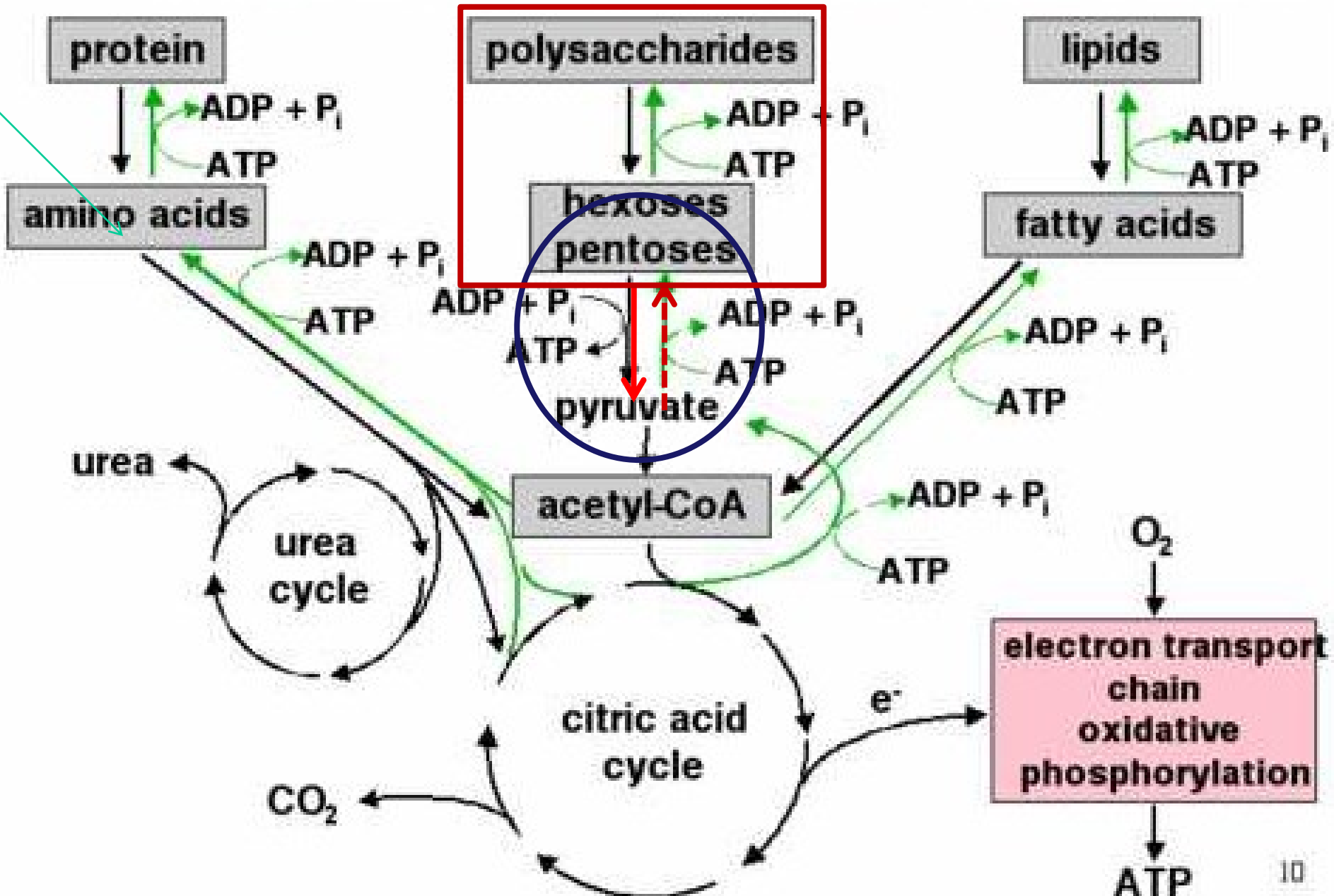
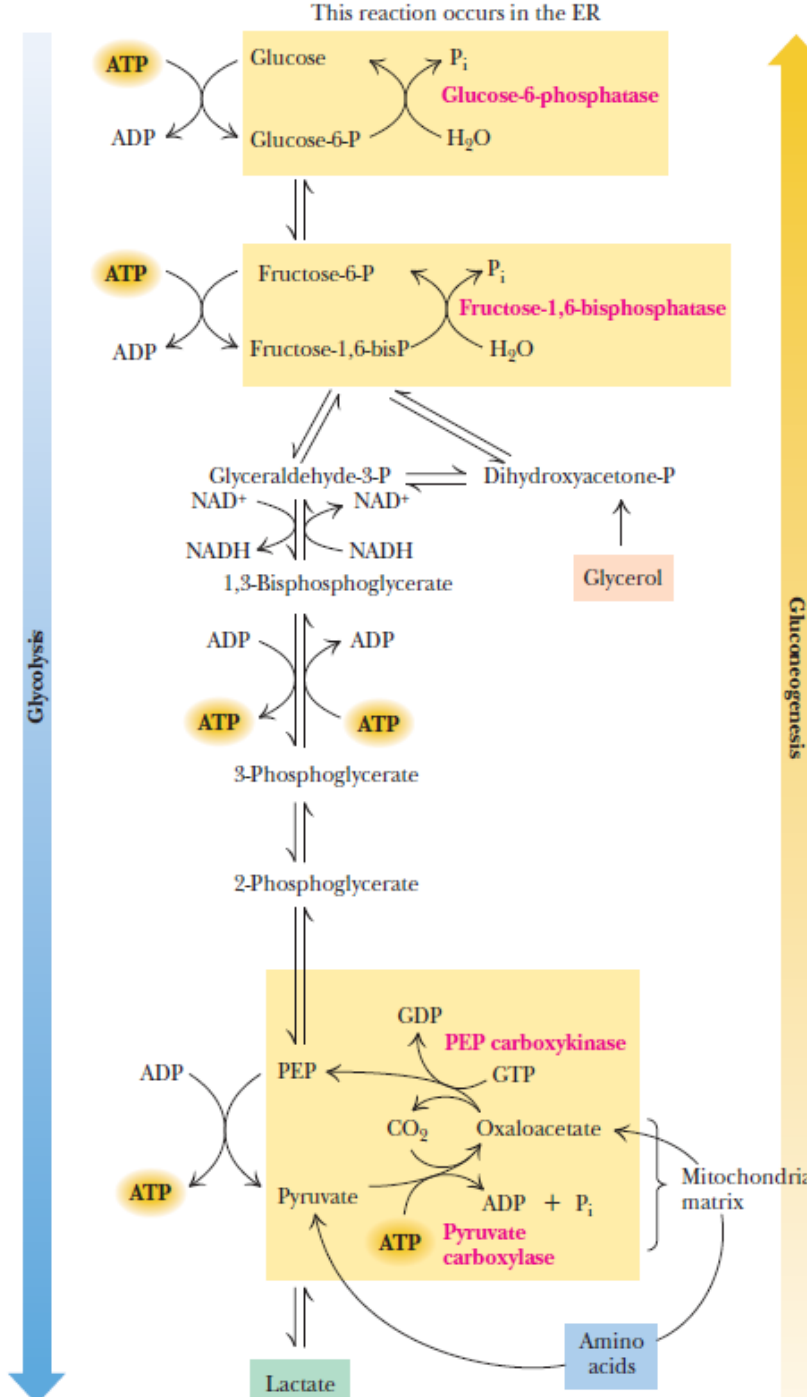


Σύνοψη του μεταβολισμού



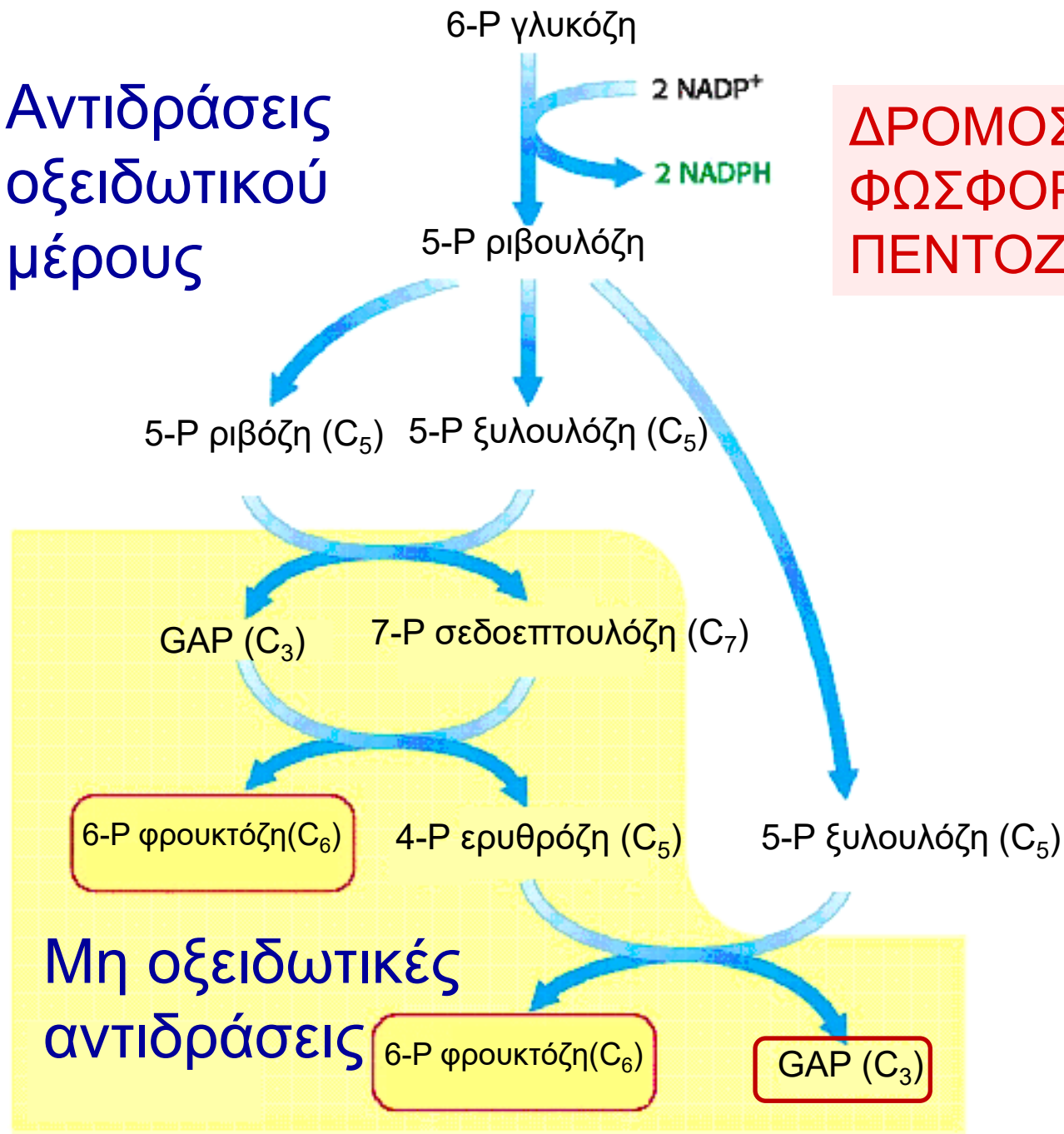
ΓΛΥΚΟΛΥΣΗ



ΓΛΥΚΟΝΕΟΓΕΝΕΣΗ

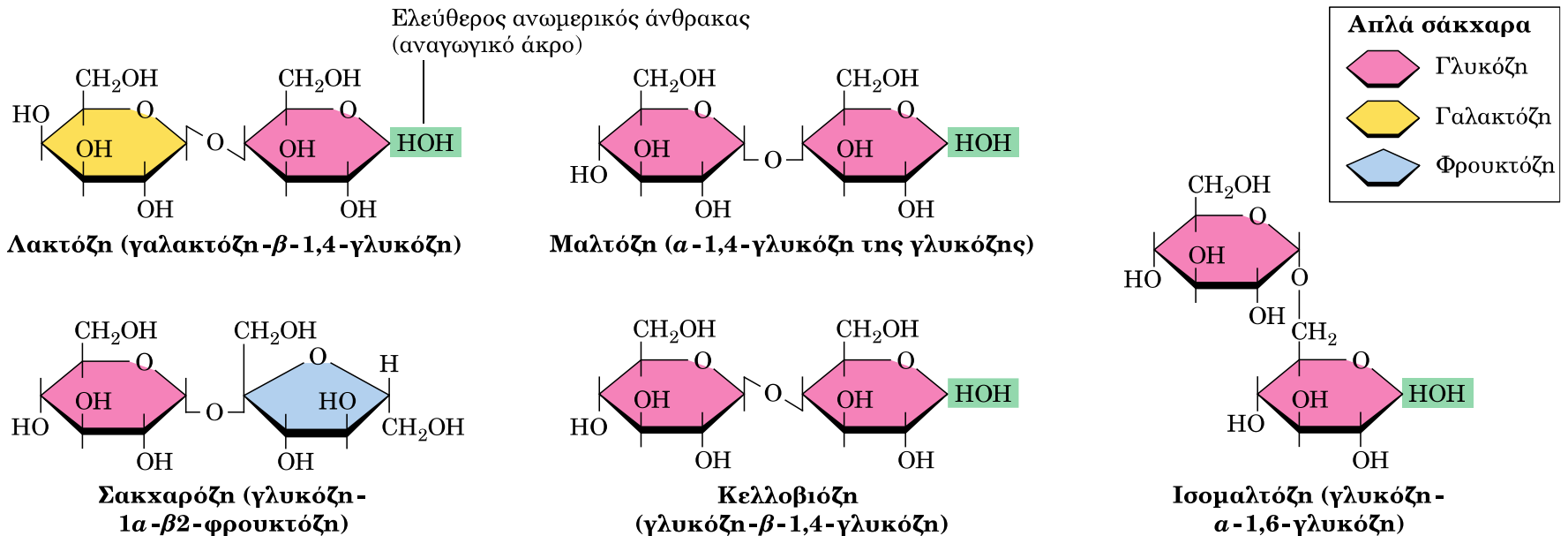
Αντιδράσεις οξειδωτικού μέρους

ΔΡΟΜΟΣ ΤΩΝ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΠΕΝΤΟΖΩΝ



Ολιγοσακχαρίτες και πολυσακχαρίτες

Ολιγοσακχαρίτες: με λιγότερες από 10 μονάδες σακχάρων



	Ομογλυκάνες (Πολυμερή του ίδιου απλού σακχάρου)
Πολυσακχαρίτες	Ετερογλυκάνες (Πολυμερή συνήθως 2-3 δομικών λίθων)
	Συζευγμένες ενώσεις (γλυκοπρωτεΐνες, γλυκολιπίδια)

ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΣΑΚΧΑΡΑ

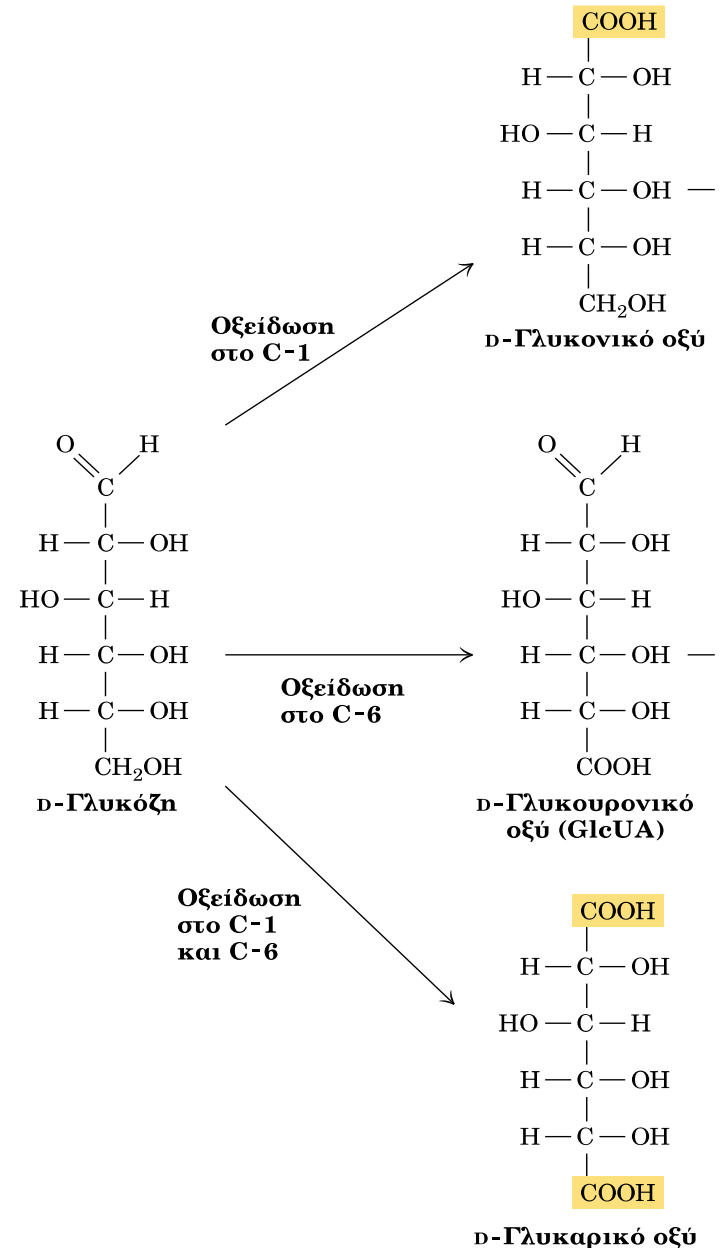
Οι μονοσακχαρίτες μπορούν να μετατραπούν σε διάφορες παράγωγες μορφές.

Μια ποικιλία χημικών και ενζυμικών αντιδράσεων παράγει παράγωγα (derivatives) των απλών σακχάρων.

Μερικές από τις πιο συνηθισμένες παραλλαγές είναι:

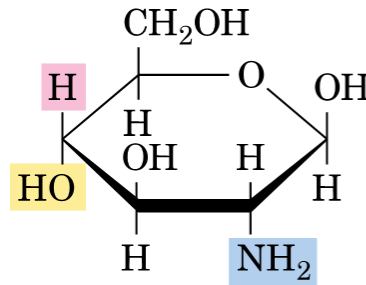
Οξέα σακχάρων.

Οι μονοσακχαρίτες μπορούν να οξειδωθούν ενζυμικά στον C-6 ή/και τον C-1.

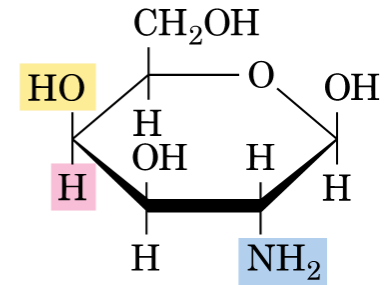


ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΣΑΚΧΑΡΑ

Αμινοσάκχαρα. Περιέχουν μια αμινομάδα αντί μιας ομάδας υδροξυλίου στη θέση C-2. Βρίσκονται σε πολλούς ολιγοσακχαρίτες και πολυσακχαρίτες.

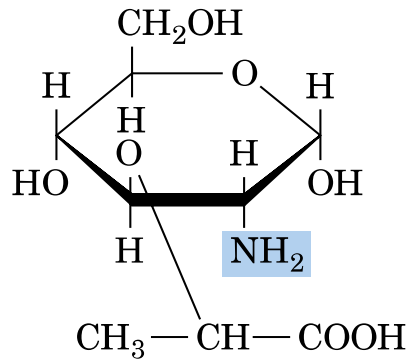


β -D-Γλυκοζαμίνη

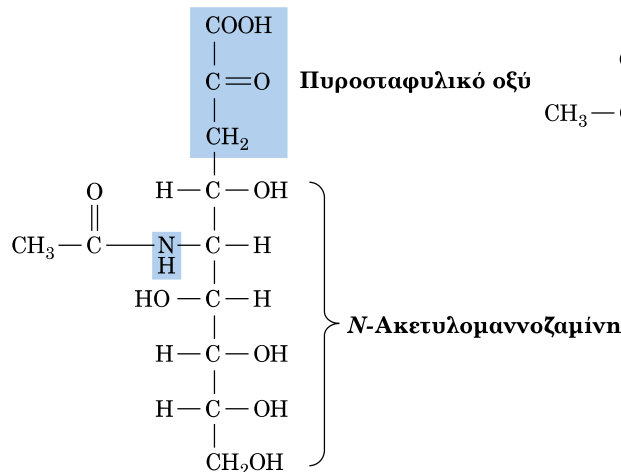


β -D-Γαλακτοζαμίνη

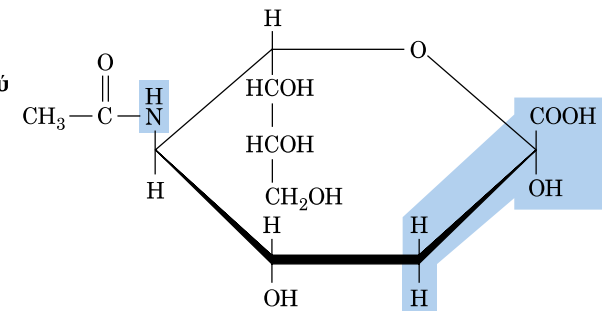
Το **μουραμικό οξύ** και το **νευραμινικό οξύ** είναι γλυκοζαμίνες συνδεδεμένες με οξέα τριών ατόμων άνθρακα.



Μουραμικό οξύ



N-Ακετυλομαννοζαμίνη



N-Ακετυλο-D-νευραμινικό οξύ (NeuNac, επίσης γνωστό ως Neu5Ac), ένα σιαλικό οξύ

Απαντάται στους πολυσακχαρίτες των βακτηριακών κυτταρικών τοιχωμάτων.

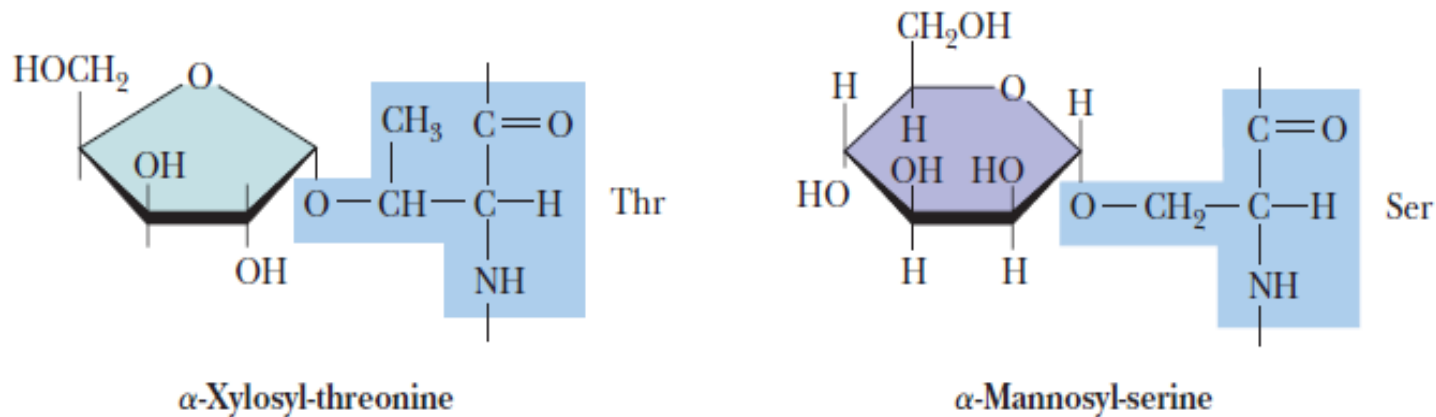
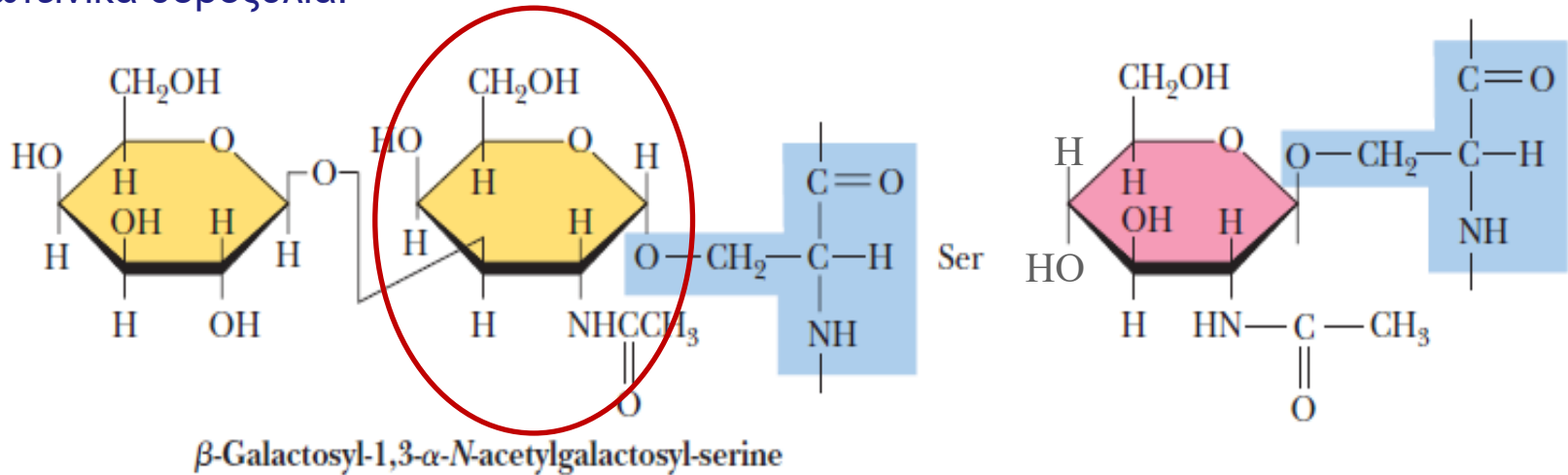
Το **νευραμινικό οξύ** (σχηματίζει δεσμό μεταξύ του C-1 της **N-ακετυλομαννοζαμίνης** και του C-3 του πυροσταφυλικού οξέος), βρίσκεται στις κυτταρικές μεμβράνες των νευρικών κυττάρων.

ΓΛΥΚΟΠΡΩΤΕΪΝΕΣ

- Πολλές πρωτεΐνες που βρίσκονται στη φύση είναι γλυκοπρωτεΐνες επειδή περιέχουν ομοιοπολικά συνδεδεμένες ομάδες ολιγοσακχαρίτη ή πολυσακχαρίτη.
- Ο κατάλογος των γνωστών γλυκοπρωτεϊνών περιλαμβάνει μεταξύ άλλων, δομικές πρωτεΐνες, ένζυμα, υποδοχείς μεμβρανών, πρωτεΐνες μεταφοράς, και ανοσοσφαιρίνες.
- Παρά τους πολλούς τρόπους σύνδεσης που μπορεί να φανταστεί ένας οργανικός χημικός, οι ομάδες των σακχάρων συνδέονται με τις πολυπεπτιδικές αλυσίδες με δύο μόνο τρόπους:
 - είτε μέσω των υδροξυλομάδων καταλοίπων σερίνης, θρεονίνης ή υδροξυλυσίνης (σε **O-συνδεδεμένους σακχαρίτες**)
 - ή μέσω του αμιδικού αζώτου ενός καταλοίπου ασπαραγίνης (σε **N-συνδεδεμένους σακχαρίτες**).

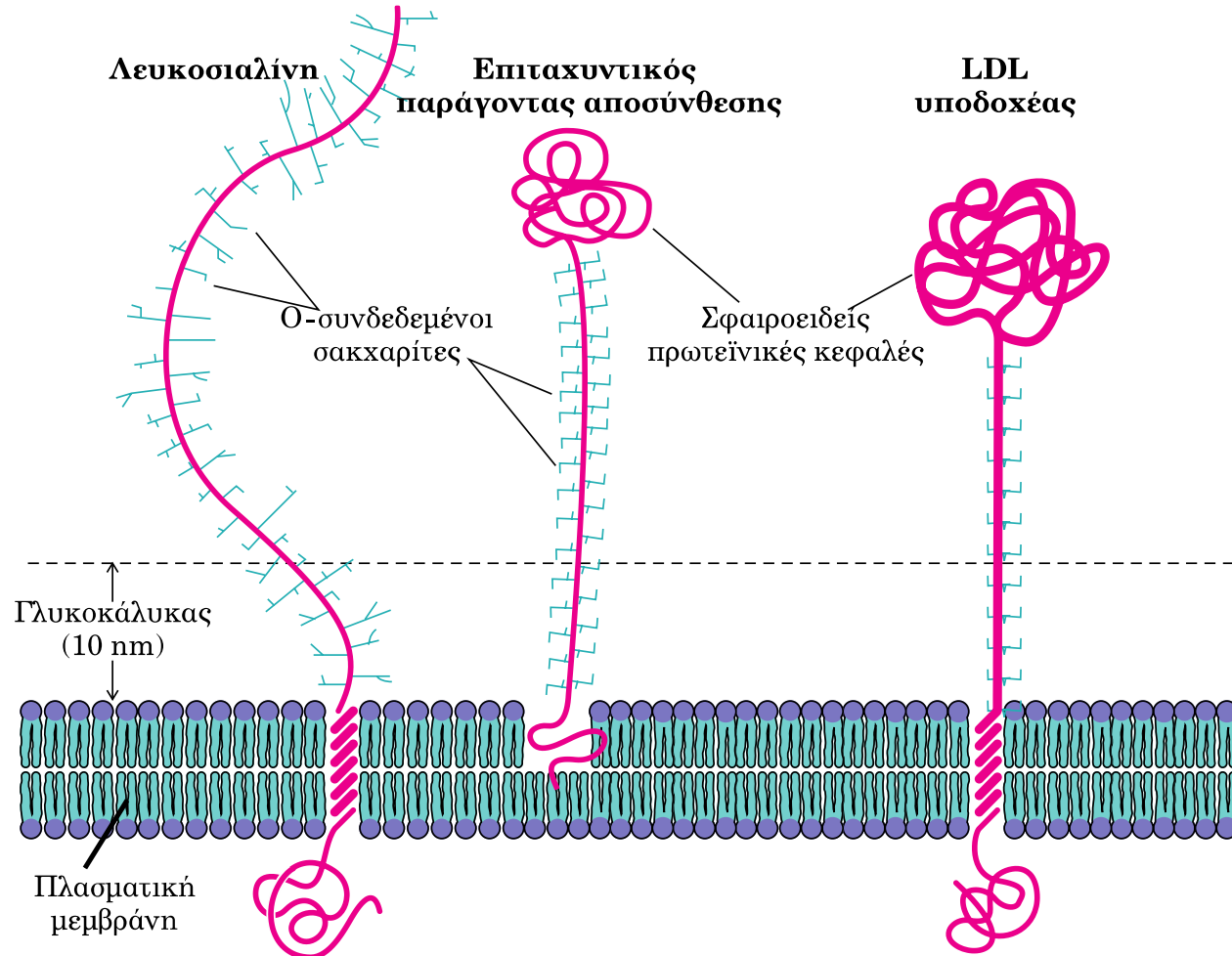
O-συνδεδεμένοι σακχαρίτες

Το σακχαρικό κατάλοιπο που συνδέεται με την πρωτεΐνη είναι συνήθως μια N-ακετυλογαλακτοζαμίνη, αλλά απαντώνται και κατάλοιπα μαννόζης, γλυκόζης και ξυλόζης συνδεδεμένα με πρωτεϊνικά υδροξύλια.



Λειτουργία Ο-συνδεδεμένων σακχαριτών των γλυκοπρωτεϊνών

Σε πολλές περιπτώσεις οι Ο-συνδεδεμένοι σακχαρίτες των γλυκοπρωτεϊνών εμφανίζονται να υιοθετούν μια άκαμπτη εκτεταμένη διαμόρφωση που μοιάζει με "βούρτσα με τρίχες" που εκτείνει τις λειτουργικές επικράτειες (αυτοτελείς δομικές περιοχές) πάνω από την επιφάνεια της κυτταρικής μεμβράνης.



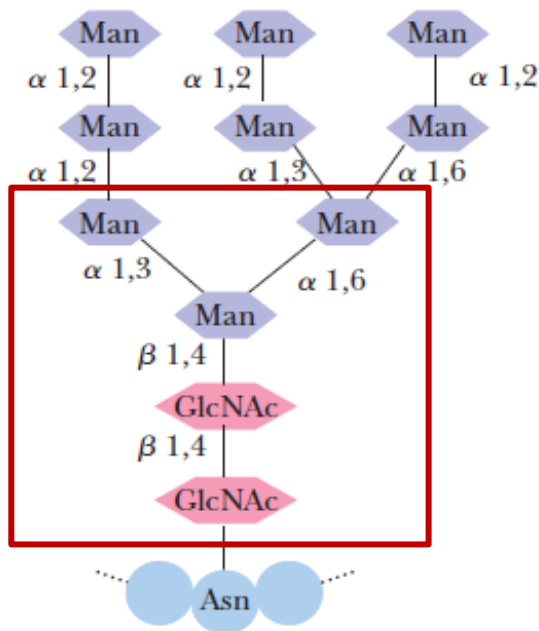
Η σηματοδότηση πρωτεϊνών με O-GlcNAc

- Η O-συνδεδεμένη N-ακετυλογλυκοζαμίνη (O-GlcNAc) με σερίνη ή θρεονίνη σε πυρηνικές και κυτταροπλασμικές πρωτεΐνες χρησιμεύει ως κυτταρικό σήμα, όπως και η φωσφορυλίωση και αποτελεί μία πανταχού παρούσα και δυναμική μετα-μεταφραστική τροποποίηση που παίρνει μέρος στη ρύθμιση της μεταγραφής, της μετάφρασης, της κυτταροσκελετικής οργάνωσης, της μεταγωγής σήματος και του κυτταρικού μεταβολισμού.
- Είναι ενδιαφέρον ότι η σηματοδότηση της O-GlcNAc και η αλληλεπίδρασή της με τη φωσφορυλίωση αλλάζουν και στις κύριες ασθένειες, όπως της γήρανσης, συμπεριλαμβανομένου του διαβήτη, του καρκίνου, του Alzheimer και της καρδιαγγειακής νόσου.

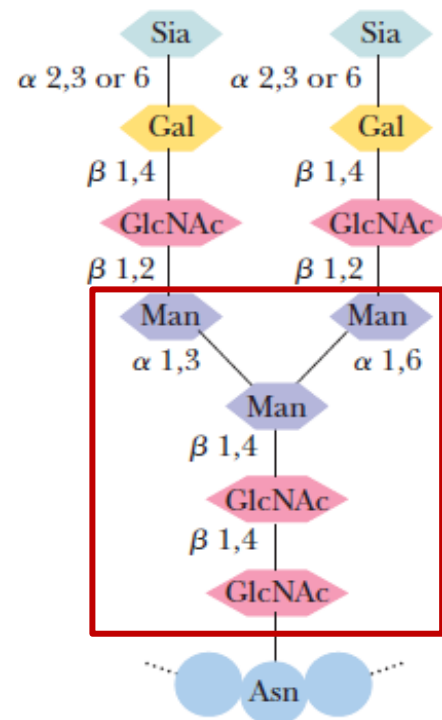
N-συνδεδεμένοι σακχαρίτες

Οι **N-συνδεδεμένοι σακχαρίτες** έχουν πάντοτε μία μοναδική δομή πυρήνα που αποτελείται από δύο κατάλοιπα N-ακετυλογλυκοζαμίνης συνδεδεμένα με μια διακλαδισμένη τριάδα καταλοίπων μαννόζης.

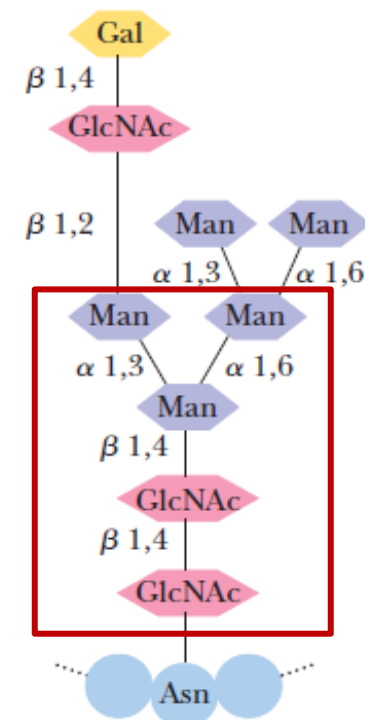
Πολλές άλλες μονάδες απλών ή τροποποιημένων σακχάρων μπορούν επιπλέον να συνδέονται με καθένα από τα υπολείμματα μαννόζης αυτού του διακλαδισμένου πυρήνα.



High mannose



Complex



Hybrid

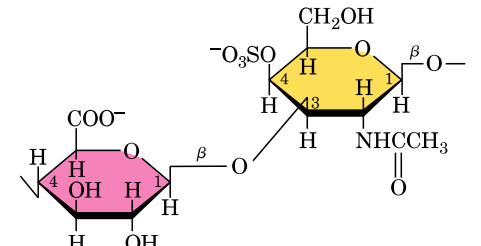
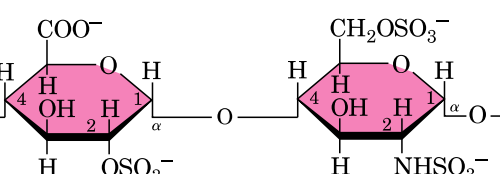
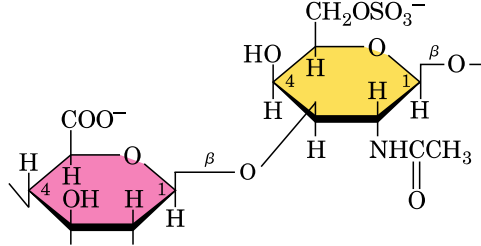
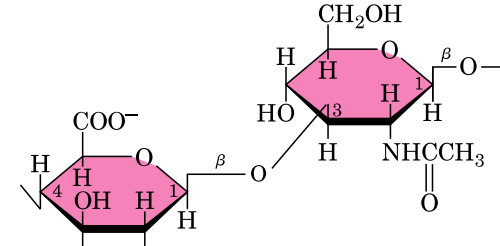
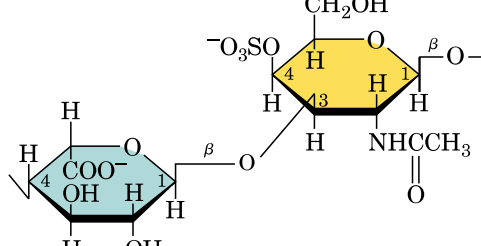
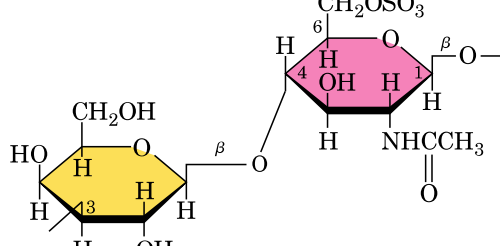
Λειτουργία N-συνδεδεμένων σακχαριτών των γλυκοπρωτεϊνών

- Οι N-συνδεδεμένοι ολιγοσακχαρίτες βρίσκονται σε πολλές διαφορετικές πρωτεΐνες, συμπεριλαμβανομένων των ανοσοσφαιρινών G και M, της ριβονουκλεάσης B, της वालουμίνης και των πεπτιδικών ορμονών.
- Η γλυκοζυλίωση μπορεί να επηρεάσει τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των πρωτεϊνών, μεταβάλλοντας τη διαλυτότητα, τη μάζα και το ηλεκτρικό φορτίο.
- Τα τμήματα υδατανθράκων έχουν αποδειχθεί ότι σταθεροποιούν τις διαμορφώσεις των πρωτεϊνών και προστατεύουν τις πρωτεΐνες από την πρωτεόλυση.
- Οι ευκαρυωτικοί οργανισμοί χρησιμοποιούν μετα-μεταφραστικές προσθήκες N-συνδεδεμένων ολιγοσακχαριτών για να κατευθύνουν επιλεγμένες πρωτεΐνες σε διάφορα μεμβρανικά διαμερίσματα.
- Πρόσφατα δεδομένα υποδεικνύουν ότι οι N-συνδεδεμένοι ολιγοσακχαρίτες προάγουν την ορθή αναδίπλωση των νεοσυντιθέμενων πολυπεπτιδίων στο ενδοπλασματικό δίκτυο.

Γλυκοζαμινογλυκάνες.

Μια κατηγορία πολυσακχαριτών που απαντώνται στην επιφάνεια των ζωικών κυττάρων και στην εξωκυτταρική ουσία και εμπλέκεται σε μια ποικιλία εξωκυττάρων (και μερικές φορές ενδοκυτταρικών) λειτουργιών.

Αποτελούνται από γραμμικές αλυσίδες επαναλαμβανόμενων δισακχαριτών στις οποίες μία από τις μονάδες μονοσακχαρίτη είναι αμινοσάκχαρο και μία (ή και οι δύο) μονάδες μονοσακχαρίτη περιέχει τουλάχιστον μία αρνητικά φορτισμένη θειική ή καρβοξυλική ομάδα.

 <p>4-θεϊκή <i>N</i>-ακετυλο D-γαλακτοζαμίνη</p> <p>D-Γλυκουρονικό</p>	 <p>2-θεϊκό- D-γλυκουρονικό</p> <p>6-θεϊκή <i>N</i>-σουλφο D-γλυκοζαμίνη</p>
4-Θεική χονδροϊτίνη	
 <p>6-θεϊκή <i>N</i>-ακετυλο D-γαλακτοζαμίνη</p> <p>D-Γλυκουρονικό</p>	 <p><i>N</i>-Ακετυλο- D-γλυκοζαμίνη</p> <p>D-Γλυκουρονικό</p>
6-Θεική χονδροϊτίνη	
 <p>4-θεϊκή <i>N</i>-ακετυλο D-γαλακτοζαμίνη</p> <p>L-Ιδουρονικό</p>	 <p>6-θεϊκή <i>N</i>-ακετυλο D-γαλακτοζαμίνη</p> <p>D-Γαλακτόζη</p>
Θεική δερματάνη	
Θεική κερατάνη	

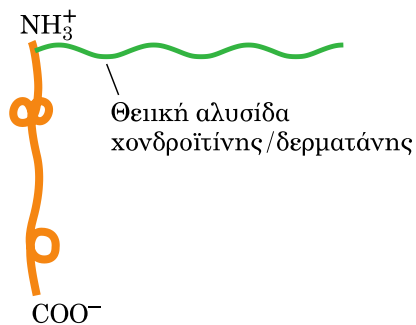
- Η **ηπαρίνη**, με το υψηλότερο καθαρό αρνητικό φορτίο των δισακχαριτών, είναι μια φυσική αντιπηκτική ουσία. Συνδέεται έντονα με την αντιθρομβίνη III (μια πρωτεΐνη που συμμετέχει στον τερματισμό της διαδικασίας θρόμβωσης) και αναστέλλει την πήξη του αίματος.
- Τα μόρια **υαλουρονικού** μπορεί να αποτελούνται από 25.000 μονάδες δισακχαρίτη, με μοριακό βάρος μέχρι 10^7 . Είναι σημαντικό συστατικό του υαλοειδούς υγρού, του βλεννογόνου και του αρθρικού υγρού, που αποτελεί το λιπαντικό υγρό των αρθρώσεων στο σώμα.
- Οι **χονδροϊτίνες** και η **θειική κερατάνη** βρίσκονται σε τένοντες, χόνδρους και άλλους συνδετικούς ιστούς.

Οι γλυκοζαμινογλυκάνες είναι συνήθως προσκολλημένες σε πρωτεΐνες, σχηματίζοντας τις **πρωτεογλυκάνες**.

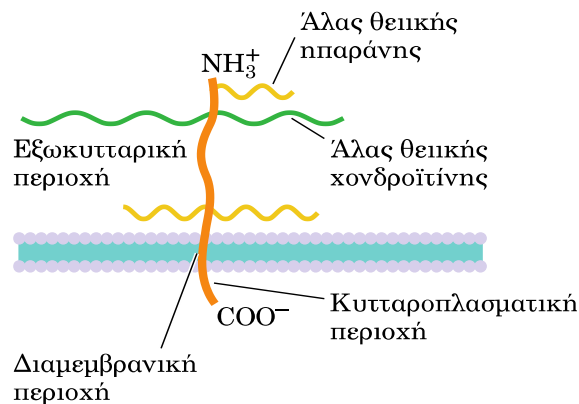
Πρωτεογλυκάνες

- Οι πρωτεογλυκάνες είναι γλυκοπρωτεΐνες, οι υδατάνθρακες των οποίων είναι κυρίως γλυκοζαμινογλυκάνες
- Είναι συστατικά της κυτταρικής μεμβράνης και του **γλυκοκάλυκα** (ενός “περιβλήματος σακχάρων” γύρω από το κύτταρο)
- Τυπικά αποτελούνται από πρωτεΐνες με έναν ή δύο τύπους γλυκοζαμινογλυκάνης.
- Οι πρωτεογλυκάνες περιλαμβάνουν τόσο διαλυτές πρωτεΐνες (π.χ. βερσικάνη, δεκορίνη) όσο και ενσωματωμένες διαμεμβρανικές πρωτεΐνες (π.χ. συνδεκάνη).

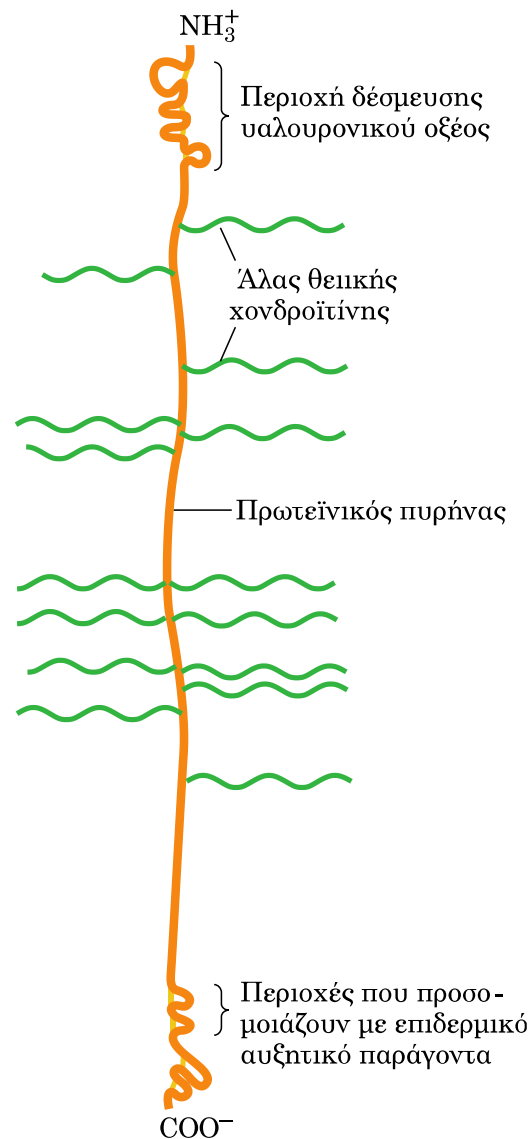
(γ) Δεκορίνη



(δ) Συνδεκάνη



(α) Βερσικάνη



Βιοσύνθεση ολιγοσακχαριτών

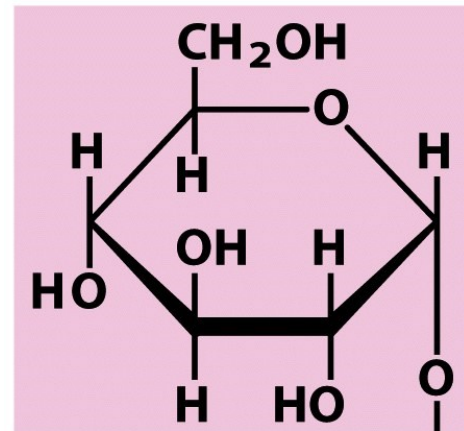
Οι γλυκοζιτικοί δεσμοί δημιουργούνται:

A) με τρανσγλυκοζυλίωση σε βάρος ενός προϋπάρχοντος γλυκοζιτικού δεσμού (σύνθεση και διάσπαση διακλαδώσεων του γλυκογόνου)

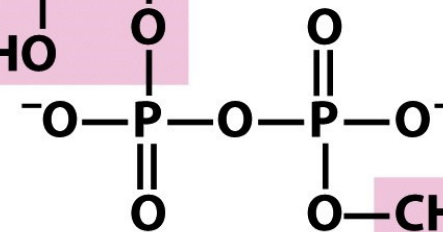
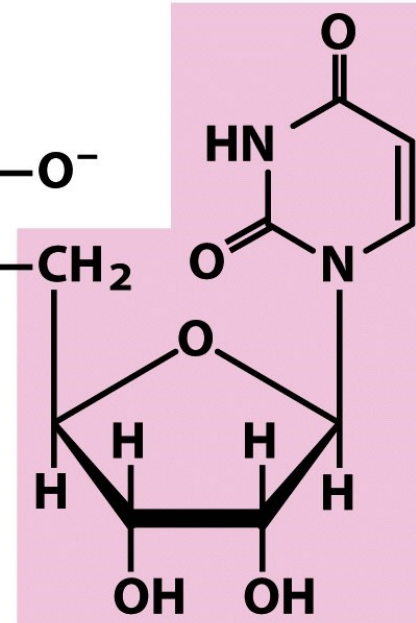
B) με μεταφορά σακχάρου δεσμευμένου σε συνένζυμο

(ο σημαντικότερος προμηθευτής γλυκοζυλομάδων είναι η ουριδινοδιφωσφορική γλυκόζη, UDPG)

D-Glucosyl group



Uridine

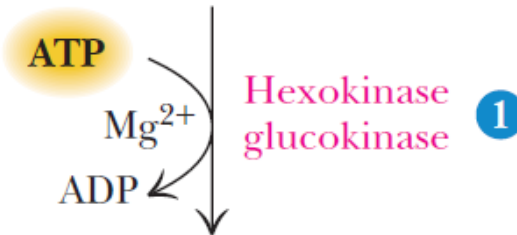
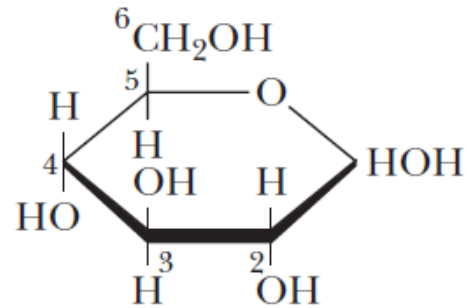


UDP-glucose

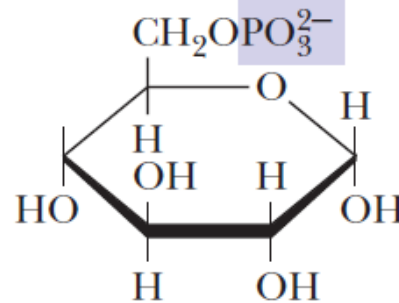
(a sugar nucleotide)

Σύνθεση της UDP-γλυκόζης

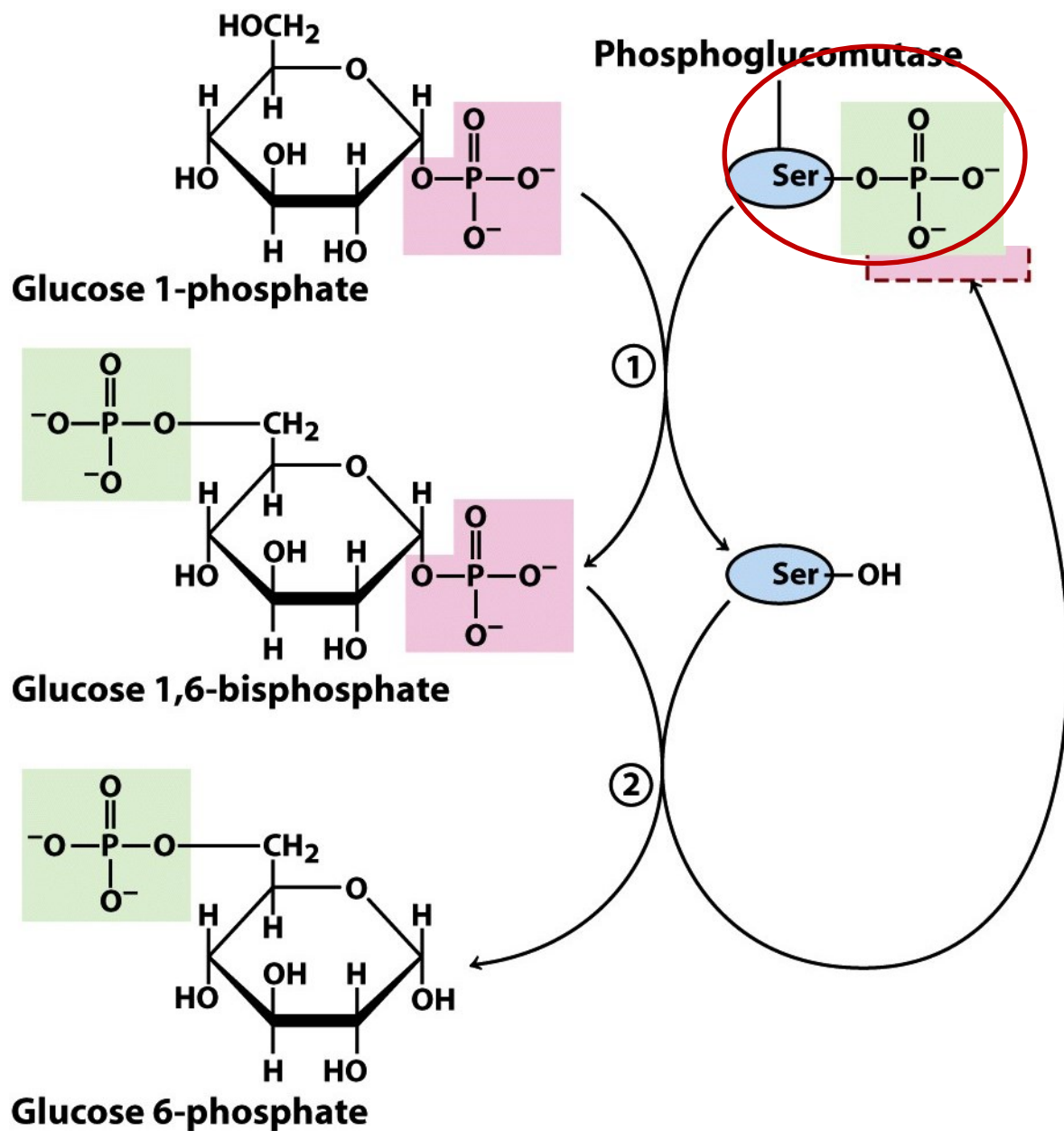
D-Glucose



D-Glucose-6-phosphate (G-6-P)

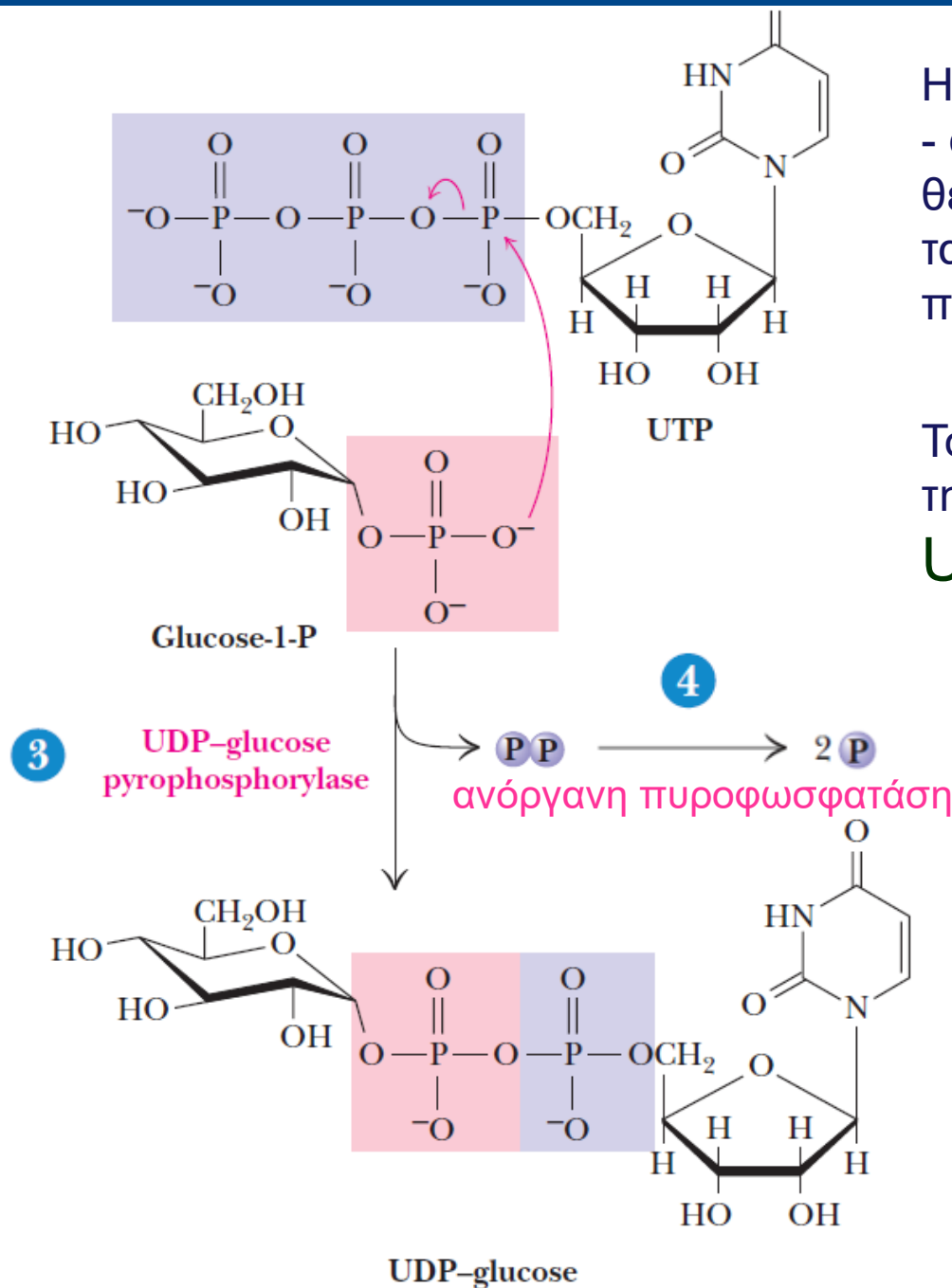


Μηχανισμός κατάλυσης της φωσφογλυκομουτάσης



Το καταλυτικό κέντρο του ενζύμου περιέχει μια φωσφορυλιωμένη σερίνη, η φωσφορική ομάδα της οποίας μεταφέρεται στο C₆ της 1-φωσφορικής γλυκόζης, οπότε σχηματίζεται 1,6-διφωσφορική γλυκόζη.

Στη συνέχεια η φωσφορική ομάδα από το C₁ του ενδιάμεσου μεταπηδά στη σερίνη του ενζύμου, οπότε σχηματίζεται το προϊόν και αναγεννάται το ένζυμο.



Η αντίδραση είναι αναστρέψιμη, αλλά - όπως συμβαίνει με πολλές βιοσυνθετικές αντιδράσεις - οδηγείται προς τα δεξιά με την άμεση υδρόλυση του πυροφωσφορικού.

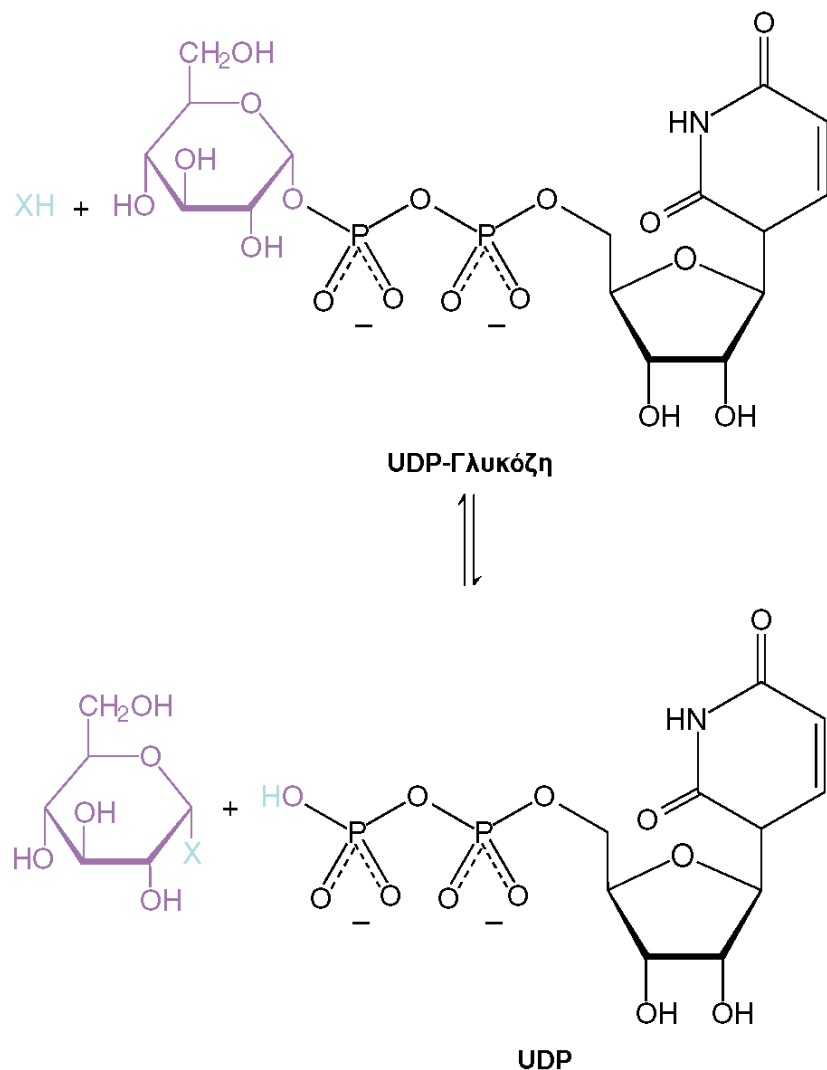
Το UTP αναγεννάται σύμφωνα με την αντίδραση:



διφωσφοκινάση των νουκλεοζιτών

Συνεπώς, η σύνθεση της UDP-γλυκόζης από ελεύθερη γλυκόζη απαιτεί την κατανάλωση τριών δεσμών υψηλής ενέργειας.

Ειδικά ένζυμα είναι υπεύθυνα για τη σύνθεση των ολιγοσακχαριτών.



Ο γλυκοζιτικός δεσμός καταλύεται από τις *γλυκοζυλομεταφοράσες*. Το σάκχαρο που πρόκειται να προστεθεί προέρχεται από ένα νουκλεοτιδοσάκχαρο, π.χ UDP-γλυκόζη.

Φυτικοί πολυσακχαρίτες

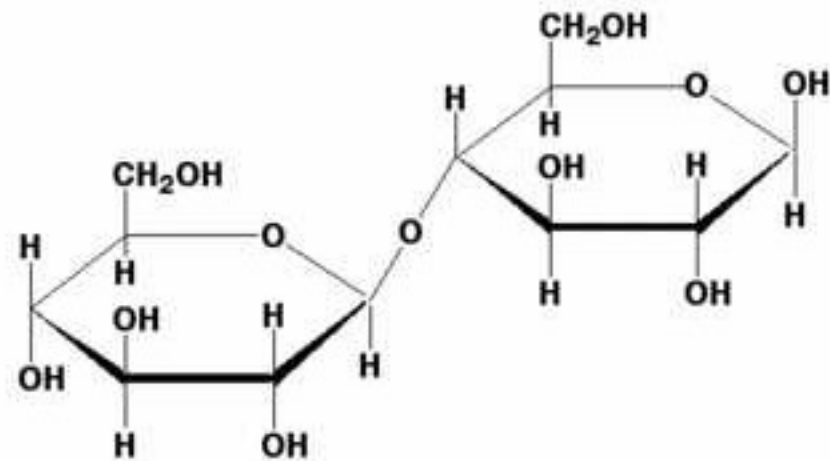
Εξυπηρετούν δύο σκοπούς:

- A. Συμμετέχουν στο σχηματισμό του κυτταρικού τοιχώματος και του στηρικτικού συστήματος και
- B. Αποτελούν εφεδρικές αποταμιευτικές ουσίες του κυττάρου

Οι κυριότεροι είναι:

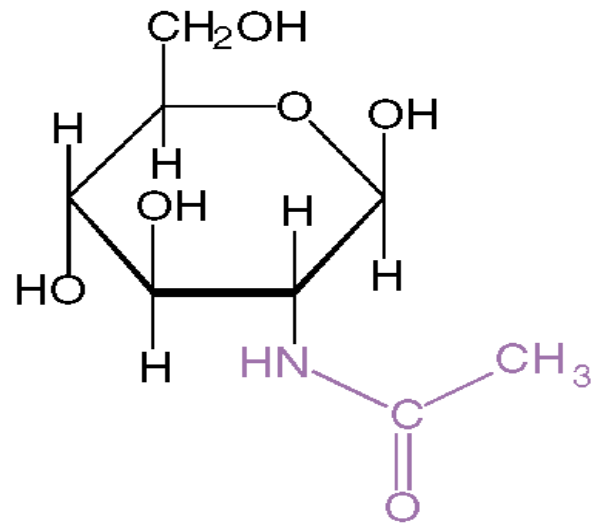
1. Κυτταρίνη . Είναι ο κύριος πολυσακχαρίτης που βρίσκεται στα φυτά και παίζει *δομικό παρά διατροφικό ρόλο*. Είναι η πιο διαδεδομένη οργανική ένωση στη βιόσφαιρα. Κάθε χρόνο στη γη συντίθενται και αποικοδομούνται περίπου 10^{15} kg κυτταρίνης. Αποτελείται από 8.000 – 12.000 μόρια γλυκόζης ενωμένα με $\beta \rightarrow 1,4$ γλυκοζιτικό δεσμό.

Βασικό δομικό στοιχείο της είναι ο δισακχαρίτης κελοβιόζη ($\beta \rightarrow 1,4$). Απαντά στο κυτταρικό τοίχωμα, στις τρίχες των μαλλιών και στο ξύλο.



2. Ημικυτταρίνες. Πολυσακχαρίτες που σχηματίζονται από ξυλόζη, αραβινόζη και πολλές φορές από γαλακτόζη.

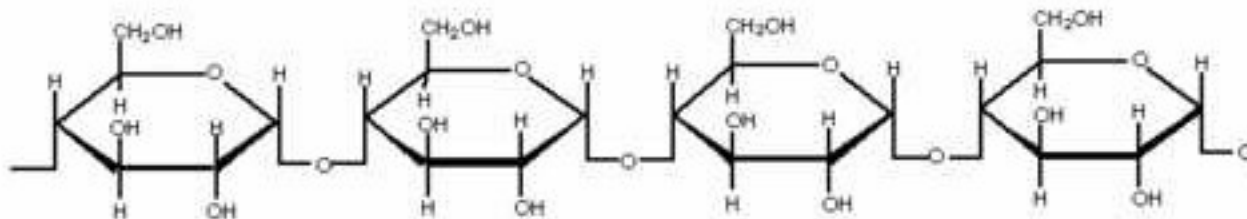
3. Χιτίνη. Αποτελείται από μόρια N-ακετυλογλυκοζαμίνης ενωμένα με $\beta \rightarrow 1,4$ γλυκοζιτικό δεσμό. Απαντά σε μύκητες και αρθρόποδα.



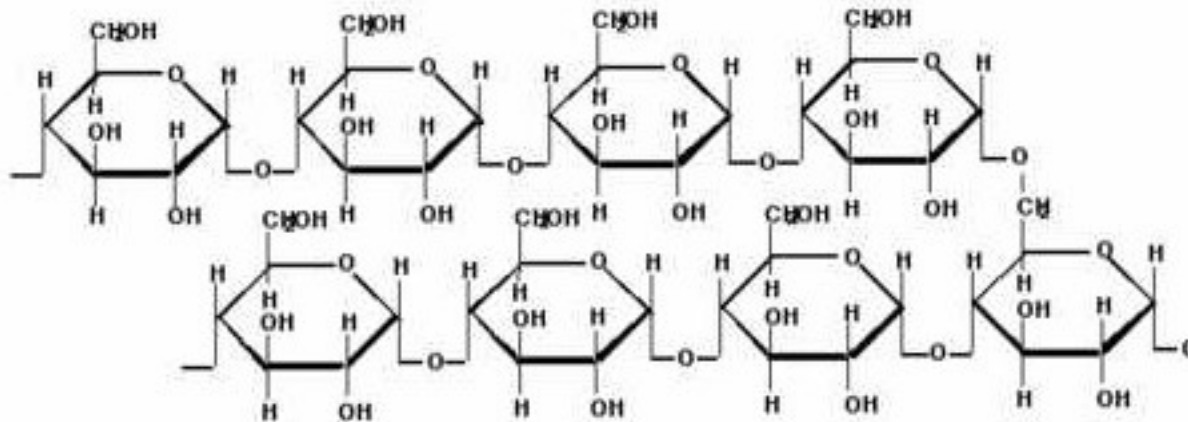
β -D-Ακετυλογλυκοζαμίνη
(GlcNAc)

4. Άμυλο. Είναι εφεδρική ουσία των φυτών όπου απαντάται υπό μορφή κοκκίων.

α. αμυλόζη (20 – 30%). Αποτελείται από 250 – 300 μόρια γλυκόζης ενωμένα με $\alpha \rightarrow 1,4$ γλυκοζιτικό δεσμό.



β. αμυλοπηκτίνη (70 – 80%). Είναι δομημένη όπως και η αμυλόζη, αλλά φέρει ανά 25 περίπου μόρια γλυκόζης διακλαδώσεις με $\alpha \rightarrow 1,6$ γλυκοζιτικούς δεσμούς.



Πέψη του αμύλου

Μετά από υδρολυτική διάσπαση με τη δράση της αμυλάσης το μεγαλομορικό άμυλο διασπάται κατ' αρχάς σε μικρότερα κομμάτια, που τελικά διασπώνται πλήρως σε γλυκόζη. Οι κυριότερες αμυλάσες είναι:

α-αμυλάση. Αποτελεί το σημαντικότερο πεπτικό ένζυμο που βρίσκεται στο σίελο και το λεπτό έντερο και διασπά το άμυλο σε μεγαλύτερους ολιγοσακχαρίτες, αποτελούμενους από 6 – 7 μονάδες γλυκόζης. Αν η επίδραση του ενζύμου διαρκέσει περισσότερο, οι ολιγοσακχαρίτες αυτοί διασπώνται περαιτέρω σε μαλτόζη και ισομαλτόζη.

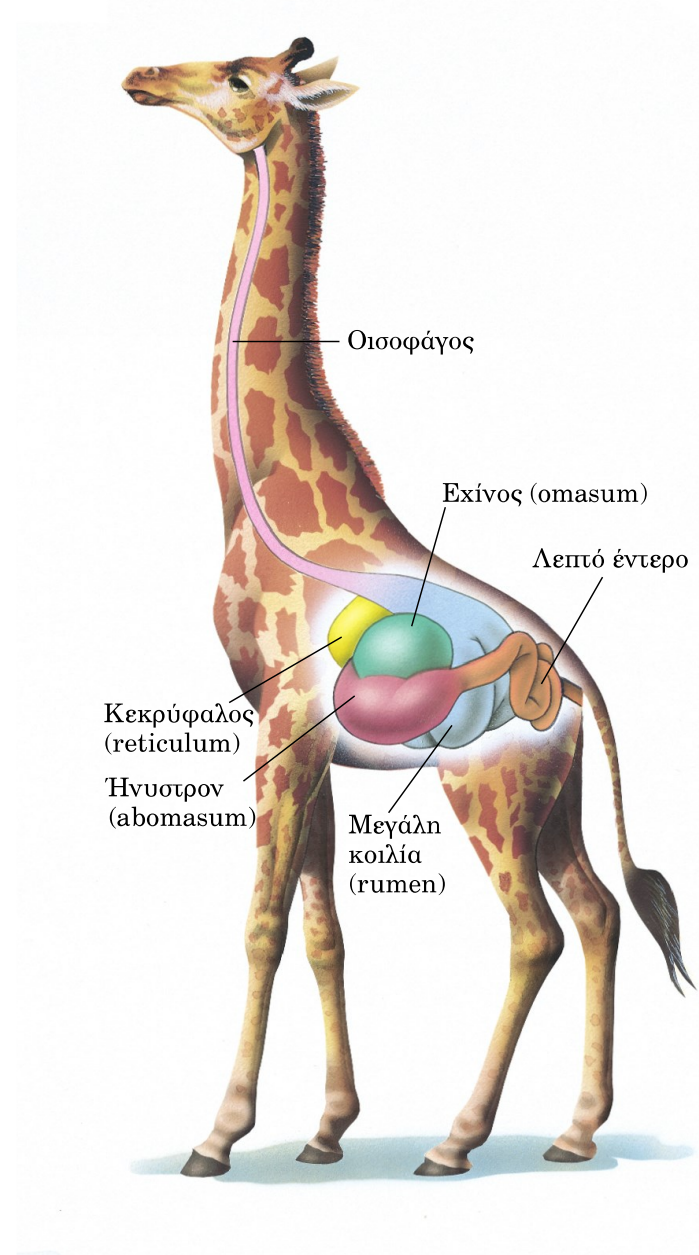
β-αμυλάση. Είναι ένα φυτικό ένζυμο που δρα σαν εξωγλυκοζιδάση και διασπά από το άκρο της κάθε αλυσίδας απομακρύνοντας δύο μονάδες γλυκόζης στη μορφή της μαλτόζης.

γ-αμυλάση. Βρέθηκε τελευταία στο ήπαρ και στο έντερο και αποσπά ομάδες γλυκόζης, υδρολύοντας $\alpha \rightarrow 1,4$ και $\alpha \rightarrow 1,6$ γλυκοζιτικούς δεσμούς. Κατά συνέπεια μπορεί να διασπάσει πλήρως το άμυλο.

Πέψη της κυτταρίνης

Η υδρολυτική διάσπαση της κυτταρίνης ($\beta \rightarrow 1,4$ γλυκοζιτικούς δεσμούς) γίνεται από τις **κυτταρινάσες**, που βρίσκονται σε μικροοργανισμούς.

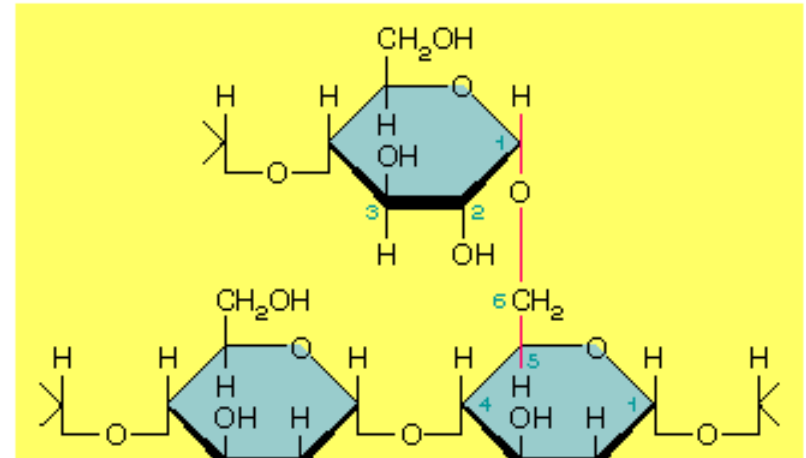
Τα μηρυκαστικά είναι σε θέση να μεταβολίζουν την κυτταρίνη, χάρη στη βακτηριακή κυτταρινάση στη μεγάλη κοιλία, ένα μεγάλο πρώτο διαμέρισμα στο στομάχι τους.



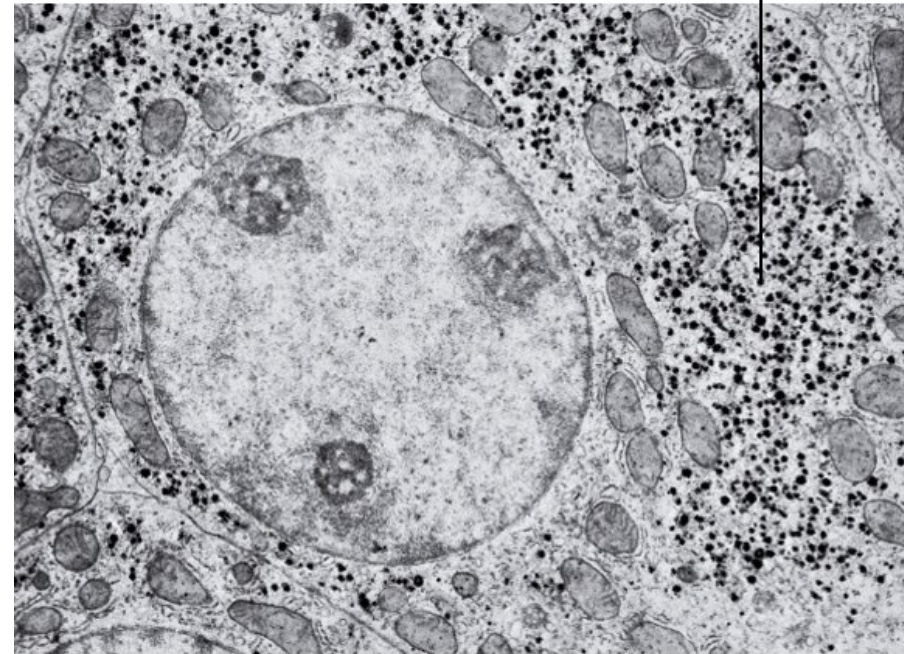
Ιδιότητες του γλυκογόνου

Το γλυκογόνο είναι η άμεσα κινητοποιούμενη μορφή αποθήκευσης της γλυκόζης στους ζώικους οργανισμούς και εμφανίζει τη χημική μορφή της αμυλοπηκτίνης.

Βρίσκεται στο κυτταρόπλασμα των **μυϊκών** και **ηπατικών** κυττάρων υπό μορφή κοκκίων διαμέτρου 100 – 400 Å τα οποία εμφανίζουν πύκνωση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Τα μόριά του δεν έχουν ενιαίο μέγεθος, αλλά μια τυπική κατανομή κυμαίνεται γύρω στις μερικές χιλιάδες Dalton.



Κοκκία γλυκογόνου



Η σύνθεση και αποικοδόμηση του γλυκογόνου θα μελετηθεί με κάποια λεπτομέρεια για τους εξής λόγους:

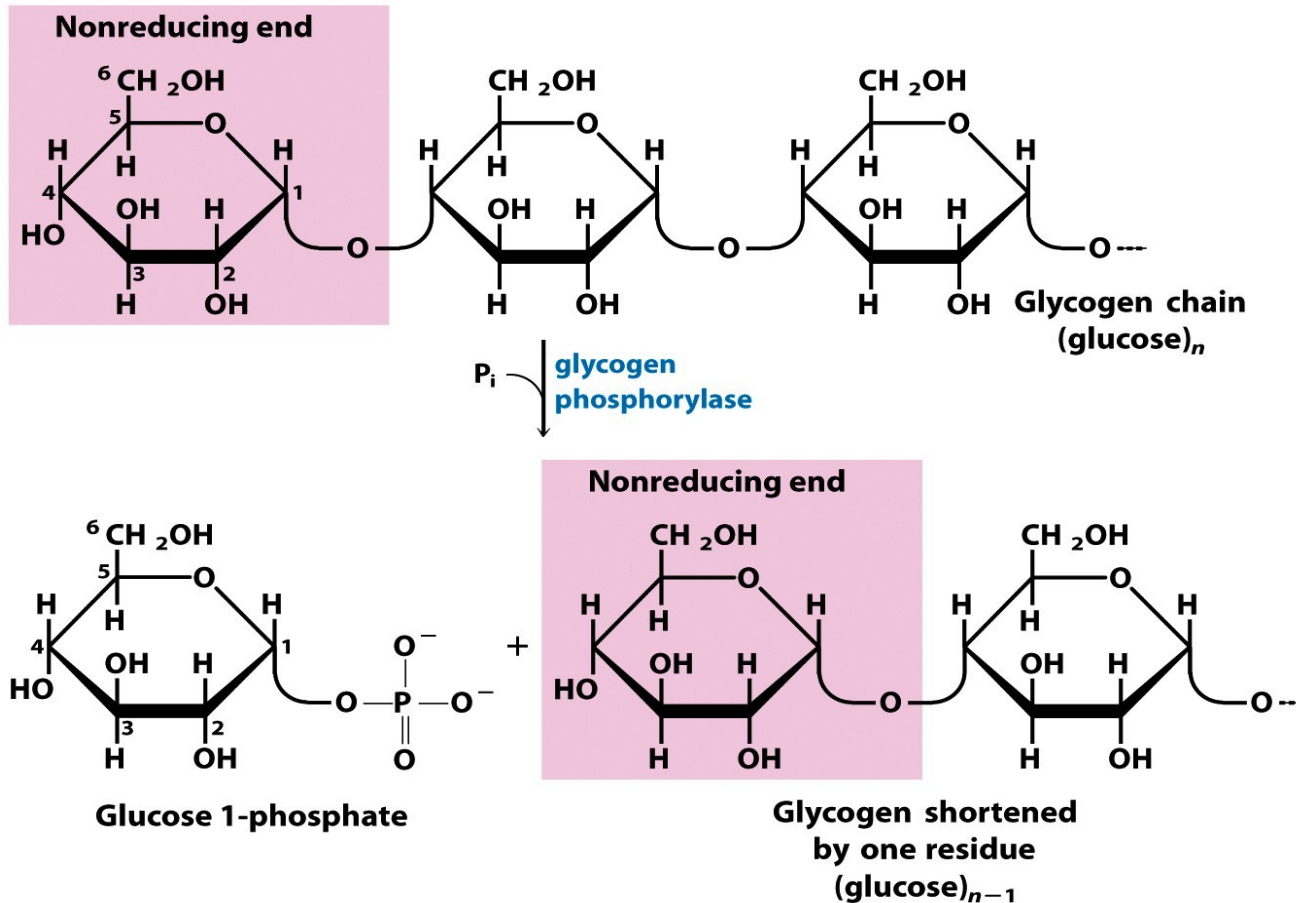
1. Οι μεταβολικές αυτές πορείες είναι σημαντικές μια και ρυθμίζουν την ποσότητα της γλυκόζης στο αίμα και αποτελούν τον εναποθηκευτικό σχηματισμό της γλυκόζης για επείγουσα μυϊκή εργασία.
2. Γίνονται από διαφορετικούς μεταβολικούς δρόμους, κάτι που αποτελεί σημαντική αρχή στη βιοχημεία.
3. Η ορμονική ρύθμιση του μεταβολισμού του γλυκογόνου διευκολύνεται από μηχανισμούς που έχουν γενικότερη σημασία και επιτρέπουν στον μεταβολισμό του γλυκογόνου να προσαρμόζεται στις ανάγκες ολόκληρου του οργανισμού.
4. Υπάρχει ένας σημαντικός αριθμός γενετικά ελεγχόμενων ελλείψεων ενζύμων του μεταβολισμού του γλυκογόνου που οδηγεί σε σοβαρές παθολογικές καταστάσεις.

Αποικοδόμηση του γλυκογόνου

Συνίσταται σε τρία βήματα:

- (1) Απελευθέρωση 1-φωσφορικής γλυκόζης από το γλυκογόνο
- (2) Διάσπαση του γλυκογόνου στα σημεία διακλάδωσης
- (3) Μετατροπή της 1-φωσφορικής γλυκόζης σε 6-φωσφορική γλυκόζη με τη δράση της φωσφογλυκομουτάσης, για περαιτέρω μεταβολισμό.

Φωσφορολυτική διάσπαση του γλυκογόνου



Η **φωσφορυλάση του γλυκογόνου**, που αποτελεί το βασικό ένζυμο αποικοδόμησης του γλυκογόνου. Καταλύει τη διαδοχική απομάκρυνση καταλοίπων γλυκόζης από τα μη αναγωγικά άκρα του μορίου.

Ο γλυκοζιτικός μεταξύ του C₁ του τελικού καταλοίπου και του C₄ του γειτονικού διασπάται με την παρεμβολή ανόργανου φωσφορικού, οπότε και απελευθερώνεται η 1-φωσφορική γλυκόζη.

Η φωσφορολυτική διάσπαση του γλυκογόνου πλειονεκτεί ενεργειακά, διότι το απελευθερούμενο σάκχαρο είναι ήδη φωσφορυλιωμένο.

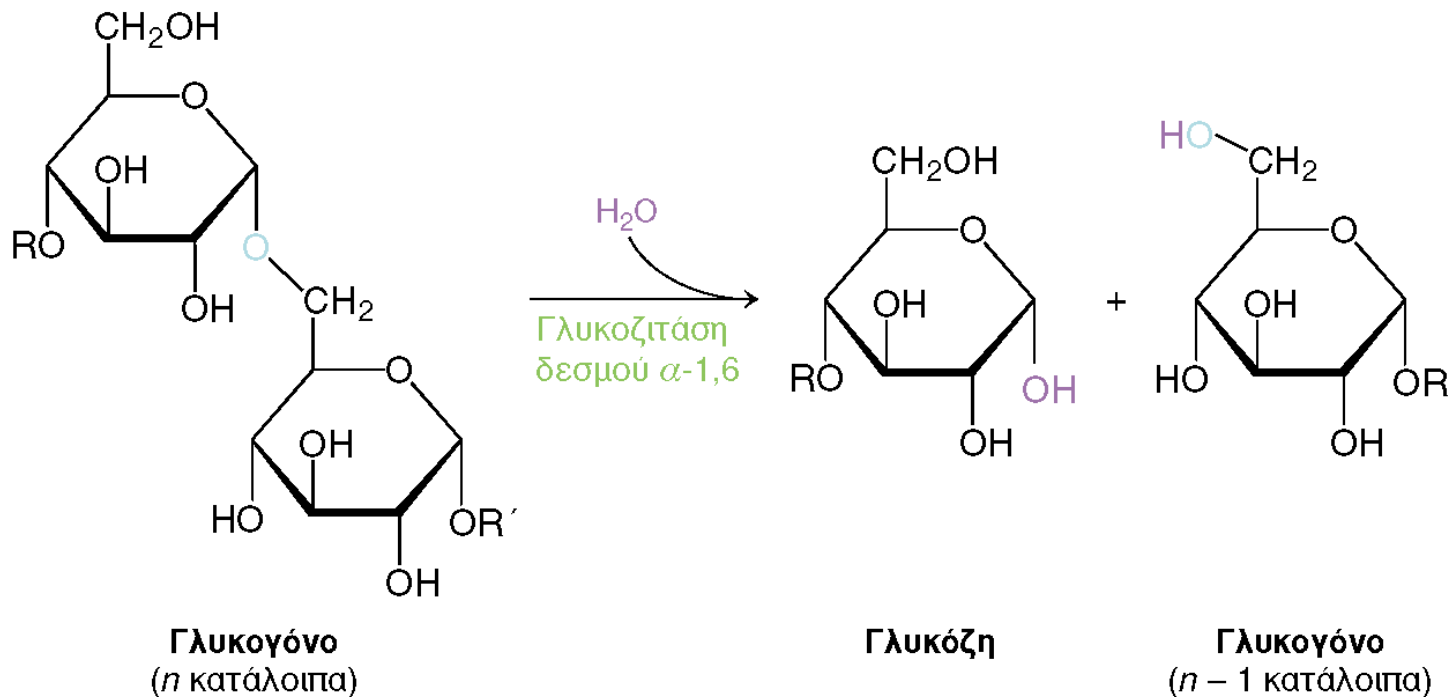
Αντίθετα, μια υδρολυτική διάσπαση θα απέδιδε γλυκόζη, η οποία στη συνέχεια θα έπρεπε να φωσφορυλιωθεί με την κατανάλωση ενός μορίου ATP προκειμένου να εισέλθει στην γλυκολυτική πορεία.

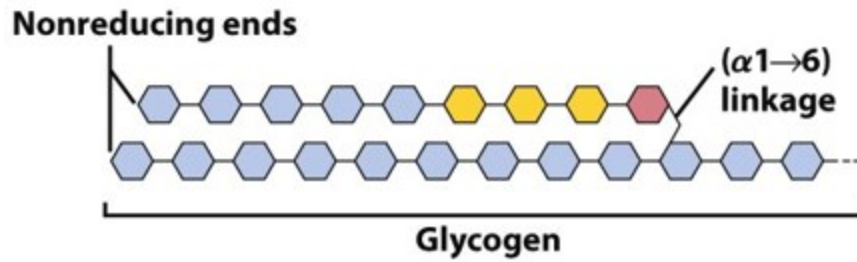
Ένα επιπρόσθετο πλεονέκτημα της φωσφορολυτικής διάσπασης του γλυκογόνου για τα κύτταρα των μυών είναι το γεγονός ότι επειδή η παραγόμενη γλυκόζη (1-φωσφορική γλυκόζη) είναι αρνητικά φορτισμένη δεν μπορεί, κάτω από φυσιολογικές συνθήκες να διαχυθεί έξω από το κύτταρο.

Αποικοδόμηση του γλυκογόνου στα σημεία διακλάδωσης

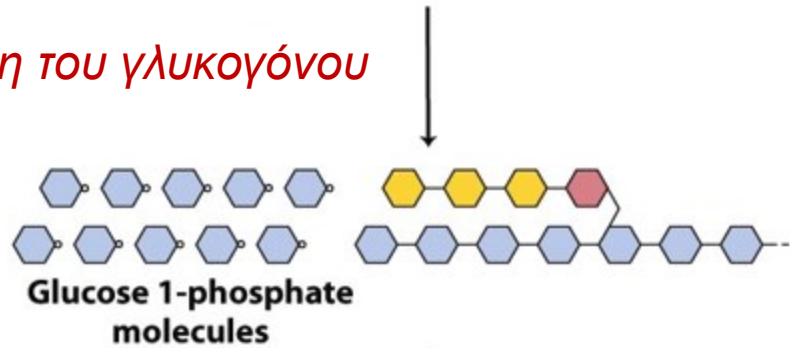
- Η **φωσφορυλάση του γλυκογόνου**, το κύριο ένζυμο καταβολισμού του γλυκογόνου, δεν μπορεί να διασπάσει τους $\alpha \rightarrow 1,6$ γλυκοζιτικούς δεσμούς στα σημεία διακλάδωσης.
- Έτσι πρακτικά η δράση της σταματά τη διάσπαση των $\alpha \rightarrow 1,4$ γλυκοζιτικών δεσμών όταν φτάσει σε απόσταση τεσσάρων καταλοίπων γλυκόζης από το σημείο της διακλάδωσης.
- Δύο επιπλέον ενζυμικές ενεργότητες, μια μεταφοράσης (τρανσγλυκοζυλάση) και μια γλυκοζιτάσης δεσμού $\alpha-1,6$ «ανακατασκευάζουν το γλυκογόνο», προκειμένου να συνεχιστεί η διάσπασή του από την φωσφορυλάση.
- Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι οι ενεργότητες της μεταφοράσης και της γλυκοζιτάσης συνυπάρχουν στην ίδια πολυπεπτιδική αλυσίδα – διλειτουργικό ένζυμο που ονομάζεται **ένζυμο αποδιακλάδωσης**.

- Η **μεταφοράση** μετακινεί μια ομάδα τριών καταλοίπων γλυκόζης από μια εξωτερική διακλάδωση σε μια άλλη.
- Η μεταφορά αυτή αφήνει εκτεθειμένο το κατάλοιπο της γλυκόζης που συνδέεται με τον $\alpha \rightarrow 1,6$ γλυκοζιδικό δεσμό στην υδρολυτική δράση της **γλυκοζιτάσης δεσμού $\alpha-1,6$** με αποτέλεσμα την απομάκρυνση ενός μορίου ελεύθερης **γλυκόζης**.

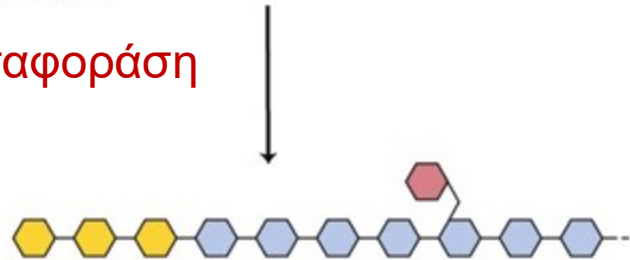




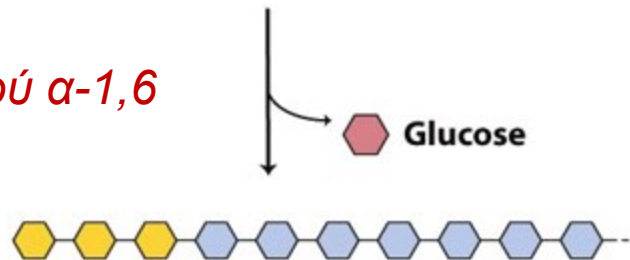
φωσφορυλάση του γλυκογόνου



μεταφοράση



γλυκοζιτάση δεσμού α -1,6



Unbranched ($\alpha 1 \rightarrow 4$) polymer;
substrate for further
phosphorylase action

Το γλυκογόνο συντίθεται και αποικοδομείται με διαφορετικές πορείες.

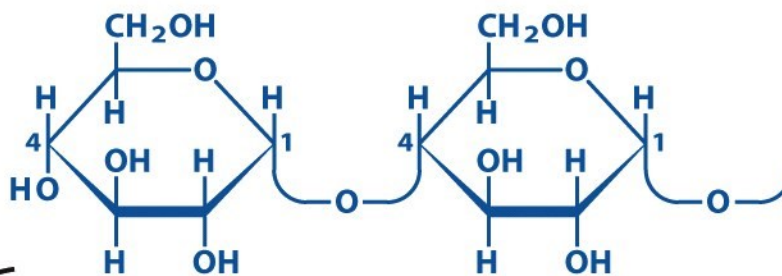
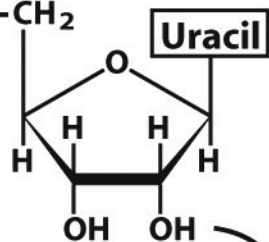
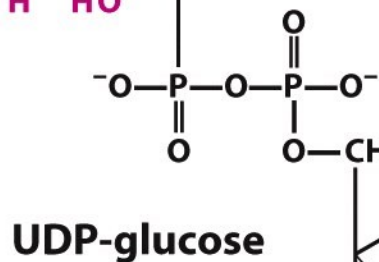
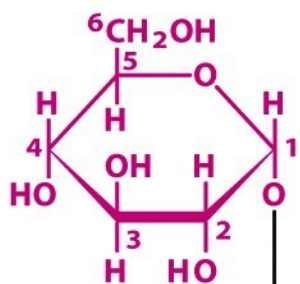
Το γεγονός αυτό αποτελεί βασική αρχή της βιοχημείας και διασφαλίζει τον έλεγχο των δύο αυτών μεταβολικών δρόμων, αφού η ταυτόχρονη διεξαγωγή τους θα είχε ως αποτέλεσμα σπατάλη ενέργειας.

Αποικοδόμηση: $\text{γλυκογόνο}_{n+1} + \text{P}_i \longrightarrow \text{γλυκογόνο}_n + 1\text{-φωσφορική γλυκόζη}$

Σύνθεση: $\text{γλυκογόνο}_n + \text{UDP-γλυκόζη} \longrightarrow \text{γλυκογόνο}_{n+1} + \text{UDP}$

Η **UDP-γλυκόζη** είναι μια ενεργοποιημένη μορφή της γλυκόζης, που χρησιμεύει ως δότης των γλυκοζυλομάδων στη βιοσύνθεση του γλυκογόνου.

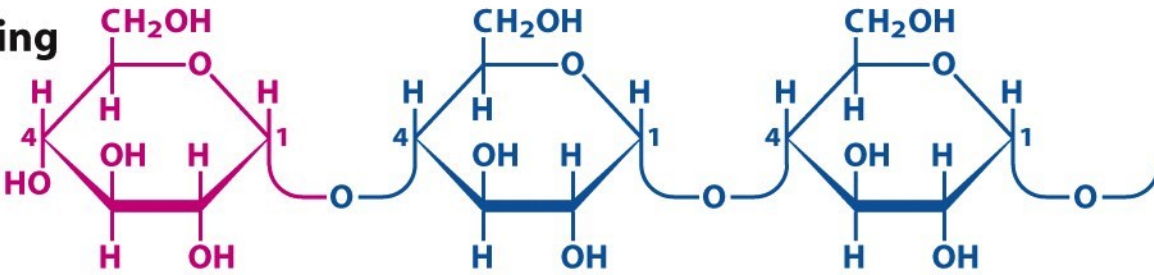
Η *συνθάση του γλυκογόνου*, αποτελεί το βασικό ένζυμο βιοσύνθεσής του και προσθέτει νέες μονάδες γλυκόζης στα κατάλοιπα των μη αναγωγικών άκρων του.



Nonreducing end of a glycogen chain with n residues ($n > 4$)

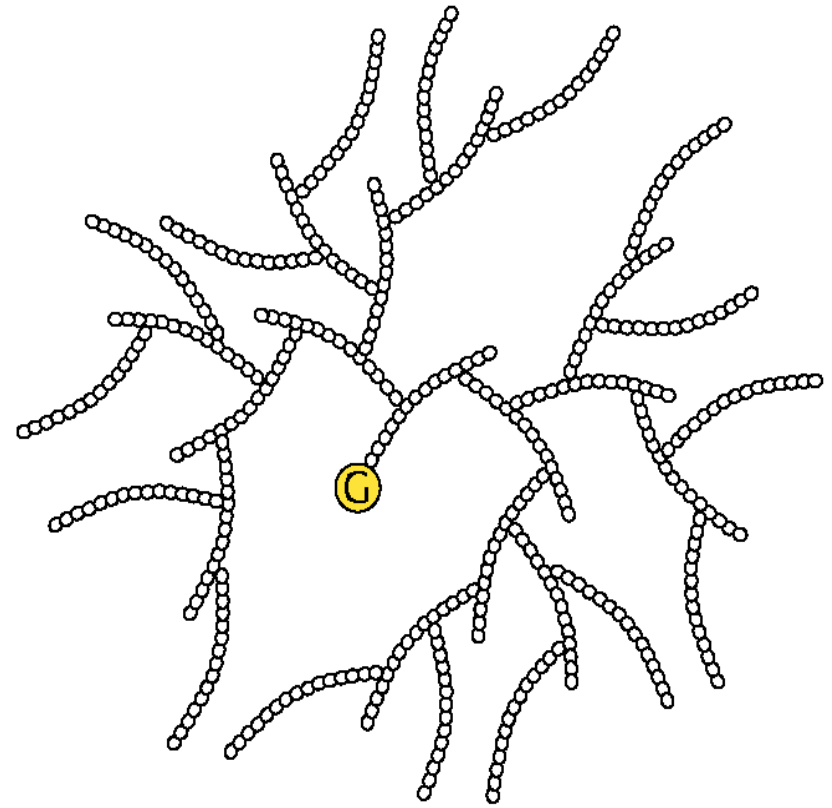
glycogen synthase → UDP

New nonreducing end



Elongated glycogen with $n + 1$ residues

- Η συνθάση του γλυκογόνου μπορεί να προσθέσει επιπλέον κατάλοιπα γλυκόζης, μόνον εάν η πολυσακχαριτική αλυσίδα περιέχει ήδη περισσότερα από τέσσερα κατάλοιπα. Επομένως, η σύνθεση του γλυκογόνου χρειάζεται **εκκινητή**.
- Η εναρκτήρια λειτουργία διεκπεραιώνεται από τη **γλυκοκίνη** (ή **γλυκογονίνη**), μια πρωτεΐνη με δύο πανομοιότυπες υπομονάδες, κάθε μία εκ των οποίων καταλύει την προσθήκη οκτώ μονάδων γλυκόζης στο συνέταιρό της. Δότης των γλυκοζυλομάδων στην αυτοκαταλυτική αυτή αντίδραση είναι και πάλι η UDP-γλυκόζη.



Μετά από τη δημιουργία του πυρήνα του γλυκογόνου, η συνθάση του γλυκογόνου αναλαμβάνει την επέκταση των αλυσίδων του μορίου.

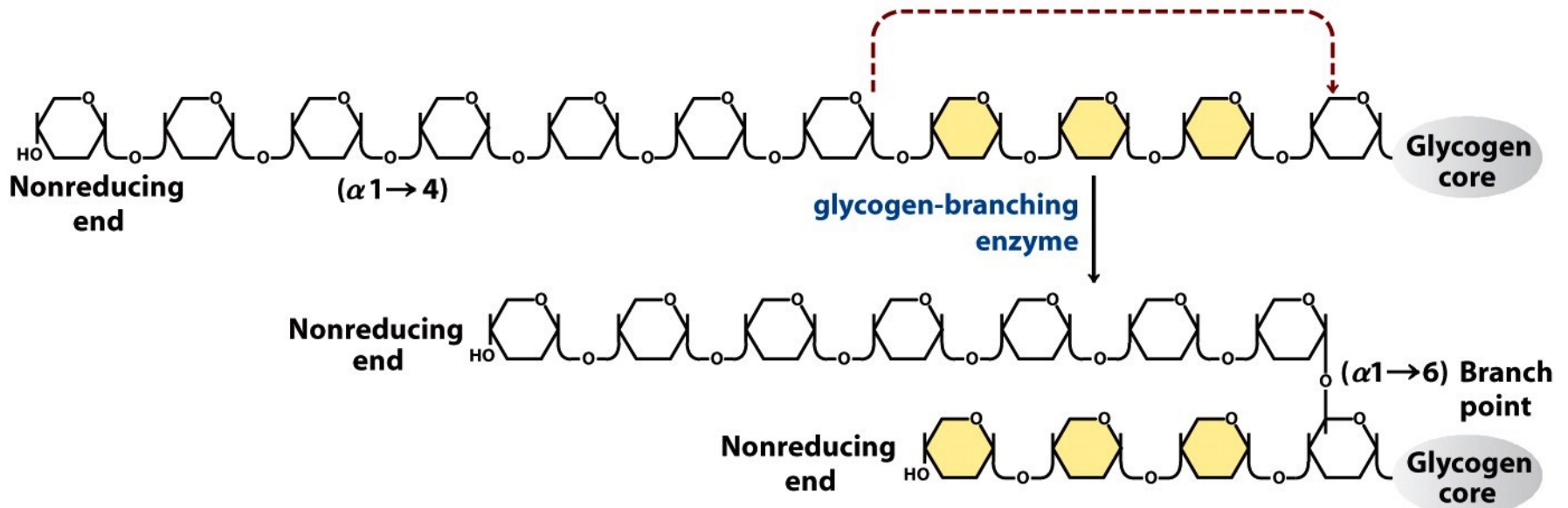
Ένα διαφορετικό ένζυμο είναι υπεύθυνο για τη δημιουργία των διακλαδώσεων του γλυκογόνου.

Η συνθάση του γλυκογόνου καταλύει τη δημιουργία μόνο των $\alpha \rightarrow 1,4$ γλυκοζιδικών δεσμών.

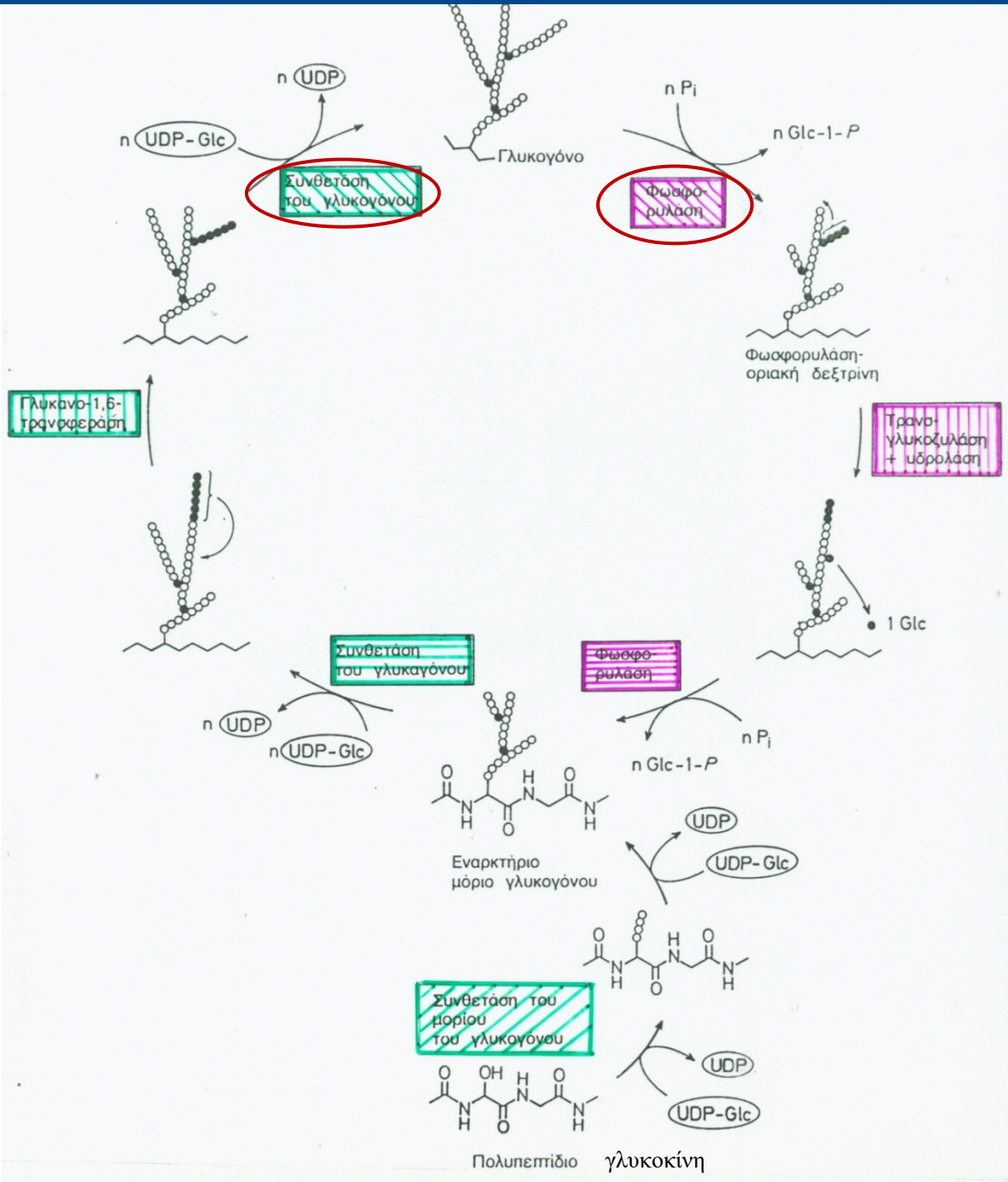
Για τη δημιουργία των $\alpha \rightarrow 1,6$ γλυκοζιδικών δεσμών στα σημεία των διακλαδώσεων απαιτείται η δράση ενός διαφορετικού ένζυμου, το οποίο ονομάζεται *ένζυμο σχηματισμού διακλαδώσεων* Το ένζυμο αυτό:

Μεταφέρει μια ομάδα καταλοίπων γλυκόζης ενωμένων μεταξύ τους, συνήθως επτά τον αριθμό, με **τρανσγλυκοζυλίωση** σε μια εσωτερικότερη θέση.

Η μεταφερόμενη ομάδα πρέπει να περιλαμβάνει το μη αναγωγικό άκρο, να προέρχεται από μια αλυσίδα μήκους τουλάχιστον έντεκα καταλοίπων και το νέο σημείο διακλάδωσης να απέχει τουλάχιστον τέσσερα κατάλοιπα από το προϋπάρχον.



Η σημασία των διακλαδώσεων είναι μεγάλη, διότι έτσι αυξάνεται η διαλυτότητα του γλυκογόνου και επιπλέον δημιουργείται ένας μεγάλος αριθμός τελικών καταλοίπων, τα οποία αποτελούν θέσεις δράσης της φωσφορυλάσης και της συνθάσης του γλυκογόνου.



Ενζυμική
 σύνθεση και
 διάσπαση του
 γλυκογόνου