

DISAHARIDI

**Preddiplomski studij
Primijenjena kemija
Prof. dr. sc. Marijana Hranjec**

Studenii, 2024.

KARAKTERISTIKE DISAHARIDA

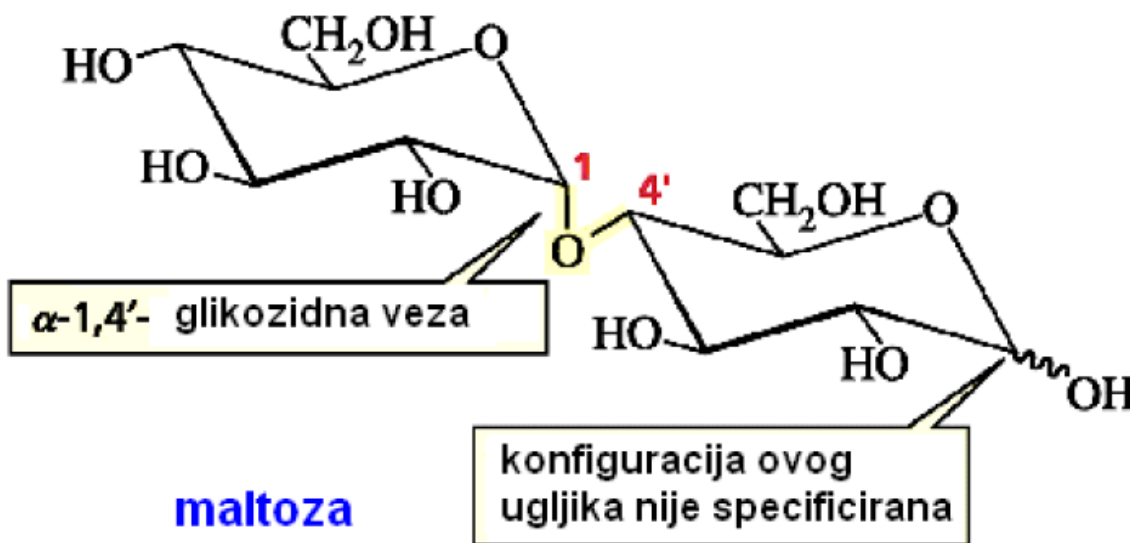
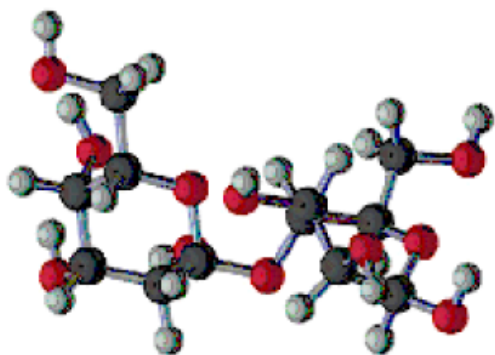
- sastoje se od dvije jedinice monosaharida međusobno povezanih *O*-glikozidnom vezom
- njihove karakteristike ovise o vrsti povezanih monosaharida kao i vrsti *O*-glikozidne veze
- kristalinične tvari, topljive u vodi

Dijele se u dvije grupe:

- **reducirajući disaharidi** – glikozidna veza se uspostavlja između anomerne (poluacetalne) grupe jednog i OH skupine drugog monosaharida
- **nereducirajući disaharidi** - glikozidna veza se uspostavlja između anomernih (poluacetalnih) grupa oba monosaharida

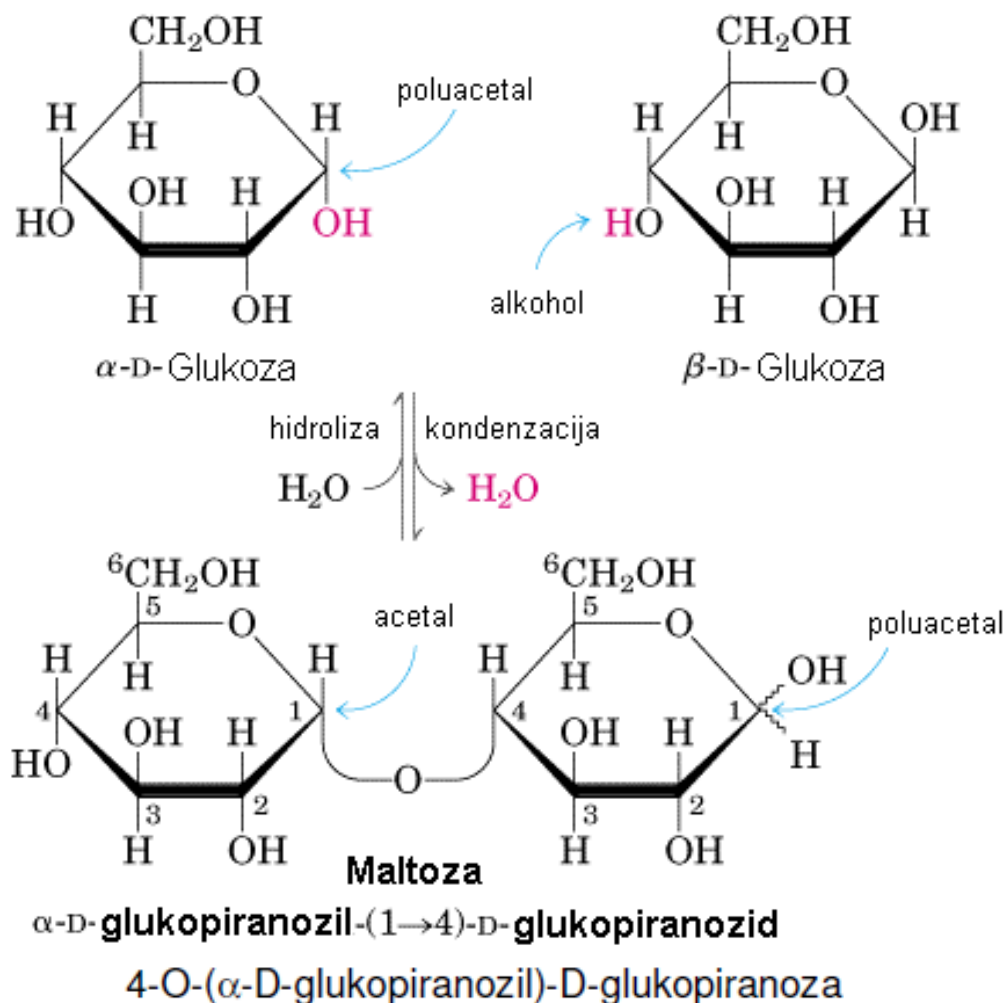
REDUCIRAJUĆI DISAHARIDI

- **maltoza** – sastavljena je od dvije molekule α -D-glukoze vezane α -1,4 glikozidnom vezom
- nastajem djelovanjem biljnih amilaza na škrob
- slatkog okusa, dobro topljiva u vodi, djelovanjem kvašćevih gljivica vrenjem daje alkohol (proizvodnja piva)



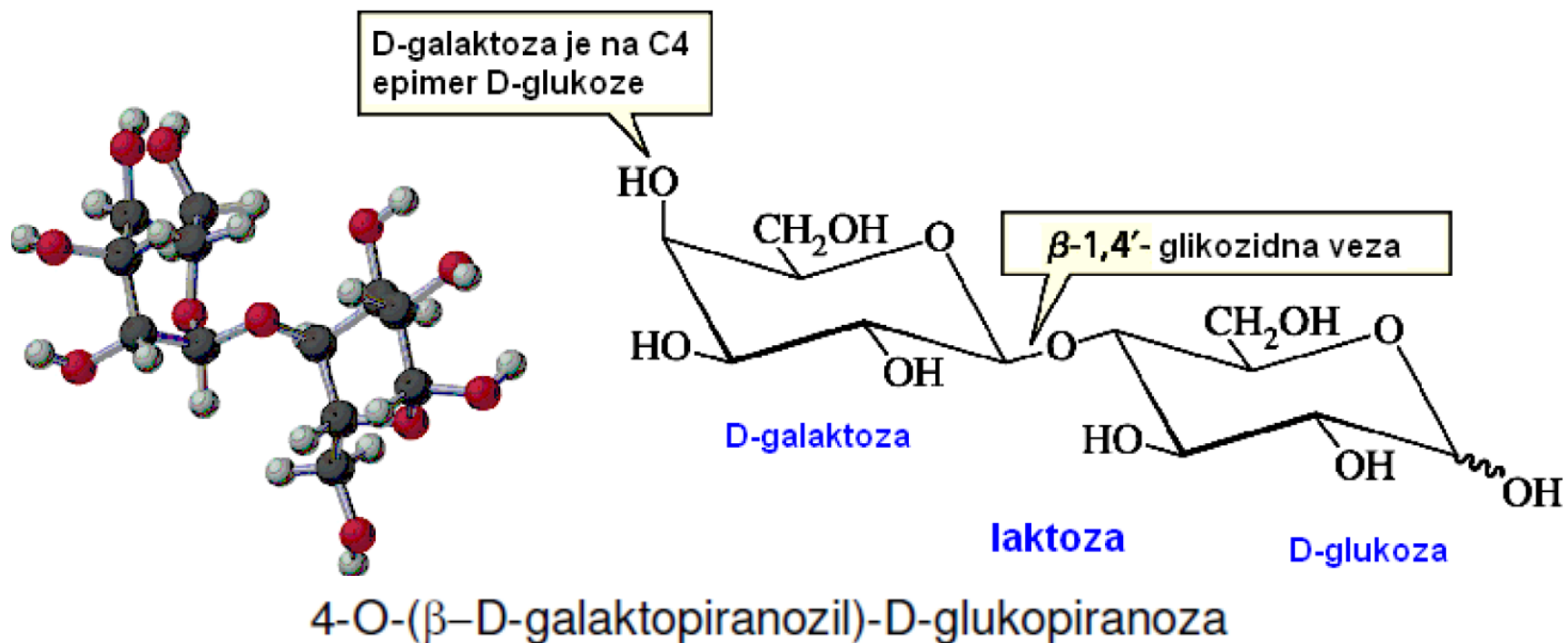
REDUCIRAJUĆI DISAHARIDI

➤ maltoza – reducirajući šećer



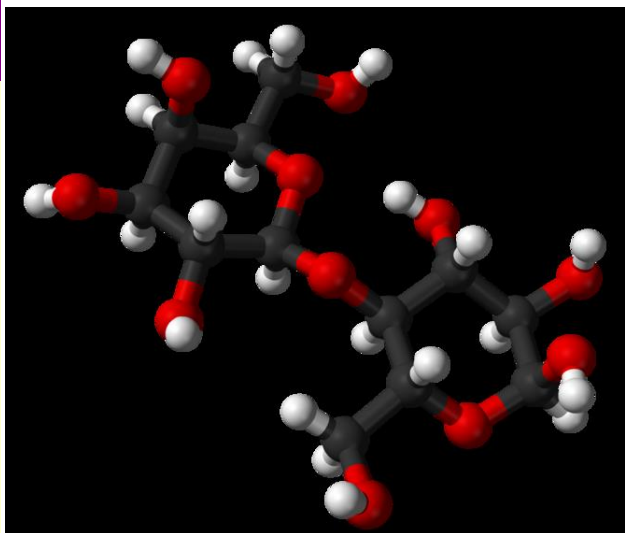
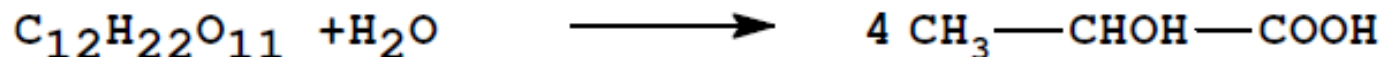
REDUCIRAJUĆI DISAHARIDI

- **laktoza** – sastavljena je od jedne molekule D-galaktoze i jedne molekule D-glukoze vezanih β -1,4 glikozidnom vezom



REDUCIRAJUĆI DISAHARIDI

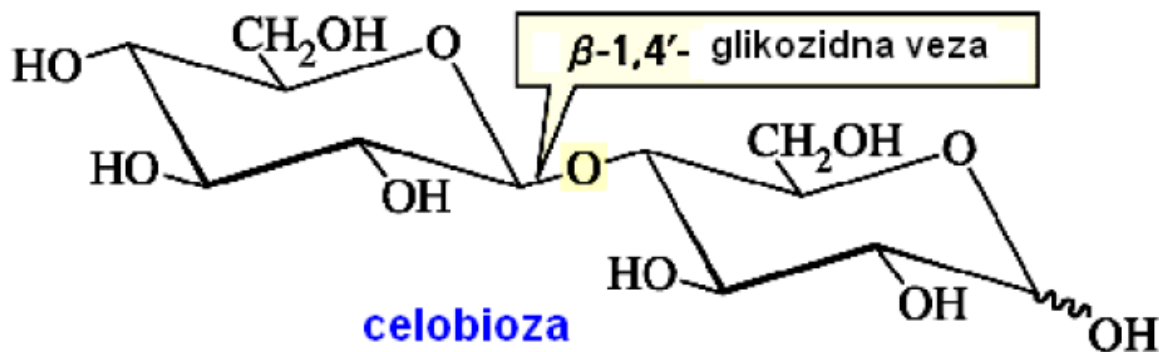
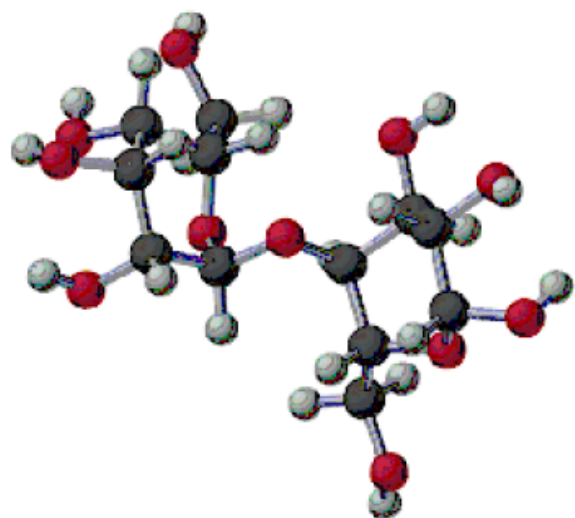
- **laktoza** – nalazimo je u majčinom mlijeku (6-7%) i kravljem mlijeku (4-5%)
- naziva se još mliječnim šećerom, a djelovanjem bakterija mliječnokiselinskog vrenja prelazi u mliječnu kiselinu – dolazi do kvarenja mlijeka
- djelovanjem čistih kultura mliječnokiselinskog vrenja nastaju mliječni proizvodi



- dobiva se iz sirutke
- u tijelu nastaje u mliječnim žlijezdama
- u proizvodnji hrane za djecu i dijabetičare

REDUCIRAJUĆI DISAHARIDI

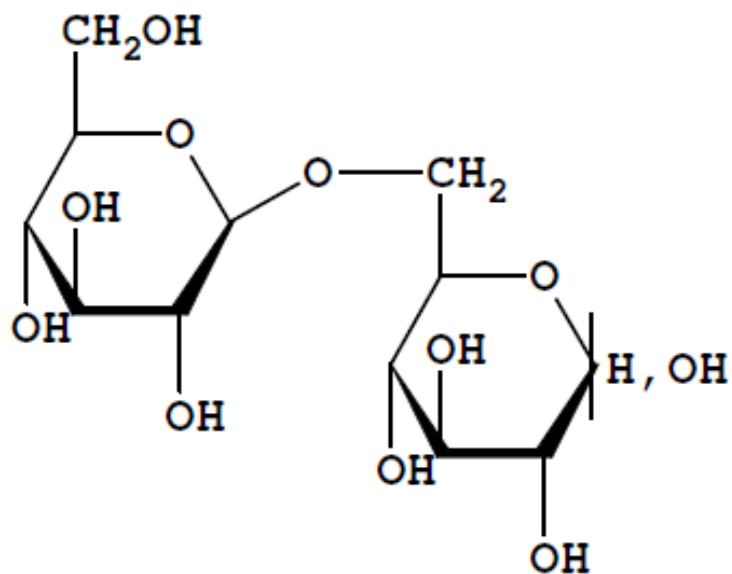
- **celobioza** - sastavljena je od dvije molekule β -D-glukoze vezanih β -1,4 glikozidnom vezom
- disaharidna jedinica celuloze
- nastaje djelovanjem enzima celulaze na celulozu



4-O-(β -D-glukopiranozil)-D-glukopiranoza

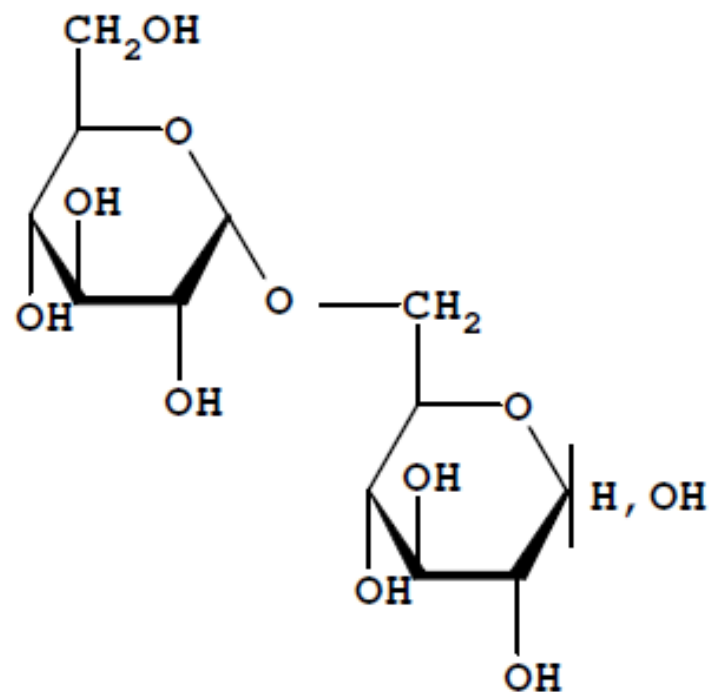
REDUCIRAJUĆI DISAHARIDI

- **genciobioza**
- **izomaltoza – iz amilopektina**



genciobioza (β -1,6)

6-O-(β -D-glukopiranozil)-D-glukopiranoza

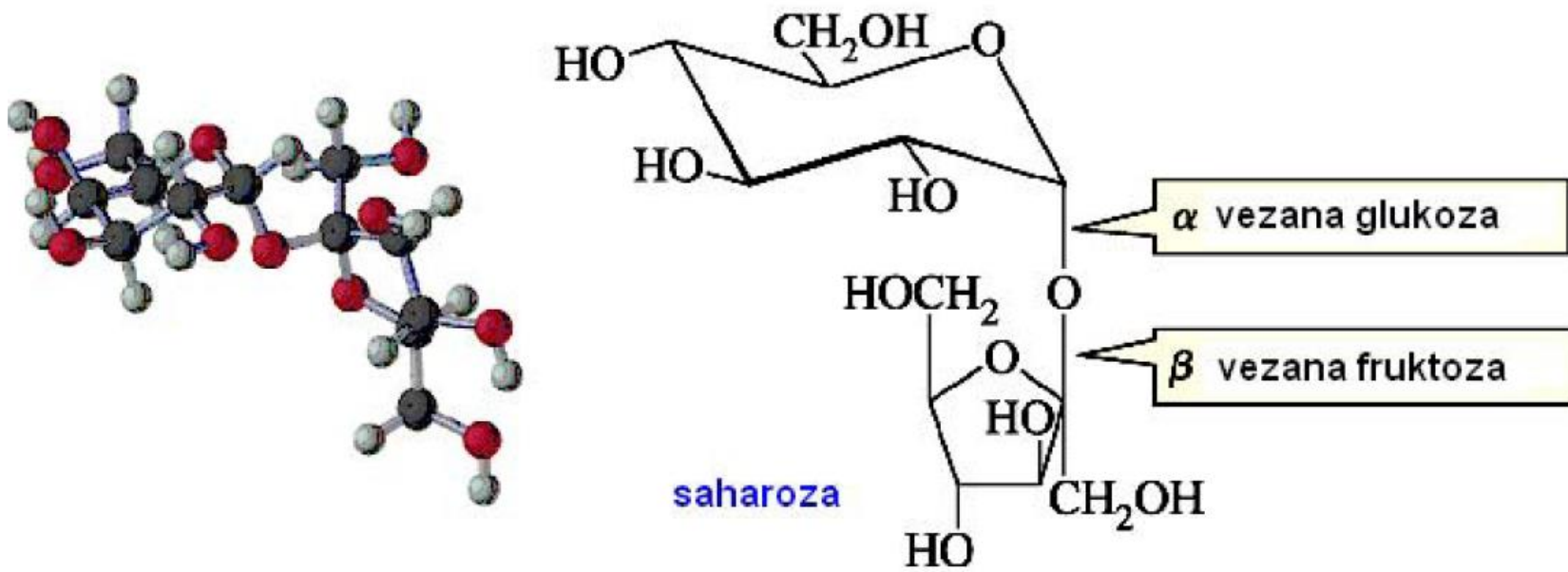


izomaltoza (α -1,6)

6-O-(α -D-glukopiranozil)-D-glukopiranoza

NEREDUCIRAJUĆI DISAHARIDI

- **saharoza** – obični stolni šećer
- sastavljena je od jedne molekule α -D-glukoze i jedne molekule β -D-fruktoze vezanih α -1,2 glikozidnom vezom



NEREDUCIRAJUĆI DISAHARIDI

- **saharoza** – najzastupljeniji ugljikohidrat u prirodi
- relativna slatkoća je 100
- najčešće korišten zaslađivač
- dobiva se iz šećerne repe, šećerne trske, javora i šećerne palme
- nalazi se u voću i povrću ali u manjim glukozama i fruktozama
- godišnje se proizvede 10^8 tona
- kristalinična tvar, lako topljiva u vodi
- hidrolizom daje ravnotežnu smjesu i fruktoze – **invertni šećer**

saharoza $[\alpha]_D^{20} = +66.5^\circ$,

invertni šećer $[\alpha]_D^{20} = -19.8^\circ$,

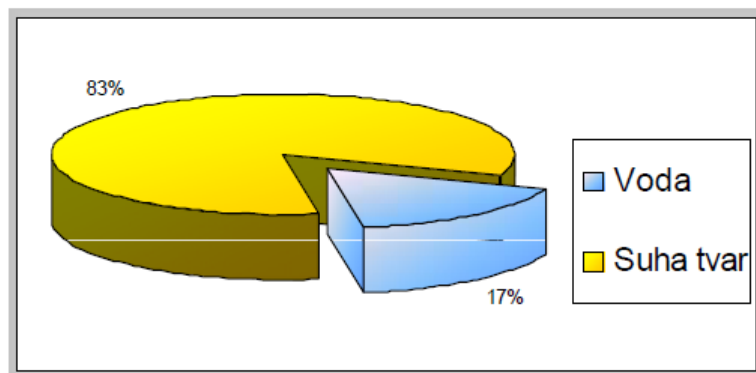
(fruktoza $[\alpha]_D^{20} = -93^\circ$, glukozama $[\alpha]_D^{20} = +52.5^\circ$)



MED

- **sladak, gust i viskozan proizvod**
- **pomoću enzima invertaze, pčele prevode saharozu u invertni šećer (smjesa glukoze i fruktoze)**

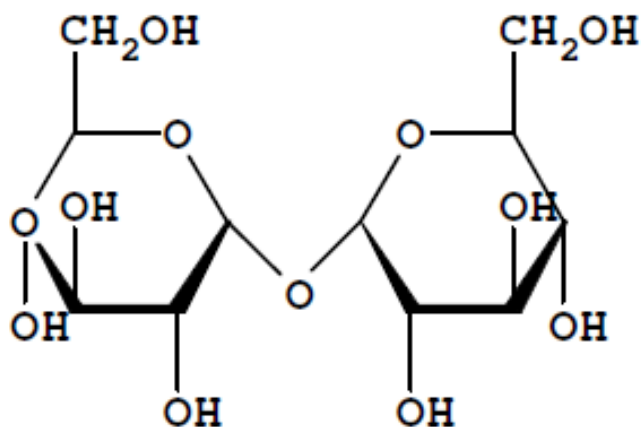
Prosječan kemijski sastav meda:



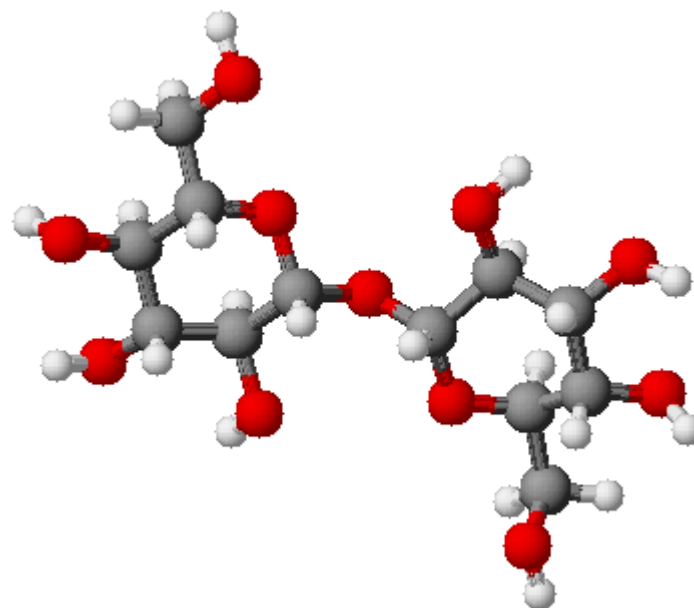
Fruktoza	38 %
Glukoza	34 %
Maltoza	7 %
Saharoza	6 %
Smole	5%
Dekstrin	2 %
Viši šećeri	2 %
Kiselost	1,2 %
Pepeo	0,2 %
Dušične tvari	0,1 %
Ostalo	3 %

NEREDUCIRAJUĆI DISAHARIDI

- **trehaloza** - sastavljena je od dvije molekule α -D-glukoze vezanih β -1,1'- glikozidnom vezom
- 45% slatkoće glukoze – prehrambena industrija
- prirodni produkt, stabilniji od saharoze



trehaloza
 α -D-glukopiranozil- α -D-glukopiranozid

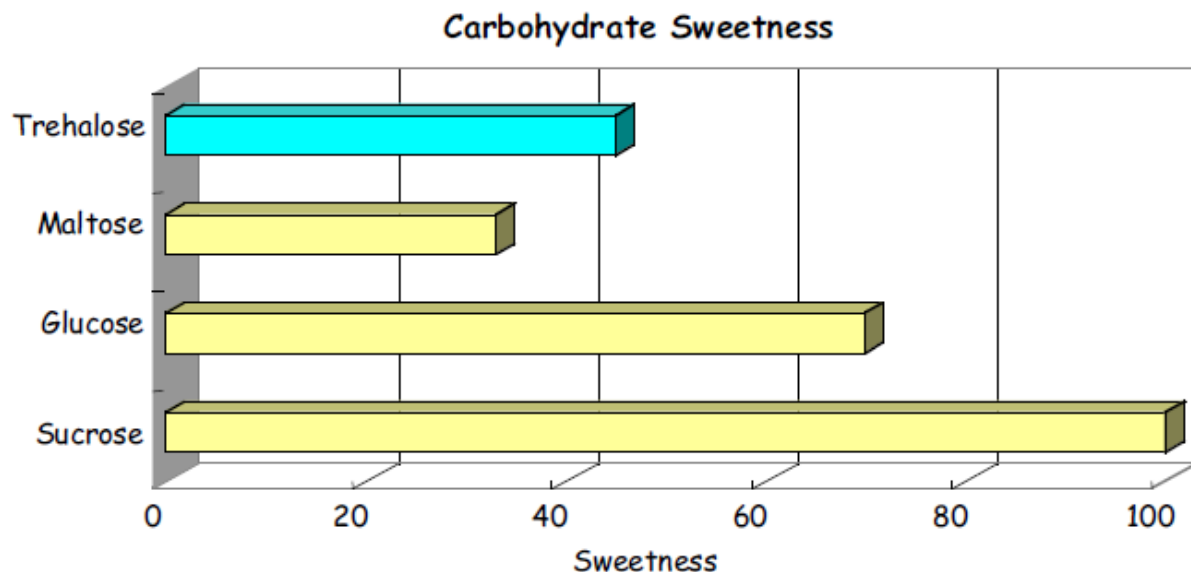


RELATIVNA SLATKOĆA

- razlike u strukturi – različita fizikalna, kemijska i fiziološka svojstva (hranidbena slatkoća)

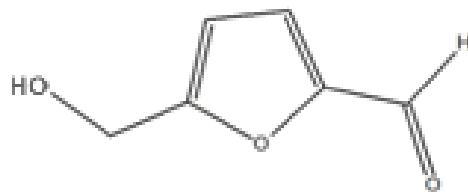
relativna slatkoća različitih ugljikohidrata:

saharoza	100
glukoza	74
fruktoza	174
laktoza	16
maltoza	32
galaktoza	32

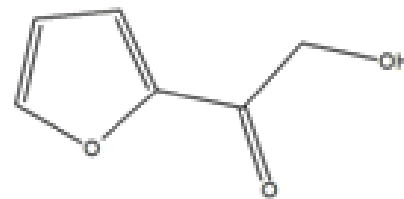


KARAMELIZACIJA

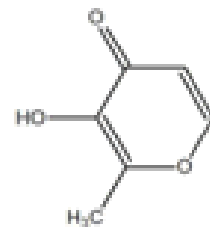
- **karamel** – taljenjem ugljikohidrata na 160°C
- početna faza odvija se na nižim temperaturama kada nastaju aromatski aldehidi i dikarbonilni spojevi – svijetla boja



5- hydroxyméthyl-furfural
(5-HMF)

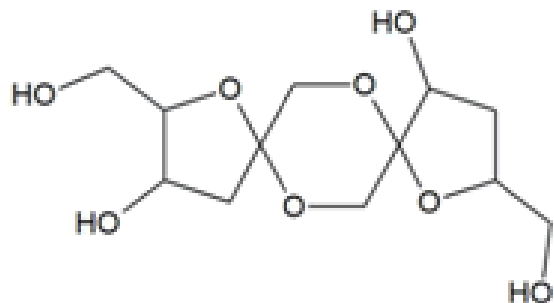


2(-2-hydroxyacétyl)-furane



Maltol

daju specifičnu aromu karamelu



- druga faza je polimerizacija u kojoj nastaje anhidrid fruktoze – 70%
- karakteristična smeđa boja

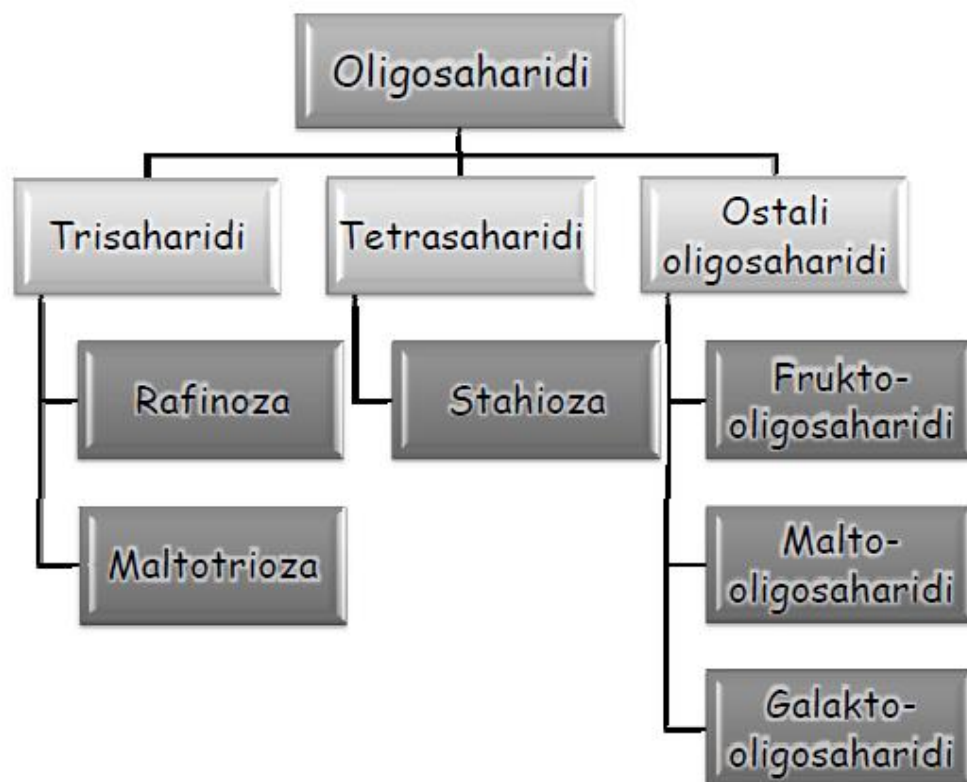
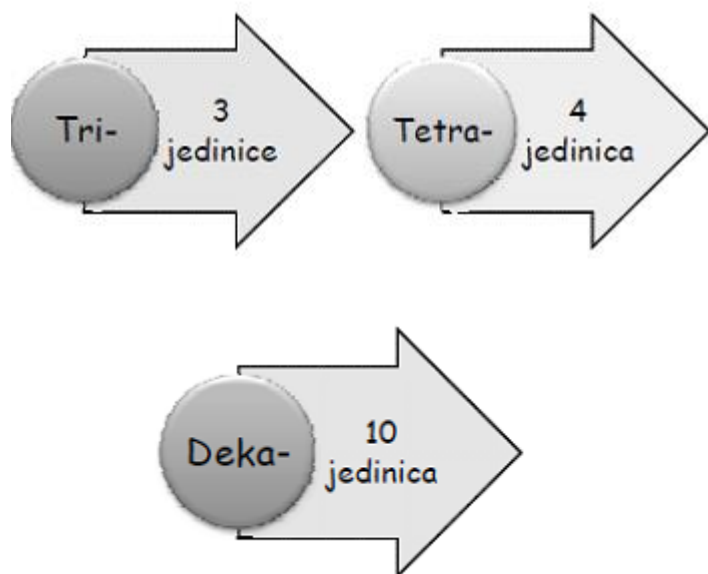
OLIGOSAHARIDI

**Preddiplomski studij
Primijenjena kemija
Prof. dr. sc. Marijana Hranjec**

Studeni, 2024.

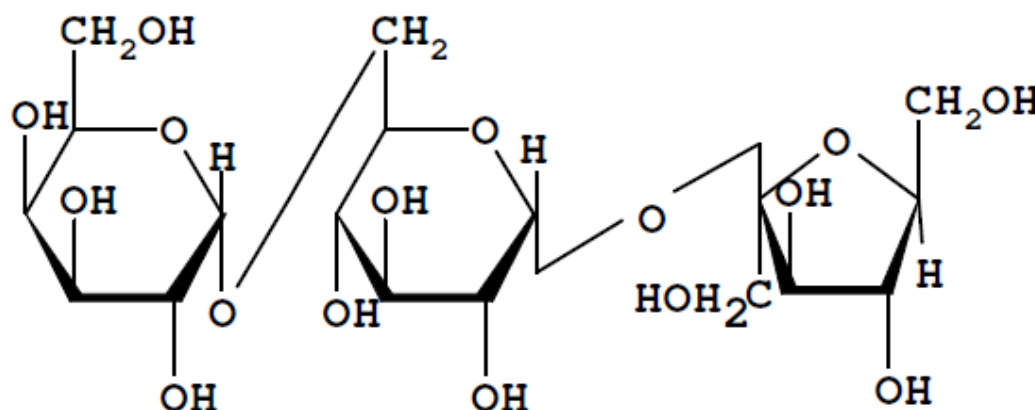
STRUKTURA OLIGOSAHARIDA

- u strukturi sadrže nekoliko monosaharidnih jedinica međusobno povezanih glikozidnom vezom (**3-10**)
- često su sastavni dijelovi antibiotika, prehrambena industrija



STRUKTURA OLIGOSAHARIDA

- **rafinoza** – trisaharid sastavljen od saharoze vezane na galaktozu α -1,6 glikozidnom vezom
- 23% slatkoće saharoze
- najbogatiji izvor su sjemenke pamuka i sok eukaliptusa, a nalazi se i u nekim mahunarkama (grah, grašak, prokulice)

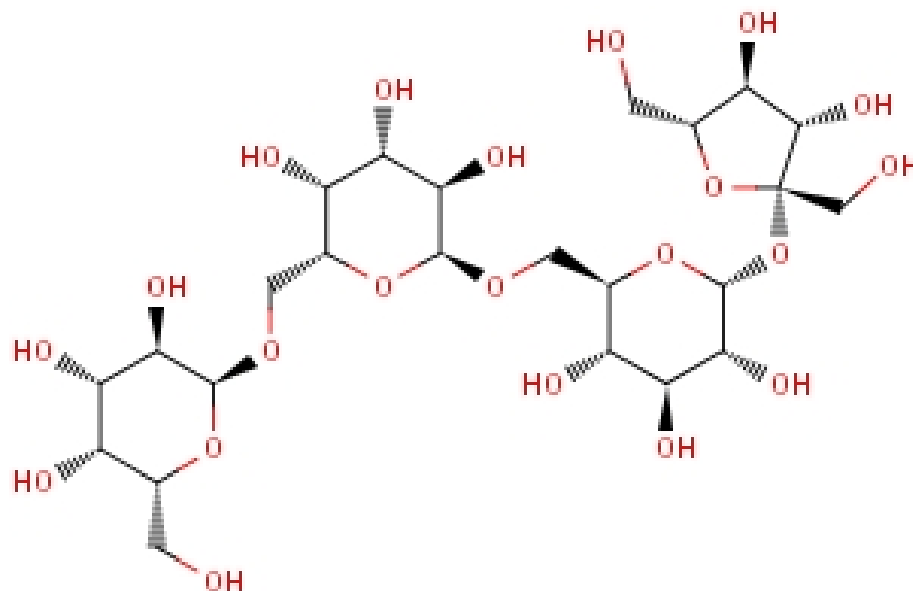


rafinoza

α -D-galaktopiranozil-(1-6)- α -D-glukopiranozil-(1-2)- β -D-fruktofuranozid

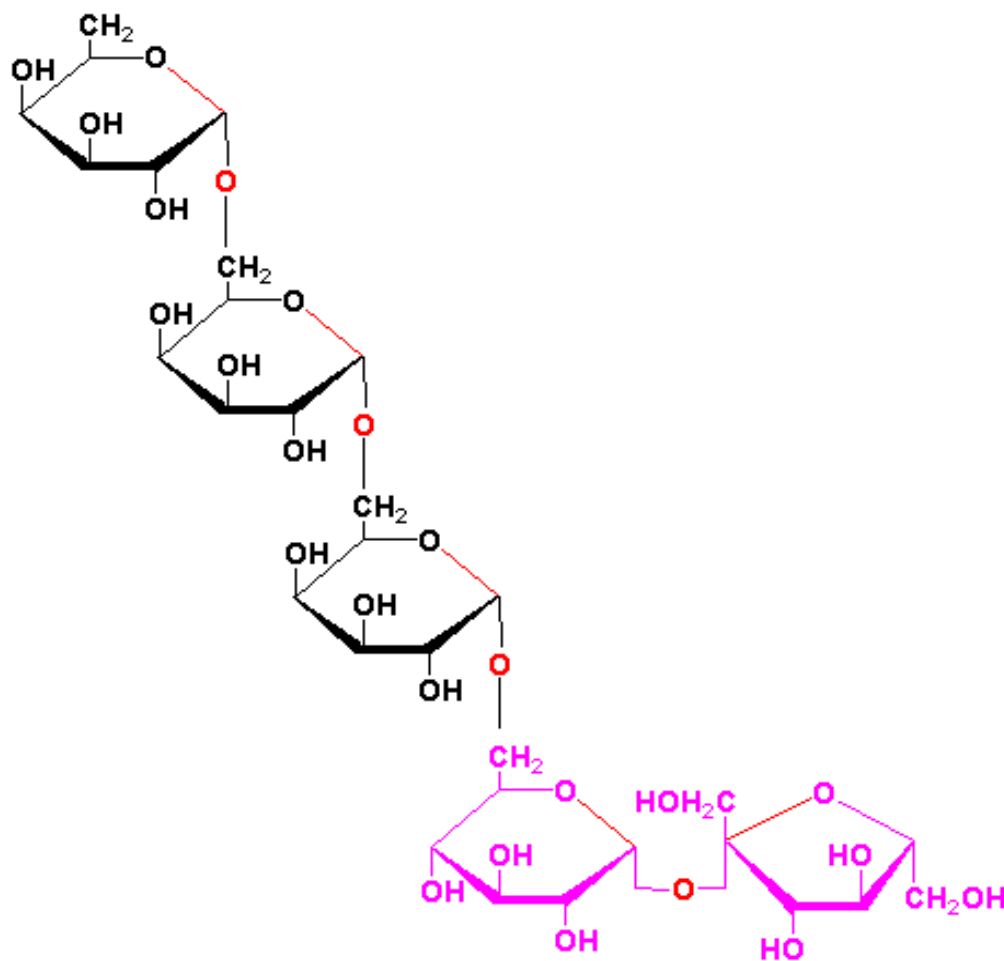
STRUKTURA OLIGOSAHARIDA

- **stahioza** – tetrasaharid sastavljen od dvije molekule galaktoze, jedne molekule glukoze i jedne molekule fruktoze vezanih α -1,6 i α -1, β -2 glikozidnim vezama (rafinoza + galaktoza)
- nije u potpunosti probavljiva u ljudskom organizmu



STRUKTURA OLIGOSAHARIDI

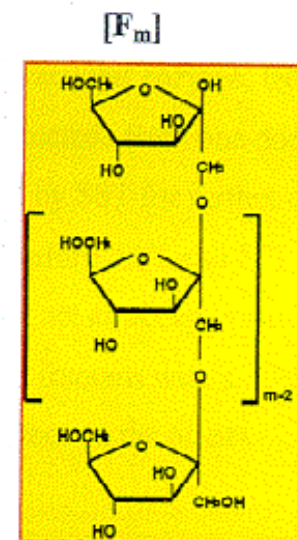
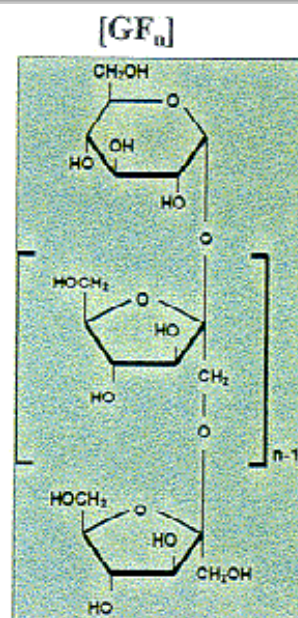
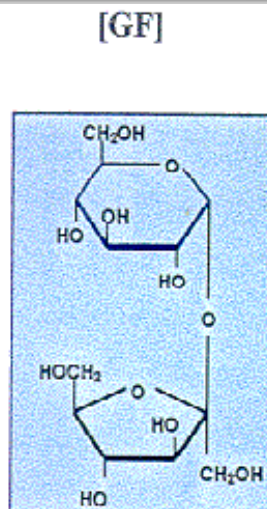
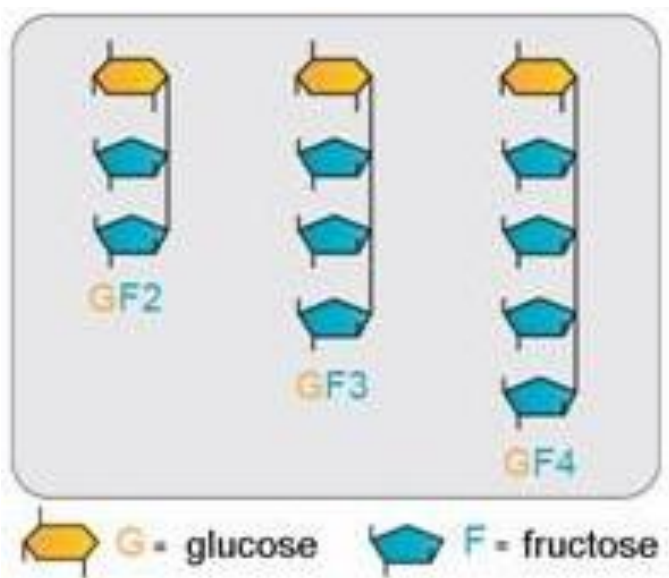
- **verbaskoza** – pentasaharid koji je sastavljen od tri jedinice galaktoze vezanih na saharozu



FRUKTOLIGOSAHARIDI

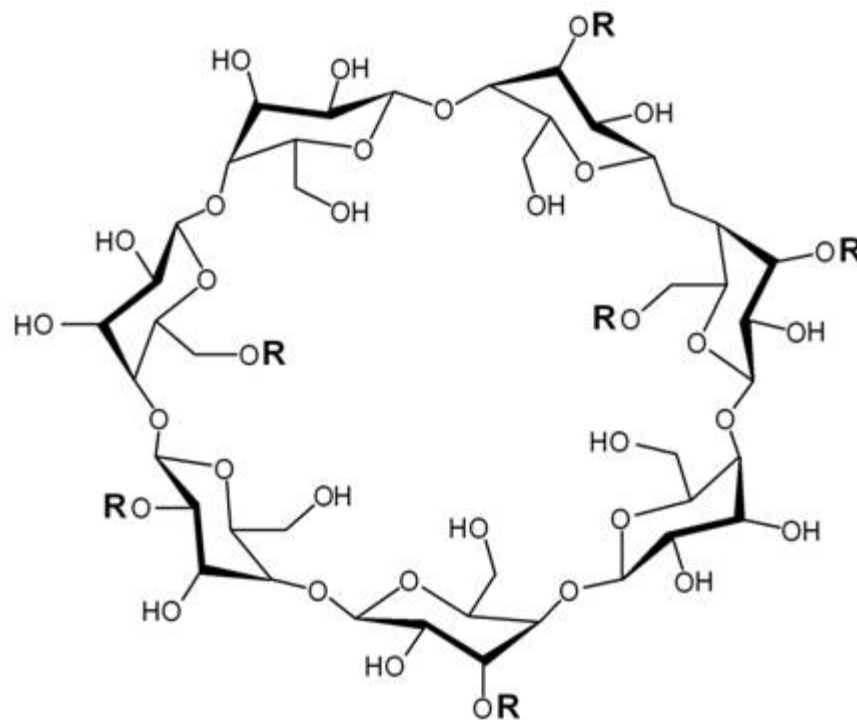
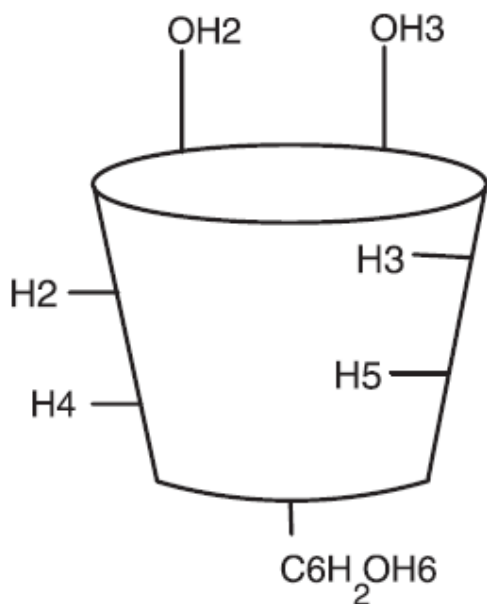
- **FOS** – najčešći su kratkolančani
- u prirodi su najzastupljeniji u luku, bijelom luku i cikoriji
- unos u organizam iznosi oko 1 g dnevno
- u prehrambenoj industriji

Linearni polimeri glukozil $\alpha(1\rightarrow2)(\text{fruktozil})_n\beta(2\rightarrow1)$ fruktoze sa stupnjem polimerizacije od 1-5



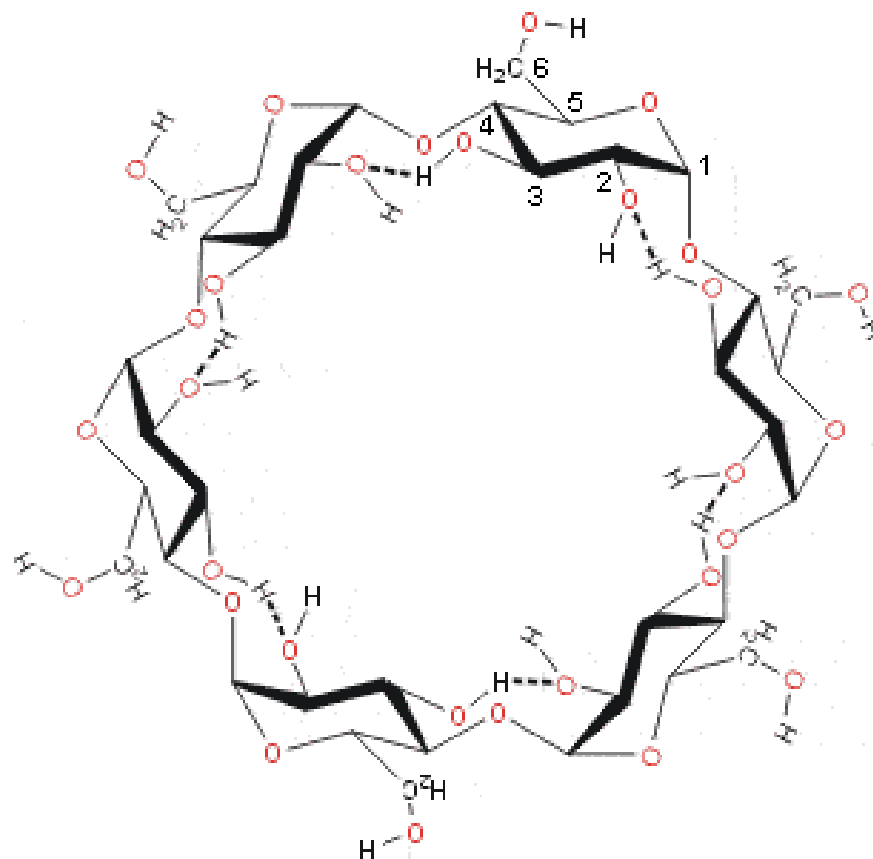
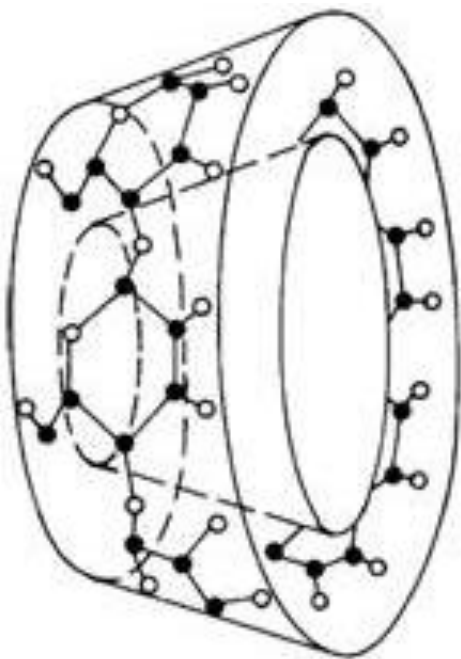
CIKLODEKSTRINI

- posebna, specifična grupa oligosaharida koji sadrže 6, 7 ili 8 molekula glukoze međusobno povezanih α -1,4 glikozidnom vezom tvoreći **makrocikličke prstene**
- **1902. Franz Schardinger**



CIKLODEKSTRINI

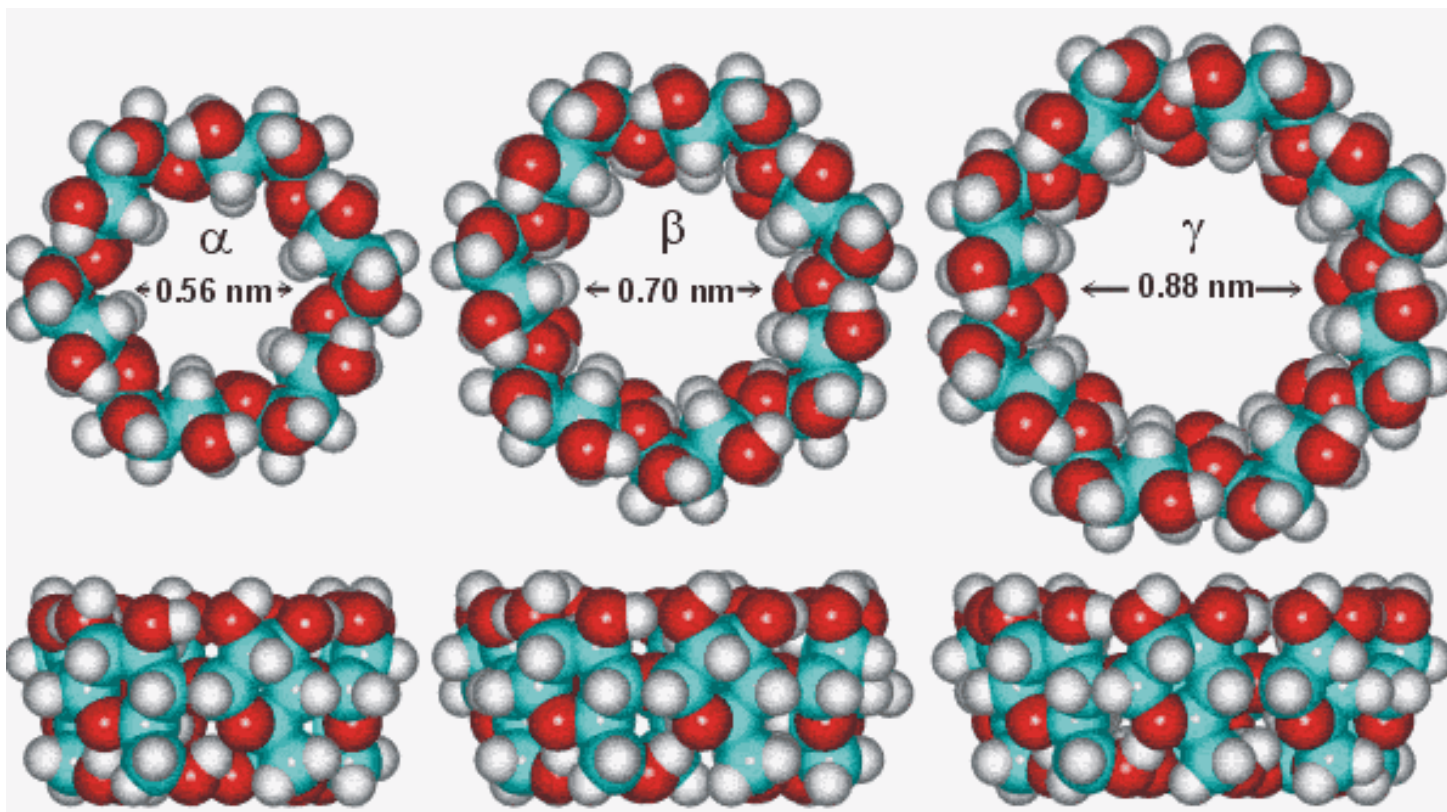
- **makrociklički prsten** – lipofilni unutarnji dio (OH skupine) i hidrofilni vanjski dio (topljivost)



CIKLODEKSTRINI

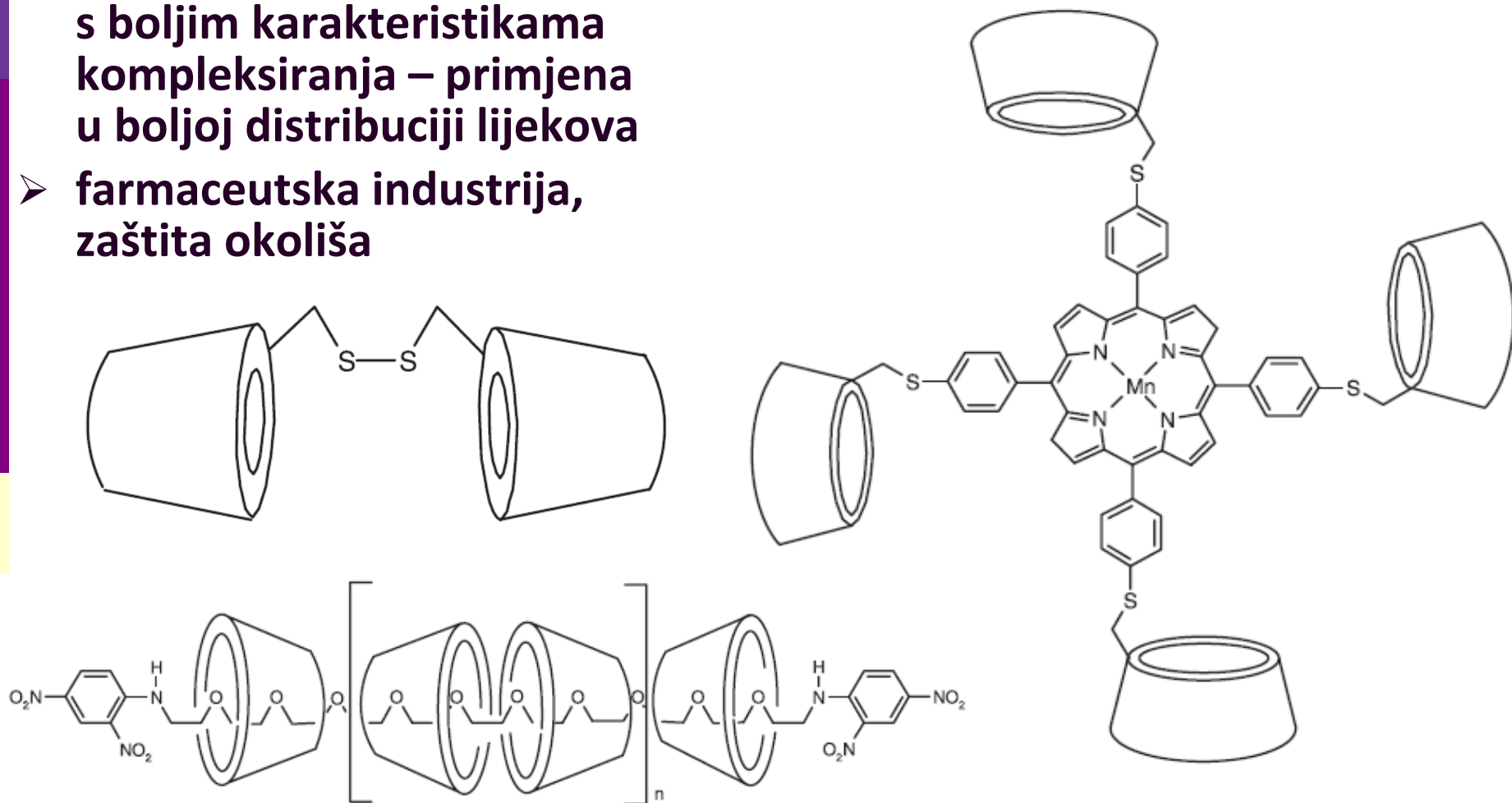
- α (sadrže 6 monosaharidnih jedinica),
 β (sadrže 7 monosaharidnih jedinica)
i γ (sadrže 8 monosaharidnih jedinica)

α -dekstrini - 0.6nm
 β -dekstrini - 0.75-0.8nm
 γ -dekstrini - 0.95-1.0nm



CIKLODEKSTRINI

- priređeni su mnogi derivati s boljim karakteristikama kompleksiranja – primjena u boljoj distribuciji lijekova
- farmaceutska industrija, zaštita okoliša



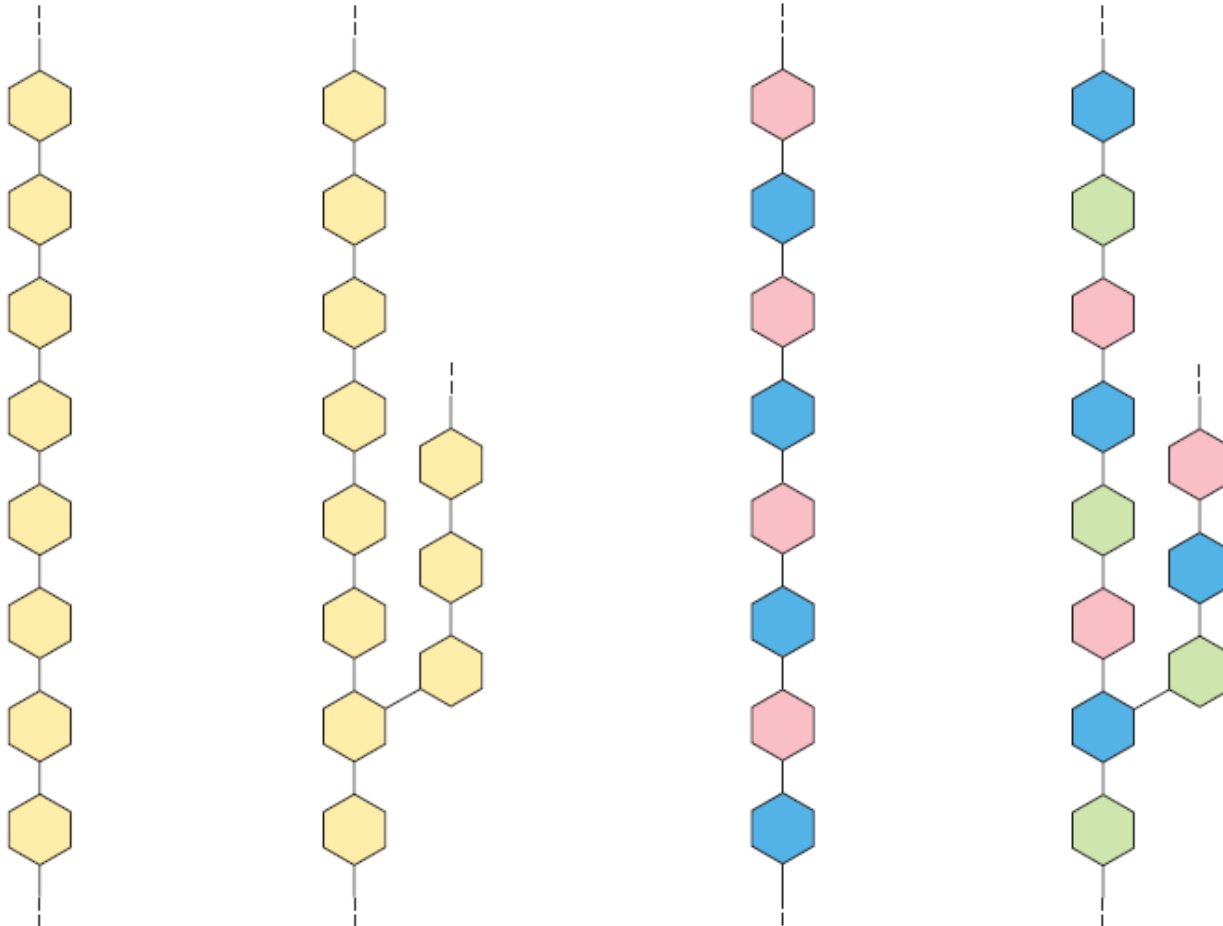
POLISAHARIDI

**Preddiplomski studij
Primijenjena kemija
Prof. dr. sc. Marijana Hranjec**

Studenii, 2024.

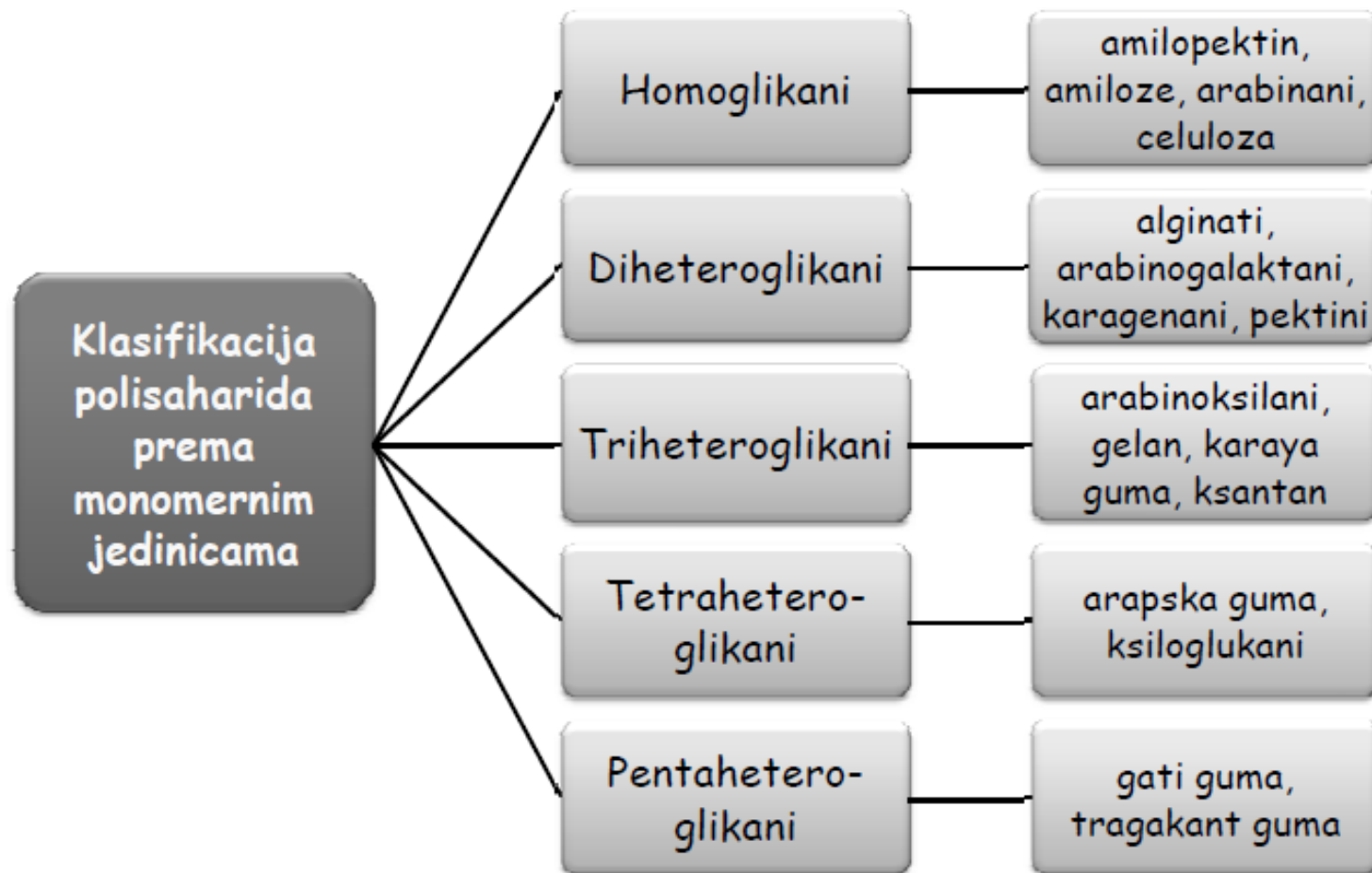
STRUKTURA POLISAHARIDA

➤ homopolisaharidi i heteropolisaharidi



STRUKTURA POLISAHARIDA

➤ homopolisaharidi i heteropolisaharidi



POLISAHARIDI

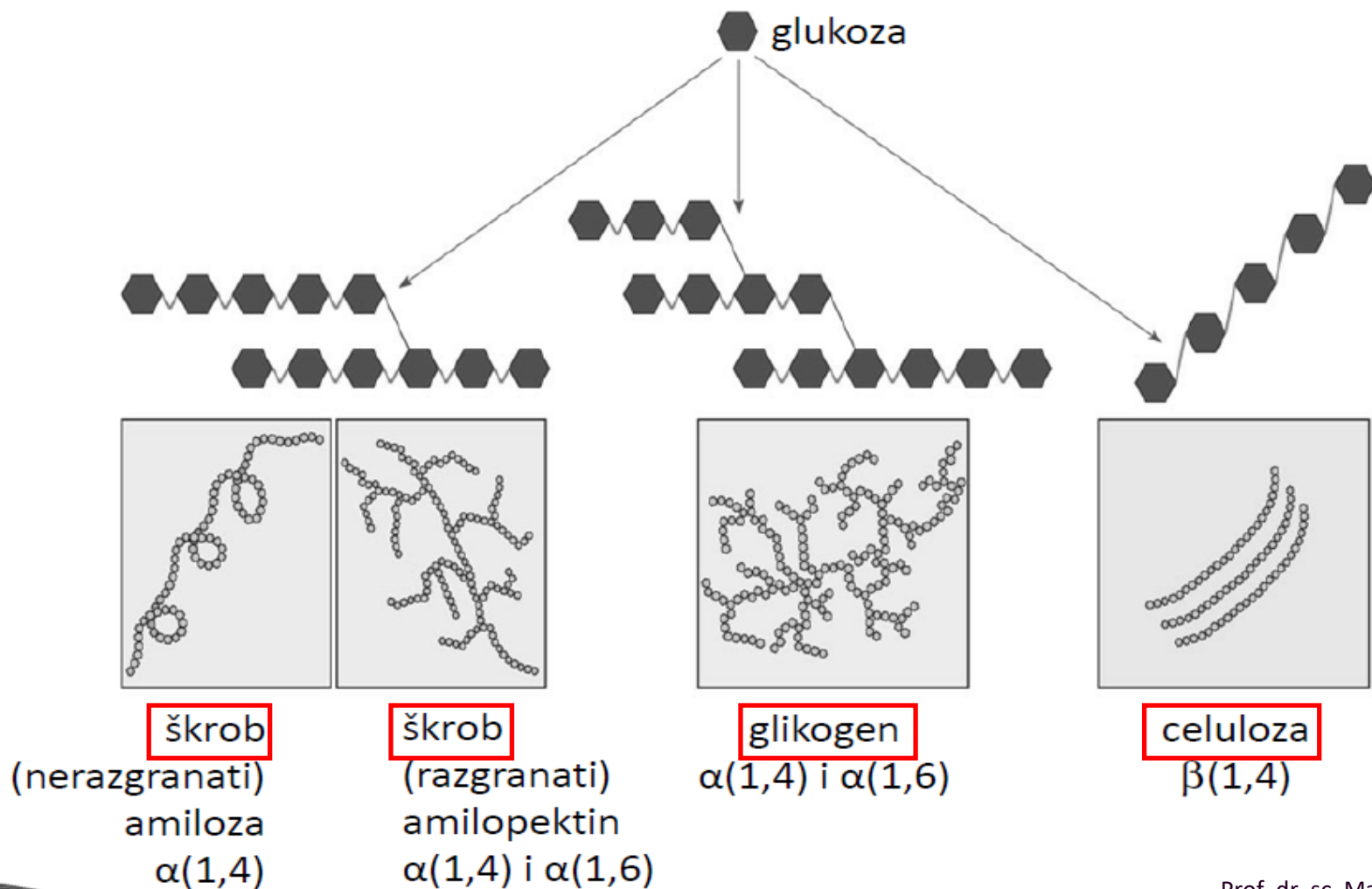
- polimeri monosaharida povezanih α ili β -glikozidnom vezom visoke molekularne mase ($n > 10$, $Mr > 200\ 000$)
- linearno ili razgranato raspoređene monosaharidne jedinice
- broj jedinica monosaharida u strukturi polisaharida određuje njegov **stupanj polimerizacije (DP)**
- najveće molekule polisaharida imaju DP 7 000 – 15 000 kao npr. celuloza, a većina ih ima DP 200 – 3 000
- nazivaju se i **glikani**, nisu slatkog okusa, nisu topljivi u vodi

Dijele se u tri osnovne skupine:

- **Strukturni** - mehanička stabilnost stanice, organa i organizama
- **koji vežu vodu** – hidratizirani, sprječavaju isušivanje stanica i tkiva
- **skladišni** – pohranjuju energiju

POLISAHARIDI

- glukoza je gradivna jedinica najvažnijih polisaharida



NAJVAŽNIJI POLISAHARIDI

TABLE 7-2 Structures and Roles of Some Polysaccharides

<i>Polymer</i>	<i>Type*</i>	<i>Repeating unit[†]</i>	<i>Size (number of monosaccharide units)</i>	<i>Roles/significance</i>
Starch				Energy storage: in plants
Amylose	Homo-	($\alpha 1 \rightarrow 4$)Glc, linear	50–5,000	
Amylopectin	Homo-	($\alpha 1 \rightarrow 4$)Glc, with ($\alpha 1 \rightarrow 6$)Glc branches every 24–30 residues	Up to 10^6	
Glycogen	Homo-	($\alpha 1 \rightarrow 4$)Glc, with ($\alpha 1 \rightarrow 6$)Glc branches every 8–12 residues	Up to 50,000	Energy storage: in bacteria and animal cells
Cellulose	Homo-	($\beta 1 \rightarrow 4$)Glc	Up to 15,000	Structural: in plants, gives rigidity and strength to cell walls
Chitin	Homo-	($\beta 1 \rightarrow 4$)GlcNAc	Very large	Structural: in insects, spiders, crustaceans, gives rigidity and strength to exoskeletons
Dextran	Homo-	($\alpha 1 \rightarrow 6$)Glc, with ($\alpha 1 \rightarrow 3$) branches	Wide range	Structural: in bacteria, extracellular adhesive
Peptidoglycan	Hetero-; peptides attached	4)Mur2Ac($\beta 1 \rightarrow 4$)GlcNAc($\beta 1$	Very large	Structural: in bacteria, gives rigidity and strength to cell envelope
Agarose	Hetero-	3)D-Gal($\beta 1 \rightarrow 4$)3,6-anhydro-L-Gal($\alpha 1$	1,000	Structural: in algae, cell wall material
Hyaluronate (a glycosaminoglycan)	Hetero-; acidic	4)GlcA($\beta 1 \rightarrow 3$)GlcNAc($\beta 1$	Up to 100,000	Structural: in vertebrates, extracellular matrix of skin and connective tissue; viscosity and lubrication in joints

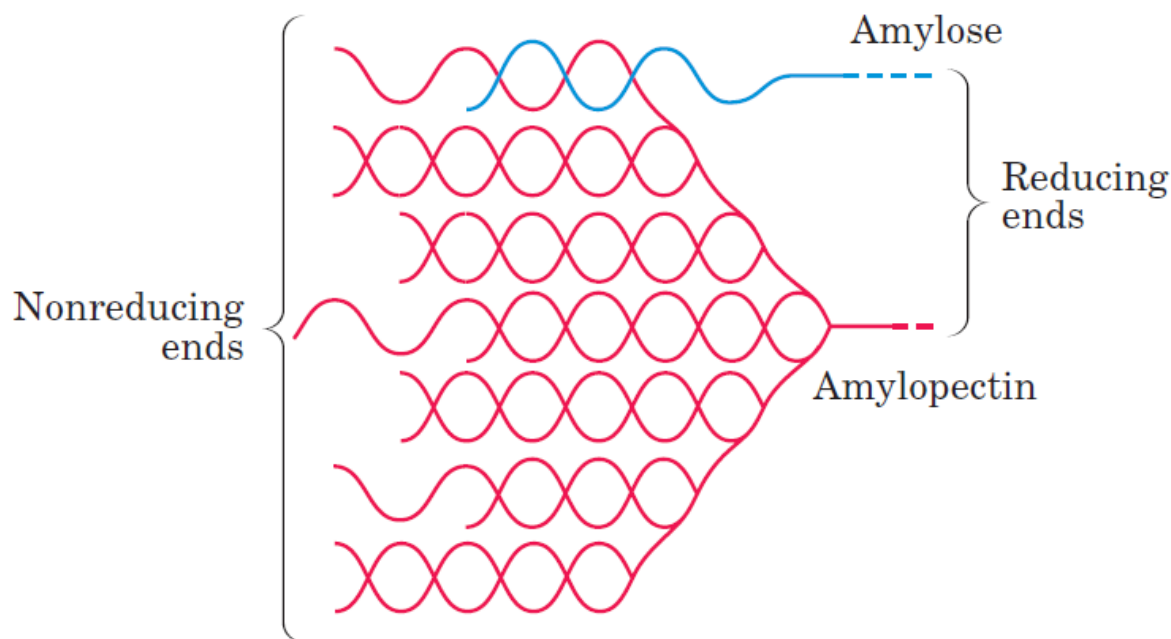
HOMOPOLISAHARIDI

**Preddiplomski studij
Primijenjena kemija
Prof. dr. sc. Marijana Hranjec**

Studen, 2024.

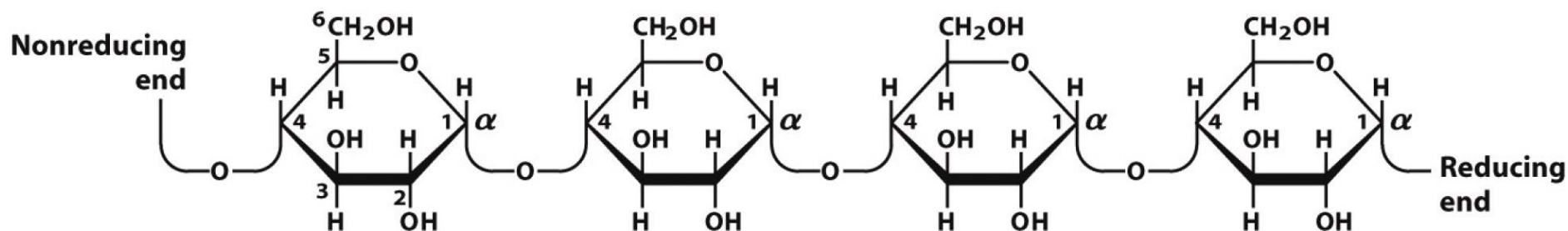
ŠKROB

- homopolisaharid koji se nakuplja u biljkama kao rezervni materijal, a životinje ga koriste uglavnom kao hranu
- sastoji se od polisaharida amiloze i amilopektina
- u granulama škroba amilopektinski lanci tvore dvostruke uzvojnice, a u nju su upleteni lanci amiloze
- sadrži 10-20% amiloze i 80-90% amilopektina

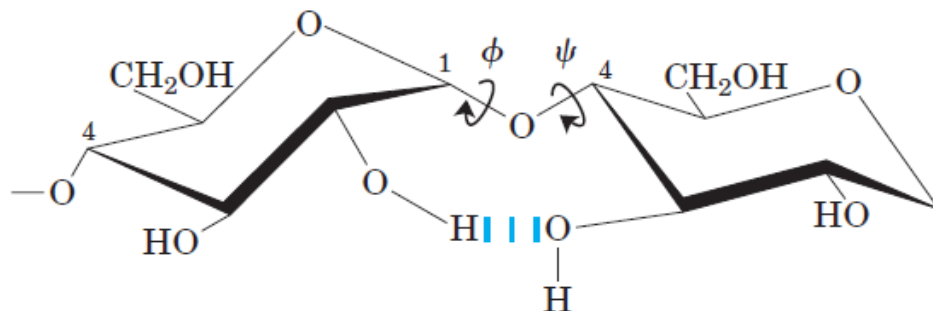


AMILOZA

- **amiloza** – linearan polisaharid koji se sastoji od molekula glukoze povezanih α -1,4 glikozidnom vezom
- broj jedinica glukoze varira od 100 do 1 600



Amylose



Amylose
(α 1 $\rightarrow$ 4)Glc repeats

AMILOZA

- **amiloza** – u najstabilnijoj konformaciji lanci su zakrivljeni
- konformacijska α -1,4 glikozidna veza uzrokuje stvaranje uzvojnice koja je dodatno stabilizirana vodikovim vezama
- struktura potvrđena rendgenskom difrakcijom

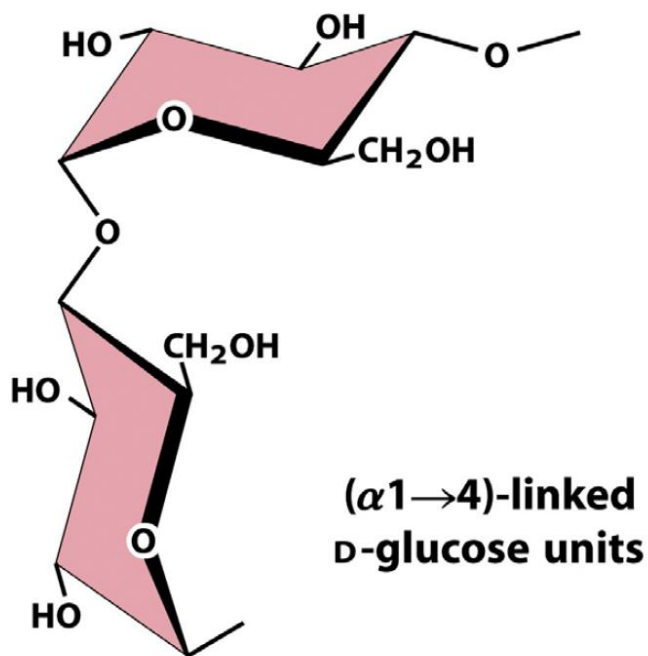


Figure 7-20a
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W.H. Freeman and Company

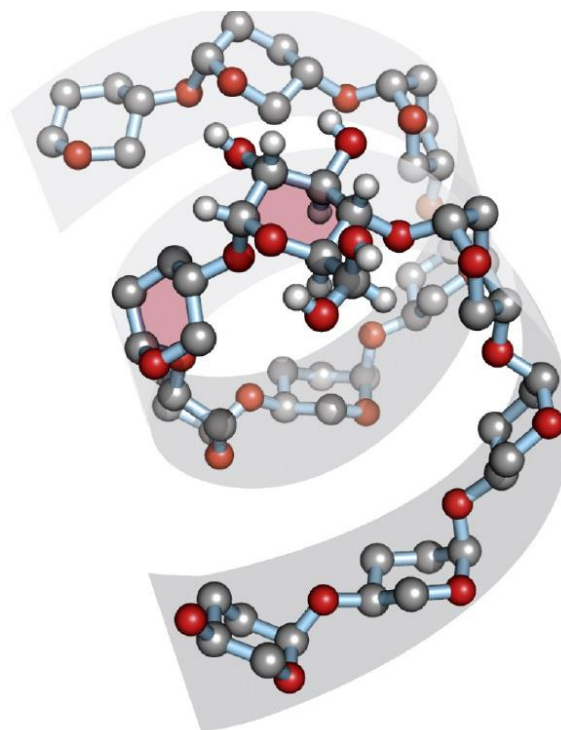


Figure 7-20b
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W.H. Freeman and Company

AMILOPEKTIN

- **amilopektin** – u strukturi ima razgranate lance
- Mr do 200×10^6 g/mol
- izgrađen od 10 000 – 20 000 ostataka glukoze
- molekule glukoze vežu se α -1,4 glikozidnom vezom, a grane koje se javljaju nakon 24 - 30 molekula glukoze povezuju se s osnovnim lancem α -1,6 glikozidnom vezom
- i bočni lanci se granaju
- hidrolizom daje glukozu

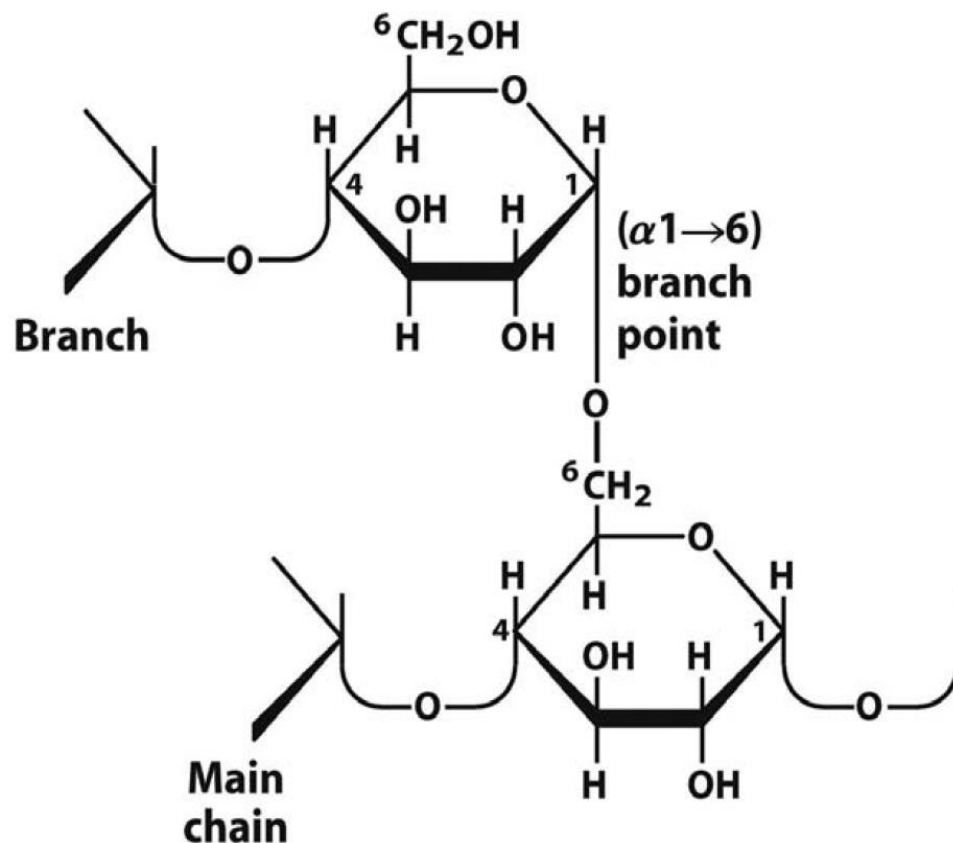
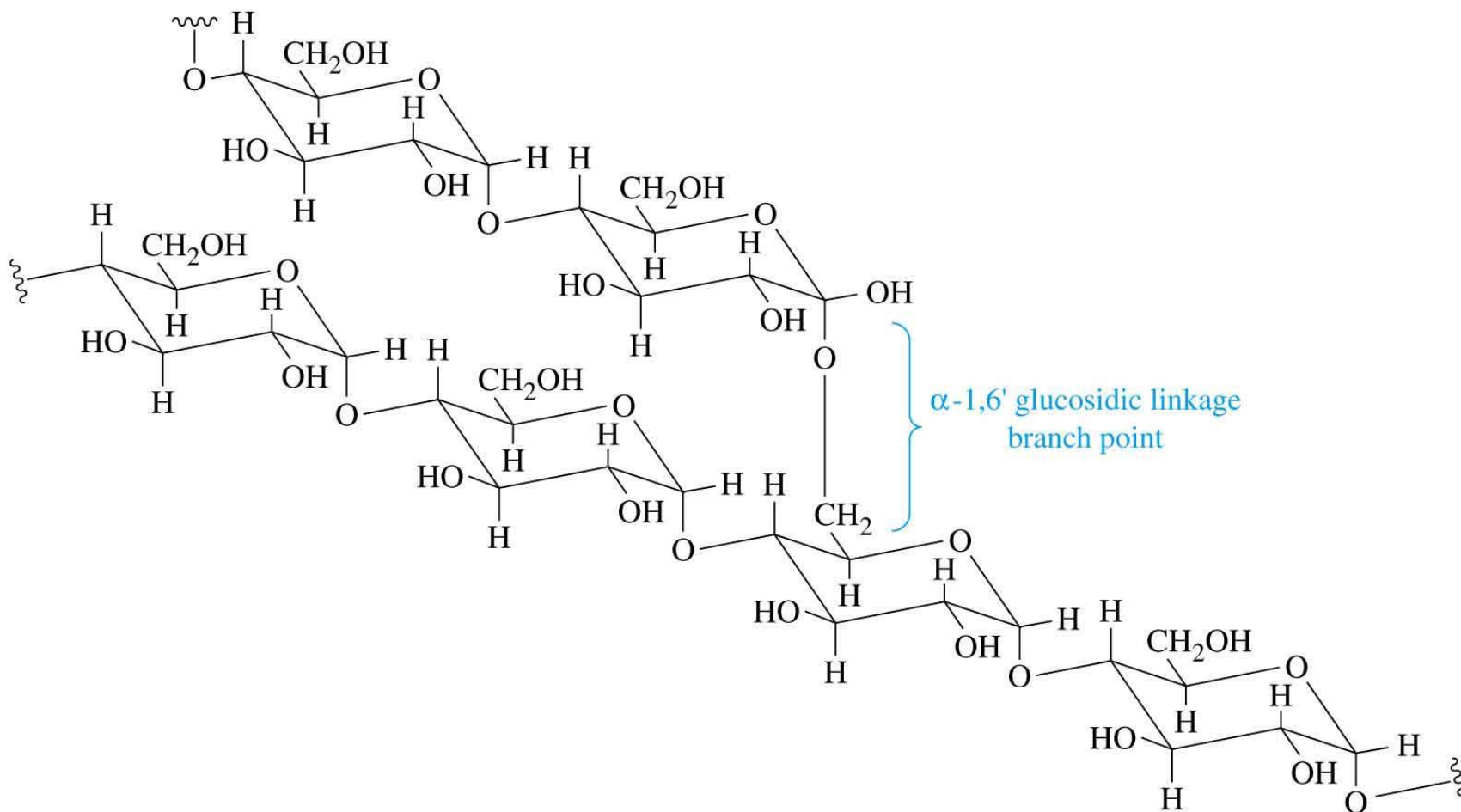


Figure 7-14b
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company

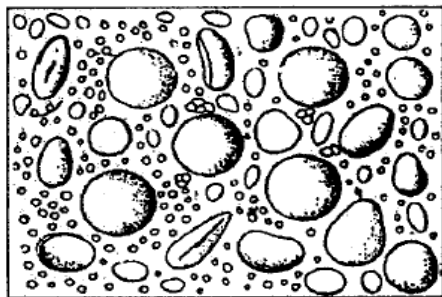
AMILOPEKTIN

➤ razgranati netopljivi dio škroba

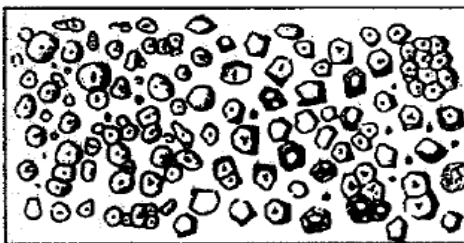


GRANULE ŠKROBA

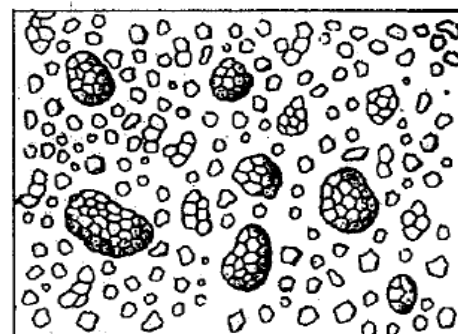
- granule škroba ili škrobna zrnca – veliki agregati molekula škroba duljine 2-10 mm različitog oblika



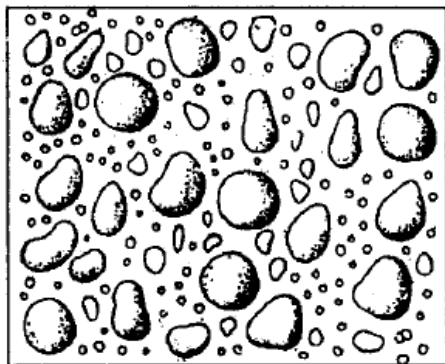
pšenični škrob



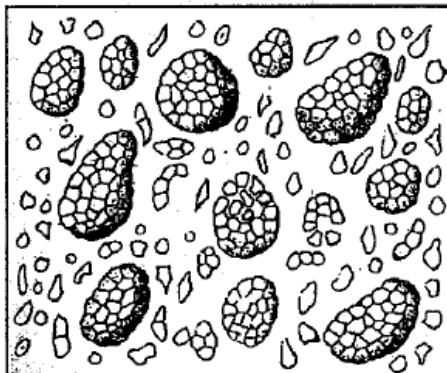
kukuruzni škrob



škrob iz riže



ječmeni škrob



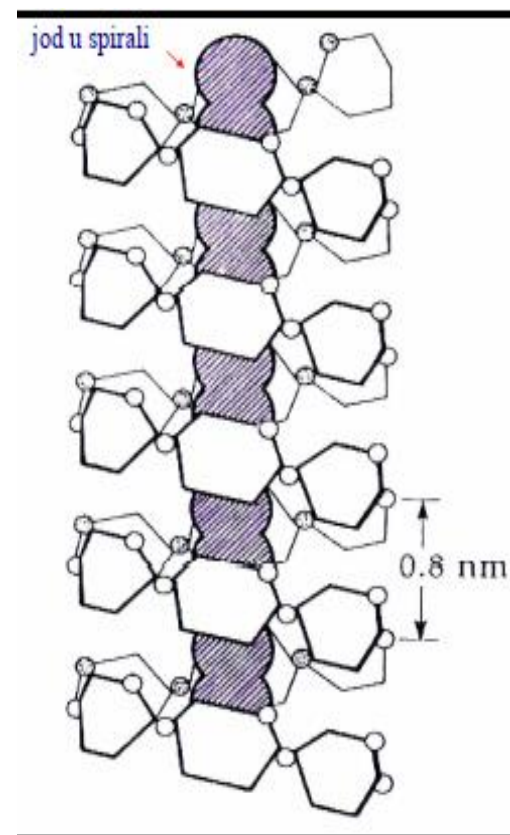
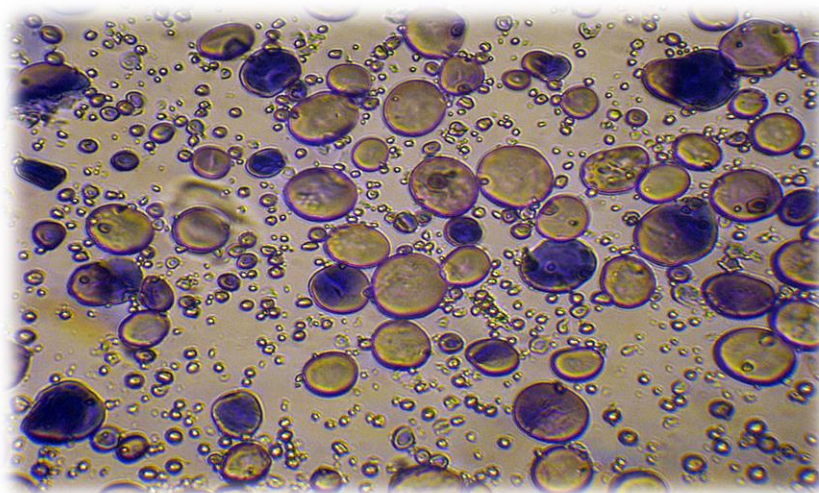
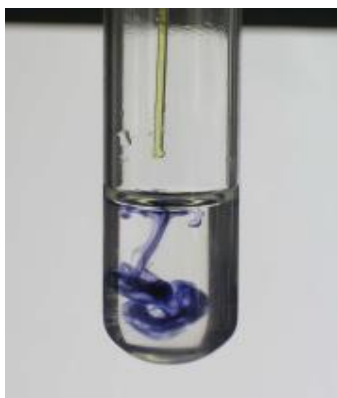
zobni škrob



krumpirov škrob

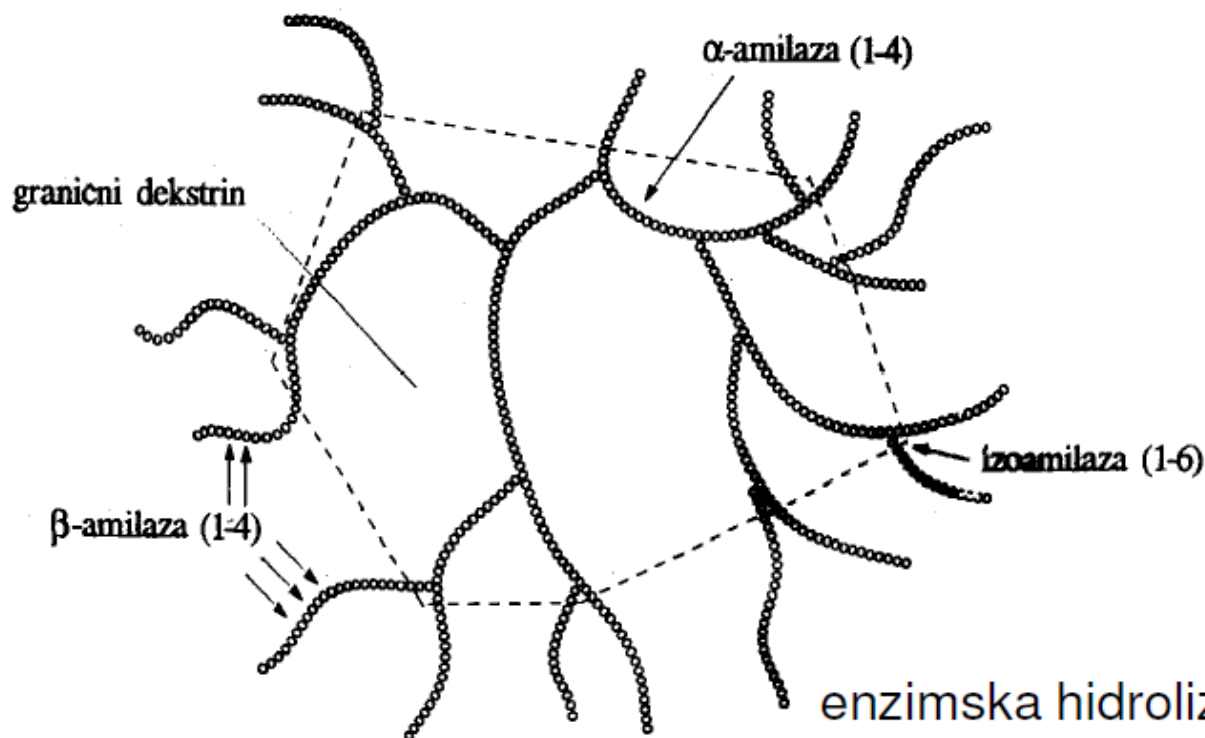
REAKCIJA ŠKROBA S JODOM

- škrob u reakciji s Lugolovom otopinom (jod u otopini kalij-jodida) daje plavo-ljubičasto obojenje



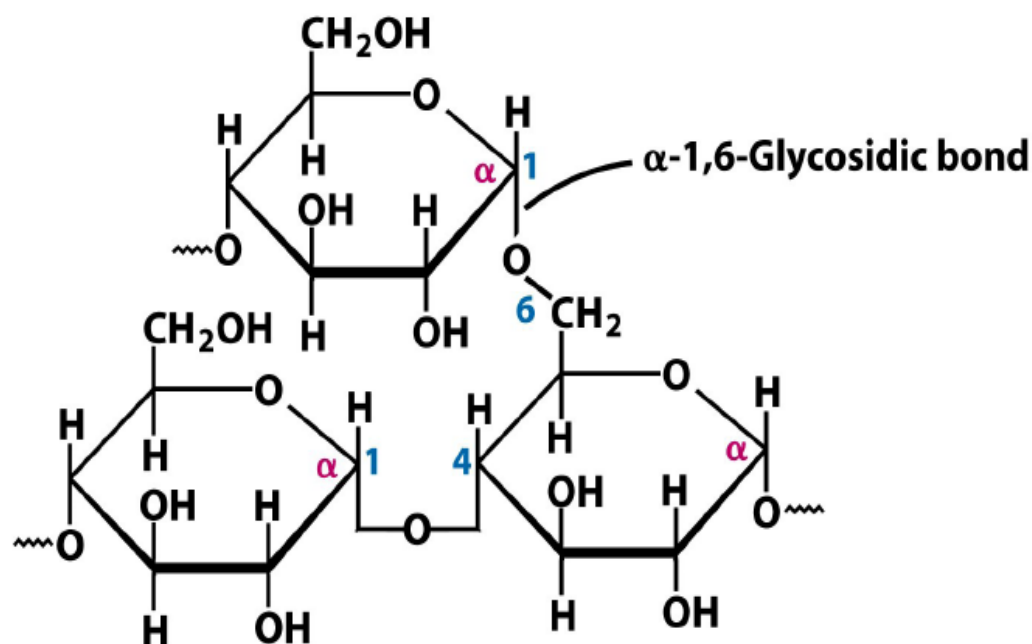
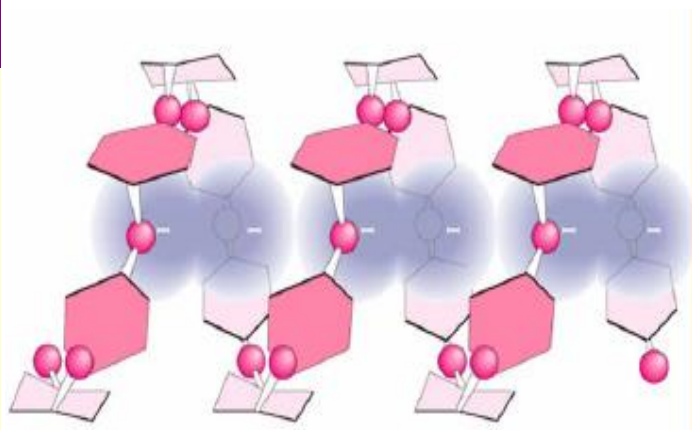
ENZIMSKA HIDROLIZA ŠKROBA

- **β -amilaza** – cijepa α -1,4 glikozidnu vezu do mjesta račvanja – nastaju granični dekstrini
- **α -amilaza** – hidrolizira α -1,4 glikozidne veze u unutrašnjosti
- **izoamilaza** – hidrolizira α -1,6 glikozidne veze



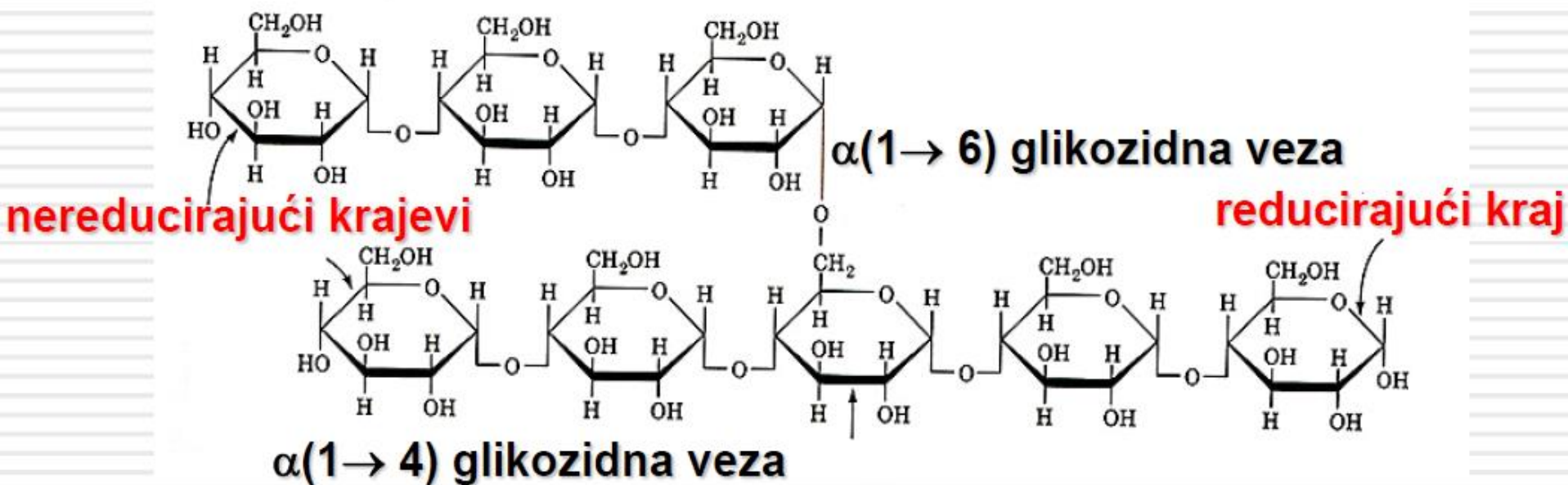
GLIKOGEN

- **glikogen** – rezerva energije kod životinja i ljudi
- najviše ga je sadržano u jetri do 10% i 1-2% u mišićima
- u odnosu na škrob razlikuje se po broju veza
- pobočni lanci vežu se α -1,6 glikozidnom vezom na svakih 8-12 jedinica glukoze
- naziva se životinjskim škrobom
- u obliku granula
- vrlo razgranati UH



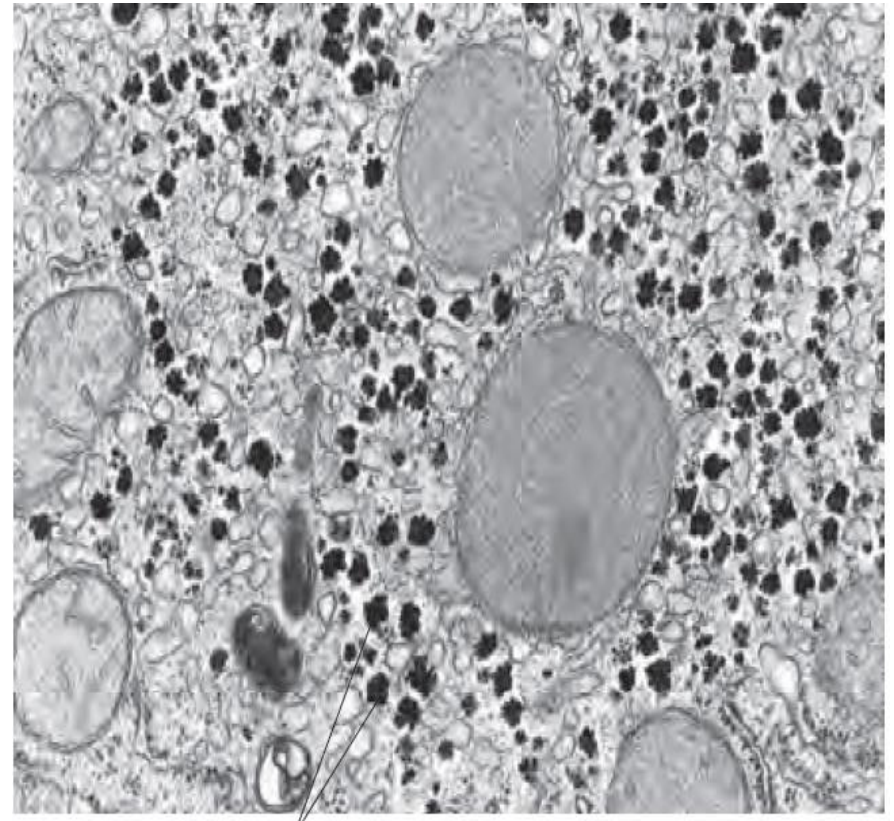
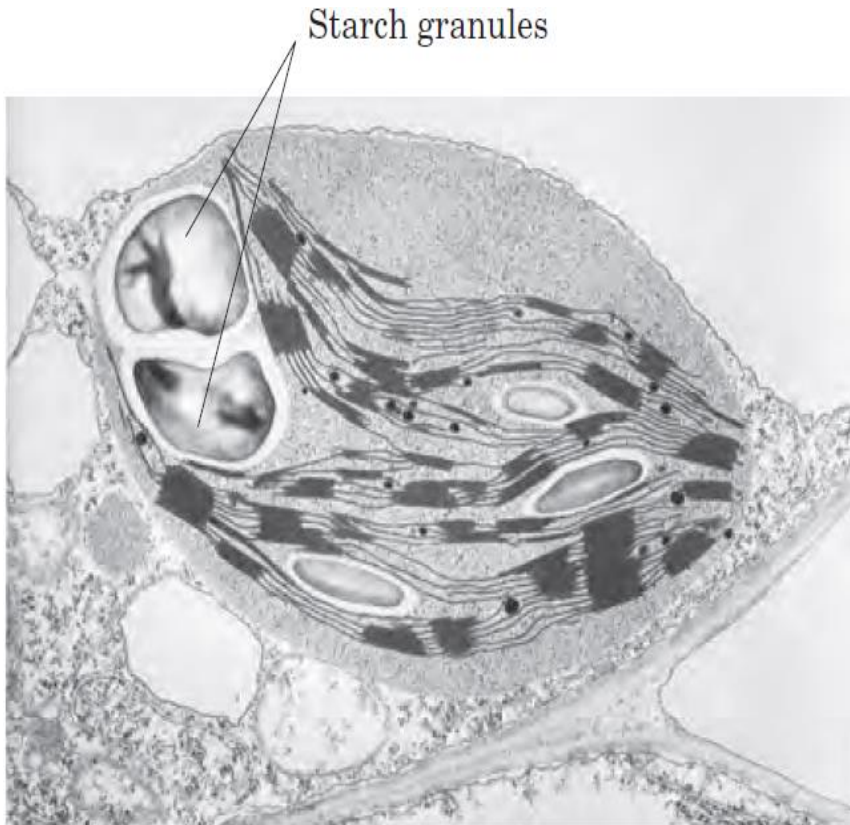
GLIKOGEN

- razgranati polimer glukoze
- pobočni lanci vežu se α -1,6 glikozidnom vezom na svakih 8-12 jedinica glukoze
- mnoge funkcionalne grupe dostupne su za interakciju s različitim enzimima



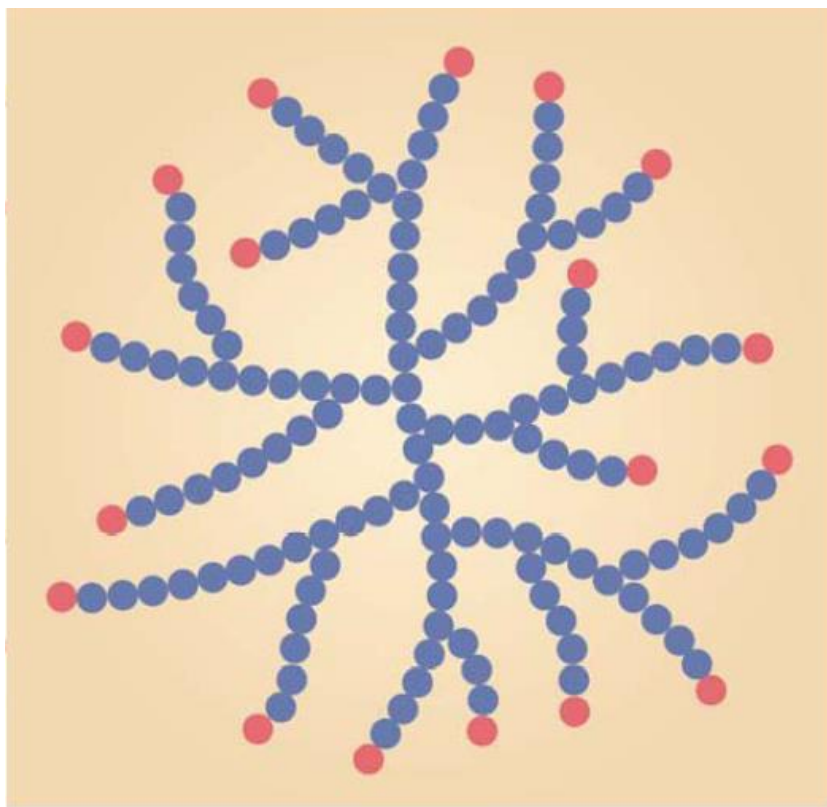
GRANULE ŠKROBA I GLIKOGENA

- **velike granule škroba u kloroplastu nastale iz glukoze koja nastaje u procesu fotosinteze**
- **granule glikogena formirane u citosolu**

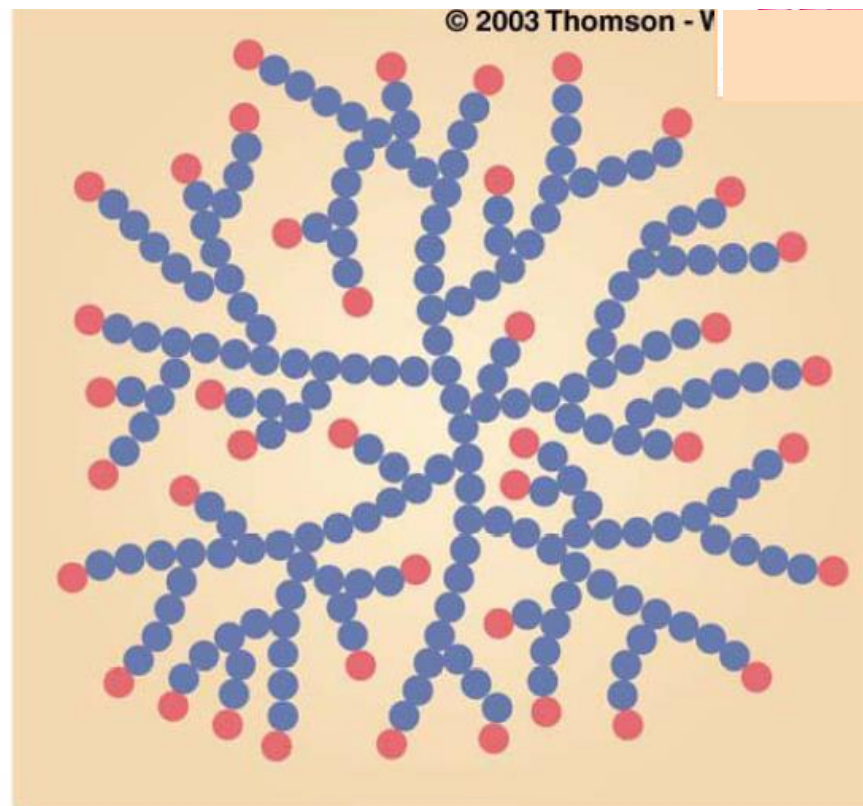


GRANULE ŠKROBA I GLIKOGENA

➤ veze u granuli amilopektina i glikogena



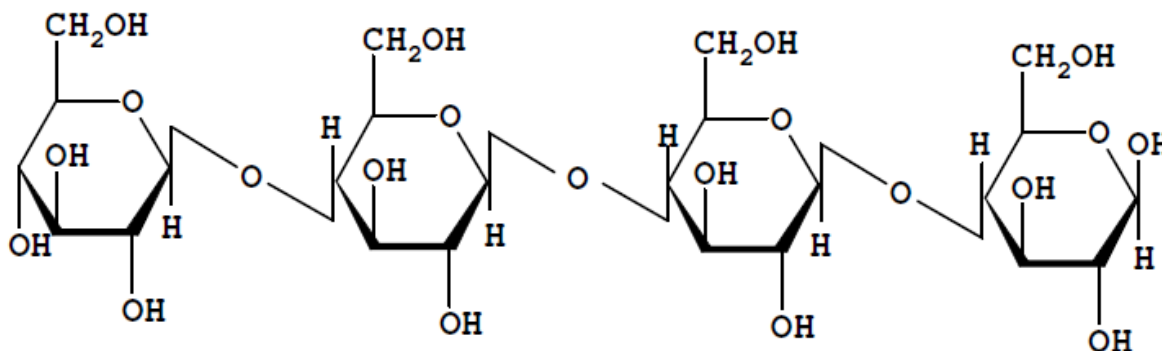
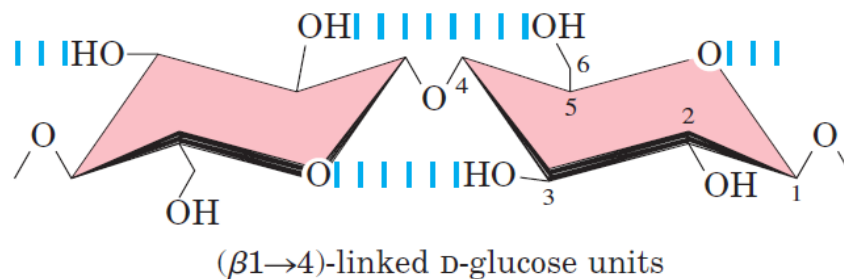
Amylopectin



Glycogen

CELULOZA

- glavni polisaharid u biljkama, jedan od najrasprostranjenijih ugljikohidrata na Zemlji, za održavanje strukture biljaka
- biljke godišnje proizvedu 1 tonu celuloze
- glavni je sastojak drveta i papira, pamuk je čista celuloza (98%)
- svake godine se preradi 10^{12} tona celuloze
- linearni polimeri molekula glukoze povezanih β -1,4 glikozidnom vezom što omogućava formiranje ravnih dugačkih lanaca



celuloza

STRUKTURA CELULOZE

- ravni lanci celuloze tvore vodikove veze između lanaca pa nastaju **celulozna vlakna**

vlakno celuloze sadrži
do 40 lanaca celuloze

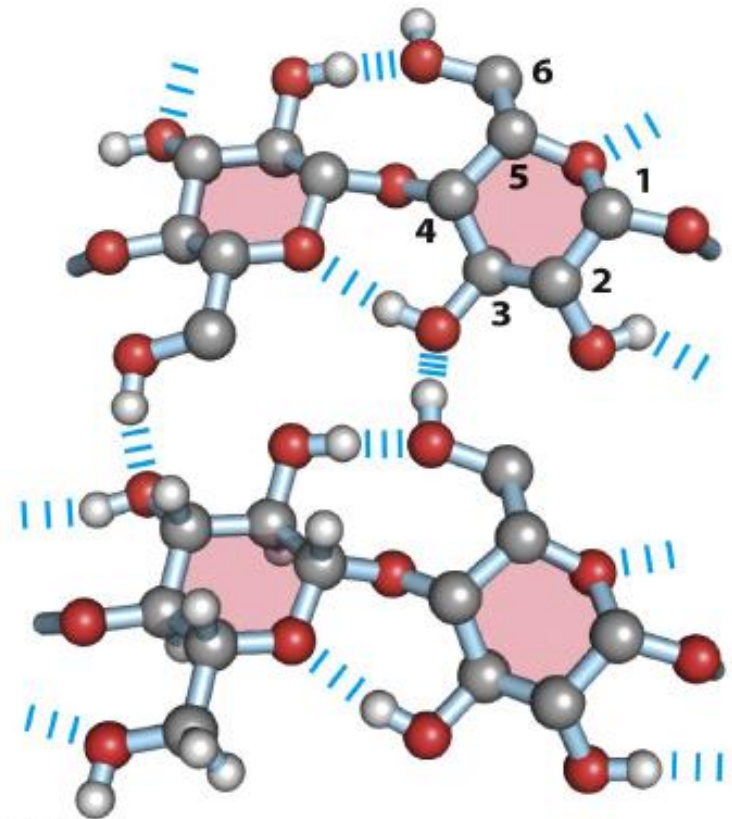
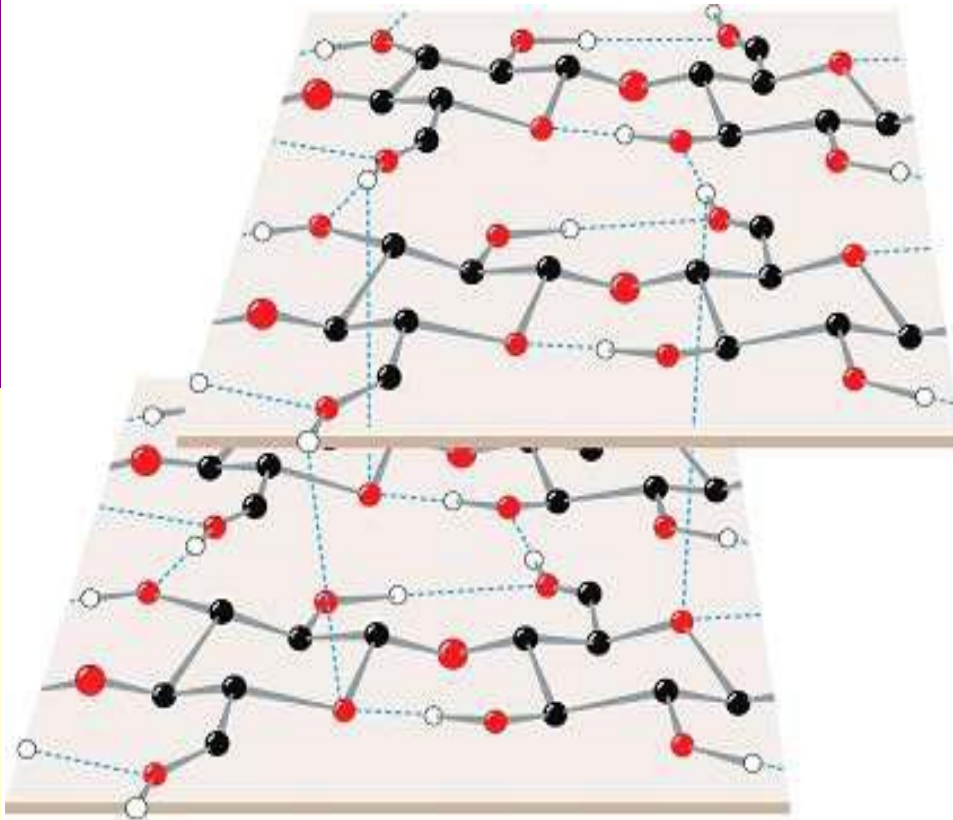


Figure 7-15b
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company

STRUKTURA CELULOZE

- vlakna celuloze snimljena elektronskim mikroskopom (alga *Chaetomorpha melagonium*)



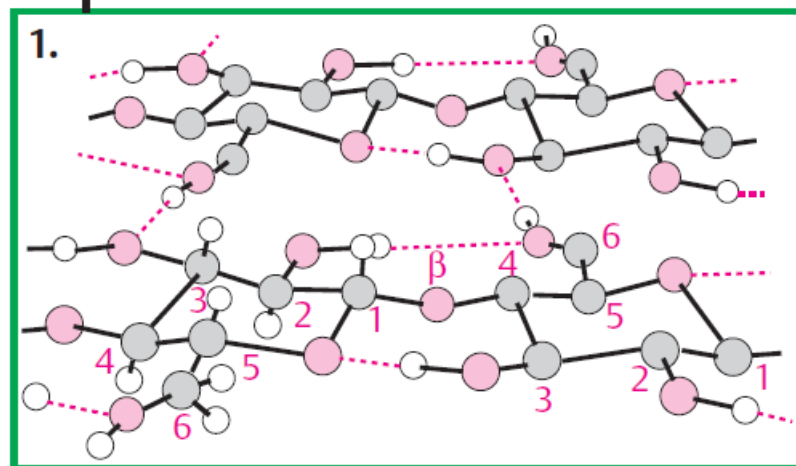
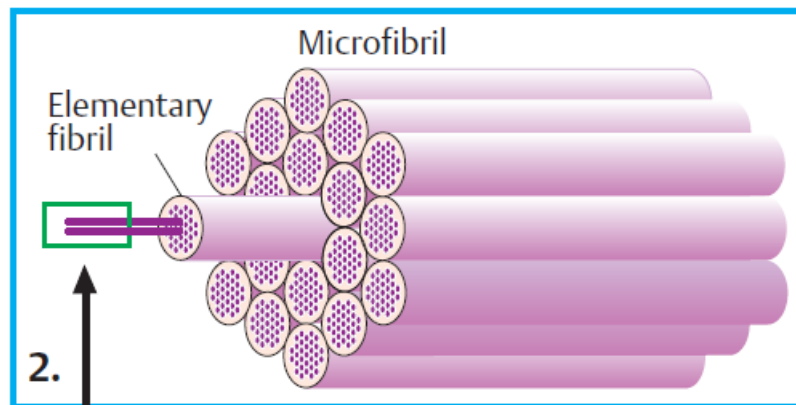
UPOTREBA CELULOZE

- **sadržaj celuloze: suho lišće (10%), drvo (50%), pamuk (98%)**
- **ovisi o obliku i duljini izoliranih vlakana**
- **lan, juta i konoplja – 20 do 350 cm; pamuk 1,5 do 5,5 cm; drvo 0,2 do 5 mm**
- **duža vlakna za izradu tekstilnih materijala a kraća za papir**
- **za dobivanje glukoze hidrolizom (enzim celulaza), otapanjem u otopini $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ nastaje viskoza i celofan, celulozni esteri – acetat i nitrat (tkanine, fotografski filmovi); celulozni eteri – zgušnjivači u prehrambenoj industriji**

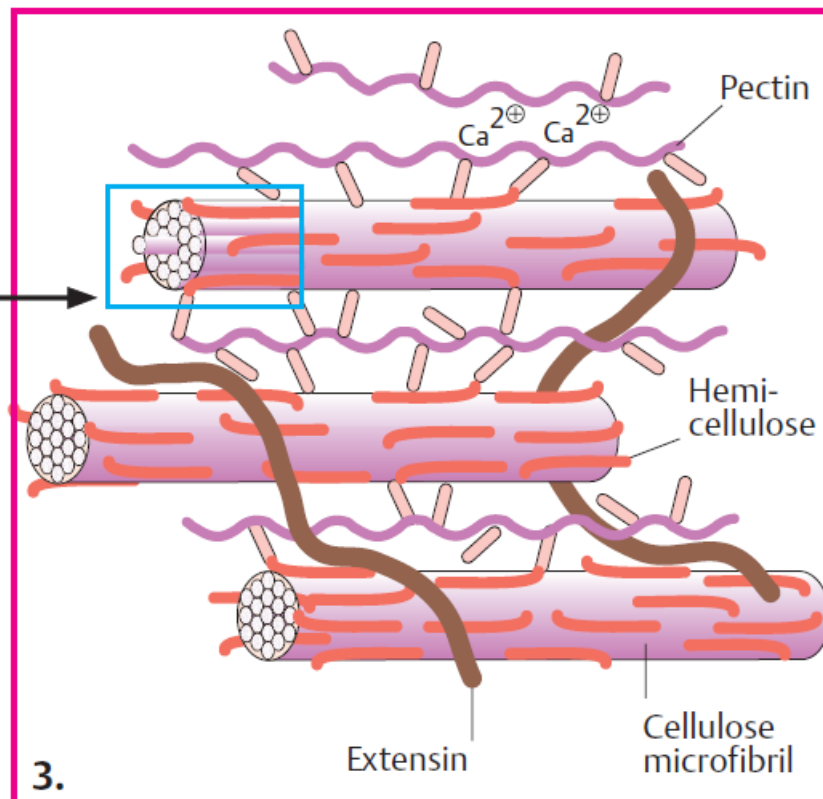


CELULOZA

**50-100 molekula celuloze tvori
osnovno tkivo promjera 4 mm, a
20 ih tvori mikrofibril**



**lanci celuloze povezani
vodikovim vezama**



**mikrofibrile su temelj skeleta
stanične stijenka kod
stanica mladih biljaka**

CELULOZA

- **razgradnja celuloze šumskim gljivama – sadrže enzim celulazu koja razgrađuje β -1,4 glikozidnu vezu u celulozi pa im je drvo izvor glukoze za metaboličke procese**



HITIN

- u skeletima i oklopu rakova, školjki, insekata
- linearni polisaharid izgrađen od jedinica *N*-acetilglukozamina povezanih β -1,4 glikozidnom vezom
- OH skupina na C2 položaju celuloze zamijenjena je *N*-acetilnom



Figure 7-17b
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company

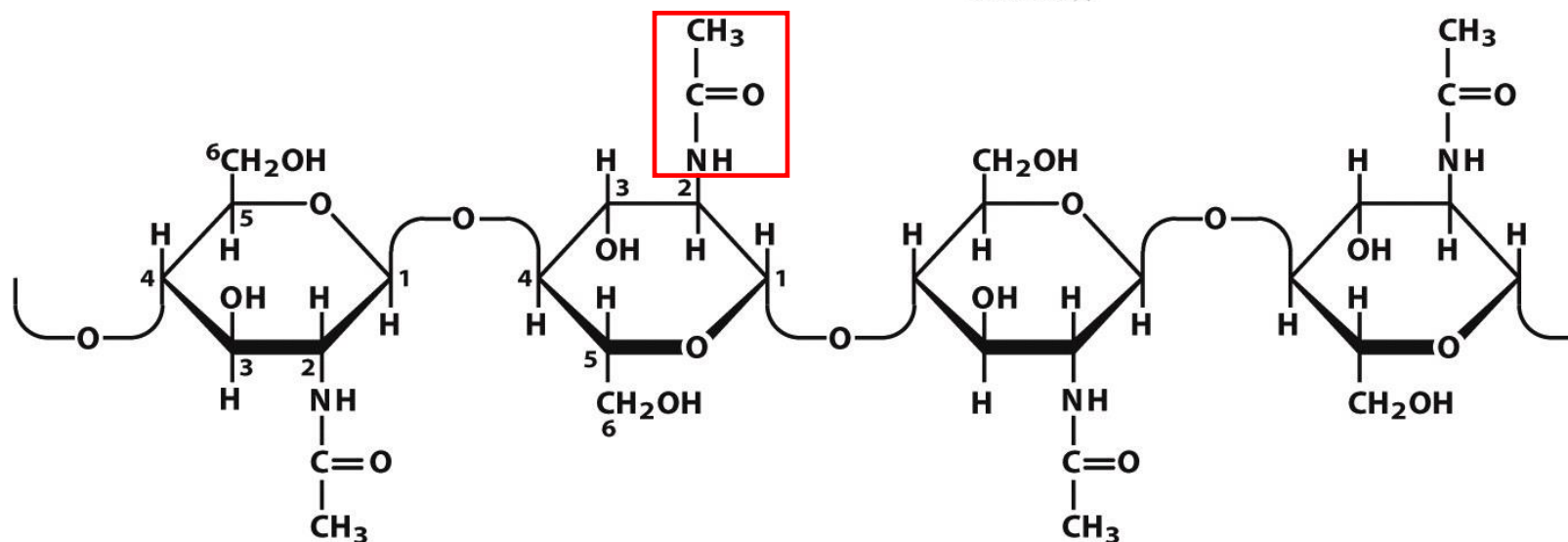
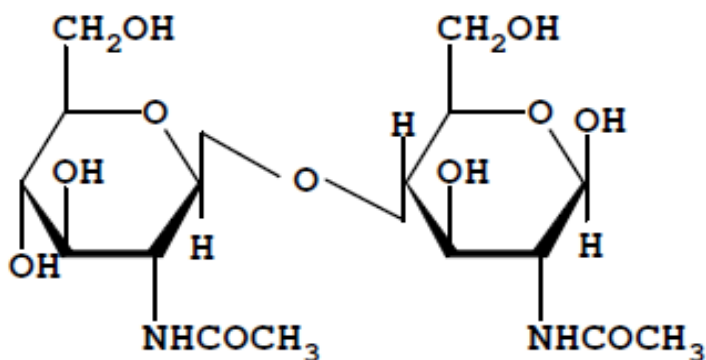


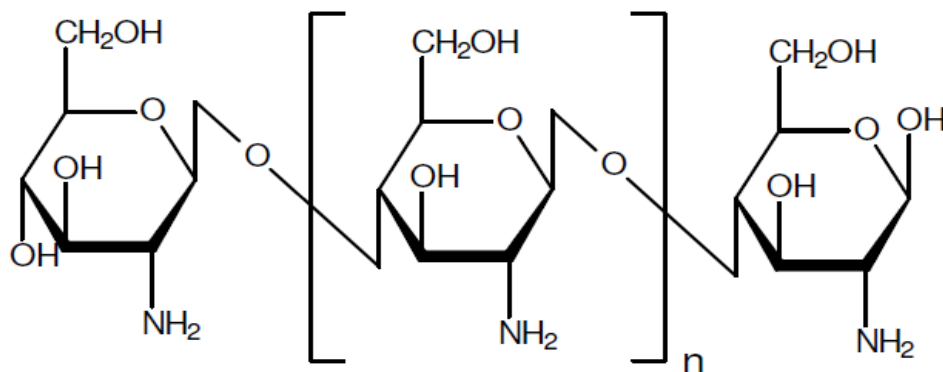
Figure 7-17a
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company

HITIN

- osnovni disaharid koji se ponavlja je hitobioza
- nalazimo ga i u gljivama, drugi najzastupljeniji polisaharid



hitobioza



hitozan

HETEROPOLISAHARIDI

**Preddiplomski studij
Primijenjena kemija
Prof. dr. sc. Marijana Hranjec**

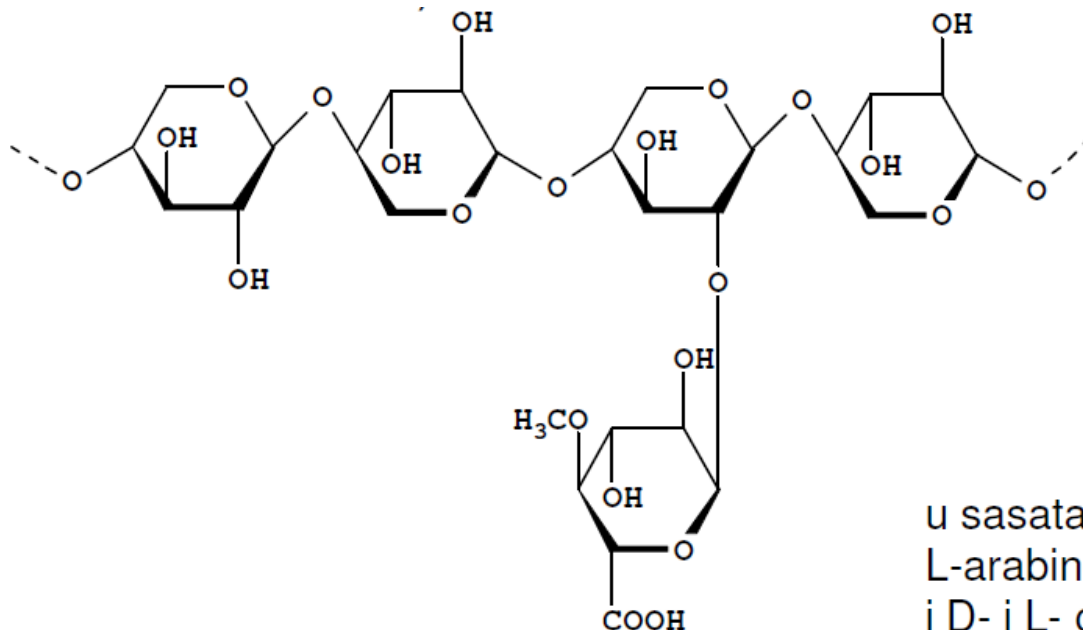
Studenii, 2023.

STRUKTURA HETEROPOLISAHARIDA

- izgrađeni od više tipova monosaharidnih jedinica

POLUCELULOZE

- ksilani, glukomanani, galaktani
- **ksilani** – sastoji se iz ostataka D-ksilopiranoze povezanih β -1,4 glikozidnom vezom, te bočno vezanih ostataka galakturonske kiseline preko OH skupina



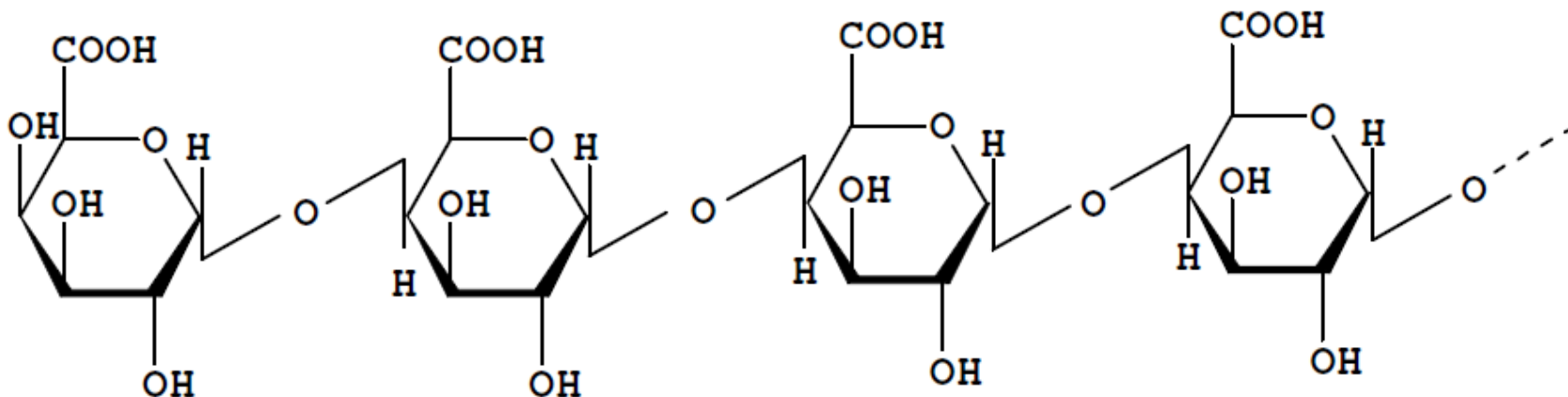
u sastav ksilana ulaze i
L-arabinofuranoza (araboksilani)
i D- i L- galaktoza

PEKTIN

- glavne komponente su galakturonska kiselina i metanol
- nalazi se u plodovima voća (jabuka, kruška, limun, šljiva)
- u prisustvu šećera i razrijeđenih kiselina prelaze u žele
- sudjeluju u izgradnji stanične stjenke kod biljaka
- dva tipa pektina: pektinska i pektininska kiselina

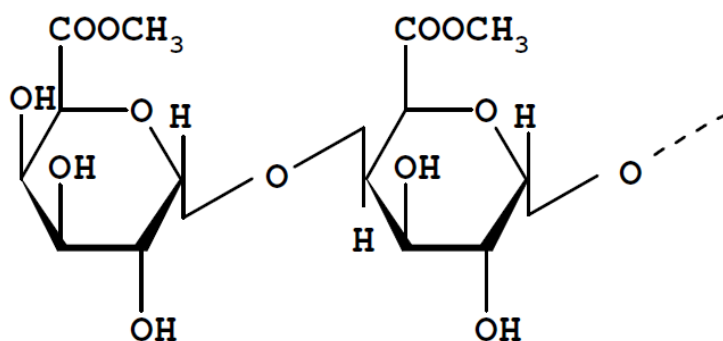
PEKTINSKA KISELINA

- sastoji se od ostataka D-galakturonske kiseline

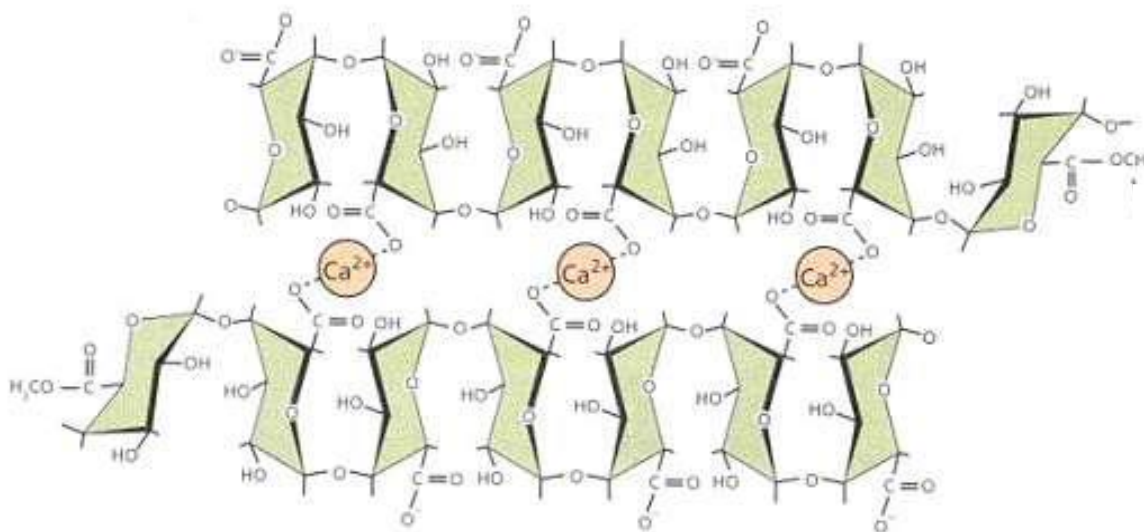


PEKTIN

PEKTININSKA KISELINA - metilirana pektinska kiselina

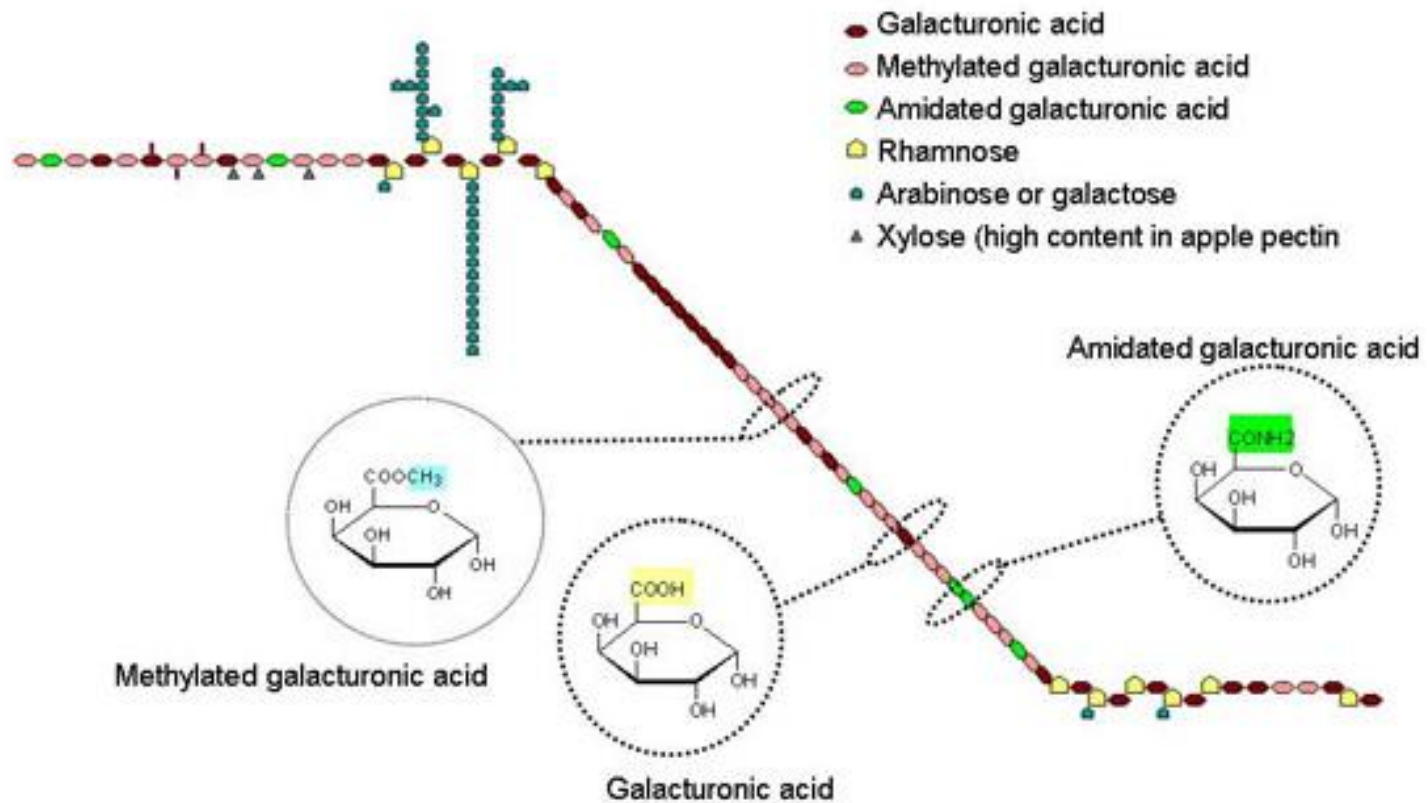


- lanci pektina tvore umrežene strukture nastajanjem soli, anhidrida ili estera



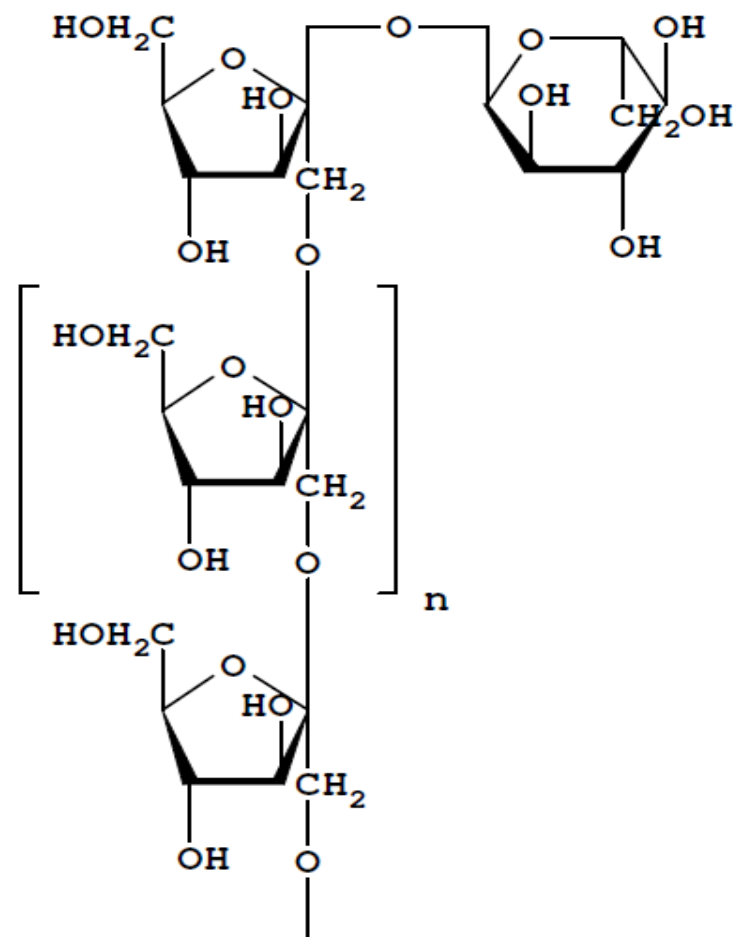
STRUKTURA PEKTINA

Pectin Molecule



INULIN

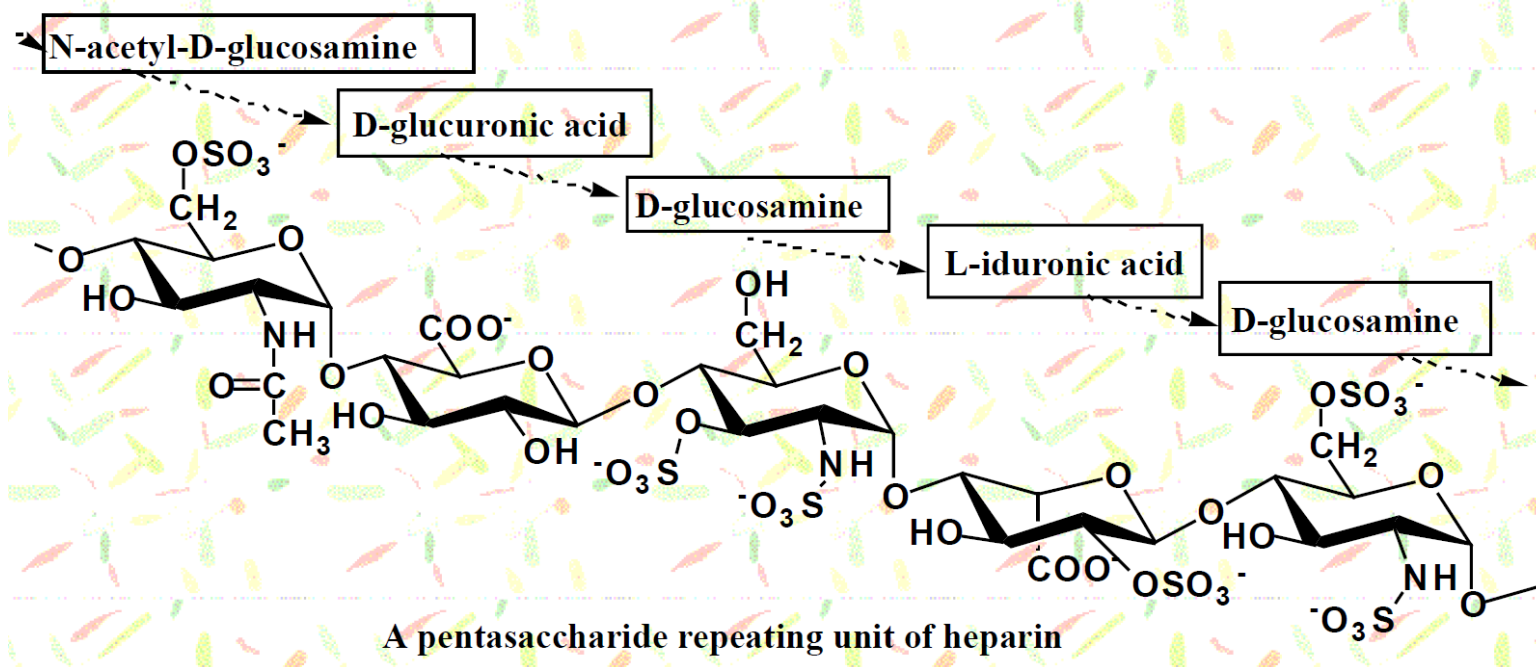
- linearni heteropolisaharid sastavljen od 32-34 ostataka D-fruktofuranoze povezanih β -1,2 glikozidnom vezom
- linearni niz se završava nereducirajućim ostatkom glukoze koja je na zadnju D-fruktofuranozu vezana α -1,2 glikozidnom vezom
- spada u grupu dijetalnih vlakana
- bijeli prašak bez okusa i mirisa, topljiv u toploj vodi
- **fruktani** – polisaharidi fruktoze



inulin

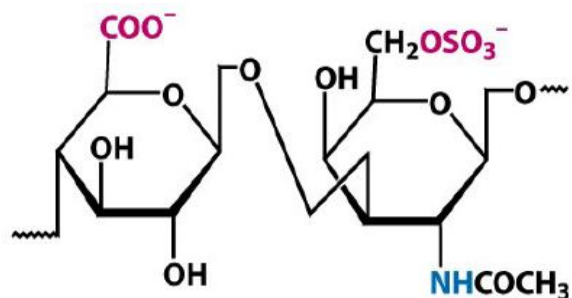
HEPARIN

- heteropolisaharid jetre sastavljen od ostataka D-glukoronske kiseline i D-glukozamina na koje su vezani ostatci sumporne kiseline na karboksilnu skupinu i amino skupinu
- prirodni antikoagulans krvi, smanjuje kolesterol u krvi i snizuje krvni tlak
- natrijeva sol heparina koristi se pri transfuziji krvi

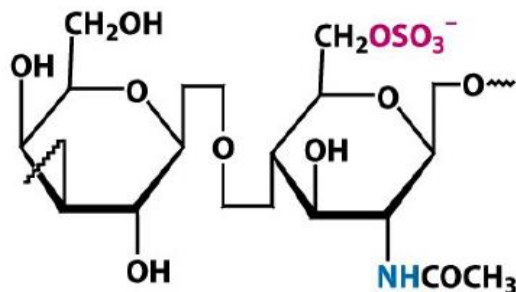


GLIKOZAMINOGLIKANI

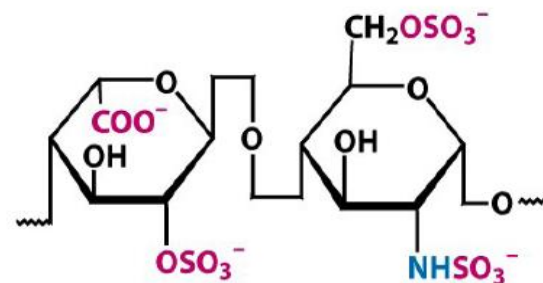
- anionski polisaharidni lanci koji su izgrađeni od ponavljajućih disaharidnih jedinica



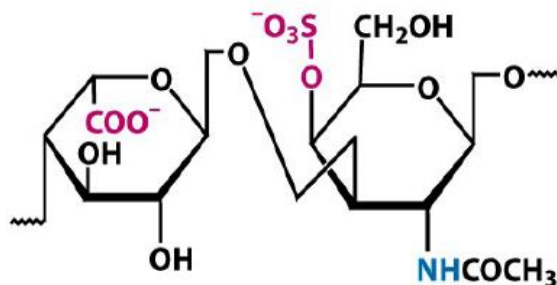
Chondroitin 6-sulfate



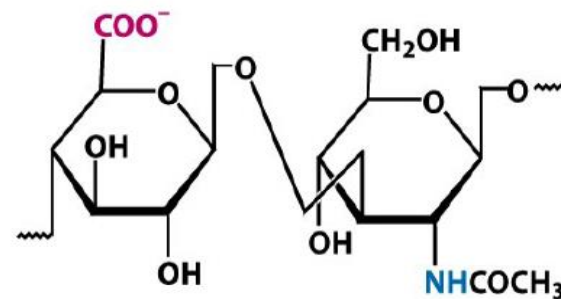
Keratan sulfate



Heparin



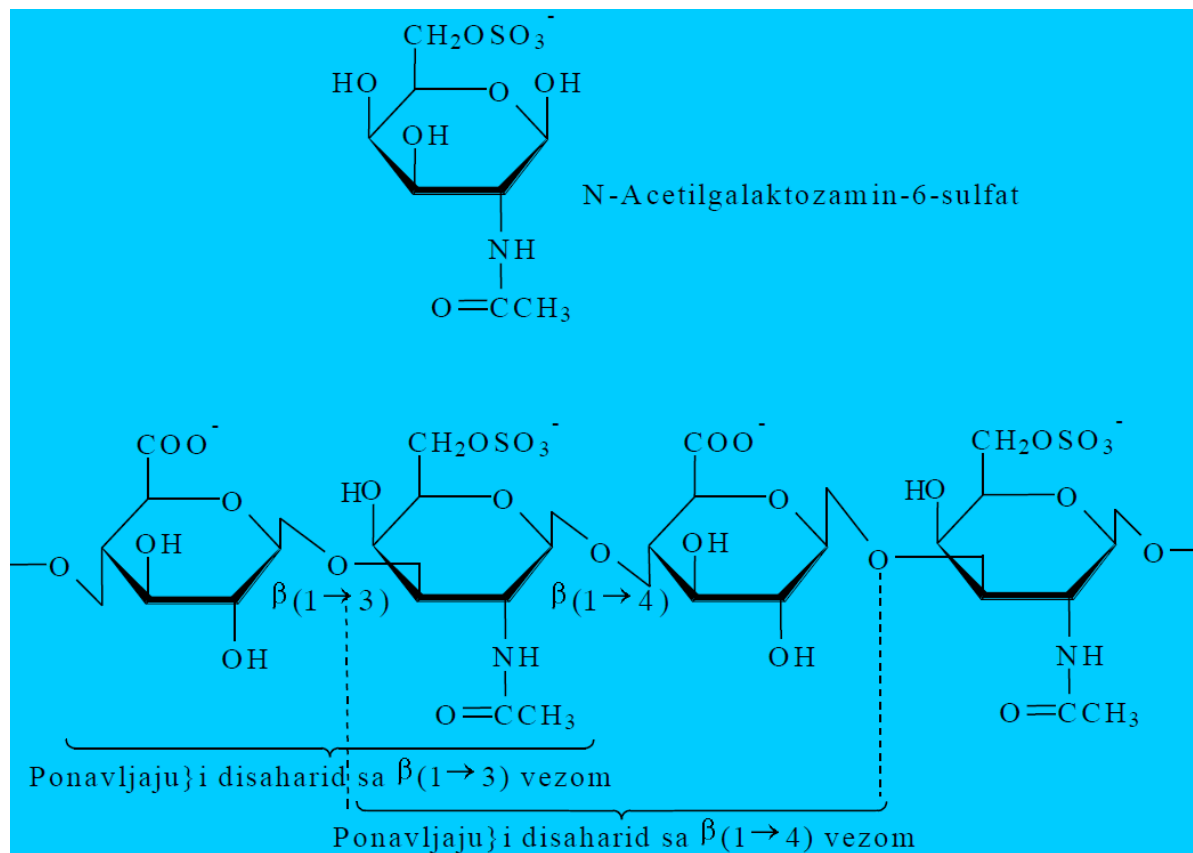
Dermatan sulfate



Hyaluronate

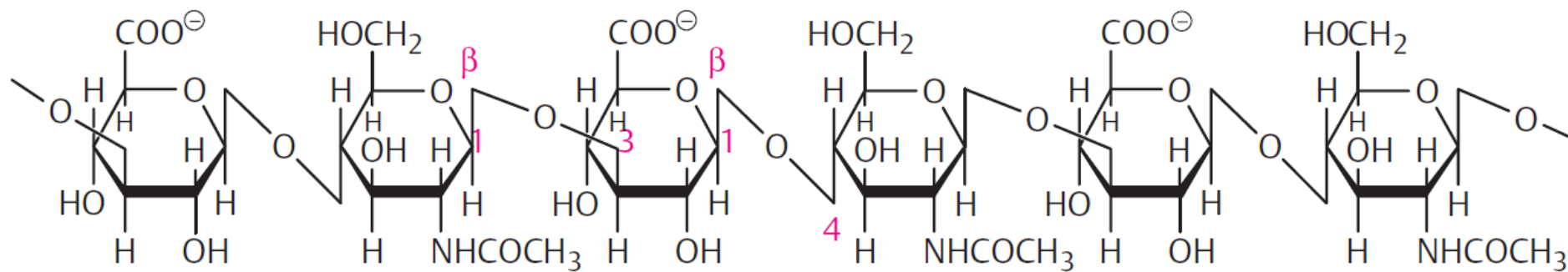
HONDROITINSULFAT

- sastojak je vezivnog tkiva
- naizmjenično se izmjenjuju β -1,3 i β -1,4 glikozidne veze između ponavljajućih jedinica glukuronske kiseline i *N*-acetil- β -D-galaktozamin-6-sulfata

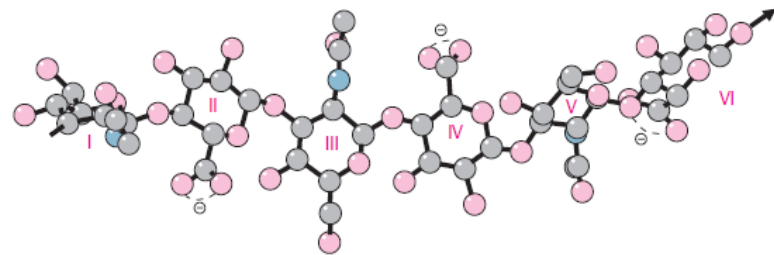


HIJALURONSKA KISELINA

- sastojak je staklaste mase očiju, pupčane vrpce
- spaja vezivna tkiva u organizmu
- ponavljajuće jedinice su dva derivata glukoze: glukuronska kiselina i *N*-acetilglukozamin povezani β -1,3 i β -1,4 vezom
- hidratacija funkcionalnih grupa omogućava vezanje vode



Disaccharide unit



BILJNE SMOLE I GUME

- nedovoljno definirani heteropolisaharidi
- u strukturi mogu sadržavati pentoze i heksoze kao i njihove oksidacijske produkte (aldonske kiseline)
- karboksilne skupine često su neutralizirane Ca ili Mg ionima
- gume su topljive u vodi dok su smole slabo topljive pri čemu stvaraju viskozne otopine
- biljne smole su rezerva ugljikohidrata u biljci, zadržavaju vode



Probava i apsorpcija ugljikohidrata kod čovjeka

