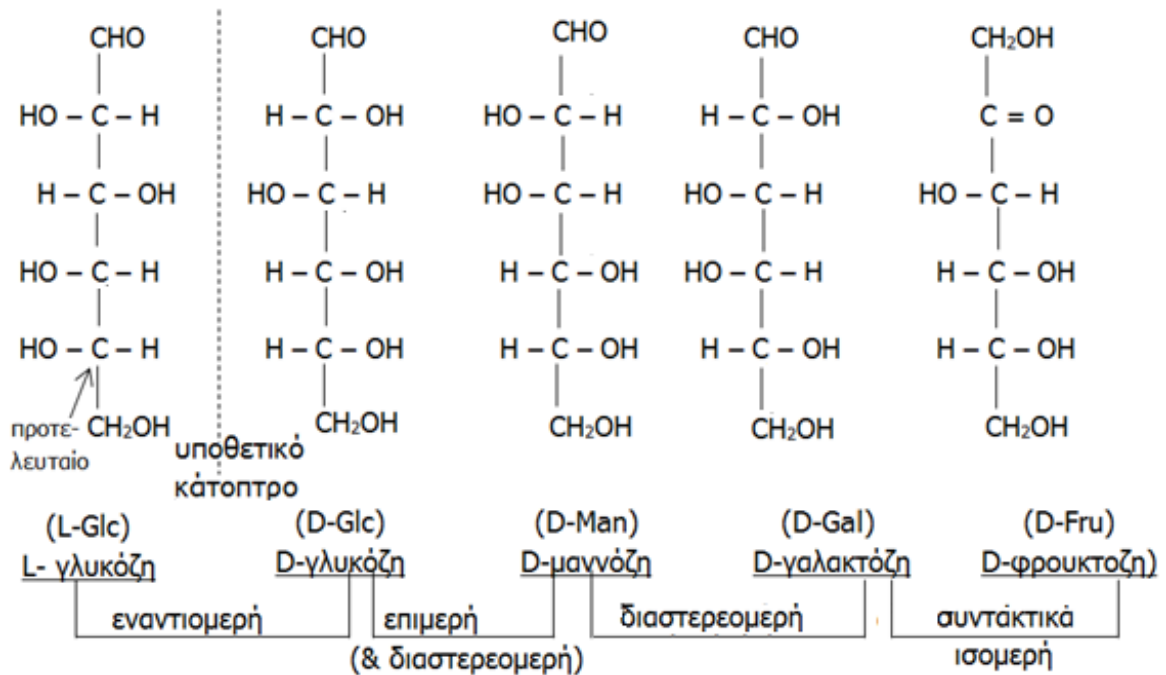
Σχήμα 4.4: Ισομέρειες στις τριόζες

Εναντιομέρεια: Είναι η στερεομέρεια κατά την οποία δύο μόρια έχουν σχέση αντικειμένου προς είδωλο, δηλ. είναι οπτικοί αντίποδες, και διακρίνονται σε O- μορφή (με το -OH δεξιά) και L- μορφή (με το -OH αριστερά). Πλέον ασφαλής καθαρισμός των αντιπόδων γίνεται ως R (Rectus, δεξιά), που αντιστοιχεί στην D- μορφή, και ως S (Sinister, αριστερά) που αντιστοιχεί στην L- μορφή. Οι αντίποδες R και S προκύπτουν με αυστηρά καθορισμένη σειρά προτεραιότητας των υποκατάστατων και καλύπτουν και περιπτώσεις αντιπόδων που δεν προβλέπονταν από τον D- και L- χαρακτηρισμό.

Η D- και η L- μορφή έχουν ασύμμετρο άτομο άνθρακα (*C) που συμβολίζεται με αστερίσκο, και έτσι καλούνται όσα άτομα C είναι ενωμένα με 4 διαφορετικούς υποκατάστατες. Μια ένωση για να εμφανίζεται σε αντίποδες πρέπει να έχει ένα τουλάχιστον *C. **Στη φύση επικρατούν τα σάκχαρα της D- σειράς.**

Οι διακεκομμένες γραμμές συμβολίζουν το πίσω από το επίπεδο του χαρτιού (---) και οι πλήρεις γραμμές το πάνω στο χαρτί (—) ενώ οι σφηνοειδείς και οι παχείς δεσμοί συμβολίζουν το εμπρός από το χαρτί (◄)(—). Η αλδεΐδική ή η κετονική ομάδα γράφονται (κατά Fischer) επάνω. Σε μόρια με αλυσίδα

μεγαλύτερη από 3 άτομα C, η D και η L μορφή καθορίζονται από την διάταξη του -OH του προτελευταίου C. Η δομή των κυριότερων εξοζών είναι οι ακόλουθες:



Σχήμα 4.5: Ισομέρειες στις εξόζες με άκυκλες δομές (Fischer)

Διαστερομέρεια: Είναι η στερεομέρεια στην οποία ανήκουν τα ισομερή που δεν είναι εναντιομερή αλλά διαφέρουν στην διαμόρφωση ενός ή περισσοτέρων ατόμων C π.χ. D-μαννόζη και D-γαλακτόζη, D-γλυκόζη και D-μαννόζη.

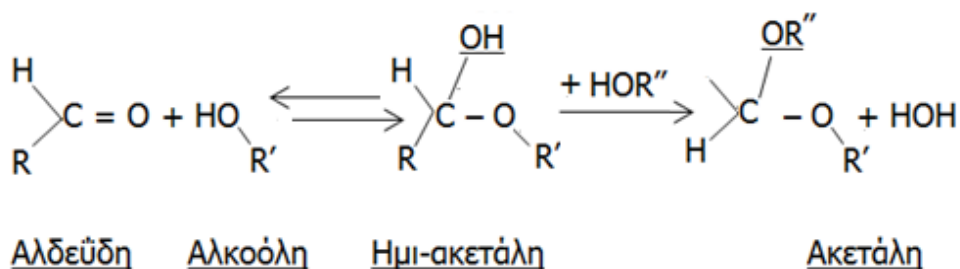
Ο αριθμός των διαστερομερών μορφών (v) με τις οποίες μπορεί να εμφανίζεται μια ένωση δίνεται από τη σχέση $v=2^n$, όπου n ο αριθμός των *C .

Επιμέρεια: Είναι η διαστερομέρεια στην οποία ανήκουν τα διαστερομερή που διαφέρουν στην διαμόρφωση ενός μόνο ατόμου C π.χ. D-μαννόζη και D-γλυκόζη.

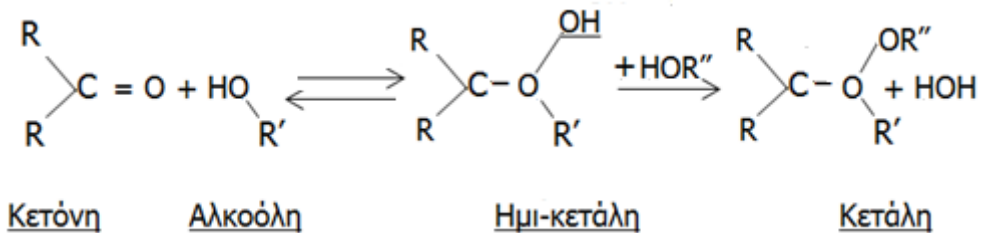
Ανωμέρεια: Είναι η επιμέρεια στην οποία ανήκουν τα επιμερή που διαφέρουν μόνον στην διαμόρφωση ενός ημι-ακεταλικού υδροξυλίου και διακρίνονται σε α- και β-ανωμερή. Πχ. α-D-γλυκόζη και β-D-γλυκόζη.

4.4. Ακετάλες και κετάλες

Το ημιακεταλικό -OH προκύπτει κατά τον σχηματισμό μιας ημιακετάλης από την αντίδραση μιας αλδεΐδης με αλκοόλη.

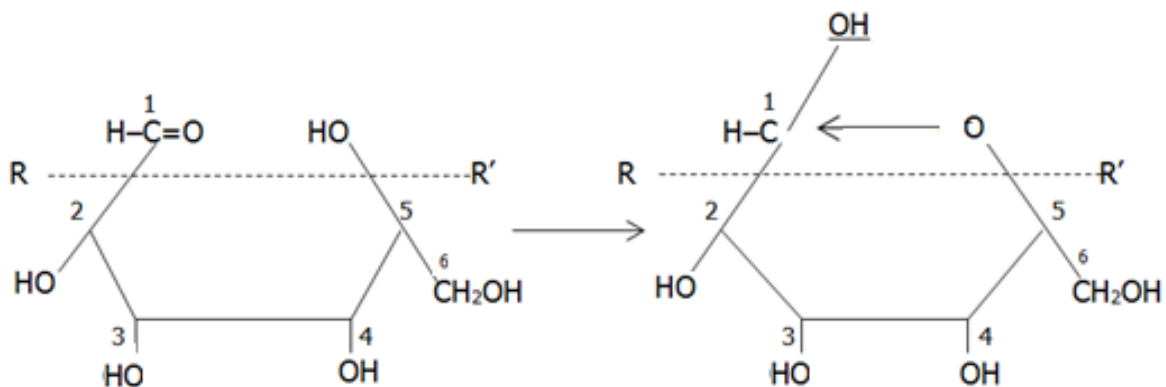


Κατ' ανάλογο τρόπο σχηματίζεται και το ημι-κεταλικό -OH από την αντίδραση μιας κετόνης με μία αλκοόλη.



Τα -OH αυτά είναι δραστικά λόγω των ισχυρών αρνητικών φαινομένων, επαγωγικού (-I) και συντονισμού (-R) της ομάδας -OR'. Το -I και -R φαινόμενο μιας ομάδας έλκει το ηλεκτρονικό νέφος των δεσμών προς την ομάδα αυτή με αποτέλεσμα να απογυμνώνονται οι γειτονικοί δεσμοί και έτσι να εμφανίζονται εξασθενημένοι και άρα ευπρόσβλητοι από διάφορα αντιδραστήρια.

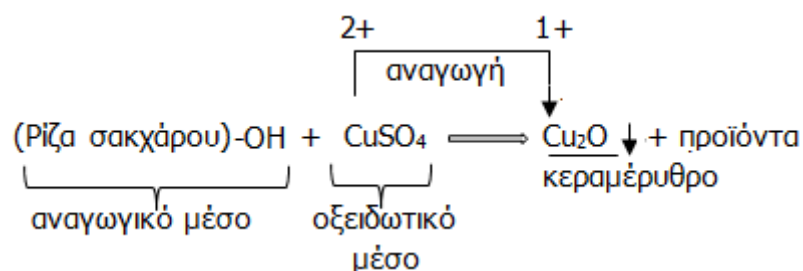
Οι αλδόζες δίνουν τις κυκλικές μορφές τους με σχηματισμό εσωτερικής ημιακετάλης στην οποία το 1-OH είναι το ημιακεταλικό και έτσι εμφανίζεται δραστικότερο από τα άλλα -OH του ίδιου μορίου (Σχήμα 4.6).



Σχήμα 4.6: Σχηματισμός ημι-ακεταλικού -OH με κυκλική σύνταξη αλδόζης

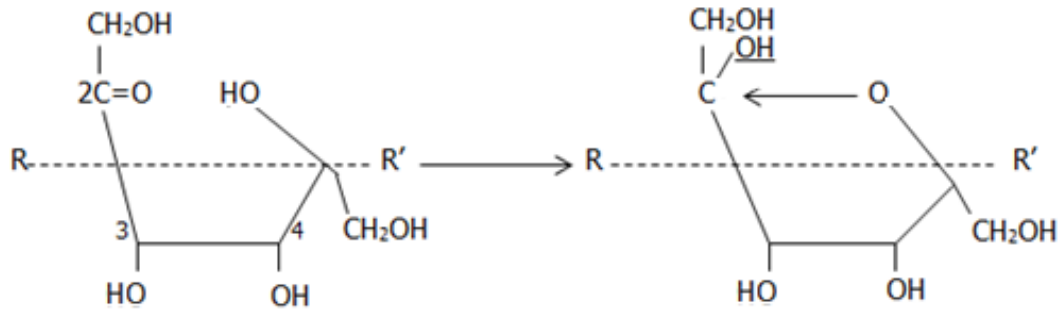
Έτσι αντιδρά με οξέα και δίνει εστέρες, γλυκοζίτες ή με -OH άλλων μονοσακχαριτών και δίνει δισακχαρίτες. Επίσης δρα αναγωγικά δηλ. προκαλεί αναγωγή σε άλλες ενώσεις όπως π.χ. μετατρέπει τα ιόντα Cu^{2+} (ηλεκτρονιόφιλο)

σε ιόντα Cu^+ αντίδραση στην οποία βασίζεται και ο ποσοτικός προσδιορισμός των σακχάρων κατά Fehling, χωρίς ακριβή στοιχειομετρική αναλογία, κατά το σχήμα:



Για τον λόγο αυτό τα σάκχαρα που διαθέτουν ελεύθερο ημιακεταλικό -OH καλούνται **ανάγοντα σάκχαρα**, ενώ όσα δεν διαθέτουν, π.χ. η σακχαρόζη, καλούνται **μη ανάγοντα σάκχαρα** (βλ. παρ.5.2.2).

Παρόμοια κυκλική σύνταξη δίνουν και οι κετόζες υπό σχηματισμό ημικεταλικού- 2-OH το οποίο έχει παρόμοιες ιδιότητες με το ημι-ακεταλικό -OH (Σχήμα 4.7.).



Σχήμα 4.7: Σχηματισμός ημι-κεταλικού -OH με κυκλική σύνταξη κετόζης

4.5. Εξόζες. Ανωμέρια

Τα ανωμερή προκύπτουν με σχηματισμό εσωτερικής ημι-ακετάλης ή εσωτερικής ημι-κετάλης μεταξύ του καρβονυλικού ατόμου C και ενός από τα άτομα C που φέρουν υδροξύλιο. Με τον σχηματισμό αυτό η άκυκλη δομή μετατρέπεται σε ετεροκυκλική με δομή ανάλογη είτε του τετραϋδρο-πυρανίου είτε του τετραϋδρο-φουρανίου.

Πχ. β-0-γλυκοπυρανόζη και β-D- γλυκοφουρανόζη του Σχήματος 4.8.



Στις κυκλικές δομές το 1-OH (ή το 2-OH) που προκύπτει μπορεί να έχει θέση είτε αριστερά είτε δεξιά του 1-C (ή του 2-C) οπότε προκύπτουν οι ανωμερείς μορφές α- και β-.

Η διάκριση των α- και β- ανωμερών γίνεται ως εξής:

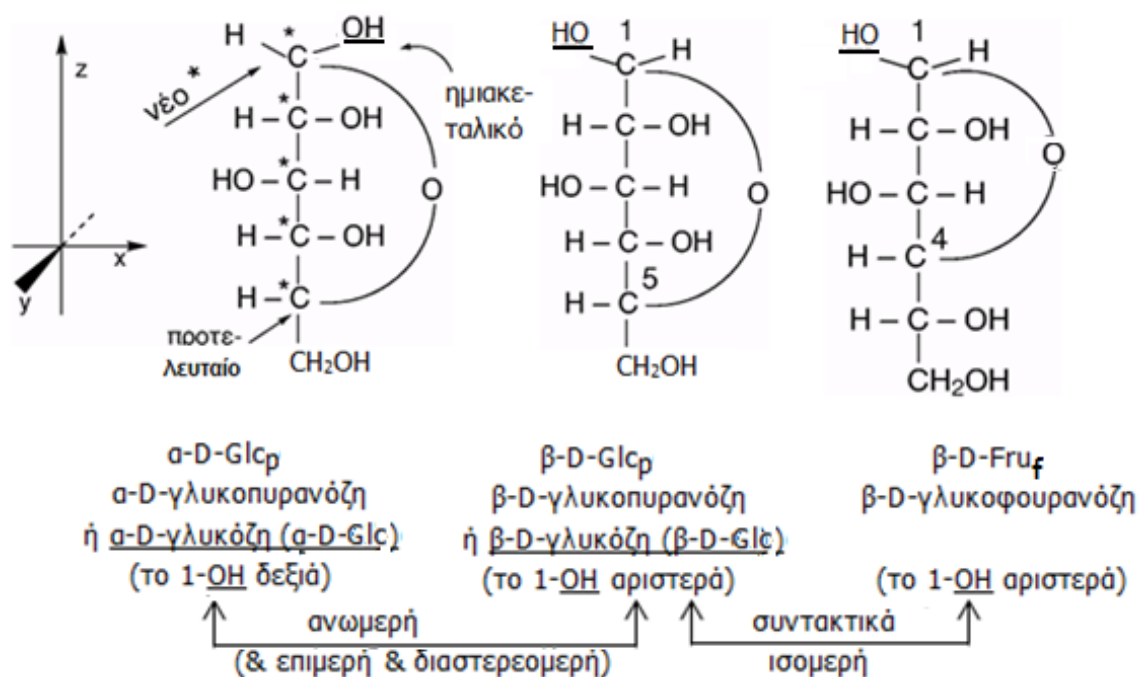
Το α- έχει ίδια διάταξη του -OH του προτελευταίου ατόμου C (που καθορίζει την D - ή την L- μορφή) με το ημιακεταλικό -OH (δηλ. το -OH που προέκυψε από τον σχηματισμό της ημιακετάλης), ενώ το β- ανωμερές έχει αντίθετη διάταξη από το -OH του προτελευταίου ατόμου C.

Τα ημιακεταλικά υδροξύλια συνήθως συμβολίζονται με υπογράμμιση-OH.

Ο σχηματισμός των ανωμερών μορφών έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση ενός ακόμη ασύμμετρου ατόμου C. Πχ. η γλυκόζη εμφανίζεται με 5 άτομα *C ενώ στην άκυκλη μορφή έχει 4 άτομα *C. Πράγματι οι διαστερομερείς μορφές της γλυκόζης βρέθηκαν 32

$$v = 2^n \Rightarrow v = 2^5 \Rightarrow v = 32$$

και απομονώθηκαν, 16 μορφές στην D-σειρά και 16 στην L-σειρά, η κάθε μία με το όνομα της (π.χ. D-Glc, D-Man, D-Gal κ.λ.π).



Σχήμα 4.8: Ανωμερείς μορφές α- και β- της γλυκόζης (Fischer). Το αστεράκι (*) συμβολίζει ασύμμετρο άτομο C.

4.6. Μονοσακχαρίτες. Διάφορα είδη δομών

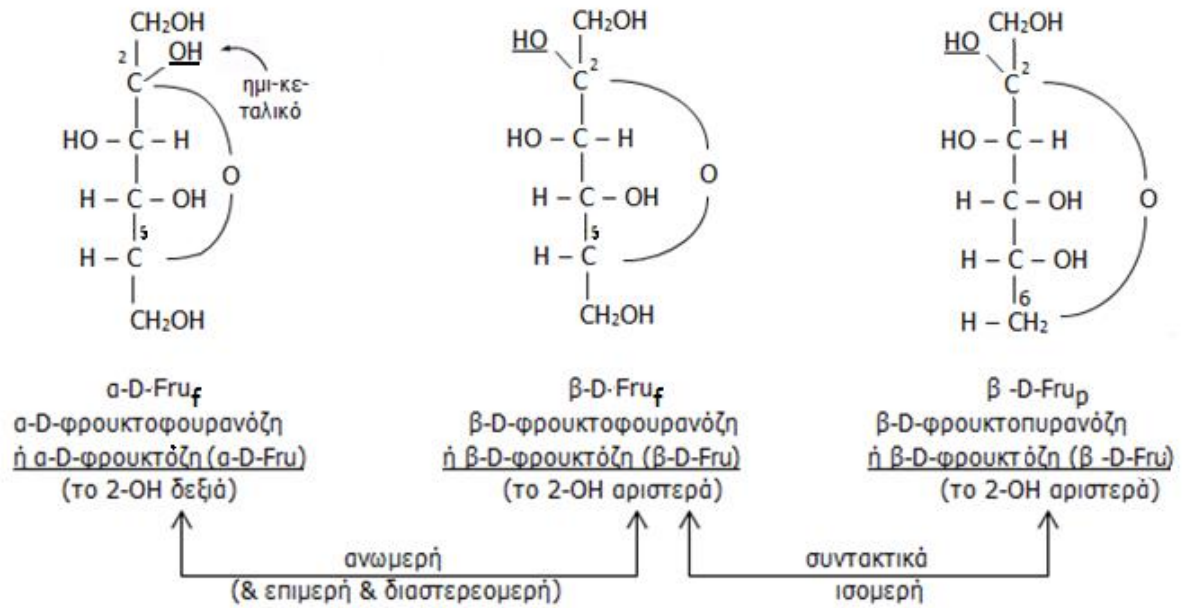
Οι χημικοί τύποι των μονοσακχαριτών και γενικότερα των υδατανθράκων αποδίδονται με τρία διαφορετικά είδη δομών, τις δομές κατά Fischer, κατά Haworth και κατά Angyal. Έχει επικρατήσει η γραφή κατά Haworth ως η πλέον παραστατική και εύχρηστη.

4.6.1. Δομές κατά Fischer

Κατά Fischer η ετεροκυκλική σύνταξη των σακχάρων παριστάνεται με την ραχοκοκαλιά των ατόμων C σε ευθεία επί του άξονα των z, καθέτου στον άξονα x (οι οποίοι x και z βρίσκονται επί του επιπέδου του χαρτιού και ο άξονας, y είναι κάθετος στο χαρτί), το δε ετεροάτομο (το οξυγόνο) συνδέει τα 2 άτομα C με ημικυκλικές (ή, αδόκιμα, με ορθογώνιες) γραμμές (Σχήματα 4.8 & 4.9).

Η ανωμέρεια στις αλδόζες προκύπτει με τον σχηματισμό της εσωτερικής ημι-ακετάλης μεταξύ του 1-C (καρβονυλικού) και του 5-C (υδροξυλικού), οπότε σχηματίζεται δακτύλιος ανάλογος του πυρανίου, (συνήθως) είτε μεταξύ του 1-C και του 4-C οπότε σχηματίζεται δακτύλιος ανάλογος του φουρανίου.

Η ανωμέρεια στις κετόζες προκύπτει με τον σχηματισμό της εσωτερικής ημι-ακετάλης μεταξύ του 2-C (καρβονυλικού) και του 5-C (υδροξυλικού) οπότε σχηματίζεται δακτύλιος ανάλογος του φουρανίου (συνήθως), είτε μεταξύ του 2-C και του 6-C οπότε σχηματίζεται δακτύλιος ανάλογος του πυρανίου.

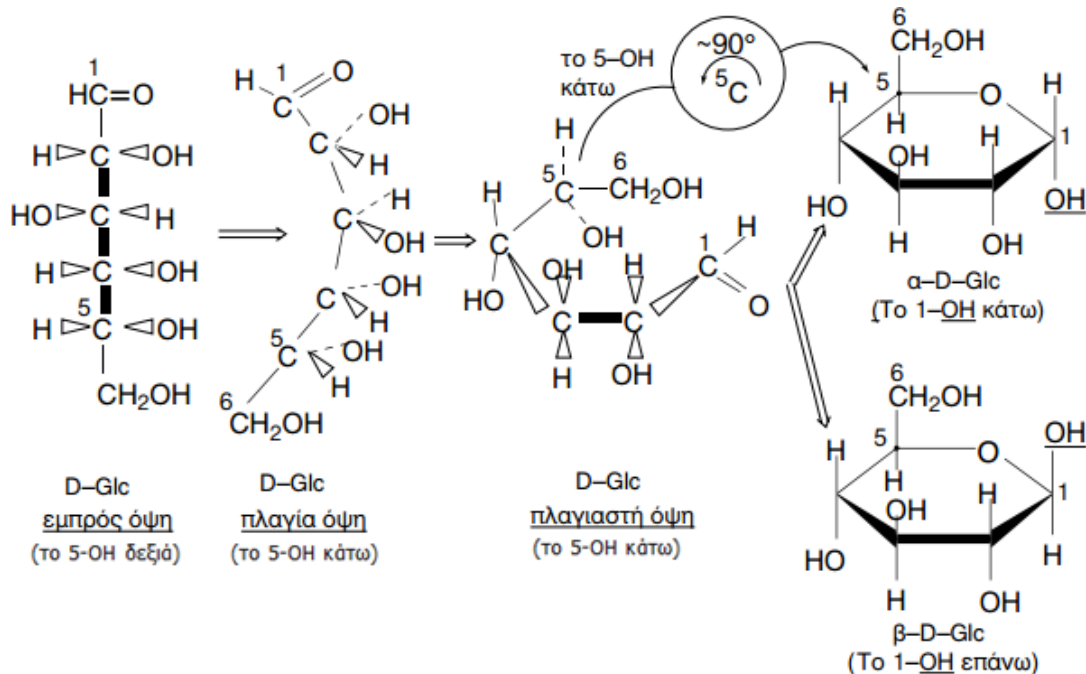


Σχήμα 4.9: Ανωμερείς μορφές α - και β - της φρουκτόζης (Fischer)

4.6.2. Δομές κατά Haworth

Οι υδατάνθρακες παριστάνονται κατά Haworth σαν εξαμελείς ή πενταμελείς δακτύλιοι πυρανίου ή φουρανίου με το ετεροάτομο του οξυγόνου στο άνω μέρος και με τα -H και τα -OH πάνω ή κάτω από το δακτύλιο.

Τα -H του ανθρακικού δακτυλίου μπορεί και να παραλείπονται.



Σχήμα 4.10: Διαμόρφωση της D-γλυκόζης σε δομή Haworth

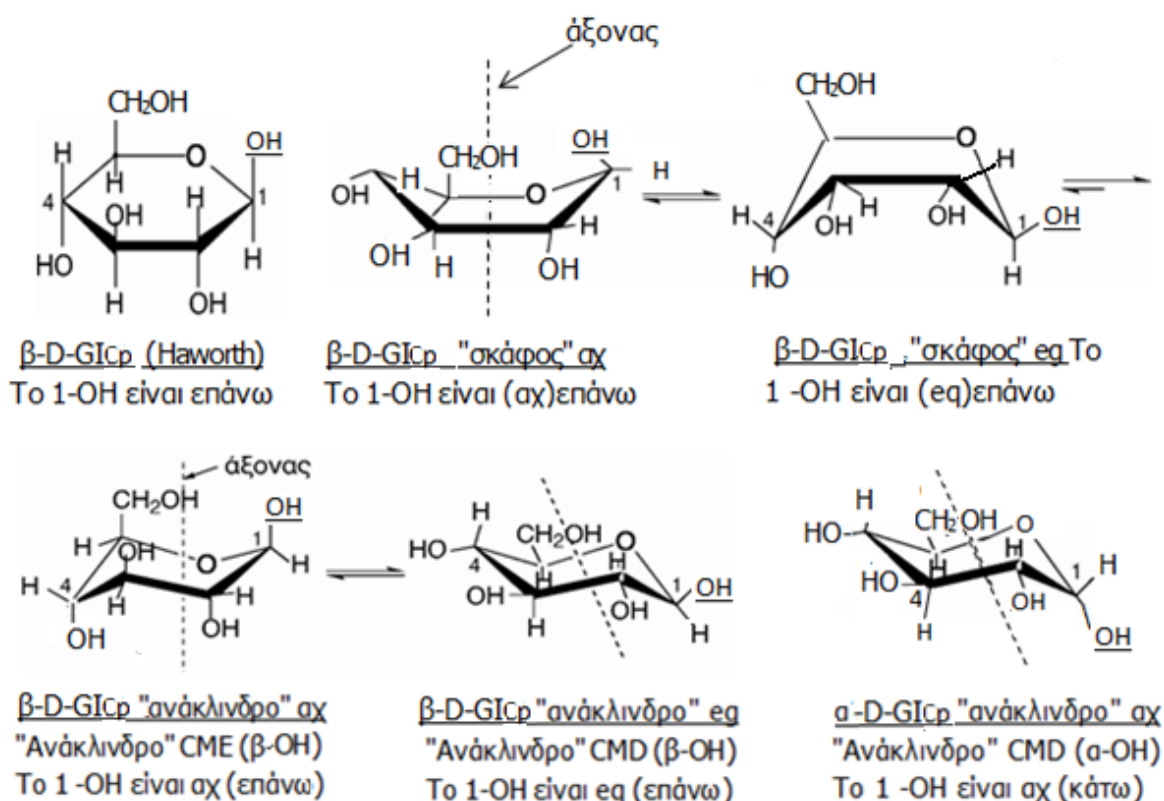
Η δομή Haworth προκύπτει από την Fischer εάν θεωρήσουμε την ραχοκοκαλιά Fischer κεκαμένη με την ράχη προς τον αναγνώστη και με τις

ομάδες $-CHO$ και $-CH_2OH$ πάνω στο χαρτί. Σε πλάγια όψη η ραχοκοκαλιά των ατόμων C θα είναι πάνω στο χαρτί και τα $-OH$ και τα $-H$ εμπρός ή πίσω από το χαρτί. Σε πλαγιασθή όψη η $-CHO$ πάει δεξιά και το $5-OH$ (που καθορίζει την D- ή την L-μορφή) της D-μορφής πάει κάτω (και πίσω από το χαρτί). Για να σχηματισθεί ημιακετάλη μεταξύ του 1-C και του 5-C πρέπει ο 5-C να περιστραφεί αριστερόστροφα (-90°) για να έλθει το $5-OH$ στο επίπεδο του χαρτιού που βρίσκεται ο 1-C και με αυτόν τον τρόπο η $6-CH_2OH$ πάει επάνω. Όταν σχηματισθεί ο ημιακεταλικός δεσμός 1-C και 5-C τότε το $1-OH$ που σχηματίζεται μπορεί να έχει διαμόρφωση είτε κάτω είτε πάνω. Εάν πάει κάτω τότε προκύπτει α -D-Glc γιατί το κάτω $1-OH$ έχει ίδια διαμόρφωση με το $5-OH$ που ήταν κάτω στην D-μορφή. Εάν πάει πάνω τότε προκύπτει β -D-Glc (Σχήμα 4.10).

Με ανάλογο τρόπο καθορίζεται και η διαμόρφωση Haworth και των άλλων πυρανοζών και φουρανοζών (βλ. παρ.4.8).

4.6.3. Δομές κατά Angyal (1972). Πραγματικές δομές.

Στη φύση οι δομές των σακχάρων είναι δομές ή “ανακλίνδρου” ή “σκάφους” σε αναλογία 1000: 1 υπέρ του ανακλίνδρου. Το ανάκλινδρο διακρίνεται σε CMD και CME. Η δομή CME έχει τον 1-C προς τα επάνω και η δομή CMD τον 1-C προς τα κάτω.



Σχήμα 4.11: Διαμορφώσεις της D-γλυκόζης σε δομές Angyal

Επικρατεί η μορφή CMD γιατί έχει μικρότερη στερεοχημική παρεμπόδιση. Το β -D-OH (CMD) είναι πάνω, θέση εq (equatorial, ισημερινή) και το α -D-OH κάτω, θέση αχ (axial, αξονική).

4.7. Ονοματολογία σακχαριτών

Οι αλδότες έχουν χαρακτηριστική κατάληξη **-οζη** (π.χ. γλυκόζη) και οι κετόζες την κατάληξη **-ουλόζη** (π.χ. ριβουλόζη) εκτός από τις εξο-κετόζες που διατηρούν την κατάληξη **-οζη** (π.χ. φρουκτόζη). Η αρίθμηση ξεκινάει από τον C με την ανωμέρεια.

Οι μονοσακχαρίτες συμβολίζονται συντομογραφικά με τα τρία πρώτα γράμματα της αγγλικής ονομασίας τους. Πχ. η ριβόζη σαν Rib, η φρουκτόζη σαν Fru, κ.λπ. εκτός από την γλυκόζη που συμβολίζεται σαν Glc (ή Gl ή G). Κάτω δεξιά του συμβολικού τύπου προστίθενται σαν δείκτες τα γράμματα ρ ή f για να καθορίσουν το είδος του δακτυλίου, πυρανίου ή φουρανίου αντίστοιχα.

Οι ονομασίες των διαφόρων μελών είναι εμπειρικές οι οποίες όμως έχουν θεσμοθετηθεί από την IUPAC.

Πριν από το σύμβολο τοποθετούνται τα α- ή β- για τις ανωμέρειες και τα D- ή L- για τις εναντιομέρειες.

Εάν δεν είναι απαραίτητος ο καθορισμός της α- ή β- μορφής στον χημικό τύπο τότε στον 1- C το H και το -OH γράφονται μαζί (HOH) (ή μόνο του το υδροξύλιο ως ~OH).

Παραδείγματα γραφής και ονοματολογίας μονοσακχαριτών δίνονται στα Σχήματα 4.8. και 4.9.

Παραδείγματα γραφής και ονοματολογίας δι-σακχαριτών δίνονται στην παρ. 4.9.

Ο γλυκοζιτικός δεσμός στην περίπτωση της σακχαρόζης συμβολίζεται σαν α(1→2)β γιατί προκύπτει από την δέσμευση ενός α-ημιακεταλικού-OH σε θέση 1-C (της γλυκόζης) με ένα β-ημικεταλικό-OH σε θέση 2-C (της φρουκτόζης). Από την δέσμευση αυτή των δύο υδροξυλίων, υπό απόσπαση ενός μορίου νερού, προκύπτει ο γλυκοζιτικός δεσμός ο οποίος στην περίπτωση αυτή είναι μια αιθερική γέφυρα (βλ. Σχήματα 4.13α και 4.13β.)

Στην ονομασία (1) της σακχαρόζης (παρ.4.10 και 4.11) η φρουκτόζη θεωρείται σαν υποκατάστατης και έχει την χαρακτηριστική κατάληξη **-υλο** των ριζών που προκύπτουν από τους RH με απόσπαση H, η δε γλυκόζη σαν η κυρίως ένωση και έχει την χαρακτηριστική κατάληξη **-ζίτης** των γλυκοζιτών, γιατί σ' αυτήν ο υποκατάστατης δεσμεύει το ημιακεταλικό -OH και δημιουργεί γλυκοζίτη.

Στη συνοπτική γραφή (2) που αντιστοιχεί στην ονομασία (1), πρώτα γράφεται ο υποκατάστατης (η φρουκτόζη), μετά μια παρένθεση με τους αριθμούς του ατόμου C που φέρει το ημιακεταλικό -OH, πρώτα του υποκατάστατη και μετά της κυρίως ένωσης, που υποδηλώνεται με την αιχμή του βέλους, και τέλος γράφεται ο συμβολισμός της κυρίως ένωσης (της γλυκόζης).

Στην ονοματολογία και στην συντομογραφική γραφή, ο μονοσακχαρίτης με δεσμευμένο το ημιακεταλικό -OH γράφεται σαν υποκατάστατης.

Στην περίπτωση της σακχαρόζης ισχύουν και οι γραφές (3) και (4) γιατί και η γλυκόζη μπορεί να θεωρηθεί σαν υποκατάστατης, γενικά όμως προτιμούνται οι γραφές που αρχίζουν με την μικρότερη αρίθμηση.

Με ανάλογο τρόπο γράφονται και ονομάζονται και οι λοιποί σακχαρίτες και τα παράγωγά τους. Παραδείγματα φαίνονται στους χημικούς τύπους και τα σχήματα των παρ. 4.10 έως 4.13. Για τα παράγωγα με ανόργανα οξέα γίνεται χρήση του Πίνακα 2.5.

4.8. Εξόζες. Διάφορα κύρια μέλη (και παράγωγα)

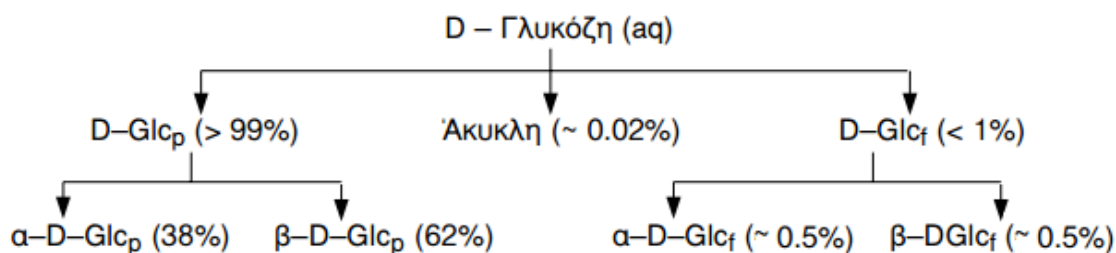
Είναι γνωστές όλες οι 24 εξόζες, 16 αλδόζες και 8 κετόζες, αριθμός που διπλασιάζεται εάν υπολογιστούν και οι ανωμερείς μορφές.

Τα σπουδαιότερα μέλη και παράγωγα τους είναι τα παρακάτω :

1ον) Γλυκόζη

Ο χημικός τύπος και η ονοματολογία της δίνονται στην παρ.4.6.2 και 4.6.

Σε υδατικό δμα η γλυκόζη εμφανίζεται κυρίως σαν D (+) πυρανόζη (> 99%) και συνυπάρχει και ένα μικρό ποσοστό D (+) φουρανόζης (< 1 %) και ελάχιστο σε άκυκλη μορφή (0.02 %). Η D (+) φουρανόζη κατανέμεται σε 38% α-ανωμερές και σε 62% β-ανωμερές ενώ η D (+) φουρανόζη κατανέμεται σε 0.5% α-, και σε 0.5% β-ανωμερές (Σχήμα 4.12). Οι καθαρές ανωμερείς μορφές είναι απομονώσιμες μόνο σε κρυσταλλική μορφή.



Σχήμα 4.12: Κατανομή των μορφών της γλυκόζης σε υδατικό δμα (aq)

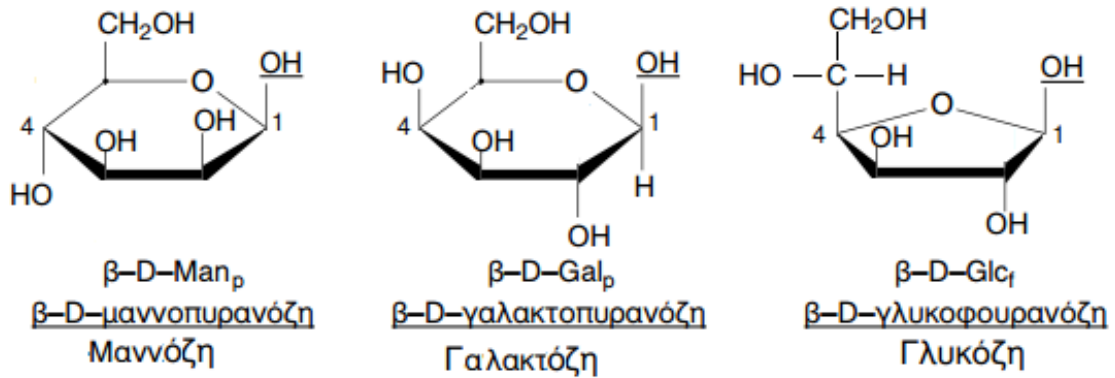
Η γλυκόζη είναι η σπουδαιότερη εξόζη και είναι ευρέως διαδεδομένη στο φυτικό και ζωικό βασίλειο π.χ. είναι συστατικό του αίματος, του γλυκογόνου του αμύλου, της κυτταρίνης κ.λπ.

Τα πλέον ενδιαφέροντα παράγωγα της γλυκόζης (και των άλλων εξοζών) είναι τα προϊόντα οξειδωσης, αναγωγής και αντικατάστασης (παρ.4.13).

2ον) Μαννόζη

Η μαννόζη είναι επιμερές της γλυκόζης στον 2-C και στην φύση συναντάται σαν δομικός λίθος των ομοπολυσακχαριτών μαννανών. Η α-D-μαννόζη έχει γλυκεία γεύση, ενώ η β-D-, πικρή.

Στην φύση συναντάται επίσης π.χ. σαν συστατικό των πηκτινών, και η D-ραμνόζη η οποία είναι μια πυρανοζομεθυλο-πεντόζη του τύπου 6-δεσοξυ-D-μαννόζη.



3ον) Γαλακτόζη

Η γαλακτόζη είναι επιμερές της γλυκόζης στον 4-C και στην φύση συναντάται σαν συστατικό του δισακχαρίτη λακτόζη και του ετεροπολυσακχαρίτη θειική κερατάνη.

Τα N-ακετυλο-αμινο παράγωγα (6) και τα 4-σουλφονυλο-N-ακετυλο-αμινο-πάρωγα (7), συναντώνται σαν δομικά συστατικά διαφόρων ετεροπολυσακχαριτών (παρ. 4.13).

Στην φύση επίσης συναντάται και η 6-δεσοξυ-L-γαλακτόζη (8) ή L-φουκόζη, η οποία είναι μια πυρανοζο-μεθυλο-πεντόζη. Η 1-φωσφορυλο γαλακτόζη συναντάται σαν ενδιάμεσο του μεταβολισμού της λακτόζης και της γαλακτόζης.

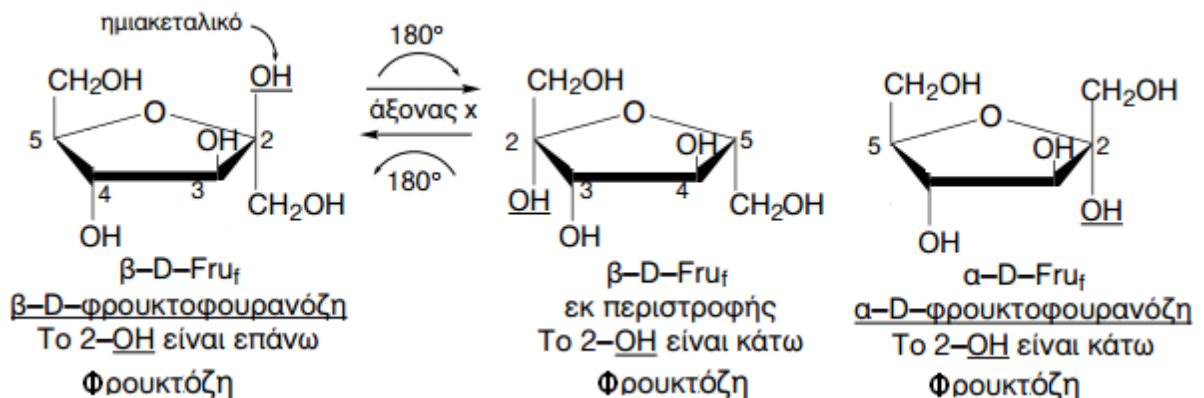
Το **γαλακτουρονικό οξύ** είναι συστατικό των πηκτινών που συναντάται στον ξυλώδη ιστό και η δομή του είναι ανάλογη του γλυκουρονικού οξέος, αλλά προέρχεται από την γαλακτόζη.

Η β -D-Fru_f με περιστροφή 180° ολοκλήρου του μορίου επί του άξονα των x δίνει το 2-OH κάτω (βλέπε καλαμοσάκχαρο)

4ον) Φρουκτόζη

Η φρουκτόζη είναι κετόζη, συντακτικά ισομερής της γλυκόζης. Είναι συστατικό της σουκρόζης της κοινής ζάχαρης και είναι δομικός λίθος του ομοπολυσακχαρίτη ινουλίνη.

Η D-φρουκτόζη είναι πιο γλυκεία από την D-γλυκόζη και την σουκρόζη γι' αυτό χρησιμοποιείται σε διαιτητικά προϊόντα. Η D-φρουκτόζη ελεύθερη συναντάται συνήθως σαν πυρανόζη, ενώ σε παράγωγα σαν φουρανόζη.

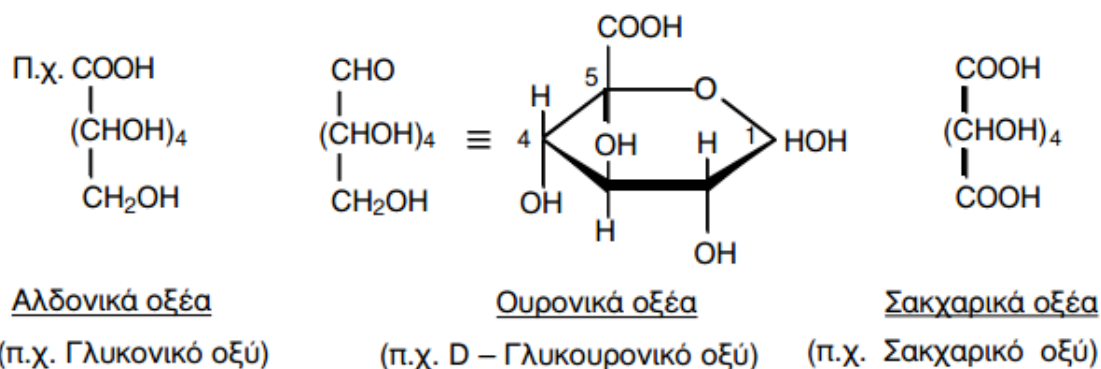


Η 6-φωσφορική και η 1,6-διφωσφορική φρουκτόζη (9) συναντάται στον καταβολισμό της γλυκόζης και στον μεταβολικό κύκλο των πεντοζών. 1,6-φωσφορική φρουκτόζη συναντάται στον μεταβολισμό της γαλακτόζης.

Η **σορβόζη** είναι επιμερής της φρουκτόζης στον 4C.

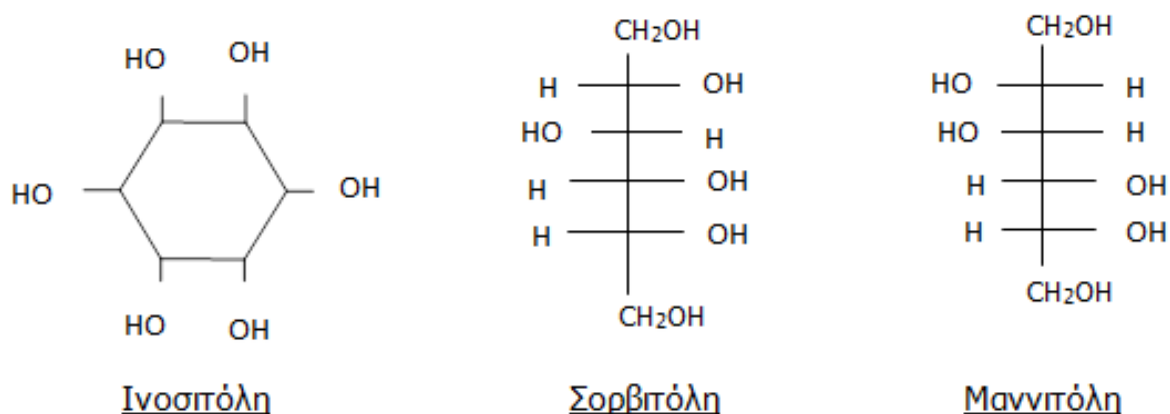
4.8.1. Παράγωγα εξοζών

Παράγωγα οξειδωσης μόνον του ημιακεταλικού -OH των αλδοζών είναι τα **αλδονικά οξέα**. Το αλδονικό οξύ της γλυκόζης ονομάζεται γλυκονικό οξύ κ.λπ. Με οξείδωση μόνον του τελευταίου C προκύπτουν τα **ουρονικά οξέα**, το δε γλυκουρονικό οξύ είναι το προϊόν αυτής της οξείδωσης της γλυκόζης. Με οξείδωση και της αλδεϋδικής ομάδας και της υδροξυλικής του τελευταίου -C προκύπτουν τα **σακχαρικά οξέα** π.χ. σακχαρικό οξύ από γλυκόζη.



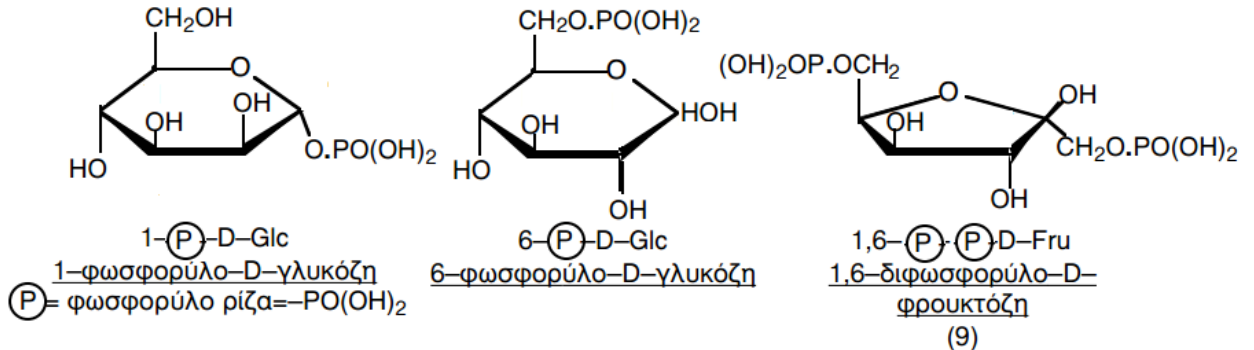
Το επιμερές του D - γλυκουρονικού οξέος στον 5 - C είναι το L - ινδουρονικό οξύ το οποίο είναι συστατικό της θειικής δερματάνης (παρ.4.13.2, 3^{ov}). Το 6-φωσφορικο-γλυκονικό οξύ συναντάται σε μεταβολικούς κύκλους (πεντοζών).

Παράγωγα αναγωγής των μονοσακχάρων είναι οι πολυυδρικές αλκοόλες όπως οι κατωτέρω οι οποίες χρησιμοποιούνται ως γλυκαντικές ύλες λόγω γλυκιάς γεύσης παραπλήσιας με την γλυκόζη.



Παράγωγα αντικατάστασης των αλδοζών, κυρίως της γλυκόζης, των μη ημιακεταλικών - OH, βρίσκονται σε διάφορους ετεροπολυσαχαρίτες κυρίως σαν 2-αμινο-2-δεσοξυ-παράγωγα (1) είτε σαν N-ακετυλο-αμινοπαράγωγα (2), είτε σαν σουλφονικά-N-ακετυλο-αμινοπαράγωγα (3) είτε σαν N-σουλφονικά-παράγωγα (4). Παράγωγα της γαλακτόζης είναι -N-ακετυλο-παράγωγα (5) (6) (7) και της μαννόζης σαν δεσοξυ-αλκυλο-παράγωγα (8) (βλ. Σχήματα 4.18 και 4.19).

Άλλα σπουδαία παράγωγα είναι οι μονό- και δι-φωσφορικοί εστέρες της γλυκόζης που συναντώνται σαν ενδιάμεσα διαφόρων βιοχημικών μεταβολικών κύκλων, όπως η 1-φωσφορύλο γλυκόζη (στην σύνθεση του γλυκογόνου) και 6-φωσφορύλο γλυκόζη (στην αποδομή του γλυκογόνου).



4.9. Λοιποί μονοσακχαρίτες και παράγωγα

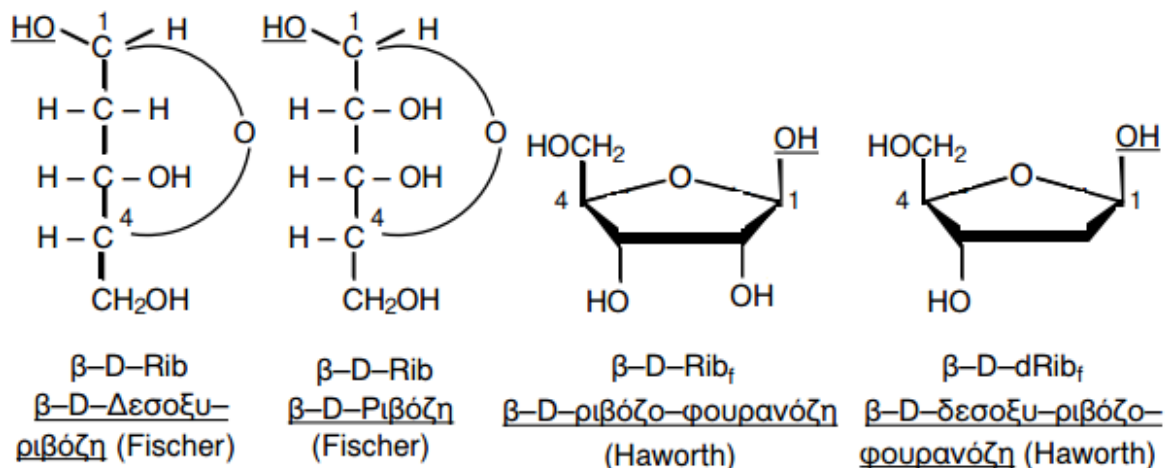
4.9.1. Πεντόζες και παράγωγα

Είναι γνωστές όλες οι 12 πεντόζες, 8 αλδοπεντόζες και 4 κετοπεντόζες (πεντουλόζες), αριθμός που διπλασιάζεται με τα ανωμερή τους. Οι πεντόζες δεν είναι ζυμώσιμες όπως οι εξόζες.

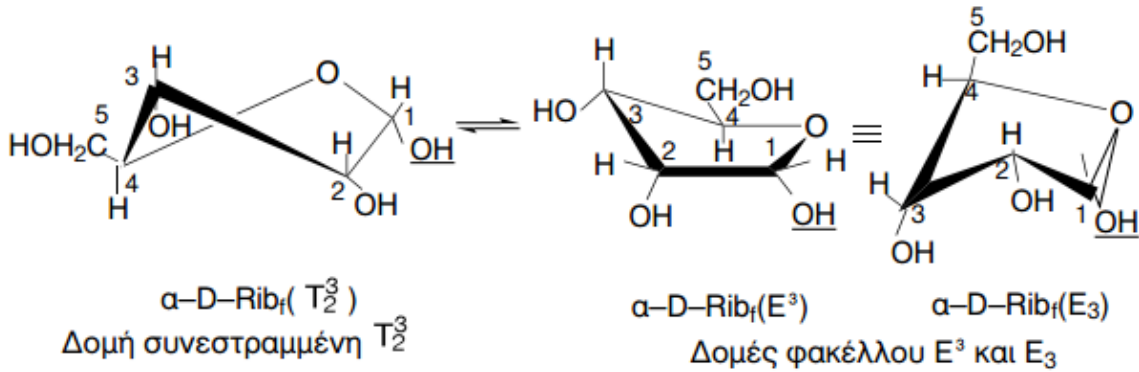
Τα σπουδαιότερα μέλη είναι τα παρακάτω:

Η **β-D-ριβόζη** είναι η σπουδαιότερη αλδο-πεντόζη, συστατικό των νουκλεϊνικών οξέων RNA και διαφόρων συνευζύμων π.χ. ATP, FAD και διαφόρων αντιβιοτικών. Η **β-D-δεσοξυ-ριβόζη** είναι επίσης αλδοπεντόζη συστατικό των νουκλεϊνικών οξέων DNA (δεσόξυ= αφαίρεση οξυγόνου).

Οι δομές τους προκύπτουν ανάλογα με αυτές των εξοζών.



Οι πραγματικές δομές στον χώρο είναι δομές φακέλλου, (E, envelope) και συνεστραμμένη (T, twist).



Ο συμβολισμός T_2^3 σημαίνει ότι ο 3-C είναι πάνω και ο 2-C κάτω. Παρομοίως το E^3 σημαίνει ο 3-C πάνω και το εσο 3-C κάτω. Οι δομές αυτές είναι οι ευνοούμενες λόγω στερεοχημείας, αλλά είναι δυνατόν να υπάρχουν και οι δομές T_2^3 κ.λπ. καθώς και τα E^1 , E_1 , E^2 , E_2 κ.λπ.

Ο φωσφορικός εστέρας της ριβόζης η **5-φωσφορυλο-ριβόζη** εμφανίζεται σε βιοχημικούς μεταβολικούς κύκλους (κύκλος φωσφοπεντοζών και κύκλος Calvin) ενώ η πεντασθενής αλκοόλη **ριβιτόλη** (δεν είναι σάκχαρο) είναι συστατικό του μορίου της βιταμίνης B2 (παρ. 12.3.4) και η **5'-φωσφορυλο-ριβόζη** είναι συστατικό του μορίου των συνενζύμων AMP, FMN και FAD (Πίνακας 12.1).

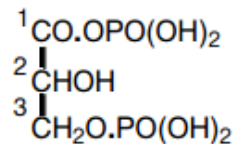
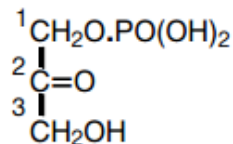
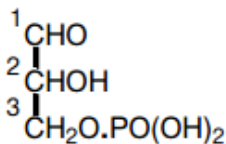
Η **L-αραβινόζη** και η **D-ξυλόζη** είναι ευρέως διαδεδομένες στην φύση σαν συστατικά των πεντοζανών οι οποίες είναι συνθετικά του μακρομορίου των ημικυτταρινών που συνιστούν τον ξυλώδη ιστό μαζί με την κυτταρίνη.

Άλλα ενδιαφέροντα μέλη που εμφανίζονται σε βιοχημικούς μεταβολικούς κύκλους είναι οι επιμερείς κετο-πεντόζες, **ριβουλόζη** και **ξυλουλόζη** σαν φωσφορικοί εστέρες (κύκλος πεντοζών και κύκλος Calvin).

4.9.2. Τριόζες, τετρόζες επτόζες και παράγωγα

Οι σπουδαιότερες τετρόζες είναι η **θρεόζη** και η **ερυθρόζη** (παρ. 4.2) της οποίας το 4-φωσφορικό-παράγωγο μαζί με το 7-φωσφορικό-, και το 1,7-διφωσφορικό- παράγωγο της επτόζης **σεδοεππουλόζης** αποτελούν μέρος του μεταβολικού κύκλου των πεντοζών.

Από τις τριόζες οι φωσφορικοί εστέρες της γλυκεριναλδεΐδης και της διϋδροξυ-ακετόνης (παρ. 4.3) και παραγώγων τους συναντώνται σε σημαντικές βιοχημικές μεταβολικές διεργασίες.



3-(P)-γλυκεριναλδεΐδη 1-(P)-διϋδροξυ-ακετόνη 1,3-(P)-(P)-γλυκερικό οξύ

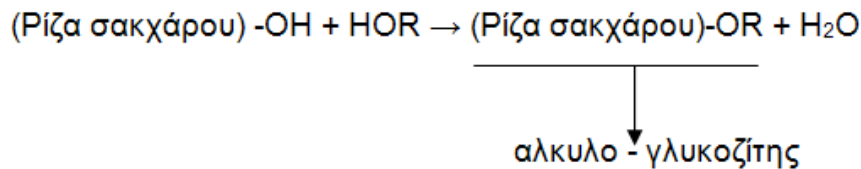
(P) = φωσφορύλο ρίζα = -PO(OH)_2

Ανάλογη δομή έχουν το 2,3-διφωσφογλυκερικό οξύ, ή DPG που είναι αλλοστερικός τροποποιητής της αιμοσφαιρίνης και το 3-P-γλυκερικό-οξύ που συναντάται στον μεταβολικό κύκλο των πεντοζών.

4.10. Γλυκοζίτες

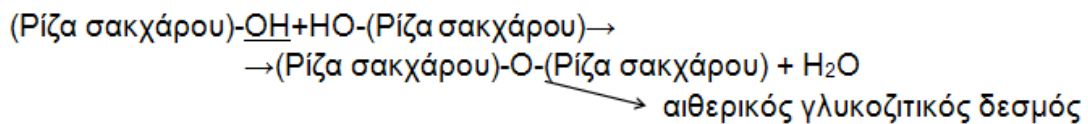
Οι **γλυκοζίτες** είναι οι ενώσεις που προκύπτουν από την αντικατάσταση του Η του ημιακεταλικού -OH ενός σακχάρου από μια οργανική ρίζα, -R η οποία όταν δεν είναι σάκχαρο ονομάζεται άγλυκο συστατικό.

Γλυκοζιτικός δεσμός είναι ο δεσμός που προκύπτει από την δέσμευση του ημιακεταλικού -OH ενός σακχάρου με ένα προστιθέμενο μόριο, υπό δημιουργία αιθερικής γέφυρας μεταξύ τους (Σχήμα 4.13α).



Σχήμα 4.13α: Σχηματισμός γλυκοζιτικού δεσμού από σάκχαρο και αλκοόλη.

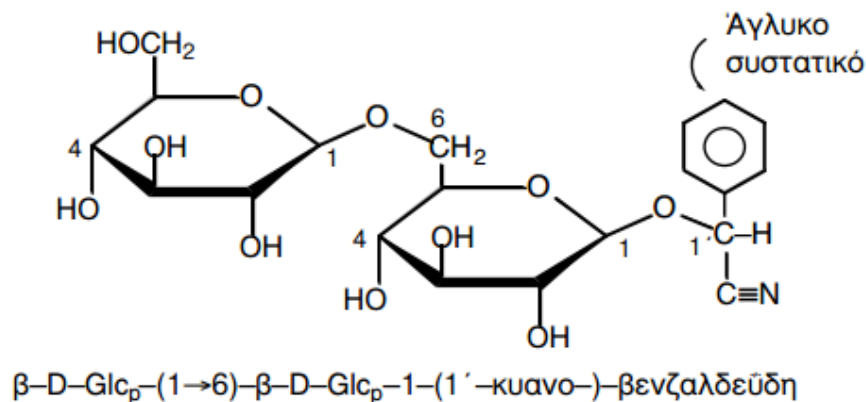
Όταν το δεύτερο μόριο που δεσμεύει το ημιακεταλικό -OH του σακχάρου, υπό απόσπαση ενός μορίου νερού, είναι και αυτό σάκχαρο (μέσω ημιακεταλικού ή άλλου υδροξυλίου του) τότε ο γλυκοζιτικός δεσμός που προκύπτει είναι μια αιθερική γέφυρα, η ένωση δε που προκύπτει είναι και αυτή γλυκοζίτης.



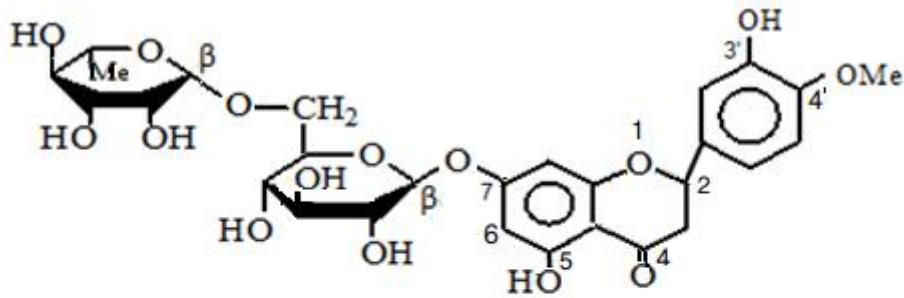
Σχήμα 4.13β: Σχηματισμός γλυκοζιτικού δεσμού από δύο σάκχαρα

Διάφορα μέλη γλυκοζιτών είναι φυσικές ενώσεις όπως πολλοί δισακχαρίτες και πολυσακχαρίτες, αλλά και άλλα ενδιαφέροντα μέλη όπως:

Πχ. Η **αμυγδαλίνη** βρίσκεται στα πικραμύγδαλα και με υδρόλυση δίνει 2 μοιγλυκόζη, 1 mol βενζαλδεΐδης και 1 mol υδροκυανίου ενώ η **εσπεριδίνη** βρίσκεται στους χυμούς των εσπεριδοειδών.



Αμυγδαλίνη (Έχουν παραλειφθεί τα Η των ανθρακικών δακτυλίων)



β-L-ραμνόζη β-D-γλυκόζη 4'-OMe-φλαβανόνη

β-L-Ram-(1→6)-β-D-Glc-(1→7)-φλαβανόνη

Εσπεριδίνη

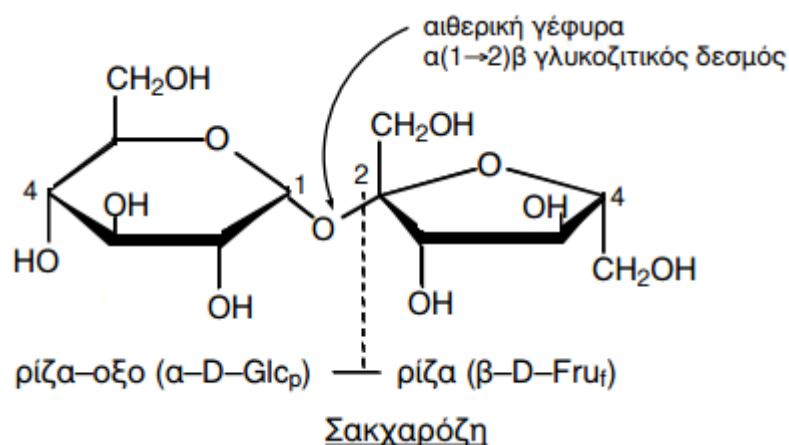
Άλλοι ενδιαφέροντες φυσικοί γλυκοζίτες είναι η σολανίνη (παρ.10.14.2), οι σαπωνίνες (παρ.11.4.3), η στεβιοσίδη (παρ. 22.13), καθώς και διάφορα σφινγκο-γλυκο- λιποειδή.

4.11. Δισακχαρίτες

Στους δισακχαρίτες ανήκουν διάφορα μέλη με σημαντικό ρόλο στη διατροφή του ανθρώπου και των ζώων, όπως:

1ον) Σακχαρόζη ή καλαμοσάκχαρο

Η σακχαρόζη ή σουκρόζη είναι ένας δισακχαρίτης του οποίου το μόριο αποτελείται από ένα μόριο γλυκόζης α-D-Glc_p, και ένα μόριο φρουκτόζης β-D-Fru_f, ενωμένα με γλυκοζιτικό δεσμό α(1→2)β, και από το μέρος της γλυκόζης, από τον 1-C, και από το μέρος της φρουκτόζης, από τον 2-C. Επομένως η σακχαρόζη δεν είναι ανάγον σάκχαρο.



ή 1-(2-O-α-D-φρουκτοφουρανόζυλο)-α-D-γλυκοπυρανοζίτης

ή β-D-Fru_f (2→1)-α-D-Glc_p (Ακετάλη)

ή 2-(1-O-α-D-γλυκοπυρανόζυλο)-β-D-φρουκτοφουρανοζίτης

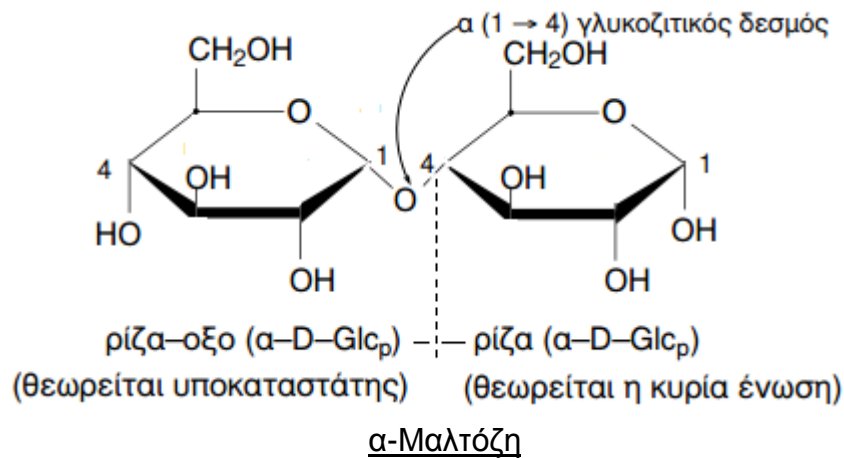
ή α-D-Glc_p-(1→2)-β-D-Fru_f (Κετάλη)

Η σακχαρόζη υπό την μορφή της κοινής ζάχαρης παραλαμβάνεται από το σακχαροκάλαμο και τα ζαχαρότευτλα, των οποίων αποτελεί βασικό συστατικό και αποτελεί βασική θρεπτική ύλη για τον άνθρωπο. Επίσης είναι συστατικό διαφόρων φυσικών τροφίμων π.χ. φρούτα κ.ά.

2ον) Μαλτόζη

Η μαλτόζη είναι δισακχαρίτης, το μόριο του οποίου αποτελείται από δύο μόρια γλυκόζης ενωμένα με γλυκοζιτικό δεσμό α (1 →4) μεταξύ του 1-C, του ενός μορίου και του 4-C του δεύτερου μορίου.

Όταν τα δύο μόρια της γλυκόζης είναι α-, τότε προκύπτει η **α-μαλτόζη**, ενώ όταν το πρώτο μόριο είναι α-, και το δεύτερο είναι β-, τότε προκύπτει η β-μαλτόζη.

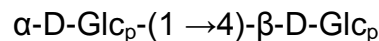


ή 4-(1'-O-α-D-γλυκοπυρανόζυλο)-α-D-γλυκοπυρανόζη
ή α-D-Glc_p-(1 →4)-α-D-Glc_p

Στην ονομασία (1) η γλυκόζη που δίνει τον γλυκοζιτικό δεσμό, με τον 1-C, θεωρείται σαν υποκατάστατης και έχει την χαρακτηριστική κατάληξη -υλο των ριζών, που προκύπτουν από ένα μόριο RH με απόσπαση ενός H, η δε γλυκόζη που δίνει δεσμό με τον 4-C (μη γλυκοζιτικό) θεωρείται σαν η κυρία ένωση και έχει την χαρακτηριστική κατάληξη -όζη των αλδοζών.

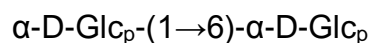
Στην συνοπτική γραφή (6) ακολουθούνται οι ίδιοι κανόνες που αναφέρθηκαν στην σακχαρόζη.

Η **β-μαλτόζη** έχει την συντομογραφική γραφή :



Η μαλτόζη είναι ανάγον σάκχαρο γιατί διαθέτει ελεύθερο ημιακεταλικό -OH και δίνει τις αντιδράσεις του. Η μαλτόζη είναι συστατικό του μεγαλομορίου της αμυλόζης της οποίας μπορεί να θεωρηθεί και σαν δομικός λίθος, Παραλαμβάνεται από την αμυλόζη και την αμυλοπικτίνη με ενζυματική υδρόλυση.

Στο μεγαλομόριο της αμυλοπικτίνης συναντάται και η **ισομαλτόζη**:

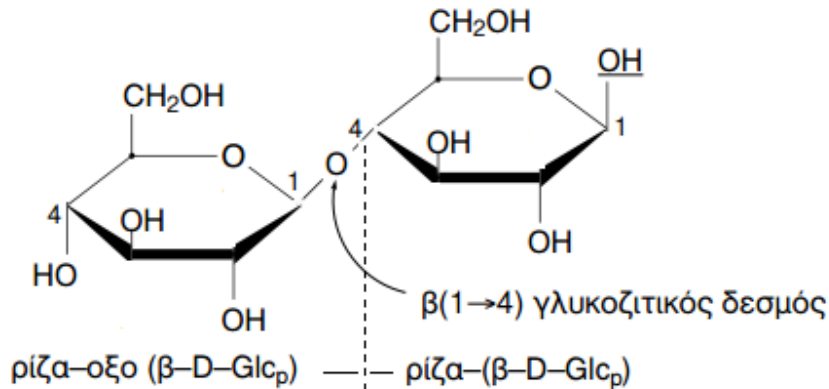


η οποία έχει γλυκοζιτικό δεσμό α(1→6) μεταξύ της πρώτης και της δεύτερης γλυκόζης.

Η ισομαλτόζη παραλαμβάνεται με ενζυματική υδρόλυση της αμυλοπηκτίνης.

3ον) Κελλοβιόζη

Η κελλοβιόζη είναι δισακχαρίτης του οποίου το μόριο αποτελείται από δύο μόρια γλυκόζης, β -D-Glc_p, ενωμένα με γλυκοζιτικό δεσμό, $\beta(1 \rightarrow 4)$, μεταξύ του 1-C, της μιας γλυκόζης και του 4-C της δεύτερης γλυκόζης.



ή 4-(1'-O-β-D-γλυκοπυρανόζυλο)-β-D-γλυκοπυρανόζη

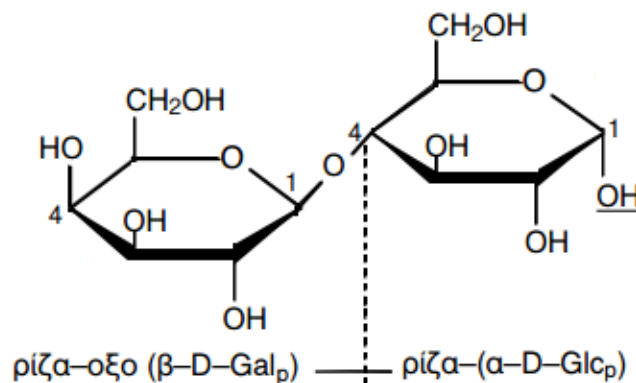
ή β -D-Glc_p-(1 \rightarrow 4) β -D-Glc_p

Είναι ανάγον σάκχαρο γιατί διαθέτει ελεύθερο ημιακετελικό -OH, και δίνει τις αντιδράσεις του.

Η κελλοβιόζη είναι συστατικό του μεγαλομορίου της κυτταρίνης της οποίας μπορεί να θεωρηθεί και σαν δομικός λίθος, από όπου και παραλαμβάνεται με ενζυματική υδρόλυση.

4ον) Λακτόζη ή γαλακτοσάκχαρο

Η λακτόζη είναι δισακχαρίτης και το μόριο της αποτελείται από ένα μόριο γαλακτόζης, β -D-Glc_p, και ένα μόριο γλυκόζης, α -D-Glc_p, ενωμένα με γλυκοζιτικό δεσμό, $\beta(1 \rightarrow 4)$, μεταξύ του 1-C της γαλακτόζης και του 4-C της γλυκόζης.



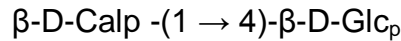
ή 4-(1'-O-β-D-γαλακτοπυρανόζυλο)-α-D-γλυκοπυρανόζη

ή β -D-Gal_p - (1 \rightarrow 4)- α -D-Glc_p

Η λακτόζη είναι ανάγον σάκχαρο γιατί έχει ελεύθερο ημιακεταλικό -OH, και δίνει τις αντιδράσεις του.

Η λακτόζη είναι το κύριο σάκχαρο του γάλακτος, από όπου και πήρε το όνομά της.

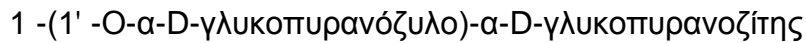
Είναι γνωστή επίσης και η μορφή της **β-λακτόζης**, στην οποία η γλυκόζη είναι β-D-γλυκόζη :



και η **μελιβιόζη** η οποία είναι μια (6-α-D-γαλακτοπυρανοζυλο)-D-γλυκόζη

5ον) Τρεαλόζη

Η τρεαλόζη είναι μη ανάγον δισακχαρίτης αποτελούμενος από δύο μόρια γλυκόζης, α-D-Glc_p, ενωμένα με α(1→1)α γλυκοζιπικό δεσμό, με ονομασία :

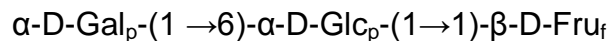


και συντομογραφία : α-D-Glc_p-(1 →1)-α-D-Glc_p

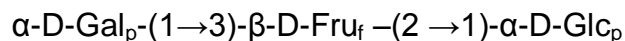
Η τρεαλόζη συναντάται σε μύκητες και σε έντομα. Είναι το κύριο σάκχαρο του αίματος των εντόμων.

4.11.1. Τρισακχαρίτες

Από τους τρισακχαρίτες με συστατικά Glc, Gal και Fru αναφέρονται η **ραφινόζη** που είναι διαδεδομένη στο φυτικό βασίλειο, με συντομογραφία:



και η **μελεζιτόζη** που είναι ένας α-D-γαλακτοπυρανοζυλο(1→ 3)-β-D-φρουκτοφουρανοζυλο-(2→1)-α-D-γλυκοπυρανοζίτης με συντομογραφία :



Στην φύση δεν έχουν παρατηρηθεί ολιγοσακχαρίτες με περισσότερους από 3 συστατικούς μονοσακχαρίτες.

4.12. Ομοπολισακχαρίτες

Οι ομοπολυσακχαρίτες ανάλογα με το όνομα του μονοσακχαρίτη διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες με τη χαρακτηριστική κατάληξη **-ανες**:

α) **Γλυκάνες**: με δομικό λίθο την γλυκόζη π.χ. γλυκογόνο, αμυλόζη, κутταρίνη.

β) **Φρουκτοζάνες**: με δομικό λίθο την φρουκτόζη π.χ. ινουλίνη

γ) **Μαννάνες**: με δομικό λίθο την μαννόζη

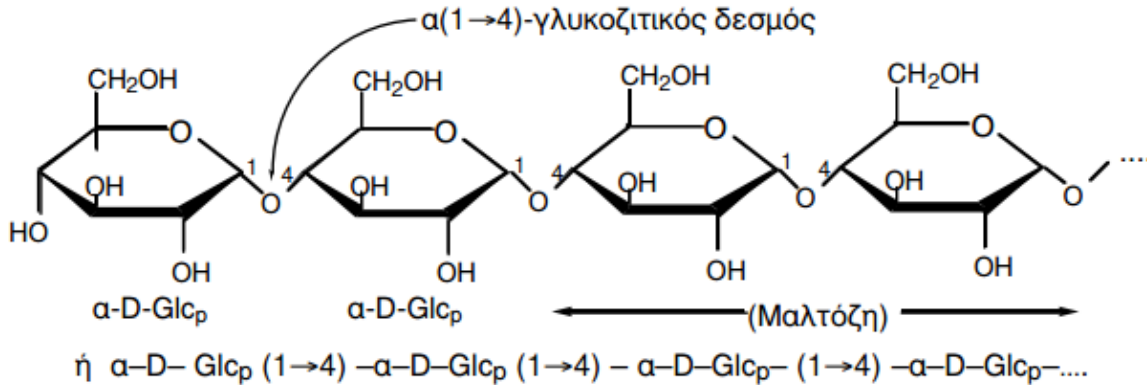
δ) **Πεντοζάνες**: με δομικό λίθο μονάδες πεντόζης, όπου κάθε πεντοζάνη έχει το ιδιαίτερο όνομα την συστατική της πεντόζης π.χ. **Αραβινάνες**: με δομικό λίθο την αραβινόζη κλπ.

Τα κυριότερα μέλη είναι τα παρακάτω :

1ον) Άμυλο

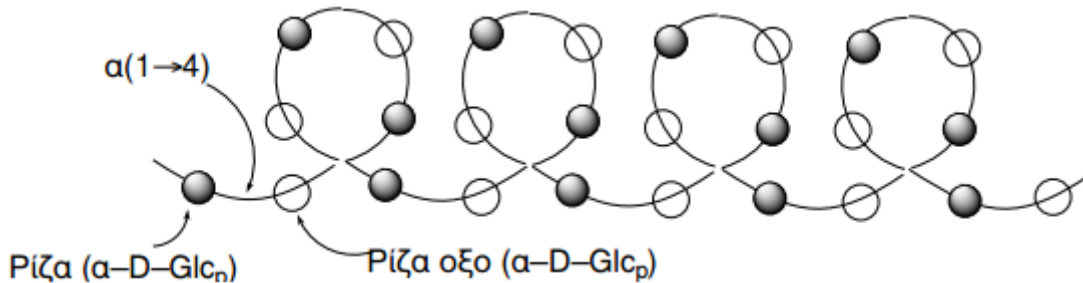
Το μόριο του αποτελείται από αλυσίδα μορίων γλυκόζης, α-D-Glc_p, ενωμένα με α(1→4) ή με α(1→6) γλυκοζιτικούς δεσμούς. Διακρίνεται στην αμυλόζη και την αμυλοπηκτίνη.

Η **αμυλόζη** με M.B. 10^4 - 10^6 , είναι συστατικό του εσωτερικού των αμυλοκόκκων (περίπου 20%) και το μεγαλομόριό της είναι μια ελικοειδής αλυσίδα μορίων α-D-Glc_p ενωμένων α (1→4) γλυκοζιτικούς δεσμούς (Σχήμα 4.14).



Σχήμα 4.14: Δομή αμυλόζης

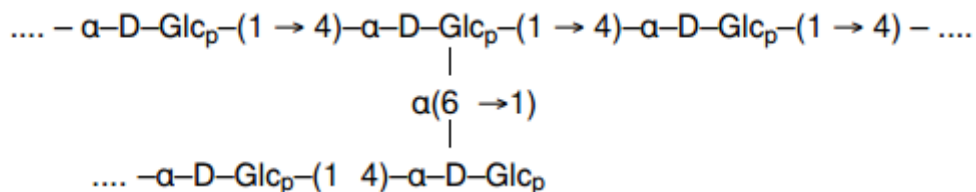
Η αμυλόζη σχηματίζει στον χώρο μια αριστερόστροφη έλικα με έξι μόρια γλυκόζης ανά στροφή και με εναλλάξ τις ρίζες και τις οξο-ρίζες της γλυκόζης (Σχήμα 14.15)



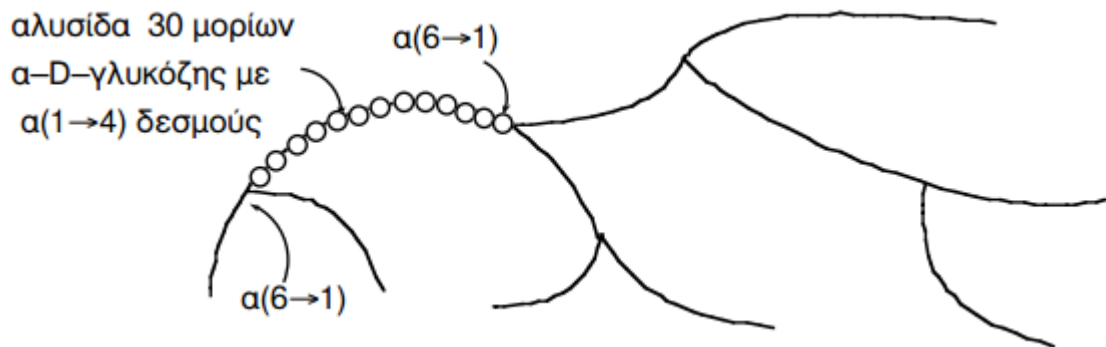
Σχήμα 4.15: Δομή της αμυλόζης στον χώρο

Η αμυλόζη με χημική υδρόλυση δίνει α-D-Glc_p και με ενζυματική δίνει μαλτόζη, οι οποίες θεωρούνται και οι δομικοί της λίθοι.

Η **αμυλοπηκτίνη**, με M.B. 10^5 - 10^7 , είναι συστατικό του περιβλήματος των αμυλοκόκκων και το μεγαλομόριό της έχει πιθανώς ελικοειδές σχήμα ανάλογο της αμυλόζης με την διαφορά ότι ανά 30 περίπου μόρια γλυκόζης υπάρχει διακλάδωση με α (1→6) γλυκοζιτικό δεσμό (Σχήματα 4.16α και 4.16β).



Σχήμα 4.16α: Συμβολική δομή αμυλοπηκτίνης



Σχήμα 4.16β: Δομή της αμυλοπηκτίνης στον χώρο

Η αμυλοπηκτίνη με χημική υδρόλυση δίνει α-D-Glc_p και με ενζυματική δίνει μαλτόζη και **ισομαλτόζη**, οι οποίες θεωρούνται και οι δομικές της μονάδες. Περιέχει και μικρές ποσότητες H₃PO₄ που ενώνεται εστερικά με το -OH του 6-C της γλυκόζης.

Το άμυλο βρίσκεται στα φυτά των οποίων αποτελεί και το αποθετικό σάκχαρο. Χαρακτηριστική ιδιότητα των διαλυμάτων αμύλου είναι ότι χρωματίζονται βαθέως κυανά με διαλύματα J₂/KJ.

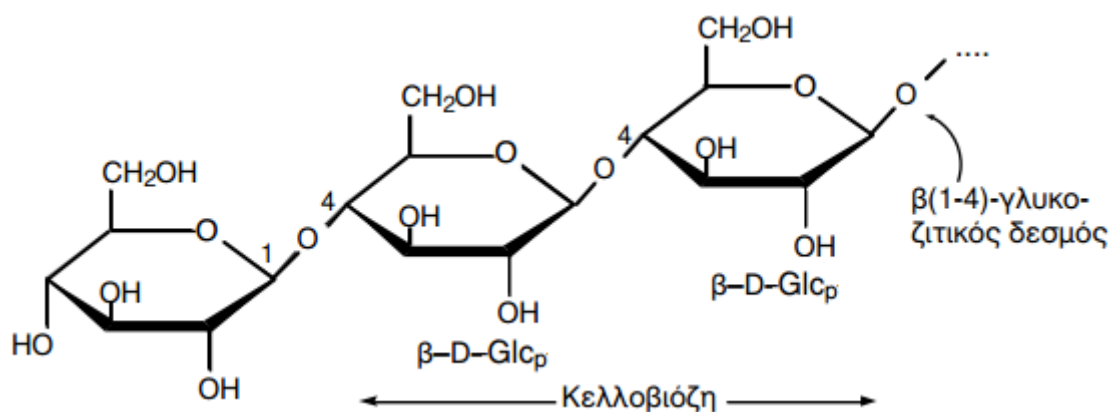
Οι **δεξτρίνες** παράγονται κατά την θέρμανση του αμύλου χωρίς διαλύτες ή με υδροχλωρικό ή φωσφορικό οξύ και είναι παράγωγα ποικίλης σύνταξης με περισσότερους

α(1 → 6) και νέους β(1→2) γλυκοζιτικούς δεσμούς.

Το **σεφαντέξ**(sephadex) είναι δεξτρίνες που έχουν τροποποιηθεί χημικά και χρησιμοποιούνται για το χρωματογραφικό διαχωρισμό πολυμερών ενώσεων.

2ον) Κυτταρίνη

Η κυτταρίνη είναι πολυσακχαρίτης, με M.B. 10⁵- 10⁶, με δομική μονάδα την β-D-Glc_p ή την κελλοβιόζη (Σχήμα 4.17).



Σχήμα 4.17: Δομή κυτταρίνης

Η δομή της κυτταρίνης στον χώρο είναι γραμμική και οι αλυσίδες των μακρομορίων της συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου και σχηματίζουν μικροϊνίδια.

Τα μικροϊνίδια αυτά αποτελούν τον στηρικτικό ιστό των φυτών και έτσι η κυτταρίνη είναι η πλέον διαδεδομένη οργανική ένωση στην φύση. Καθαρή μορφή κυτταρίνης είναι το βαμβάκι.

Η κυτταρίνη είναι αδιάλυτη σε όλους τους κοινούς διαλύτες εκτός από το αμμωνιακό δμα αλάτων Cu^{2+} .

Ο άνθρωπος δεν μπορεί να χρησιμοποιήσει την κυτταρίνη σαν τροφή, γιατί δεν διαθέτει τα κατάλληλα ένζυμα, τις κυτταρινάσες, για να διασπά τους β-γλυκοζιτικούς δεσμούς της κυτταρίνης, σε αντίθεση με τα μηρυκαστικά ζώα τα οποία διαθέτουν τα ανάλογα ένζυμα προερχόμενα από τη μικροβιακή χλωρίδα του στομάχου τους.

Η κυτταρίνη είναι σημαντική βιομηχανική πρώτη ύλη π.χ. για την παρασκευή χαρτιού και νημάτων, ως έχει ή υπό την μορφή παραγώγων της για συνθετικές ύλες (νιτροκυτταρίνες), πλαστικών, εκρηκτικών, τεχνητής μεταξάς, spheradex κ.ά.

3ον) Γλυκογόνο

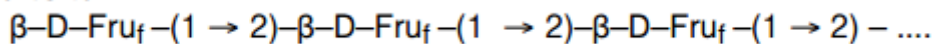
Το γλυκογόνο είναι πολυσακχαρίτης με δομική μονάδα την $\alpha\text{-D-Glc}_p$ και δομή ανάλογη της αμυλοπηκτίνης αλλά με πιο συχνές $\alpha(1\rightarrow6)$ διακλαδώσεις, ανά 8-12 μόρια γλυκόζης, και με μεγαλύτερο Μ.Β.

Το γλυκογόνο αποτελεί το αποταμειευτικό σάκχαρο στους ζωικούς οργανισμούς στους οποίους βρίσκεται ενωμένο με πρωτεΐνες οι οποίες αποτελούν το υπόστρωμα στο οποίο βρίσκεται το εναρκτήριο μόριο της σύνθεσης του γλυκογόνου.

Όταν ο οργανισμός χρειάζεται γλυκόζη τότε ενεργοποιείται το κατάλληλο ένζυμο, η φωσφορυλάση, η οποία αποσπά μόνον από τα ελεύθερα άκρα του γλυκογόνου μόρια γλυκόζης ως φωσφορυλιμένα μόρια. Γι' αυτό είναι απαραίτητος ο μεγάλος αριθμός διακλαδώσεων του μεγαλομορίου του γλυκογόνου, για να γίνεται ταυτόχρονη απόσπαση πολλών μορίων γλυκόζης.

4ον) Ινουλίνη

Είναι ένας ομοπολυσακχαρίτης με δομική μονάδα την $\beta\text{-D-Ο-φρουκτοφουρανόζη}$ συνδεδεμένες με $\beta(1\rightarrow2)$ γλυκοζιτικό δεσμό, με γενικά συνοπτικό τύπο :

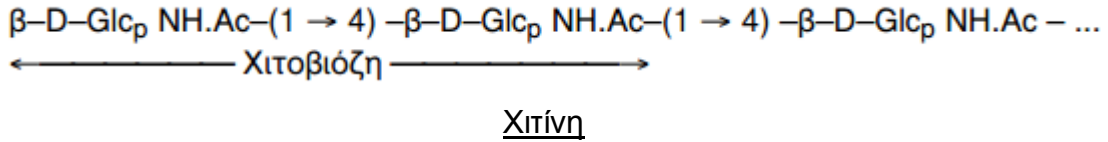


Ινουλίνη

Η ινουλίνη συναντάται στο φυτικό βασίλειο, στα φρούτα κ.ά.

5ον) Χιτίνη

Είναι στηρικτικός πολυσακχαρίτης με δομική μονάδα την Ν-ακετυλο-Ο-γλυκοζαμίνη, συνδεδεμένες με $\beta(1\rightarrow4)$ γλυκοζιτικούς δεσμούς, δηλ. έχει δομή παρόμοια της κυτταρίνης. Συναντάται στους μύκητες και στον σκελετό των αθροπόδων και έχει τον συντομογραφικό τύπο :



Άλλος δομικός λίθος της χιτίνης θεωρείται ο δισακχαρίτης **χιτοβιόζη**

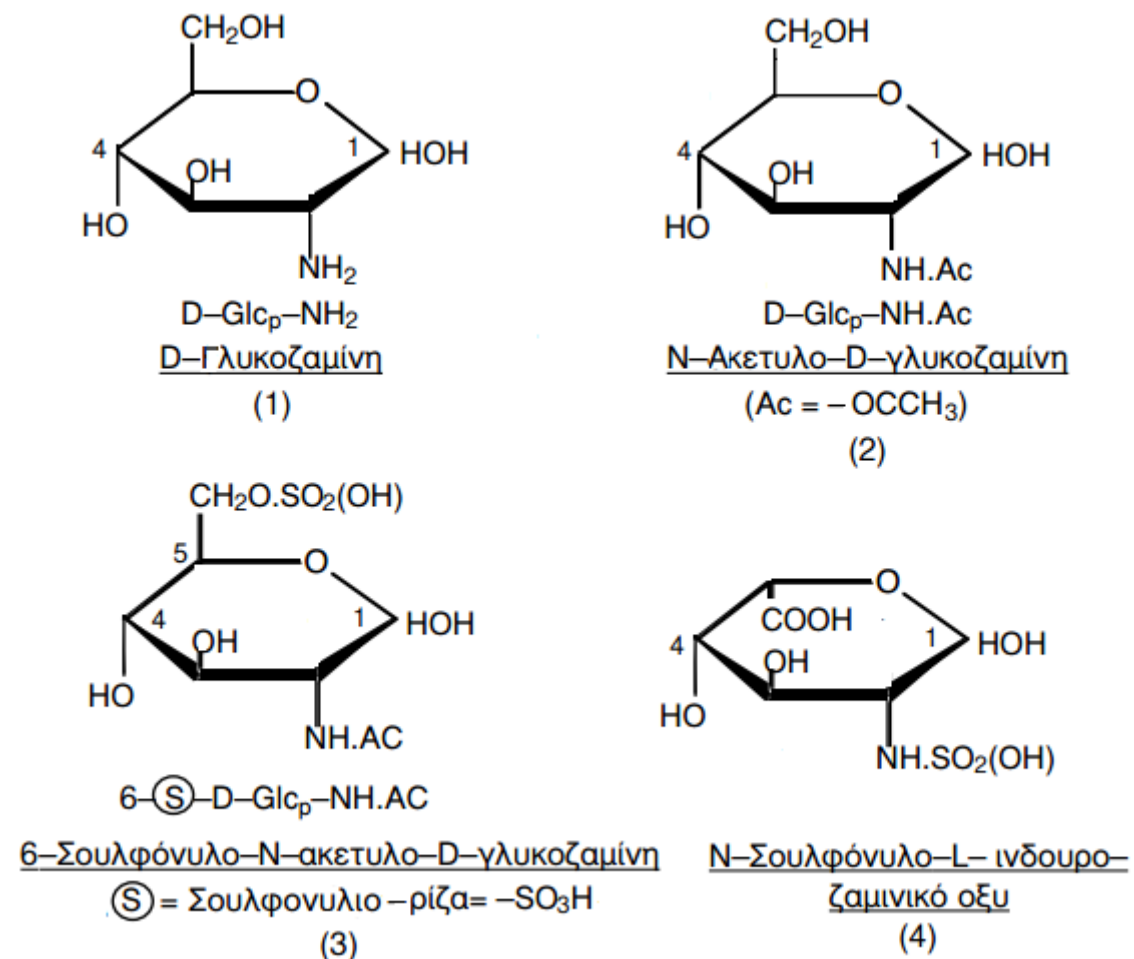
4.13. Ετεροπολυσακχαρίτες

Οι ετεροπολυσακχαρίτες διακρίνονται όπως και οι ομοπολυσακχαρίτες ανάλογα με το όνομα του κυρίου συστατικού σακχάρου, με σπουδαιότερους από παράγωγα της γλυκόζης γι' αυτό και η σπουδαιότερη τάξη τους είναι οι ετερογλυκάνες, με πλέον μελετημένες τις γλυκοζαμινογλυκάνες.

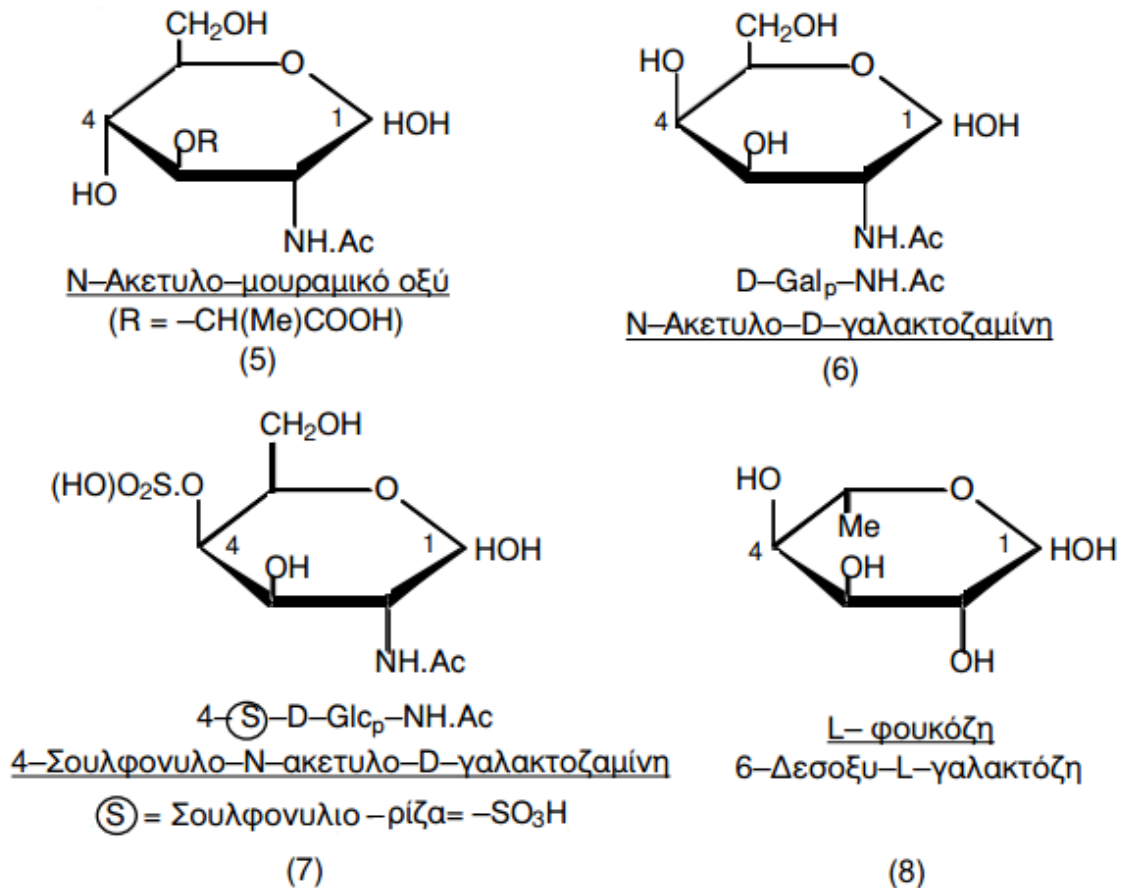
Οι ετεροπολυσακχαρίτες είναι στηρικτικά πολυμερή ή συστατικά της βλέννας, οπότε ονομάζονται βλεννοπολυσακχαρίτες, ή διακλαδισμένα πολυμερή στηρικτικά των φυτικών κυτταρικών τοιχωμάτων.

4.13.1. Δομικά και συστατικά μέρη ετεροπολυσακχαριτών

Τα κυριότερα δομικά και συστατικά τους μέρη δίνονται στα Σχήματα 4.18 & 4.19:

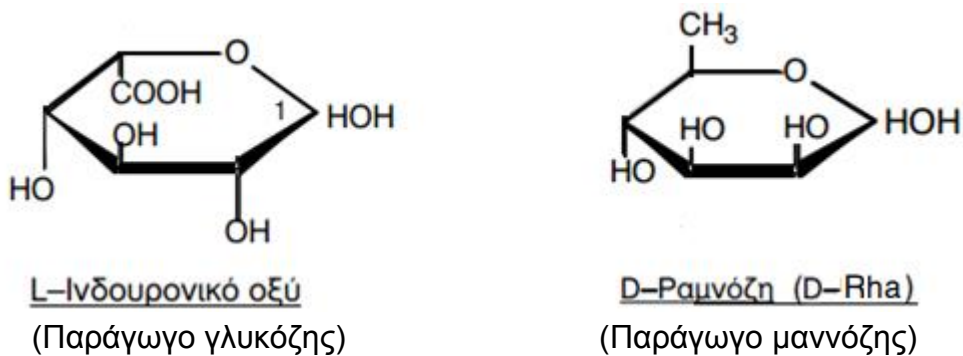


Σχήμα 4.18: Παράγωγα γλυκόζης δομικά μέρη ετεροπολυσακχαριτών



Σχήμα 4.19: Παράγωγα γαλακτόζης δομικά μόρια ετεροπολυσακχαριτών

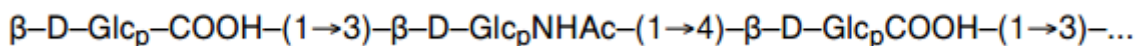
Τα (1) (2) (3) (4) είναι παράγωγα της γλυκόζης, ενώ τα (5) (6) (7) (8) είναι παράγωγα της γαλακτόζης. Άλλα παράγωγα της γλυκόζης και της μαννόλης είναι τα ακόλουθα:



4.13.2. Διάφορα μέλη ετεροπολυσακχαριτών

1ον) Υαλουρονικό οξύ

Είναι ετεροπολυσακχαρίτης με δομική μονάδα το D-γλυκουρονικό οξύ και την N-ακετυλο-0-γλυκοζαμίνη ενωμένες με β(1→3) και β(1→4) δεσμούς αντίστοιχα.

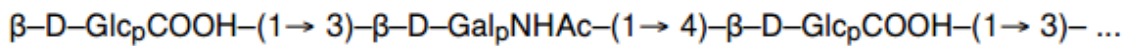


Υαλουρονικό οξύ

Το υαλουρονικό οξύ μαζί με την θειική χονδροϊνοτίνη συμμετέχει στην δομή του ινώδους ιστού και ιδιαίτερα πλούσιοι στην ουσία αυτή είναι οι χόνδροι. Βρίσκεται και στο υαλώδες σώμα του ματιού απ' όπου πήρε το όνομα του.

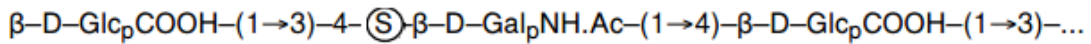
2ον) Χονδροϊνοτίνη (και θειική χονδροϊνοτίνη)

Είναι ετεροπολυσακχαρίτης με δομική μονάδα το D-γλυκουρονικό οξύ και την N-ακετυλο-O-γαλακτοζαμίνη ενωμένες με $\beta(1\rightarrow3)$ και $\beta(1\rightarrow4)$ δεσμούς αντίστοιχα, αναλόγως του υαλουρονικού οξέος. Είναι συστατικό των πρωτεογλυκανών στα οστά στους χόνδρους.



Χονδροϊνοτίνη

Ανάλογα συντομογραφικό τύπο έχει και η θειική χονδροϊνοτίνη με 4-θειική-N-ακετυλο-D-γαλακτοζαμίνη αντί για N-ακετυλο-D-γαλακτοζαμίνη.



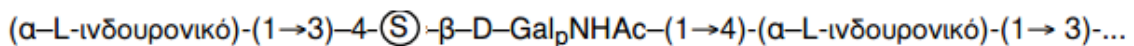
(S) = Σουλφονική ρίζα = $-\text{SO}_3\text{H}$

Θειική χονδροϊνοτίνη

Η θειική χονδροϊνοτίνη βρίσκεται συνδεδεμένη συχνά μαζί με το κολλαγόνο στα οστά, στους χόνδρους και στους τένοντες.

3ον) Θειική δερματάνη

Είναι ετεροπολυσακχαρίτης με δομική μονάδα το L-ινδουρονικό οξύ και την 4-θειική-N-ακετυλο-O-γαλακτοζαμίνη ενωμένες με $\alpha(1\rightarrow3)$ και $\beta(1\rightarrow4)$ δεσμούς αντίστοιχα. Είναι συστατικό των πρωτεογλυκανών του συνδετικού ιστού στο δέρμα.

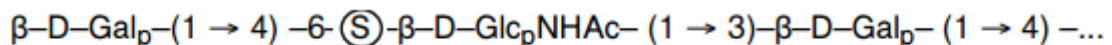


(S) = Σουλφονική ρίζα = $-\text{SO}_3\text{H}$

Θειική δερματάνη

4ον) Θειική κερατάνη

Είναι μια γλυκοζάμινο - γαλακτάνη με δομική μονάδα που αποτελείται από μια D - γαλακτόζη και μια 5- θειική - N - ακετυλο - D - γλυκοζαμίνη ενωμένες με $\beta(1\rightarrow4)$ και $\beta(1\rightarrow3)$ δεσμούς αντίστοιχα, με συντομογραφικό τύπο :



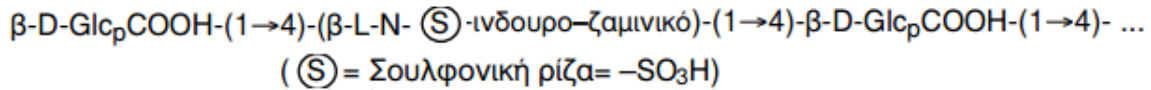
(S) = Σουλφονική ρίζα = $-\text{SO}_3\text{H}$

Θειική κερατάνη

Είναι συστατικό των πρωτεογλυκανών του κολλαγόνου κυρίως στον κερατοειδή αλλά και στους χόνδρους.

5ον) Ηπαρίνη

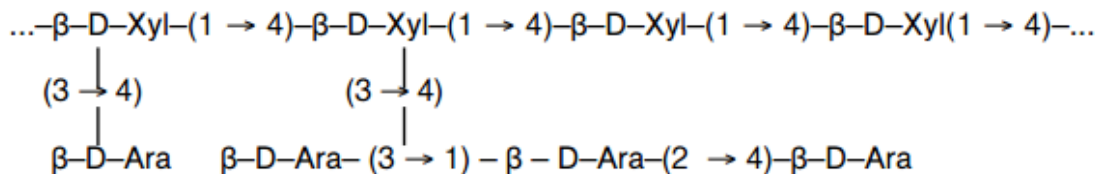
Είναι ένας ετεροπολυσακχαρίτης με δομική μονάδα αποτελούμενη από ένα D-γλυκουρονικό οξύ και ένα L - N- θειικό- ινδούρο ζαμινικό οξύ ενωμένα με β (1 \rightarrow 4) και β (1 \rightarrow 4) δεσμούς, αντίστοιχα. Έχει MB $17 \times 10^3 - 20 \times 10^3$.

Ηπαρίνη

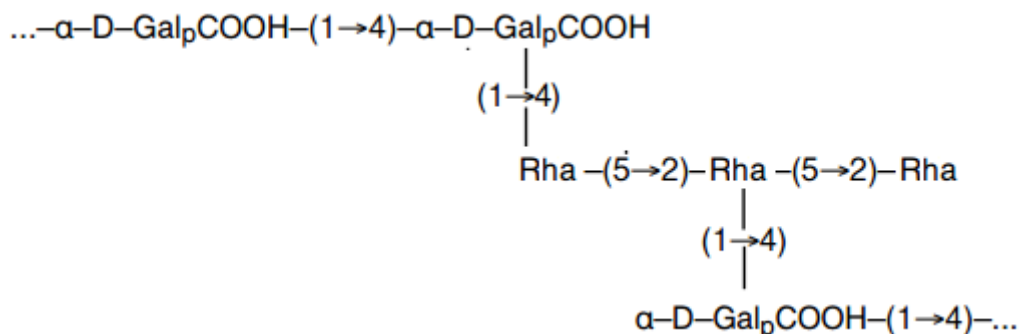
Η ηπαρίνη στον οργανισμό δρα σαν αντιπηκτικό και εμποδίζει την πήξη του αίματος. Βρίσκεται κυρίως στα ιστοκύτταρα.

6ον) Ημικυτταρίνες (ξυλάνες)

Είναι διακλαδισμένοι ετεροπολυσακχαρίτες που έχουν κύρια αλυσίδα με δομική μονάδα την γαλακτόζη (Gal) ή την γλυκόζη (Glc) ή κυρίως την πεντόζη ξυλόζη με δεσμούς β (1 \rightarrow 4) και με πλευρικές αλυσίδες 1 έως 3 μορίων αραβινόζης (Ara) ενωμένων με (3 \rightarrow 4) δεσμούς με τις ξυλόζες (Xyl) της κυρίας αλυσίδας και με (3 \rightarrow 1) β και (2 \rightarrow 4) δεσμούς εναλλάξ μεταξύ των μορίων της αραβινόζης:

Ημικυτταρίνη**4.14. Φυτικοί ιστοί και φυτικά πολυμερή μίγματα**4.14.1. Φυτικά πολυμερή μίγματα**1ον) Πηκτίνες**

Είναι ετεροπολυσακχαρίτης με αλυσίδα μορίων D-γαλακτουρονικού οξέος ενωμένων με β (1 \rightarrow 4) δεσμούς η οποία διακόπτεται από μόρια ραμνόζης (Rha) τα οποία διακλαδίζουν την αλυσίδα.

Πηκτίνη

Το D-γαλακτουρονικό μπορεί να βρίσκεται και υπό την μορφή του ανιόντος, $\alpha\text{-D-GalpCOO}^-$, που συγκρατεί ιόντα Ca^{2+} και έτσι σταθεροποιείται το σύμπλεγμα κυτταρίνης-ημικυτταρίνης-πηκτινών ενώ άλλες καρβοξυλομάδες είναι εστεροποιημένες με μεθανόλη, π.χ. $\alpha\text{-D-Galp-COOMe}$.

Οι πηκτίνες, ουδέτερες ή ανιοντικές, περιβάλλουν, μαζί με τις ημικυτταρίνες, τις κυτταρίνες και σταθεροποιούν τα μικροϊόνidia της κυτταρίνης.

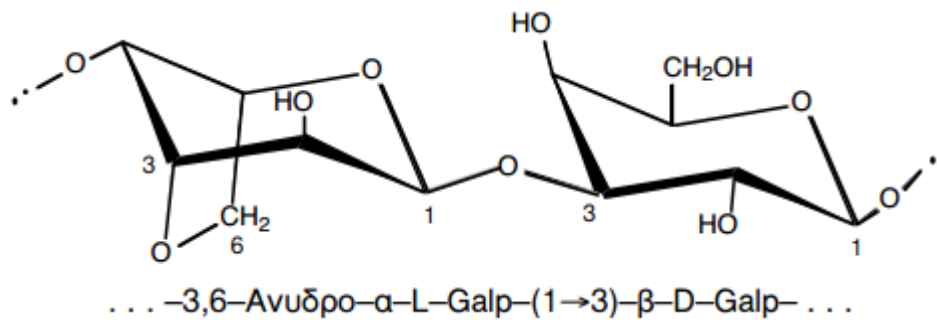
Οι πηκτίνες έχουν την χαρακτηριστική ιδιότητα ότι σχηματίζουν πηκτώματα. Τα πηκτώματα σχηματίζονται επειδή οι πηκτίνες μπορούν να σχηματίζουν διπλή έλικα μέσα στο δίκτυο της οποίας μπορούν και συγκρατούνται μόρια νερού.

Οι πηκτίνες είναι υδροκολλοειδή τα οποία εκκρίνονται από τα φυτά για προστατεύουν πληγές στα κυτταρικά τοιχώματα. Χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα τροφίμων γιατί έχουν μεγάλη διαλυτότητα, σταθερό pH και σχηματίζουν πήκτες (gel) με ευκολία.

2ον) Φυτοβλέννες: Αγάρ, καραγκενάνες, αλγίνη

Οι φυτοβλέννες έχουν την ιδιότητα να προσροφούν νερό και να διογκώνονται και να σχηματίζουν πηκτές. Κυριότερα μέλη της κατηγορίας αυτής είναι το άγαρ, οι καραγκενάνες και η αλγίνη.

Το **άγαρ** είναι προϊόν από θαλάσσια ερυθρά φύκη (red alge) και συνίσταται από διάφορα συστατικά με κυριότερο την **αγαρόζη** και μερικώς την **καραγκενάνη**. Η αγαρόζη αποτελείται από πολυμοριακές συνδέσεις $\beta\text{-D-γαλακτόζης}$ και $3,6\text{-ανυδρο-}\alpha\text{-L-γαλακτόζης}$ (γαλακτάνη) με $(1\rightarrow3)$ και $(1\rightarrow4)$ δεσμούς. Το άγαρ σχηματίζει πηκτώματα όπως και οι πηκτίνες ως σταθερά, διαφανή και ελαστικά gels και χρησιμοποιείται ως πρόσθετο τροφίμων.



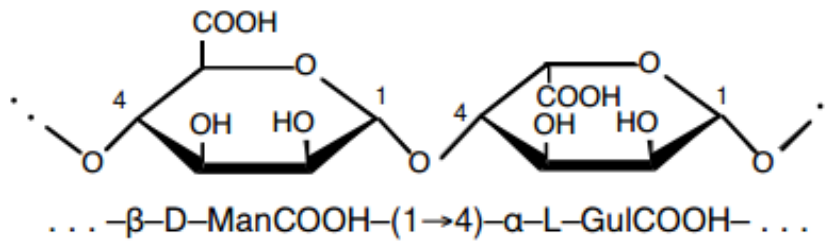
Σχήμα 4.20: Δομή Αγαρόζης (ή αγαράνης)

Οι **καραγκενάνες** βρίσκονται κυρίως στα φύκη Irish mosh και έχουν παρόμοια δομή με την αγαρόζη αλλά με ημιεστεροποιημένες θειικές ομάδες με ιόντα K και Ca, κάθε 10 μόρια γαλακτόζης, περίπου.

Οι καραγκενάνες έχουν την ιδιότητα να συνδέονται με την καζεΐνη του γάλακτος και να σχηματίζουν πηκτή γι' αυτό χρησιμοποιούνται στην γαλακτοβιομηχανία ως πηκτηματοποιητές και σταθεροποιητές.

Η **αλγίνη ή αλγινικό οξύ** βρίσκεται στα κυτταρικά τοιχώματα των φαιοφυκών (brownalge) και συνιστά γραμμικό πολυμερές 100-1000 δομικών μονάδων που αποτελούνται από το διμερές $\beta\text{-O-μαννουρονικού οξέος}$ και $\alpha\text{-L-γουλουρονικού}$

οξέος ενωμένων με (1→4)-γλυκοζιτικούς δεσμούς. Το μαννουρονικό και το γουλουρονικό οξύ είναι τα αντίστοιχα ουρονικά οξέα της μαννόζης και της γουλόζης (Gul). Η γουλόζη είναι ισομερής της γλυκόζης όπως και η μαννόζη.



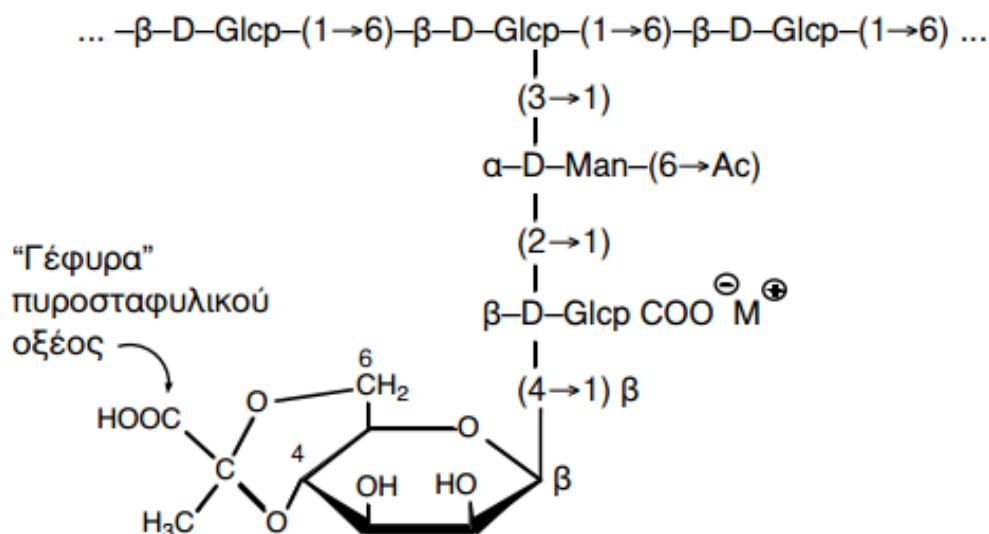
Σχήμα 4.21: Δομή Αλγίνης (ή αλγινικό οξύ)

Αλγινικά άλατα με Fe^{2+} , $\text{Mg}^{2+}\text{NH}_4^+$ κ.ά. σχηματίζουν ιξώδη διαλύματα και βρίσκουν εφαρμογή στην παρασκευή παγωτών ως παχυρευστοποιητές, σταθεροποιητές, πηκτωματοποιητές και γαλακτοματοποιητές.

3ον) Δεξτράνες και ξανθάνες

Παράγονται από διάφορους μικροοργανισμούς, π.χ. *Leuconostoc mesenteriodes* και *Xanthomonas campestris*, και χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία τροφίμων ως παχυντές, σταθεροποιητές, ενισχυτές αφρού κ.ά.

Έχουν την βασική δομή της κυτταρίνης με έναν τρισακχαρίτη μαννόζης-γλυκουρανικού οξέος-μαννόζης να συνδέεται κατά διαστήματα με την αλυσίδα της β-D-γλυκόζης στην 3-θέση, με την 1-θέση μιας μαννόζης. Οι 6-θέσεις της μαννόζης μπορεί να είναι ακετυλιωμένες (Ac-) και οι 4- και 6-θέσεις της δεύτερης μαννόζης μπορεί να είναι συνδεδεμένες με γέφυρα πυροσταφυλικού οξέος. Στο καρβοξύλιο του γλυκουρονικού δεσμεύονται διάφορα ιόντα μετάλλων (M^+). Μια ξανθάνη έχει τον συντομογραφικό τύπο του Σχήματος 4.22.



Σχήμα 4.22: Δομή ξανθάνης

4ον) Κόμμεα (Αραβικό κόμμι)

Έχουν δομή παρόμοια των πηκτινών αλλά με σκελετό Glc_pCOOH και Gal_p (αντί για Gal_pCOOH) και με πλευρικούς υποκαταστάτες GlcCOOH , Rha, Ara, Man (αντί Rha).

4.14.2. Ο ξυλώδης ιστός

Έχει ως βάση την κυτταρίνη και η σταθερότητα της δομής ενισχύεται από την ημι-κυτταρίνη, από την πρωτεΐνη εξετσίνη και τον την λιγνίνη.

Οι ημικυτταρίνες περιβάλλουν “εν είδει” δικτυωτού τα μικροϊνίδια της κυτταρίνης και έτσι την σταθεροποιούν, χωρίς χημικούς δεσμούς αλλά με δεσμούς υδρογόνου.

Η **λιγνίνη** είναι ένα μεγαλομοριακό πολυμερές με βάση την κονιφερυλ-αλκοόλη και με συμμετοχή της σιναπυλλικής αλκοόλης και της κουμαριλυκής αλκοόλης. Η λιγνίνη είναι αδιάλυτη στο νερό και δε μεταβάλλεται από τα εντερικά μικρόβια.

Η **εξετσίνη** είναι στηρικτική πρωτεΐνη που σταθεροποιεί την όλη δομή με ελικοειδή διαδρομή μεταξύ των μικροϊνιδίων του φυτικού ιστού διαμέσου δεσμών υδρογόνου.

4.15. Ερωτήσεις επί του 4ου Κεφαλαίου

1. Να γραφούν οι μη κυκλικοί τύποι των μονοσακχαριτών των παραδειγμάτων 1 και 2: (α) της D-σειράς και (β) της L-σειράς;
2. Να γραφούν οι δομές Fischer, Haworth και Angyal των μορίων: α) $\alpha\text{-D-Glc}$
β) $\beta\text{-D-Glc}$
3. Ποια η δομή της περιστροφής 180° στον άξονα των χ της $\beta\text{-D-Rib}$;
4. Ποια η δομή Haworth της $\beta\text{-D-Fru}$; και ποια η δομή της εκ περιστροφής 180° στον άξονα των χ ;
5. Ποια η δομή εκ περιστροφής 180° στον άξονα των χ της $\alpha\text{-dRib}$;
6. Ποια η δομή και η ονομασία της β -μαλτόζης;
7. Ποια είναι η δομή και η ονομασία της β -λακτόζης; Τι είναι το άγαρ;
8. Ποια η δομή της αμυλοπικτίνης; Ποια της αμυλόζης;
9. Ποια η δομή της κυτταρίνης, η προέλευση και οι χρήσεις της;
10. Ποια η δομή του γλυκογόνου και ποιος ο βιολογικός του ρόλος;
11. Πως γίνεται ο γλυκοζιτικός δεσμός; Ποια η δομή της αμυγδαλίνης;
12. Τι είναι οι αραβινάνες; Τι είναι η ημικυτταρίνες;
13. Τι είναι οι δεξτρίνες και τι το sephadex;
14. Τι είναι η ηπαρίνη και ποια η δομή της;
15. Τι είναι οι υδατάνθρακες και πως διακρίνονται; Να γραφούν οι ονομασίες δυο μελών κάθε κατηγορίας.
16. Τι είναι η εναντιομέρεια και πως καθορίζονται οι αντίποδες στις τριόζες και πως στις τετρόζες και στις εξόζες;
17. Τι είναι η στροφή του πολωμένου φωτός στα διαλύματα σακχάρων; Να αναφερθούν παραδείγματα.
18. Τι είναι η διαστερεομέρεια; Παραδείγματα στις εξόζες.

19. Τι είναι η επιμέρεια; Παραδείγματα στις εξόζες.
20. Τι είναι η ανωμέρεια; Παραδείγματα στις εξόζες.
21. Πως γίνεται η διάκριση των εναντιομερών, πως των διαστερομερών; Πως των επιμερών και πως των ανωμερών, εξόζων;
22. Που συναντάται η συντακτική ισομέρεια στις εξόζες; Παράδειγμα.
23. Πως προκύπτουν οι δομές Haworth από τις δομές Fisher;
24. Πως προκύπτουν οι δομές Angyal από τις Haworth ;
25. Ποια είναι η κατανομή των διαφόρων μορφών της γλυκόζης σε υδατικό διάλυμα;
26. Ποια είναι τα παράγωγα οξειδωσης της γλυκόζης;
27. Ποια είναι τα παράγωγα αναγωγής της γαλακτόζης;
28. Ποια είναι τα κυριότερα παράγωγα αντικατάστασης της γλυκόζης στην φύση;
29. Ποια είναι τα κυριότερα παράγωγα της γαλακτόζης στην φύση;
30. Ποιες είναι οι σπουδαιότερες πεντόζες στην φύση και ποια τα σπουδαιότερα παράγωγα τους;
31. Τι είναι το ημιακεταλικό -OH και τι το ημικεταλικό -OH και πως σχηματίζονται στις εξόζες;
32. Τι είναι τα ανάγοντα σάκχαρα και πως διακρίνονται από τα μη ανάγοντα (με χημική αντίδραση);
33. Που απαντώνται η γλυκόζη, η φρουκτόζη, η γαλακτόζη στην φύση;
34. Που απαντώνται στην φύση, η σουκρόζη, η μαλτόζη, η λακτόζη;
35. Ποια η προέλευση του αμύλου, της κυτταρίνης και του γλυκογόνου;