

Zucker und Polysaccharide

(Voet Kapitel 10)

1. Monosaccharide

2. Polysaccharide

3. Glycoproteine

2. Polysaccharide

Polysaccharide = **Glycane**, bestehen aus **glycosidisch** miteinander verbundenen Monosacchariden

Homopolysaccharide -> aus einer Sorte von Monosacchariden-> zB **Glucane** = Glucose-Polymere

Galactane = Galactose-Polymere

Heteropolysaccharide -> aus verschiedenen Sorten von Monosaccharide

Polysaccharide können im Gegensatz zu Proteinen neben **linearen** auch **verzweigte** Polymere bilden -> mehrere OH-Gruppen können glycosidische Bindung eingehen. -> viele Möglichkeiten aber Verzweigungen nach gut definierten Gesetzmässigkeiten -> schränkt Vielfalt der theoretisch möglichen Verzweigungen ein.

A. Analytik von Kohlenhydraten

Lectine = zuckerbindende Proteine z.B. Concanavalin A (bindet β -D-Glucose und β -D-Mannose)
Agglutinin (bindet NAMA und NANA)

Affinitätschromatographie mit Lectinen \rightarrow Isolation von Zuckern die oben genannte Monosaccharide enthalten.

Charakterisierung eines Oligosaccharids: 1) Monosaccharid **Bausteine**
2) **Konfiguration** am anomeren C-Atom
3) Position der **glycosidischen Bindung**

Position der verknüpfenden Bindung \rightarrow **Methylierungstechnik**: Methylierung aller OH-Gruppen, dann Ansäuern \rightarrow Ringöffnung \rightarrow freie OH-Gruppe zeigt Position der Glycosidischen Bindung an (Spektroskopie)

Sequenz und anomere Konfiguration \rightarrow durch spezifische **Exoglycosidasen** bestimmbar.
z.B. β -Galactosidase löst endständige Monosaccharide vom nichtreduzierenden Ende (Enden ohne anomeres C) ab. (vgl. AS durch exopeptidasen)

\rightarrow NMR Spektren \rightarrow Information zu Konformation.

B. Disaccharide

Saccharose (Sucrose) = Tafelzucker von Pflanzen synthetisiert -> häufigstes Disaccharid

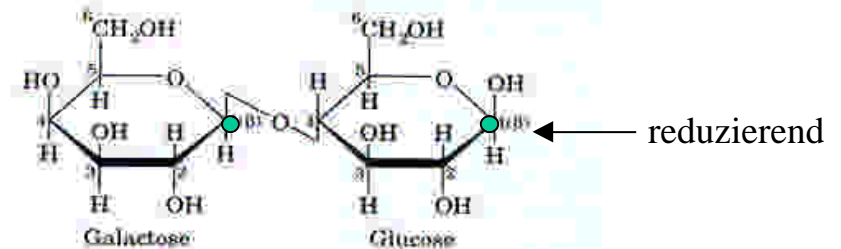
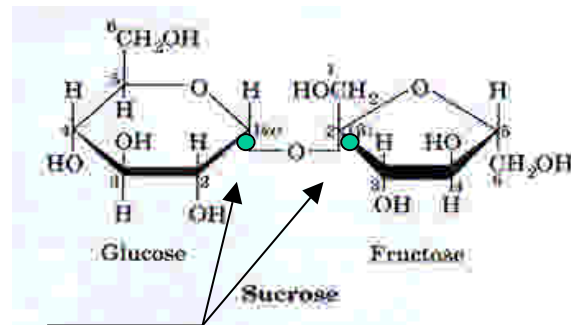
Benennung: Monosaccharid, anomere Form, Art der Verknüpfung -> für Sucrose **O- -D-Glucopyranosyl-(1->2)-**

β-D-Fructofuranosid -> -id = nichtreduzierender Zucker. Hydrolyse von Sucrose (durch β-D-Glucosidase) -> Invertzucker

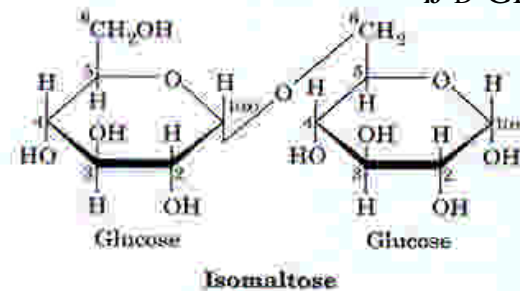
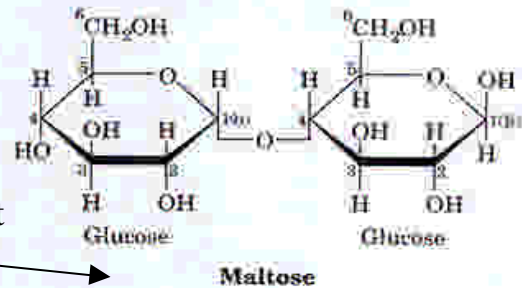
(opt. Drehung ändert von rechts nach links). Lactose = Milchzucker gespalten durch β-D-Galactosidase (Lactase)-> Enzym fehlt in gewissen Populationen -> Lactose wird mikrobiell zu CO₂, H₂, und org. Säuren im Darm abgebaut -> Blähungen->

Lactose Intoleranz.

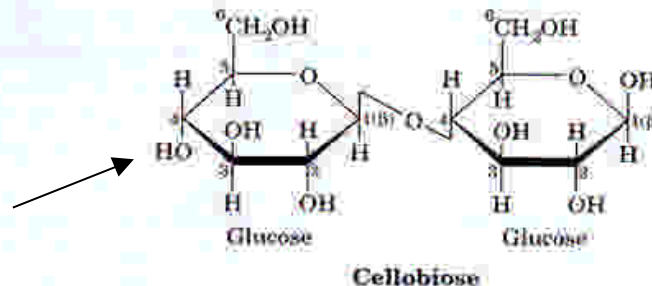
Beide Zucker mit anomeren C verknüpft-> **nicht reduzierender Zucker**



Hydrolyseprodukt der Stärke

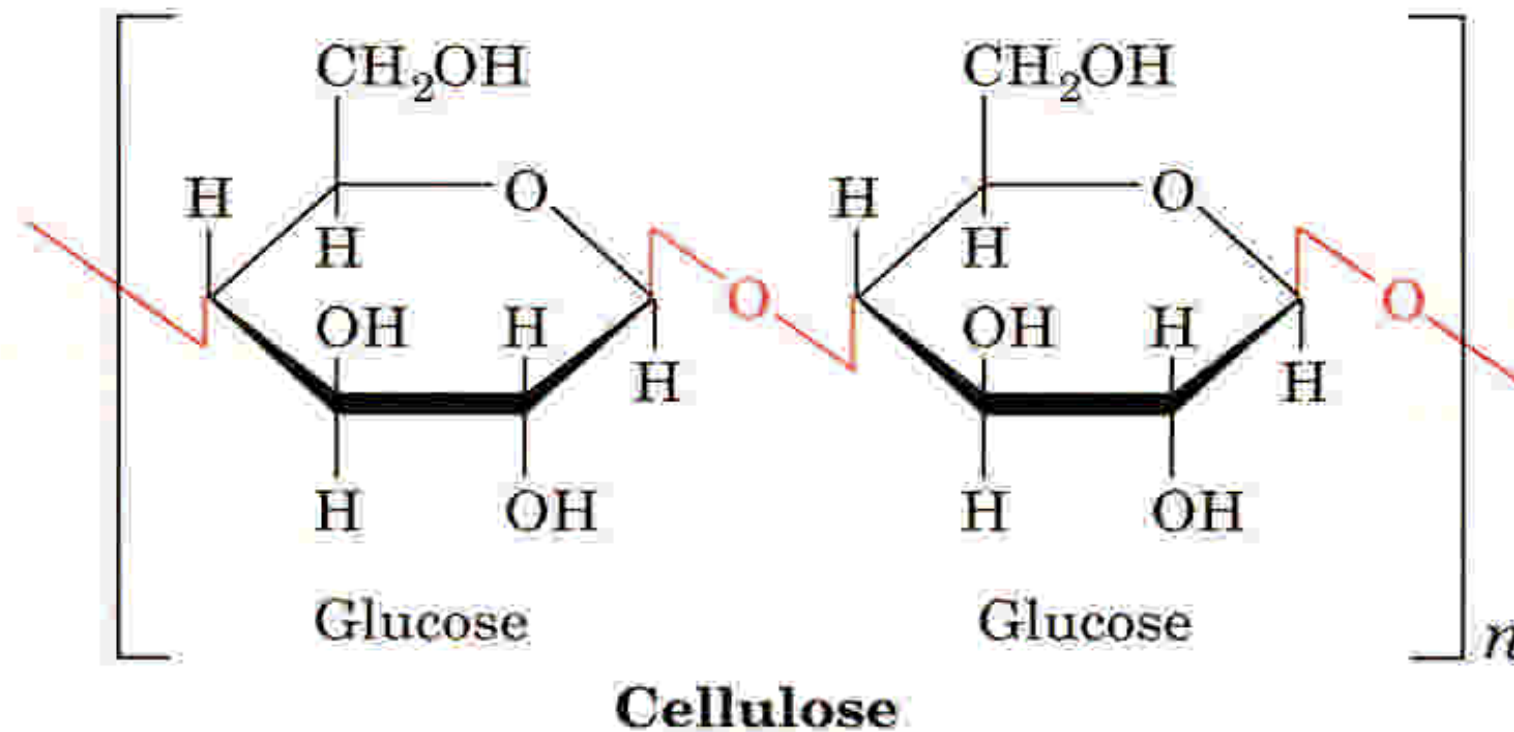


Baueinheit der Cellulose



Primärstruktur anhand der Methylierungstechnik aufgeklärt.

Cellulose = lineares Polymer (Glucan) bis zu 15'000 Glucoseeinheiten. Verbunden über β (1 \rightarrow 4) glycosidische Bindung. Synthese ohne genetische Matrix.



Struktur von Cellulose:

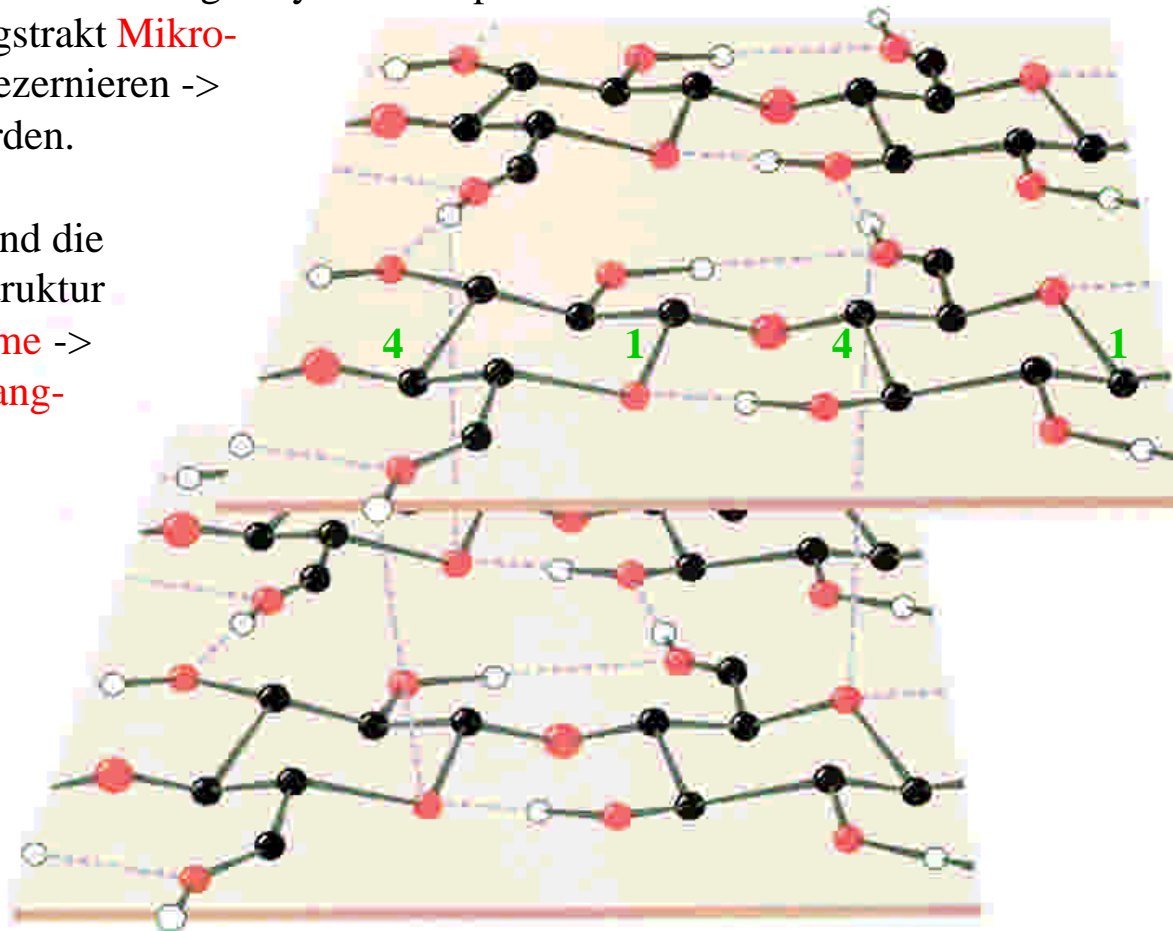
Röntgenstrukturanalyse -> über **Wasserstoffbrücken** stark **vernetzte Struktur**-> Zugfestigkeit und trotz vieler H-Brücken unlöslich in Wasser.

Cellulosefasern sind in **Matrix** eingebettet -> Matrix-Polysaccharide
in Holz ist Matrix Lignin haltig (Phenol-Polymer)

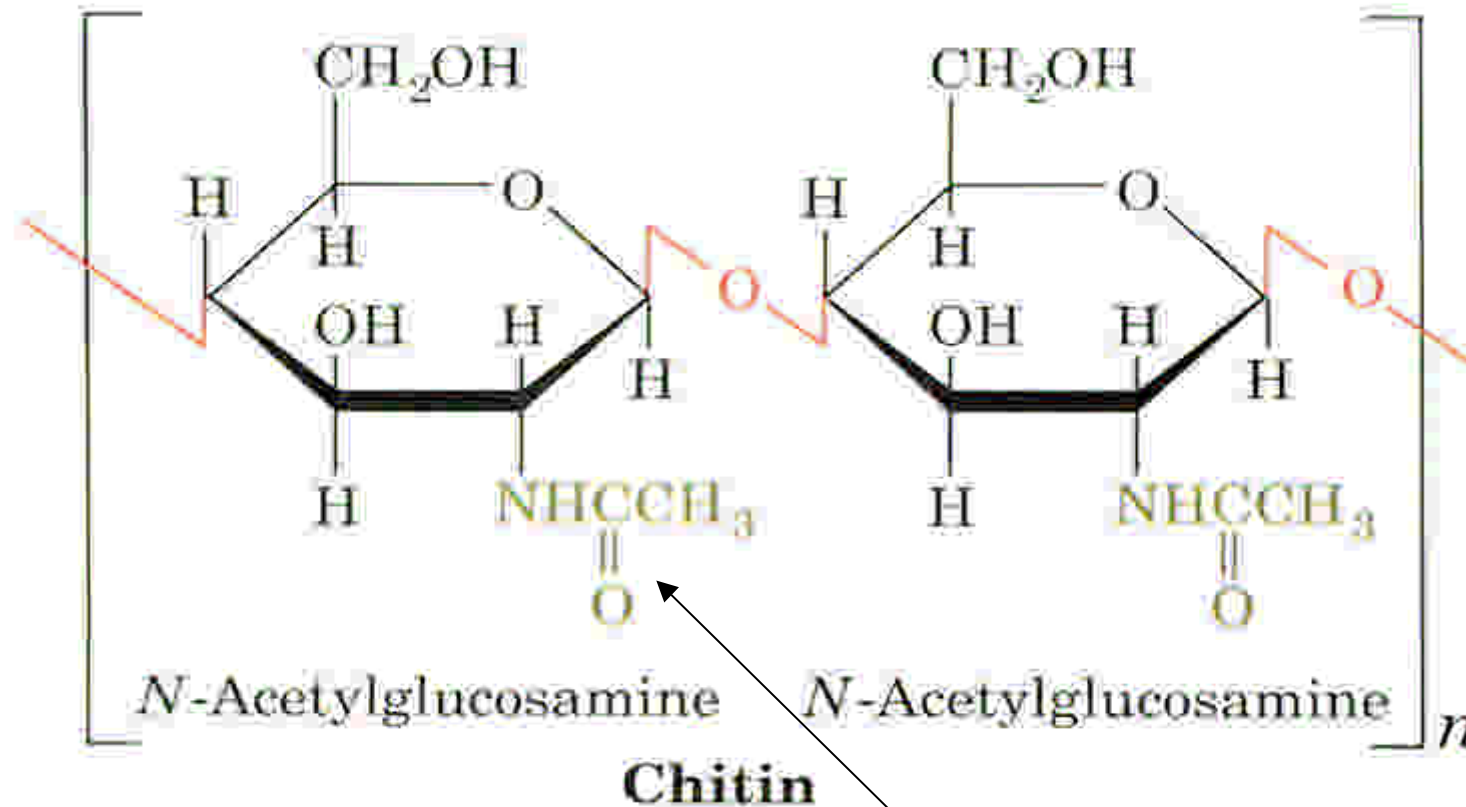
Vertebraten können Cellulose **nicht verdauen** (spalten) da keine eigenen Enzyme die β (1 -> 4) glycosidische Bindung enzymatisch spalten.

Herbivoren haben im Verdauungstrakt **Mikroorganismen** die **Cellulase** sezernieren -> Cellulose kann verdaut werden.

Dichte Packung von Cellulose und die durch H-Brücken stabilisierte Struktur **erschwert den Zugang der Enzyme** -> Verdau von Pflanzenteilen ein **langwieriger Prozess**.



Chitin = Strukturelement des Aussenskelets von Invertebraten (Crustaceen, Insekten, Spinnen) und Bestandteil der Zellwand vieler Pilze und Algen.



Unterschied zu Cellulose ist Acetamid an C2
In Röntgenstruktur hat Chitin ähnliche Struktur wie Cellulose.

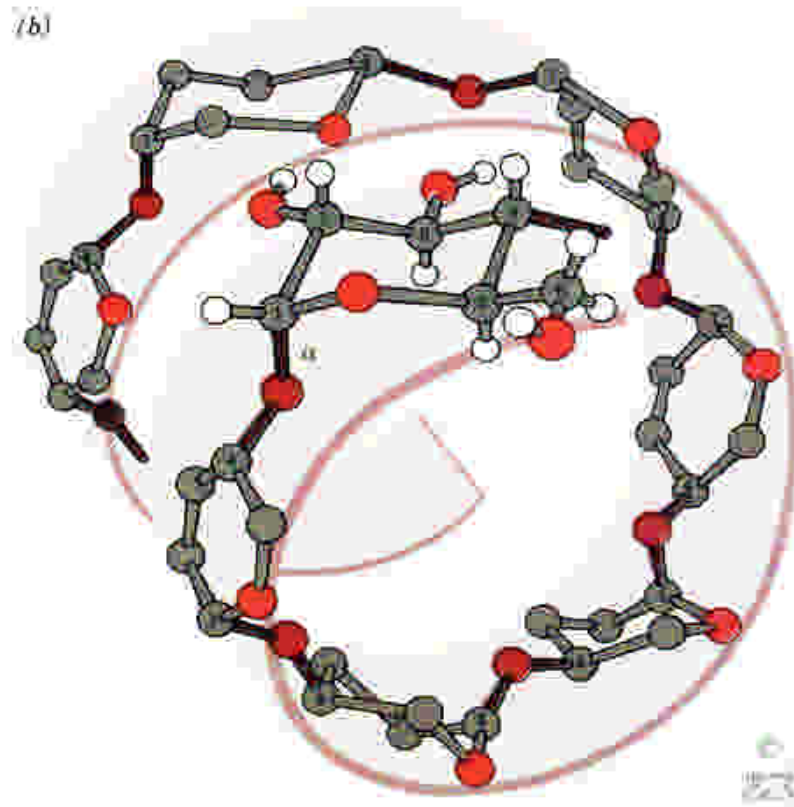
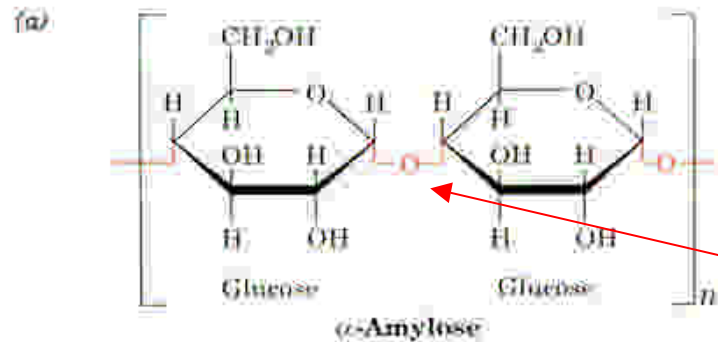
D. Depot-Polysaccharide

Stärke -> Energiereserve der Pflanze und Nährstoff für Tiere

Im Cytosol als ungelöste Granula. Stärke ist ein lineares Polymer aus einigen tausend Glucose Einheiten.

Verknüpfung: **(1->4)- glycosidisch** – Amylose

-> – Amylose ist ein Isomer der Cellulose welche β (1->4) Bindungen hat



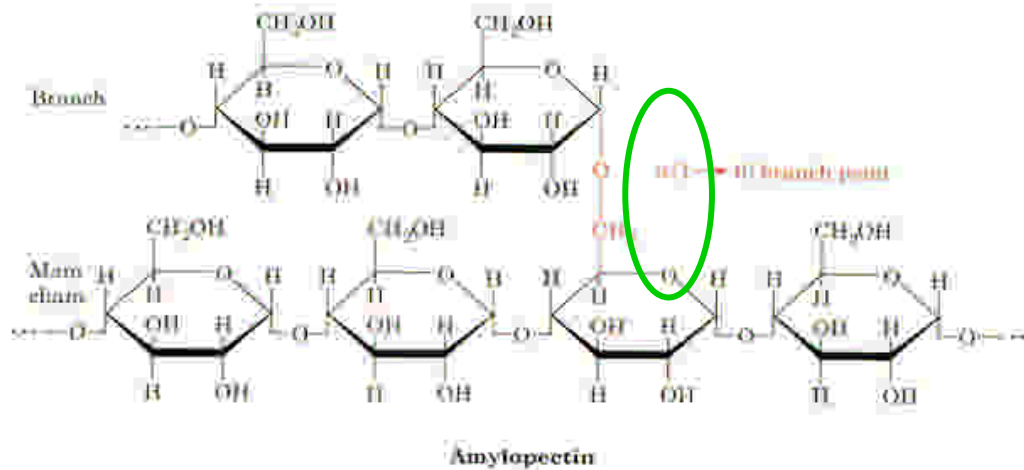
Konsequenzen der (1->4)- glycosidischen Bindung:

Struktur ist **helical geknäuelte Aggregation** nicht wie Cellulose gestreckt und dicht gepackt (Glucose Moleküle sind 180° zueinander verdreht).

Amylopectin -> jede 24.-30. Glucose-Einheit Verzweigung (1-> 6)- glycosidische Bindung.

Warum Glucoseketten und nicht einzelne Glucosemoleküle speichern? -> **Senkung des osmotischen Druckes** da keine vollständige Hydratisierung nötig.

(a)



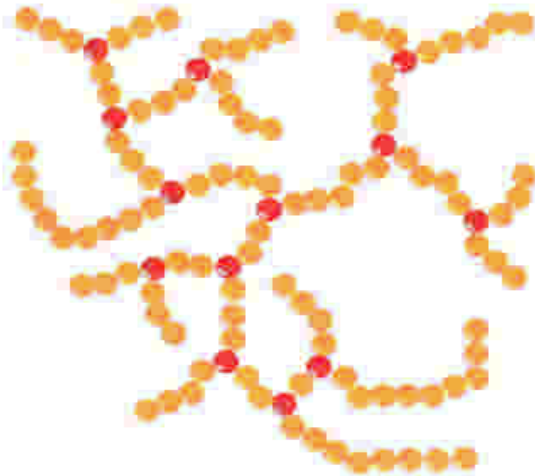
Verdauung der Stärke verläuft in Etappen:

Im Mund -**Amylase** -> spaltet lineare (1-> 4)- glycosidische Bindungen, aber nicht solche die nahe an einer Verzweigung sind.

Im Magen -> -Amylase wird durch Säure inaktiviert, Kettenlänge nun etwa 8 Glucoseeinheiten.

-Amylase des Pankreas -> Maltose, Maltotriose und **Dextrine**
Dextrine = Oligosaccharide die (1-> 6)- Zweige enthalten.

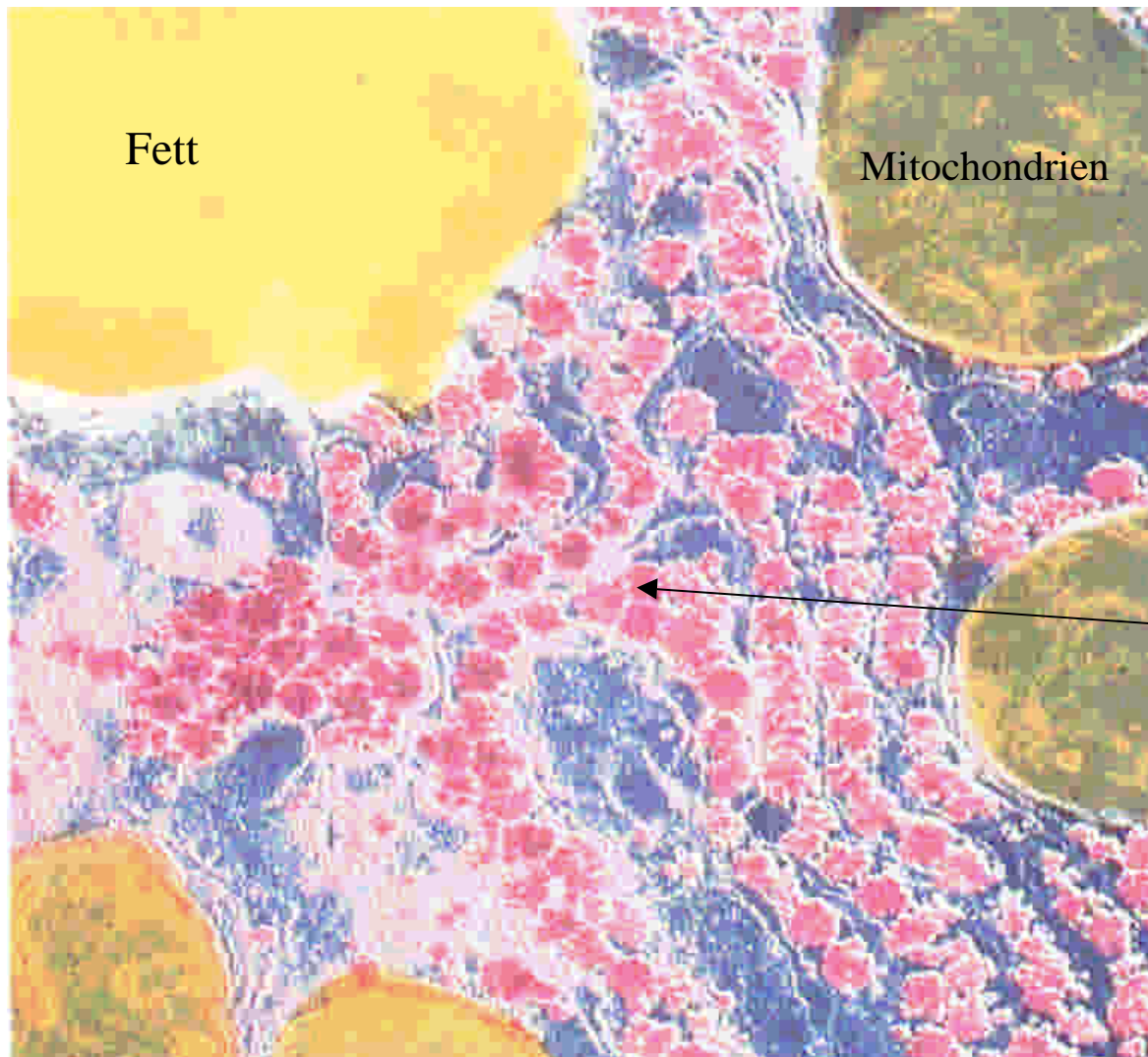
(b)



Im Darm -> Bürstensaum des Darmepithels: -**Glucosidase**, -**Dextrinase** (=Debranching Enzyme, öffnet 1->4 und 1->6), Saccharase und Lactase. -> Monosaccharide aufgenommen von Darmepithel -> in Blutkreislauf.

Glycogen ist Energiespeicher in Tieren

Wie Stärke liegt auch Glycogen als Granulat im Cytosol der Zelle vor (Vorwiegend Skelettmuskel, Leber). Strukturell Amylopectin und Glycogen ähnlich. Glycogen jedoch verzweigter, alle 8-12 Glucoseeinheiten.



Abbau: Glycogen-Phosphorylase -> Phosphorolyse vom nichtreduzierenden Ende -> Glucose-1-Phosphat entsteht.

Durch hohen Verzweigungsgrad -> Vielzahl von nichtreduzierenden Enden -> Glucose wird aus Glycogen schnell freigesetzt.

Verzweigungen durch Debranching-Enzyme.

Glycogen Granula

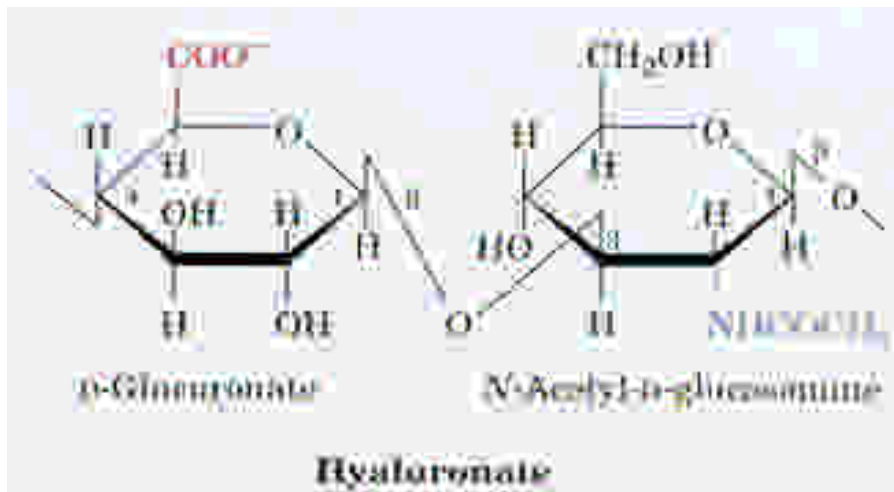
E. Glycosaminoglycane

Im **Extrazellulärraum** von Bindegewebe, Knorpel, Sehnen, Haut als **gelartige Grundsubstanz**. Glycosaminoglycan-Lösungen sind **schleimig, hochviskos und elastisch**. Glycosaminoglycan= Polysaccharid aus Uronsäure- und Hexosamin-Anteilen.

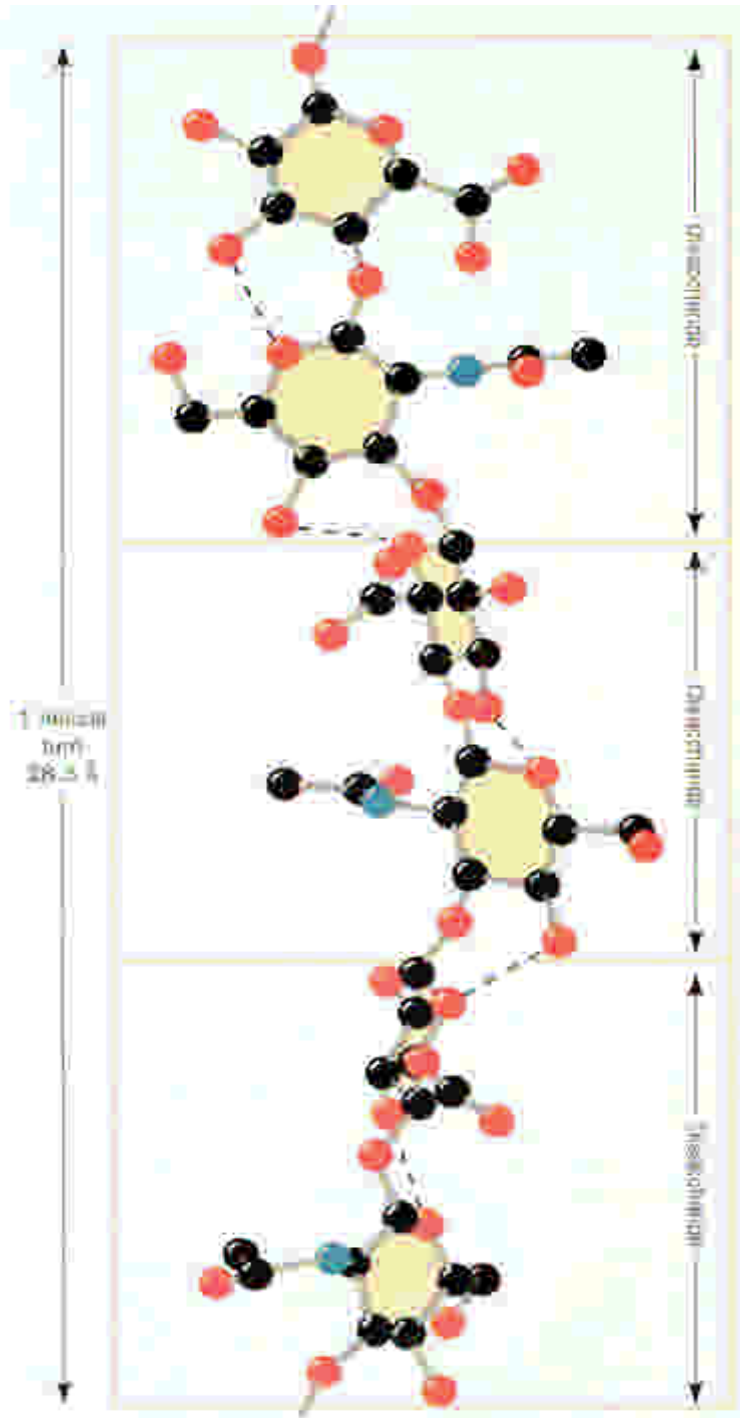
Hyaluronsäure

-Bestandteil der Grundsubstanz des **Bindegewebes, der Synovialflüssigkeit** der Gelenke und des **Glaskörpers** des Auges.

-250- 25 000 Disaccharid Einheiten -> Polyanion -> bindet Kationen (K⁺, Na⁺, Ca⁺)



-Röntgenstrukturanalyse -> Hyaluronat = gestreckte linksgängige Einzelstranghelix



Faserstruktur von Hyaluronat

3 Disaccharid Einheiten pro Windung

Polyanion mit starken **intramolekularen Abstossungskräften**

Hydratisiert -> 1000 fach **grösseres Volumen** als in wasserfreier Form

Viskosität abhängig von einwirkenden Kräften.

Geringe Scherkräfte -> als dichte Knäuel -> hohe Viskosität

Hohe Scherkräfte -> Moleküle richten sich in Fließrichtung -> Widerstand wird geringer

= **thixotropes Verhalten** -> stossdämpfende Wirkung

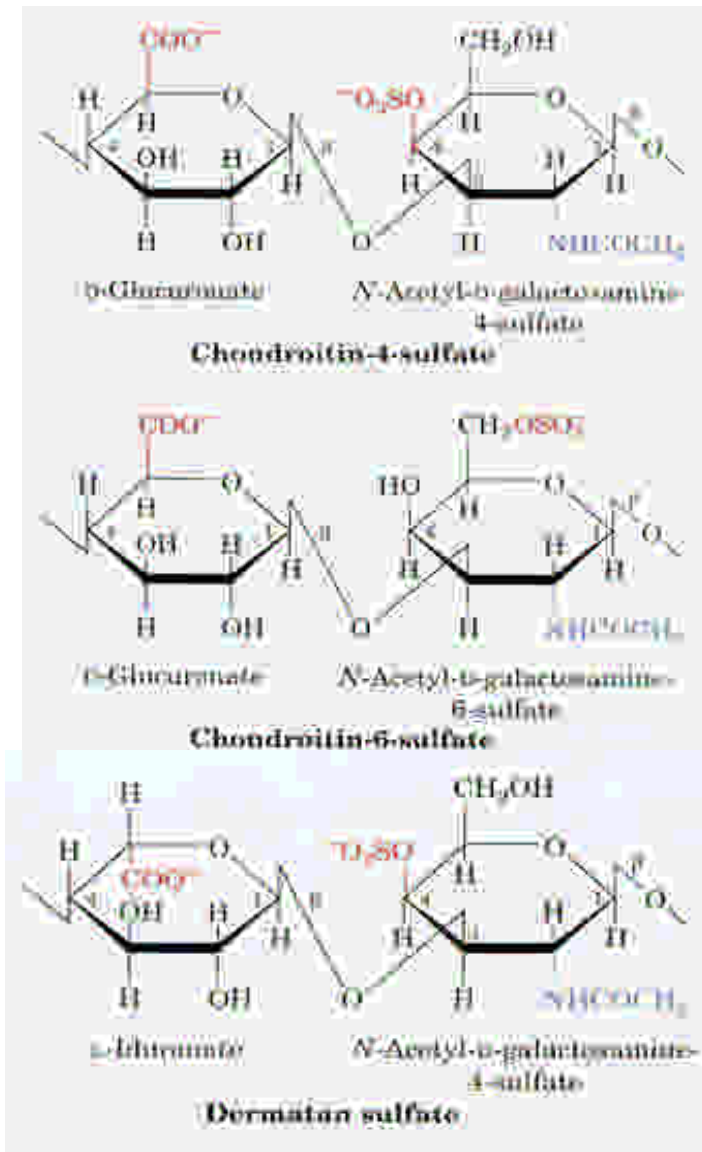
Hyaluronidase baut Hyaluronat ab.

Hyaluronidase in invasiven Bakterien, Schlangen und Insekten-gift

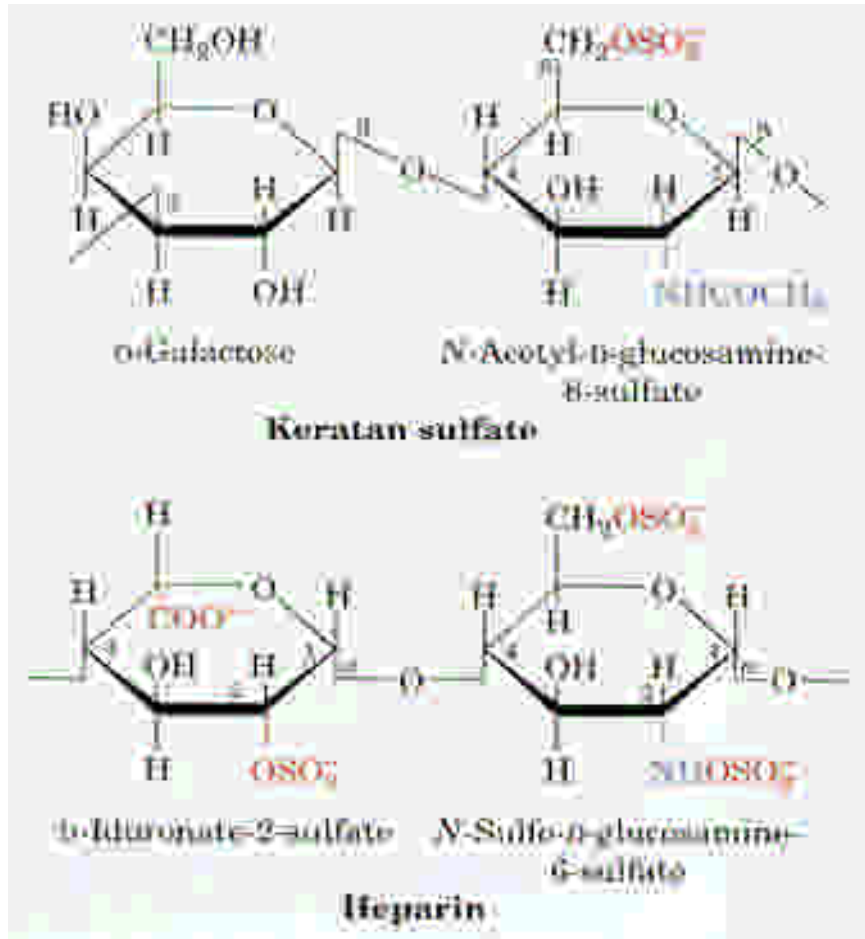
Andere Glycosaminoglycane

In Grundsatz auch sulfatierte Glycosaminoglycane

Chondroitinsulfate:
Hauptbestandteil von Knorpel
als 4-Sulfat oder 6-Sulfat



Dermatansulfat:
Vorwiegend in der Haut
Epimerisierung an C5 -> kann auch Glucuronat enthalten



Keratansulfat: nicht zu verwechseln mit dem Protein Keratin. Sulfatanteil kann variieren.

Heparin: variabel verestertes Glycosaminoglycan

Nicht in Bindegewebe sondern fast ausschliesslich in Mastzellen.

verhindert fulminante Gerinnung nach Verletzung = **Gerinnungshemmer** (dient als Ca-Ionen Fänger)