

**UGLJIKOHIDRATI**, jedna od četiriju glavnih skupina prirodnih organskih spojeva (ugljikohidrati, proteini, nukleinske kiseline, lipidi). U kemijskom smislu ugljikohidrati su primarni proizvodi oksidacije viševalentnih alkohola, dakle polihidroksialdehidi i polihidroksiketoni ili proizvodi kondenzacije takvih prvobitnih proizvoda.

Ugljikohidrati su od osnovne važnosti u biljnom svijetu, jer su to proizvodi koji nastaju fotosintezom od ugljičnog dioksida i vode u zelenim dijelovima biljke. Smatra se da prvo nastaje formaldehid, a zatim se djelovanjem enzima stvaraju različiti ugljikohidrati, od glukoze kao jednostavnog šećera do celuloze, škroba i drugih složenih ugljikohidrata.

Suha tvar biljaka sadrži od 50-80% ugljikohidrata. Biljke su građene uglavnom od celuloze i njoj srodne hemiceluloze, zajedno s manjim udjelom lignina. Manje, ali važne količine škroba, pektina i šećera, posebice saharoze i D-glukoze, također su konstituenti biljaka, a proizvode se i za tržište. Mnogi su neugljikohidratni organski spojevi konjugirani sa šećerima u obliku glikozida.

Životinjski su ugljikohidrati često u kombinaciji s bjelančevinama i drugim tvarima. Amorfna se osnovna tvar između stanica životinjskih organizama sastoji uglavnom od polisaharida. D-glukoza se nalazi u krvi i tkivnim tekućinama, glikogenu, jetrima i mišićima; imunotvorne tvari i tvari krvnih grupa, mukopolisaharidi (glikozaminoglikani) vezivnoga tkiva, glikolipidi, krvni glikoproteini i mucini također su životinjski ugljikohidrati. Od posebnog su značenja za životinje glukozamin (2-amino-2-dezoksi-D-glukoza) i galaktozamin (2-amino-2-dezoksi-D-galaktosa). U artropoda je glavni konstituent vanjskog kostura hitin, polimer 2-acetamido-2-dezoksi-D-glukoze.

Ugljikohidrati su osnovni izvor energije za mehanički rad i pokretanje kemijskih reakcija u organizmu. Fosfatni su esteri šećera bitni u tim pretvorbama i takvi ugljikohidratni derivati kao adenozin-trifosfat i njemu srodni spojevi ključne su tvari u odlaganju i prijenosu energije. Nukleinske kiseline kontroliraju biosintezu bjelančevina i prenošenje genske upute.

Ugljikohidrati su osnovne sirovine mnogih važnih industrijskih grana. To je u prvom redu prehrambena industrija, jer se od ugljikohidrata sastoje takvi važni proizvodi kao što su šećer i šećerni proizvodi te škrob, koji je po količini glavna ljudska hrana. Osim toga, na ugljikohidratima se temelji industrija celuloze i papira, te nekih tekstilnih vlakana i sintetskih polimernih materijala, a u manjem opsegu i lijekova, farmaceutskih i kozmetičkih pripravaka, vitamina i mnogih kemikalija.

Naziv ugljikohidrati nastao je na temelju zapažanja da se molekularna formula tih spojeva može napisati u obliku  $C_n(H_2O)_n$ , što bi bila formula ugljikova hidrata. Poslije su, nakon objašnjenja strukture tih spojeva, otkriveni i mnogi drugi spojevi koji pripadaju ugljikohidratima, ali im molekularna formula nije u skladu s navedenom formulom.

Ugljikohidrati se svrstavaju u tri velike skupine: u monosaharide, oligosaharide i polisaharide. *Monosaharidi* sadrže molekulu koja se hidrolizom (reakcijom s vodom) ne raspada, ne hidrolizira. *Oligosaharidi* se sastoje od nekoliko monosaharidnih jedinica međusobno povezanih glikozidnom vezom, disaharidi od dvije, trisaharidi od tri, tetrasaharidi od četiri jedinice itd. Oligosaharidi se hidrolizom raspadaju; od disaharidne će molekule nastati dvije molekule monosaharida, od trisaharidne molekule tri molekule monosaharida itd. *Polisaharidi* su polimeri koji sadrže mnoštvo povezanih monosaharidnih jedinica.

Jednostavniji su ugljikohidrati (monosaharidi i neki oligosaharidi) nazivaju *šećerima* ili *saharidima* jer su slatka okusa. U ovom se članku opisuju građa, svojstva i upotreba ugljikohidrata kao skupine organskih spojeva, te ukratko i pojedini važniji ugljikohidrati, od kojih su neki i prije opisani: spojevi koji pripadaju monosaharidima i oligosaharidima u članku *Šećeri*, TE 12, str. 471, a polisaharidi u člancima *Celuloza*, TE 2, str. 564 i *Škrob*, TE 12, str. 500.

## MONOSAHARIDI

**Konstitucija.** Monosaharidi su izgrađeni od ugljika, vodika i kisika. Ugljikovi atomi čine kostur molekule, a karakteristično je da se na svakom ugljikovu atomu nalazi jedna funkcionalna skupina (v. *Ugljik*). Osim jedne karbonilne (aldehidne, -CHO, ili

ketonske, -CO-) skupine, sve su ostale funkcionalne skupine hidroksilne (-OH). Monosaharidi su, dakle, polihidroksialdehidi ili polihidroksiketoni, a nazivaju se *aldoze*, odnosno *ketoze*. Struktura im se u najjednostavnijem obliku može zamisliti kao molekula s terminalnom karbonilnom skupinom (aldoze) ili karbonilnom skupinom koja nije terminalna (ketoze). U aldozama je ugljik karbonilne skupine numeriran brojem 1, a u ketozama nosi najmanji mogući broj (tabl. 1).

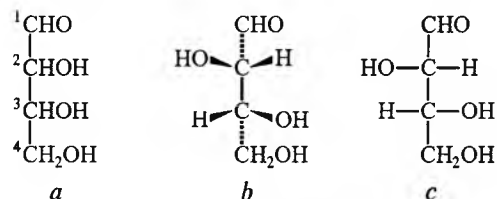
Tablica 1

JEDNOSTAVNE STRUKTURNE FORMULE NEKIH ALDOZA I KETOZA

Monosaharidi	Trioze	Tetroze	Pentoze	Heksoze
Aldoze	$\begin{array}{c} 1 \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ 2 \\ \text{H}-\text{C} \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ 3 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ 2 \\ \text{H}-\text{C} \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ 3 \\ \text{CHOH} \\   \\ 4 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ 2 \\ \text{H}-\text{C} \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ 3 \\ \text{CHOH} \\   \\ 4 \\ \text{CHOH} \\   \\ 5 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ 2 \\ \text{H}-\text{C} \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ 3 \\ \text{CHOH} \\   \\ 4 \\ \text{CHOH} \\   \\ 5 \\ \text{CHOH} \\   \\ 6 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
Ketoze	$\begin{array}{c} 1 \\ \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ 2 \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ 3 \\ \text{CHOH} \\   \\ 4 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\ \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ 2 \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ 3 \\ \text{CHOH} \\   \\ 4 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\ \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ 2 \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ 3 \\ \text{CHOH} \\   \\ 4 \\ \text{CHOH} \\   \\ 5 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\ \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ 2 \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ 3 \\ \text{CHOH} \\   \\ 4 \\ \text{CHOH} \\   \\ 5 \\ \text{CHOH} \\   \\ 6 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$

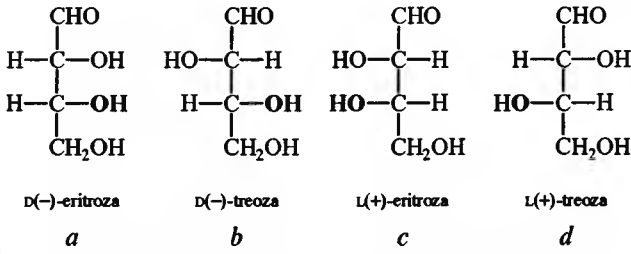
U sustavnom kemijskom nazivlju imena aldoza završavaju na -oza, a imena ketoza na -uloza, iako prednost imaju trivijalna imena. Broj se ugljikovih atoma u glavnom lancu molekule označuje prefiksom, pa je, npr., pentoza bilo koji monosaharid s pet ugljikovih atoma, heksoza sa šest itd. (tabl. 1). Broj ugljikovih atoma i povezanost karbonilne skupine istodobno se mogu pokazati nazivom kao što je aldopentoza, ketoheksoza i sl.

**Konfiguracija.** Zbog mnogih funkcionalnih skupina, molekula monosaharida sadrži *kiralne (asimetrične) ugljikove atome*, tj. one koji su vezani sa četiri različita supstituenta (v. *Molekula*, TE 8, str. 641). Tako se, npr., u molekuli aldotetroze nalaze dva kiralna ugljikova atoma, koji su označeni brojevima 2 i 3 (sl. 1 a). Nazočnost kiralnih ugljikovih atoma u molekuli monosaharida uzrok je postojanju *optičkih izomera*, spojeva identičnih po sastavu i strukturi, a različitih samo po *konfiguraciji*, tj. po prostornom rasporedu atoma u molekuli s obzirom na tetraedarsku usmjerenost ugljikovih veza.



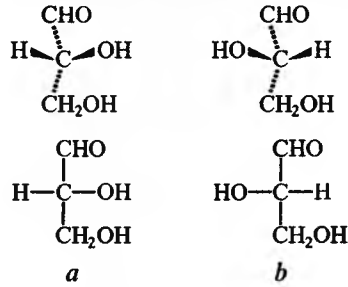
Sl. 1. Jedan od optičkih izomera aldotetroze. a) jednostavna strukturalna formula, b) predočavanje trodimenzijske strukture, c) Fischerova projekcijska formula

Prostorni se raspored atoma u molekuli monosaharida može prikazati tako da se supstituenti koji se nalaze iznad ravnine crtanja povežu s ugljikom debljom klinastom vezom, a dijelovi lanca ispod ravnine crtanja prikažu crtkanom vezom (sl. 1 b). Međutim, praktičnije je da se trodimenzijska struktura prikaže *Fischerovom projekcijskom formulom*. U njoj se za horizontalno crtane supstituente podrazumijeva da se nalaze iznad ravnine crtanja, a za vertikalno crtane supstituente da su ispod ravnine crtanja (sl. 1 c). Broj je mogućih optičkih izomera  $2^n$ , gdje je  $n$  broj kiralnih atoma u molekuli. Tako se npr. aldotetroza zbog svoja dva kiralna ugljikova atoma pojavljuje u četiri optička izomera (sl. 2), pa je aldotetroza prikazana na slici 1 samo jedan od mogućih izomera.



Sl. 2. Optički izomeri aldotetroze; referentna hidroksilna skupina tiskana je polumasno

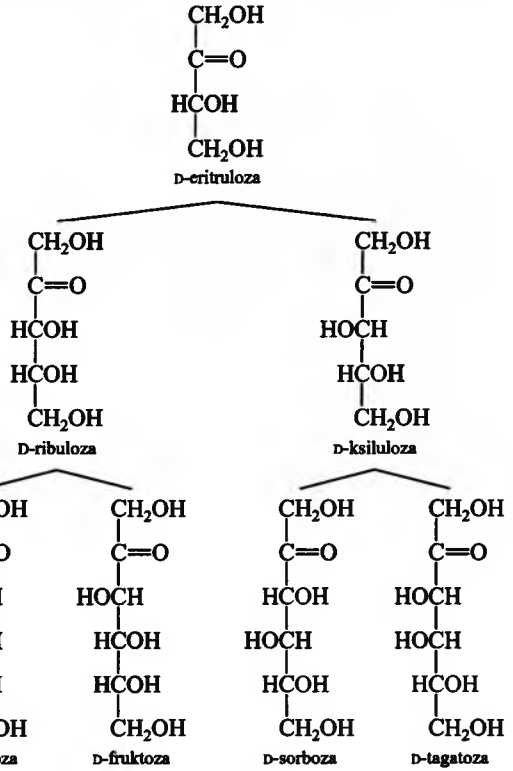
Prema položaju tzv. *referentne hidroksilne skupine* (vezana je na najudaljeniji kiralni ugljikov atom) razlikuju se dvije serije izomera nekog ugljikohidrata: D-izomeri i L-izomeri. U prvoj se seriji referentna hidroksilna skupina u projekcijskoj formuli crta s desne strane (sl. 2 a, b), a u drugoj s lijeve strane (sl. 2 c, d). Konfiguracija se pojedinih serija utvrđuje usporedbom s *gliceraldehidom*, dogovornim temeljnim spojem, kojemu je rendgenskom strukturnom analizom određena apsolutna konfiguracija. D-serija ima konfiguraciju jednaku konfiguraciji D-gliceraldehida, a L-serija



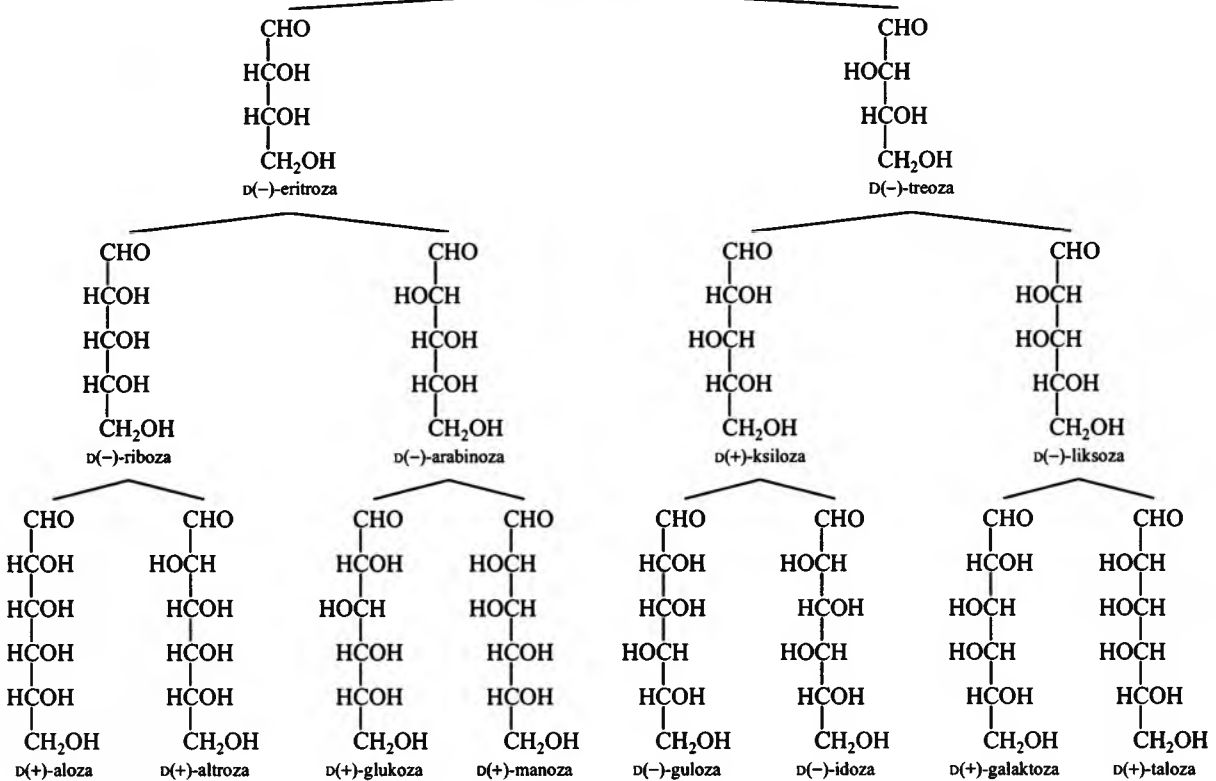
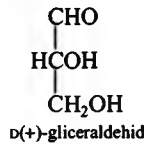
Sl. 3. Fischerova projekcijska formula i trodimenzijski prikaz D-gliceraldehida (a) i L-gliceraldehida (b)

rija konfiguraciji L-gliceraldehida (sl. 3). Svaki od izomera D-serije ima svoj par u L-seriji, npr. par koji čine D-eritroza i L-eritroza

(sl. 2). Oni nose isto ime, a odnose se kao predmet i njegova zrcalna slika. Takvi se izomeri zovu *enantiomeri*. Slika 4 prikazuje sve D-aldoze, a slika 5 sve D-ketoze sa 4, 5 i 6 ugljikovih atoma.



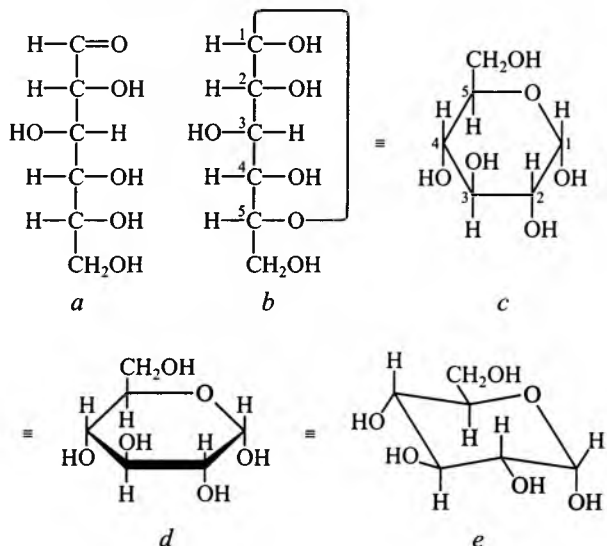
Sl. 5. D-ketoze



Sl. 4. D-aldoze

Kao i svi optički aktivni spojevi, monosaharidi zakreću ravninu polarizirane svjetlosti (v. *Instrumentalne metode analitičke kemije*, TE 6, str. 504; v. *Spektrometrija*, TE 12, str. 171). Desnokretni se spojevi označuju znakom (+), a ljevakretni s (-). Pripadnost D-seriji ili L-seriji i zakretanje ravnine polarizirane svjetlosti međusobno su nezavisne značajke (sl. 4). Neki monosaharid može zakretati ulijevo ili udesno bez obzira pripada li D-seriji ili L-seriji. Enantiomeri zakreću ravninu polarizirane svjetlosti u istom iznosu, ali u suprotnim smjerovima. Smjesa jednakih količina izomera (+) i (-) optički je neaktivna, a naziva se *racematom*.

Neka se kemijska svojstva i reakcije monosaharida mogu objasniti samo prstenastom građom molekule u obliku poluacetal (hemiacetala), koji se shvaća kao proizvod unutarmolekularne pregradnje. Tako se, npr., D-glukoza (sl. 6 a) ciklizira povezivanjem aldehidne skupine s hidroksilnom skupinom na petom ugljikovu atomu (sl. 6 b). U otopini su lančasti i ciklički oblik molekule u ravnoteži, ali je količina slobodnoga lančastog oblika vrlo malena.



Sl. 6. D-glukoza. a Fischerova lančasta, b Fischerova prstenasta, c i d Haworthova prstenasta, e konformacijska formula

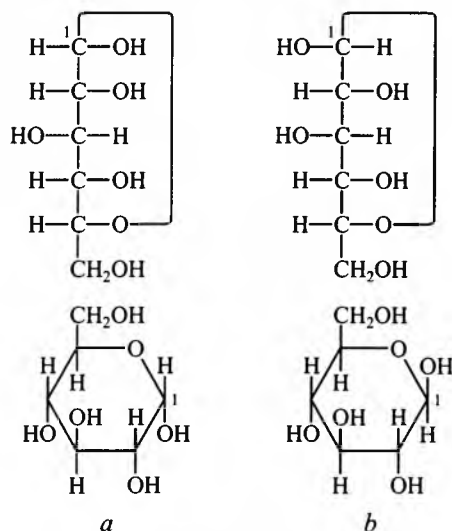
Fischerove projekcijske formule nisu prikladne za prikazivanje prstenaste strukture zbog nerazmjernih vevnih duljina među atomima i nejasnih prostornih odnosa. Mnogo je preglednije *Haworthove formule* u obliku šestokuta prikazanog odozgo (sl. 6 c) ili sa strane (sl. 6 d). Atomi ugljika u prstenu numeriraju se u smjeru satne kazaljke.

Prstenasta građa monosaharida rezultira pojavom još jednoga kiralnog (asimetričnog) atoma u molekuli. To je ugljikov atom s brojem 1 u aldoza i s brojem 2 u ketoza, a naziva se anomernim atomom jer je vezan na dva kisikova atoma. Tako se objašnjava postojanje dvaju izomera, koji se razlikuju samo po konfiguraciji na navedenom anomernom atomu. Ti se izomeri nazivaju *anomerima*, a označuju se grčkim slovima  $\alpha$  ili  $\beta$  (sl. 7). U  $\alpha$ -anomeru hidroksilna se skupina anomernog ugljikova atoma nalazi u Fischerovoj formuli na istoj strani kao i referentna hidroksilna skupina koja određuje D-konfiguraciju ili L-konfiguraciju, dok je u  $\beta$ -anomeru na suprotnoj strani. Tako je glukoza prikazana na slici 6 zapravo  $\alpha$ -D-glukoza.

Anomeri imaju različit kut optičkog zakretanja, ali svaki od anomera, otopljen u vodi, mijenja polako svoj kut optičkog zakretanja do neke konačne vrijednosti. Tako, npr., svježa otopina  $\alpha$ -anomera D-glukoze zakreće ravninu polarizirane svjetlosti za kut  $+112,2^\circ$ , a  $\beta$ -anomera za  $+18,7^\circ$ , ali se stajanjem otopine ti kutovi za oba anomera mijenjaju dok se ne ustale na vrijednosti  $+52,7^\circ$ . Ta se pojava naziva *mutarotacija*, a tumači se interkonverzijom jednog anomera u drugi ravnotežnom reakcijom koja se u otopini odigrava otvaranjem prstena uz posredovanje zajedničkog lančastog oblika molekule. U ravnotežnoj je smjesi količina lančastog oblika vrlo malena.

Po svojoj prstenastoj strukturi monosaharidi pripadaju heterocikličkim spojevima. Najčešći monosaharidi, oni s 5 i 6 ugljikovih atoma, tvore peteročlane i šesteročlane prstene s kisikom kao

heteroatomom, tj. furanske i piranske građe (*furanoze* i *piranoze*). Stoga se, npr., prstenasti oblik glukoze naziva glukopiranoza, dok je vodena otopina fruktoze smjesa fruktopiranoze i fruktofuranose (v. *Šećeri*, TE 12, str. 481).



Sl. 7. Fischerova i Haworthova formula  $\alpha$ -D-glukoze (a) i  $\beta$ -D-glukoze (b)

**Konformacija.** Peteročlani i šesteročlani prsteni monosaharidne molekule nisu, dakako, planarni, nego zauzimaju energijski povoljnije oblike u prostoru. Izomeri s istom konstitucijom i konfiguracijom, ali s različitim stvarnim relativnim položajem atoma u bilo kojem trenutku, dakle s različitim konformacijom, nazivaju se *konformeri*. Općenito, šesteročlani prsten neke molekule može poprimiti dvije osnovne konformacije: oblik stolice ili oblik kolijevke (v. *Ciklički ugljikovodici, nearomatski*, TE 2, str. 644). Prostorno se uzajamno djelovanje između funkcionalnih skupina u šesteročlanom prstenu monosaharidne molekule točnije može objasniti konformacijom stolice (sl. 6 e).

**Pojavljivanje u prirodi.** Kako su vrlo reaktivni spojevi, monosaharidi se rijetko nalaze slobodni u prirodi. U živim se organizmima pojavljuju u obliku svojih derivata, prije svega u obliku estera fosforne kiseline, ili ulaze u sastav glikozida i drugih složenih spojeva. Iznimku čini D-glukoza koja se u slobodnom obliku nalazi u krvi sisavaca, u soku biljaka, u medu i u raznim drugim izvorima. Od monosaharida u prirodi su najraširenije pentoze i heksoze, među kojima je svakako na prvom mjestu D-glukoza kao neizostavna komponenta svih živih organizama. Često se u prirodi nalaze pentoze L-arabinoza i D-kisiloza, kojih ima u mnogim glikozidima, heksoze D-galaktoza i D-manoza kao komponente mnogih polisaharida biljaka, životinja i bakterija, te fruktoza, koja se nalazi u biljkama, osobito u slatkom voću. Galaktoza je sastavni dio glikolipida mozga, laktoze, oligosaharida mlijeka i niza važnih glikoproteina. Vrlo specifičnu biološku ulogu imaju D-riboza i 2-deoksidi-D-riboza, koje su u sastavu nukleinskih kiselina. I derivati monosaharida aktivno sudjeluju u metabolizmu žive stanice, ulaze u mnogobrojne spojeve i različite metaboličke putove.

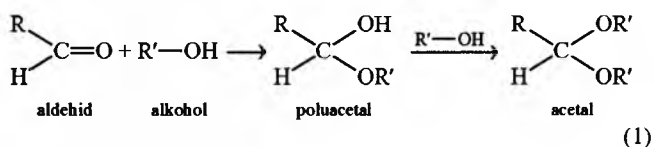
**Fizikalna svojstva.** Agregatno stanje i topljivost monosaharida i njihovih derivata određeni su nazočnošću mnogih izrazito polarnih hidroksilnih skupina u njihovim molekulama, zbog čega se među molekulama tvore vodikovi mostovi. Zbog toga su mnogi monosaharidi nehlapljive tvari lako topljive u vodi, dimetilformamidu i dimetilsulfoksidu, manje topljive u nižim alkoholima, piridinu i octenoj kiselini, a praktično netopljive u običnim organskim otapalima. Molekule su monosaharida u otopinama jako solvatirane zbog međumolekularnih vodikovih veza s otapalom i uzajamnoga dipolnog djelovanja što često uzrokuje tvorbu viskoznihih sirupa. Orijentacija je molekula u viskoznom otopinama otežana, pa je tvorba molekula mladica za kristalizaciju vrlo spora i kristalizacija teče sporo ili je uopće nema. Druga je teškoća pri kristalizaciji monosaharida njihova sklonost za tvorbu tautomernih oblika. Primjese u otopinama monosaharida smetaju pri kristalizaciji pa i tautomeri djeluju kao primjese,

jer se snižuje koncentracija onog tautomera koji može kristalizirati. Zbog toga mnogi šećeri lako kristaliziraju iz očne kiseline, jer se u njoj brzo uspostavlja tautomerna ravnoteža.

Kao što je već opisano u prikazu konfiguracije, monosaharidi su optički aktivni spojevi. Polarimetrija je dugo vremena bila jedina fizikalna tehnika za istraživanje šećera (v. *Instrumentalne metode analitičke kemije*, TE 6, str. 504). Mjerenje specifičnog optičkog zakretanja monosaharida i njihovih proizvoda i danas je jedna od najjednostavnijih tehnika za kontrolu čistoće pripravaka, a daje također i vrijedne podatke o građi, stereokemiji i konformaciji tvari u otopini (v. *Spektrometrija*, TE 12, str. 171).

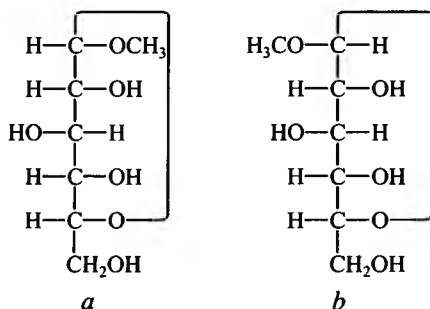
**Kemijska svojstva monosaharida.** Ugljikohidrati su općenito podložni mnogim kemijskim reakcijama, lako tvore derivate, a ulaze i u složene konjugate s drugim vrstama organskih spojeva. Vodene otopine alkalijski uzrokuju izomerizaciju monosaharida, a često i njihovu razgradnju. Razrijeđene kiseline na monosaharide uglavnom ne djeluju, ali djelovanjem jakih kiselina nastupa njihova dehidracija.

Vrlo je važna reakcija u kojoj aldehidna ili ketonska skupina monosaharida reagira s hidroksilnom skupinom. Takvim reakcijama općenito nastaju poluacetali i acetali, odnosno poluketali i ketali:



(1)

Stvaranjem poluacetala i poluketala objasnili se prstenasta građa monosaharida (sl. 6). U aldozama reagira aldehidna skupina s jednom od svojih hidroksilnih skupina i stvara unutrašnji prstenasti poluacetal (sl. 6b). Analogno, u ketozama reagira keto-skupina i stvara unutrašnji prstenasti poluketal. Njihovom reakcijom s hidroksilnom skupinom neke druge molekule nastaju acetali, odnosno ketali, koji se nazivaju *glikozidi*, a stvorena se veza naziva *glikozidnom vezom*. Tako se, npr., spajanjem s metanolom dobiva metil-glikozid (sl. 8), a spajanjem s hidroksilnom skupinom drugog monosaharida nastaju oligosaharidi i polisaharidi.

Sl. 8. Metil- $\alpha$ -D-glikozid (a) i metil- $\beta$ -D-glikozid (b)

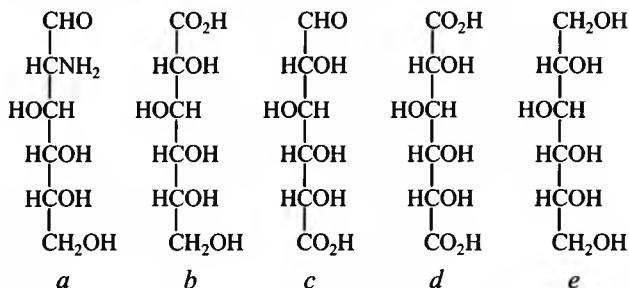
Osim u reakciji s hidroksilnom skupinom, glikozidi nastaju i u reakciji s merkaptoskupinom i aminoskupinom. Glikozidna je veza uobičajena veza ugljikohidrata s ostalim vrstama spojeva, pa su glikozidi vrlo rašireni u prirodi i mnogi se od njih ubrajaju među najvažnije biološke spojeve (glikoproteini, glikolipidi, nukleozidi, nukleotidi). Glikozidna je veza stabilna prema lužinama, ali se hidrolizira zagrijavanjem s kiselinama, a osobito djelovanjem specifičnih enzima.

Aldehidna ili ketonska skupina, obično u obliku poluacetala, najreaktivnija je od svih funkcionalnih skupina u ugljikohidratima. Ugljikohidrati u kojima poluacetalna skupina nije supstituirana nazivaju se *reduktivnima* jer mogu reducirati druge spojeve, a sami se pritom oksidiraju.

Hidroksilne skupine monosaharida sudjeluju u reakcijama uobičajenim za alkohole, pa nastaju eteri i esteri. Unutarmolekulnim otpuštanjem molekule vode u reakciji između dviju alkoholnih hidroksilnih skupina nastaju *anhidrošećeri*, a između alkoholne i poluacetalne skupine nastaju *šećerni anhidridi*. Ako u molekuli monosaharida nedostaje jedna ili više hidroksilnih

skupina, radi se o *dezoksišećeru*, a ako je zamijenjena aminoskupinom, o *aminošećeru* (sl. 9a).

Oksidacijom ili redukcijom terminalnih skupina dobivaju se derivati koji se formalno ne ubrajaju u ugljikohidrate: *aldonska kiselina* (sl. 9b), *uronska kiselina* (sl. 9c), *aldarna* (šećerna) kiselina (sl. 9d) i *alditol* (sl. 9e).



Sl. 9. Derivati monosaharida. a aminošećer (D-glukozamin), b aldonska (D-glukonska) kiselina, c uronska (D-glukuronska) kiselina, d aldarna (D-glukarna) kiselina, e alditol (D-glucitol, sorbitol)

**Važniji monosaharidi.** Najvažniji monosaharidi, glukoza i fruktoza, opisani su na drugom mjestu (v. *Šećeri*, TE 12, str. 481). Osim njih, među pentozama su od veće važnosti riboza, arabinoza i ksiloza, a među heksozama manoz, galaktoza i sorboza (sl. 4 i 5). Sve su to prirodni spojevi, ali se uglavnom ne pojavljuju slobodni. U čistom su stanju bezbojne kristalne tvari slabo slatkasta okusa, topljive u vodi, a teško topljive ili netopljive u alkoholu.

*D-riboza* je neobično važna kao ugljikohidratni sastojak ribonukleinskih kiselina, nukleozida i nukleotida, koenzima i vitamina.

*Arabinoza* se nalazi u prirodi vezana u biljnim heteropolisaharidima (araban, arabinogalaktan, arabinosilan, biljne smole). Češće se pojavljuje u L-obliku.

*Ksiloza* je raširena u ksilanima i drugim biljnim polisaharidima, kojih najviše ima u drvu, slami, kukuruznim klipovima i sl. Upotrebljava se u medicinskoj dijagnostici za provjeru integriteta crijevne sluznice.

*Manoz* se pojavljuje u polisaharidima mananima, koji se nalaze u orahovim ljuskama i rogačima, a mogu se izolirati i iz kvasca. Alkoholno može prevriti, a upotrebljava se za pripremu hranjive podloge za bakterije.

*Galaktoza* je vrlo raširena u prirodi. U D-obliku nalazi se u oligosaharidima laktozi i rafinozi, u nekim polisaharidima (galaktan, galaktomanan), glikolipidima i glikoproteinima, a u L-obliku u agaru. Upotrebljava se kao medicinski dijagnostik. Alkoholno može prevriti, no teže i sporije od ostalih heksosa.

*L-sorboza* važan je međuproizvod u industrijskoj proizvodnji vitamina C.

## OLIGOSAHARIDI

Oligosaharidi čine veliku i važnu skupinu ugljikohidrata koji se nalaze slobodni ili kemijski vezani u gotovo svim živim organizmima (v. *Šećeri*, TE 12, str. 471). Najvažniji je među njima svakako *saharoza*, koja služi kao svakodnevna ljudska hrana. Oligosaharidi se sastoje od nekoliko (do 10) monosaharidnih jedinica vezanih glikozidnom vezom. Disaharidi (bioze) sastoje se od dvije, trisaharidi (triaoze) od tri monosaharidne jedinice itd.

Monosaharidne se jedinice mogu u molekulu oligosaharida povezati na dva načina: a) međusobno se povezuju obje kemijski aktivne poluacetalne skupine pa nastaje nereduktivan oligosaharid bez aktivne skupine, koji ne može tvoriti nove glikozide. Od važnijih oligosaharida takvom tipu pripadaju saharoza, trehaloza i rafinoza; b) jedna se poluacetalna skupina jedne jedinice povezuje s hidroksilnom skupinom druge jedinice pa nastaje reduktivan oligosaharid s jednom slobodnom poluacetalnom skupinom, koji se ponaša kao i monosaharid, tj. podliježe mutarotaciji i može tvoriti nove glikozidne veze. U taj se tip oligosaharida ubrajaju, među ostalima, maltoza, laktoza, celobioza i gentobioza. Reduktivni se oligosaharidi imenuju kao glikozilaldeze ili glikozilketoze, a nereduktivni oligosaharidi kao glikozilaldezidi ili glikozilketozidi. Tako se, npr., celobioza sastoji od dvije glukoze jedinice, a njezin je kemijski naziv 4-O- $\beta$ -D-glukopira-

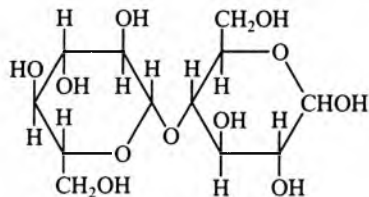
nozil-D-glukopiranoza, gdje brojka 4 pokazuje tvorbu glikozidne veze na ugljikovu atomu s brojem 4 one jedinice koja sadrži slobodnu reduktivnu skupinu (glikozidna veza 1→4), O pokazuje povezivanje preko kisika, β pokazuje relativnu stereokemiju glikozidne veze, a D kiralnost monosaharidnih jedinica. U oligosaharidima se pretežno tvore glikozidne veze (1→4) i (1→6).

U prirodi se oligosaharidi rijetko pojavljuju slobodni. Mnogi biljni glikozidi i životinjski glikoproteini sadrže vezane oligosaharide koji se mogu osloboditi djelomičnom hidrolizom. Glavni je biljni izvor saharoze šećerna repa i šećerna trska (v. *Šećeri*, TE 12, str. 471), a izvori su životinjskog podrijetla mlijeko (za laktozu) i med.

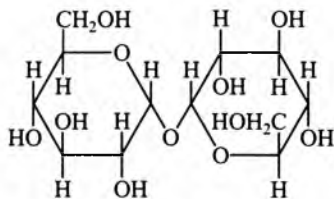
Oligosaharidi su u čistom stanju bezbojne ili bijele krutine, izvrsno topljive u vodi, a netopljive u otapalima koja se s vodom ne miješaju. Mnogi su oligosaharidi slatka okusa. To ih čini upotrebljivim u prehrambenim i konfiturnim proizvodima. Opis relativne slatkosti oligosaharida koji se osniva na arbitrarnoj vrijednosti 100 za saharozu pokazuje da su oligosaharidi stupnja slatkosti između 16 i 32.

Reduktivni su oligosaharidi reaktivniji od nereduktivnih jer nesupstituirana poluacetalna skupina može sudjelovati u oksidaciji i redukciji. Hidroksilne skupine oligosaharida podliježu uobičajenim reakcijama aciliranja, benziliranja, tritiliranja i *p*-toluensulfoniranja. Oligosaharidi se oksidiraju pomoću perijoda i sličnih reagensa te stvaraju mravlju kiselinu i formaldehid. Hidroliziraju se djelovanjem kiselina ili specifičnih enzima, pri čemu se kidanjem glikozidnih veza oslobađaju sastavne monosaharidne jedinice.

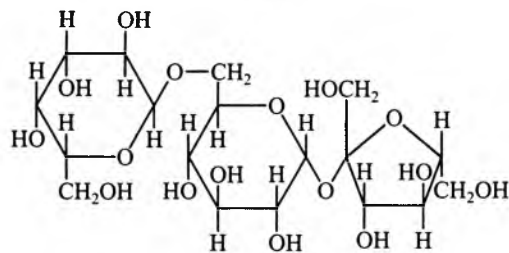
**Važniji oligosaharidi.** Od disaharida najpoznatiji su saharoza, laktoza i maltoza, koje su već opisane (v. *Šećeri*, TE 12, str. 471), te celobioza i trehaloza, a od trisaharida rafinoza.



celobioza



trehaloza



rafinoza

**Celobioza** (4-O-β-D-glukopiranozil-D-glukopiranoza) sastoji se, kao i maltoza, od dvije glukozne jedinice, ali se od maltoze razlikuje po tome što sadrži β-glikozidnu vezu. U prirodi je nema slobodne, ali je to građevni sastojak celuloze.

**Trehaloza** (1-O-α-D-glukopiranozil-α-D-glukopiranozid) sadrži dvije glukozne jedinice povezane preko svojih poluacetalnih skupina. Nalazi se u gljivama i kvascima te u hemolimfi kukaca i izvor je njihove energije.

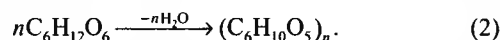
**Rafinoza** je trisaharid nastao spajanjem D-galaktoze, D-glukoze i D-fruktoze. Nalazi se u malim količinama u mnogim biljkama.

## POLISAHARIDI

Polisaharidi (glikani) prirodni su polimerni ugljikohidrati koji se sastoje od mnoštva monosaharidnih jedinica povezanih glikozidnom vezom. To su najrašireniji biopolimeri na našem planetu.

Po svojoj se funkciji razlikuju pričuveni i građevni polisaharidi te polisaharidi specifičnih funkcija (osobito zaštitne). *Pričuveni polisaharidi*, među kojima su najvažniji škrob, glikogen i inulin, izvori su bioenergije u biljnom ili životinjskom organizmu, a *građevni polisaharidi* (celuloza, hitin, pektin) izgrađuju biljni skelet. Osim toga, celuloza, hemiceluloza i hitin služe i kao sveza između komponenata stanične stijenke koje kontroliraju propusnost membrane. Hijaluronska kiselina i sluzni polisaharidi služe kao maziva i kontroliraju međustaničnu propusnost. Mnogi polisaharidi čine zaštitnu ovojnica na površini mikroorganizama i važne su komponente u vezivnom tkivu. Oni su i antigeni karakteristični za mikroorganizme i često su vrlo toksični (endotoksini), heparin produljuje vrijeme grušanja krvi i važan je sistemni antikoagulant itd.

Polisaharidi su kondenzacijski polimeri u kojima se jedinice monosaharida ili njihovih derivata povezuju glikozidnom vezom uz uklanjanje vode:



Za povratnu reakciju vrijedi da polisaharidi potpunom hidrolizom daju samo jednostavne šećere, tj. monosaharide, odnosno njihove derivate.

Molekule polisaharida obično sadrže od 25 pa do više tisuća monosaharidnih jedinica. Ugljikohidrati sa 6·15 jedinica rijetko se nalaze u prirodi. Nekoliko prirodnih polisaharida sadrži 25·75 jedinica (npr. inulin), veći dio njih 80·100, a neki i mnogo više. U molekuli je prirodne celuloze ~3 000 D-glukoznih jedinica.

Polisaharidi se od ostalih biopolimera razlikuju po tome što su to polidisperzni sustavi makromolekula, tj. sastavljeni su od čestica različitog stupnja polimerizacije (v. *Polimeri*, TE 10, str. 568). Neki se polisaharidi po vanjskom obliku pojavljuju kao granule ili vlakna.

Polisaharidi su po svojoj građi homopolisaharidi ili heteropolisaharidi. *Homopolisaharidi* su građeni samo od jedne vrste monosaharidnih jedinica (npr. samo od anhidroglukoznih jedinica pa se takav polisaharid naziva *glukan*), dok se *heteropolisaharidi* sastoje od različitih monosaharidnih jedinica. Kao monosaharidne jedinice najčešće se od heksoza pojavljuju D-glukoza, D-manoza, D-galaktoza i L-galaktoza i D-fruktoza, od pentozu su to L-arabinoza i D-kсилоza, a od derivata dezoksišećeri L-fukoza i L-ramnoza, neke uronske kiseline te u životinja aminošećeri D-glukozamin i D-galaktozamin.

Monosaharidne se jedinice povezuju tako da se poluacetalna skupina jedne jedinice kondenzira s jednom od hidroksilnih skupina druge jedinice (osim s poluacetalnom skupinom) i taj se način povezivanja jednoliko ponavlja uzduž lanca. Konfiguracija anomernog ugljika ostaje u većine polimera konstantna, a istovrsne su monosaharidne jedinice gotovo uvijek povezane istim tipom glikozidne veze. Tako su npr. u *celulozi* glukozne jedinice povezane u lanac glikozidnom vezom β-D-(1→4), što znači da je ugljik poluacetalne skupine (označen brojem 1) jedne jedinice β-D-glukoze povezan preko kisika s ugljikom (broj 4) druge jedinice (v. *Celuloza*, TE 2, str. 564). Slično je građen i *hitin*, građevni polisaharid raširen u životinjskom svijetu (oklop rakova i puževa građen je od hitina), a i među gljivama, lišajima i bakterijama. To je supstituirani polisaharid kojemu je struktura identična strukturi celuloze, osim što je hidroksilna skupina na ugljikovu atomu broj 2 zamijenjena acetilamino-skupinom -NHCOCH<sub>3</sub>.

U nekim su polisaharidima pojedine monosaharidne jedinice povezane s tri druge jedinice, pa makromolekule nisu ravno-lančaste nego razgranate. Međutim, i tada se često mogu uočiti mnoge pravilnosti u njihovoj građi. Takav je npr. *glikogen*, životinjski polisaharid koji se nalazi u jetrima i mišićima. U njemu su glukozne jedinice u glavnom lancu povezane vezama α-D-(1→4), a bočni su lanci spojeni na glavni lanac vezama α-(1→6). Glikogen je velike relativne molekularne mase, enzimima se razgrađuje do maltoze, a kiselokatalitički do glukoze.

Za razliku od oligosaharida, u polisaharidima se gube tipična svojstva nižih ugljikohidrata, pa se s porastom molekularne mase

smanjuje njihova topljivost u vodi, sladak okus i reduktivna sposobnost. U čistom su stanju bez okusa i mirisa, uglavnom ne kristaliziraju, iako ponekad imaju kristalasta područja, posebice u nazočnosti elektrolita, pri povišenoj temperaturi i tlaku. Kad se osuše do stalne težine pri 100–105 °C, polisaharidi su vrlo higroskopi. Duljim pohranjivanjem podliježu starenju kao i drugi polimeri. Tada se teže otapaju u vodi i teže se hidroliziraju u prisutnosti kiselina i enzima, a konačno i gube svoja obilježja, posebice biološka. Najbolji način čuvanja polisaharida bez gubitka aktivnosti jest liofilizacija (v. *Konzerviranje hrane*, TE 7, str. 278). Gotovo su svi polisaharidi optički aktivni. Kut zakretanja ravnine polarizirane svjetlosti mijenja se postupnom hidrolizom glikozidne veze.

### Industrijski važni polisaharidi

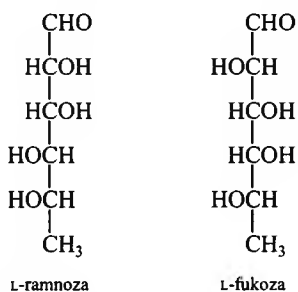
Osim najvažnijih polisaharida, celuloze i škroba, koji su opširno opisani na drugom mjestu (v. *Celuloza*, TE 2, str. 564; v. *Celulozni derivati*, TE 2, str. 581; v. *Škrob*, TE 12, str. 500), proizvode se i upotrebljavaju i mnogi drugi polisaharidi. Izvori za njihovo dobivanje vrlo su različiti; mogu se dobiti od viših biljaka, i to iz izlučina (*biljne gume*), plodova (*pektin*) ili sjemenja (*sjemenski polisaharidi*), zatim od algi (*alginski polisaharidi*) i mikroorganizama (*mikrobni polisaharidi*).

**Svojevita i upotreba.** Praktična se primjena polisaharida temelji u prvom redu na njihovim reološkim značajkama u vodenim otopinama, na sposobnosti zadržavanja vode, bubrenja, tvorbe gela i vrlo viskozni koloidnih otopina i disperzija. Zbog toga služe kao sredstva za geliranje, za pripravljanje i stabilizaciju emulzija i suspenzija, za povećanje viskoznosti i ugušćivanje, enkapsulaciju, flokulaciju, tvorbu filmova, vezivanje i obljepljivanje čestica itd. Polisaharidi su također važni u postizanju željene teksture hrane i pridonose njezinu izgledu, mirisu i boji.

Najraširenija je primjena polisaharida u prehrambenoj industriji, gdje služe u proizvodnji konzervirane hrane, mliječnih i pekarskih proizvoda, namirnica u staklenkama, salatnih preljeva, smrznutih namirnica, negaziranih pića, dehidrirane hrane, hrane za kućne životinje i sl. Tekstilna i papirna industrija veliki su potrošači polisaharida za obradbu površine proizvoda i postizanje njihova privlačna izgleda. Osim toga, upotrebljavaju se u pripravi krema, pasta, losiona i sirupa u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji, u proizvodnji ljekovitih pripravaka, poljoprivrednih kemikalija, detergenata, eksploziva, flokulanata za čišćenje vode, sredstava za gašenje požara, veziva, ljepljiva, adheziva, emulzijskih boja i lakova, tiskarskih boja, posebice litografskih, u izradbi kalupa, te za ispiranje dubokih bušotina.

**Biljne gume** očvrstale su otopine i ekstrakti koji se dobivaju od izlučina nekih biljaka. Glavni su im sastojci heteropolisaharidi, a upotrebljavaju se kao ljepljiva, ugušćivači, emulgatori, veziva i stabilizatori.

**Gumiarabika** (arapska guma) poznato je ljepljivo za marke i omotnice, ali se najviše upotrebljava u prehrambenoj industriji. Dobiva se od tropskih vrsta biljke akacije, a po sastavu je to uglavnom kalcijeva sol arabske kiseline koja hidrolizom daje D-galaktozu, L-arabinozu, L-ramnozu i D-glukuronsku kiselinu (uronska kiselina nastala od glukoze). Osnovni se lanac sastoji od jedinica β-D-galaktoze spojenih vezama (1→3), a sadrži mnoge bočne lance.



**Tragant** (tragakant) izlučina je debela i grana grmolike biljke roda *Astragalus* iz Male Azije. Struktura mu je vrlo složena, a sastoji se od D-galakturonske kiseline (uronska kiselina nastala od galaktoze), L-arabinoze, D-galaktoze, D-ksiloze, L-ramnoze

i L-fukoze. Tragant se upotrebljava u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji te u kozmetici.

**Guma karaja** osušena je izlučina indijskog drva *Sterculia ureus* i drugih vrsta *Sterculia*. Sastoji se od D-galaktoze, L-ramnoze, D-galakturonske i D-glukuronske kiseline, a u njezinoj se strukturi mogu razlikovati tri različita i međusobno povezana glavna lanca. Guma karaja je osobito prikladna kao vezivo u zubnoj protetici.

**Pektini** su heteropolisaharidni derivati koji se kao pratioci celuloze i hemiceluloze pojavljuju u staničnim stijenkama i sokovima, a dobivaju se iz voćnih plodova. Njihova je osnova linearni lanac djelomično esterificiranih jedinica D-galakturonske kiseline spojenih najčešće vezama α-D-(1→4). Pektini se ubrajaju među najvažnija sredstva za geliranje i ugušćivanje u prehrambenoj industriji.

**Sjemenski polisaharidi** pričuvne su biljne tvari koje se enzimno razgrađuju prilikom klijanja sjemena. Poznatiji su *guar-guma*, koja se dobiva iz sjemenki biljke *Cyamopsis tetragonolobus* L. Taub. iz Indije i Pakistana, te *rogačevo brašno* iz koštica rogača. Sjemenski su polisaharidi po sastavu *galaktomanani*. Jedinice D-manoze spojene su vezama β-(1→4) u lanac. Na njega se vežu jedinice D-galaktoze, i to u guar-gumi na svaku drugu, a u rogačevu brašnu na svaku četvrtu jedinicu manoze. Primjena je galaktomanana vrlo raznolika i široka. Posebno se ističe upotreba guar-gume u naftnoj industriji za poboljšanje iscrpka nafte iz starih bušotina.

**Polisaharidni ekstrakti algi.** Tri su polisaharida poznata kao ekstrakti algi: algin, agar i karaginan.

**Algin** je skupni naziv za alginsku kiselinu, njezine soli i derivate. Algin se nalazi u staničnoj stijenci smeđih algi, a građen je kao ravnolančani kopolimer od jedinica D-manuronske i L-guluronske kiseline (uronske kiseline nastale od manoze, odnosno guloze). Osim u prehrambenoj industriji, mnogo se upotrebljava i u pripravi boja za tisak tekstila te u proizvodnji papira.

**Agar** je poznati heteropolisaharid koji se nalazi u staničnoj stijenci crvenih algi iz roda *Gelidium* i *Gracilaria*. U linearnom polimernom lancu agara naizmjenice su povezane jedinice L-galaktoze (djelomično esterificirane sumpornom kiselinom) i D-galaktoze. Najvažnija je upotreba agara kao hranjive podloge za rast mikroorganizama.

**Karaginan** je ekstrakt crvenih algi. Po sastavu je to smjesa različitih galaktana koji sadrže D-galaktozu i D-anhidrogalaktozu, a djelomično su esterificirani sumpornom kiselinom. Upotrebljava se uglavnom u prehrambenoj industriji, posebno za stabilizaciju mliječnih gelova.

**Mikrobni polisaharidi** izvanstanične su tvari koje se sve više istražuju zbog mogućnosti jeftinije proizvodnje polisaharida. Za industrijsku primjenu posebno su prikladni visokomolekulni razgranati mikrobni polisaharidi.

**Dekstrani** su jako razgranati homopolisaharidi u kojima su glukozne jedinice u lancima uglavnom spojene vezama α-(1→6), a lanci su međusobno spojeni vezama α-(1→4) i α-(1→3), rjeđe i vezama α-(1→2). Nastaju fermentacijom otopine saharoze ili rafinoze s bakterijama iz roda *Leuconostoc*. Dekstrani se upotrebljavaju u kromatografiji, nalaze i industrijsku primjenu, a djelomično hidrolizirani deksrani s relativnom molekulnom masom 50 000–100 000 upotrebljavaju se kao nadomjestak za krvnu plazmu.

**Ksantan** je visokopolimerni heteropolisaharid koji nastaje fermentacijom glukozne otopine s bakterijama *Xanthomonas campestris*. Sastoji se od osnovnoga glukoznog lanca koji je identičan celuloznom lancu te od bočnih lanaca koje tvore jedinice D-manoze i D-glukuronske kiseline. Manje se upotrebljava u prehrambenoj industriji, a više u drugim industrijskim granama, posebno pri ispiranju naftnih bušotina.

LIT.: H. K. Kochetov i dr., *Химия углеводов*. Химия, Москва 1967. – H. W. Schultz, R. F. Cain, R. W. Wrolstad, *Carbohydrates and Their Roles*. AVI Publishing Company, Westport 1969. – J. Lehmann, *Chemie der Kohlenhydrate, Monosaccharide und Derivate*. Thieme, Stuttgart 1976. – W. Pigman, D. Horton, *The Carbohydrates*, Vol. IA, IIA, IB, IIB. Academic Press, New York 1970–1980. – G. O. Aspinall, *The Polysaccharides*, Vol. 1–3. Academic Press, Orlando–San Diego 1983. – Н. П. Елинов, *Химия микробных полисахаридов*. Высшая школа, Москва 1984. – А. Р. Сапронов, А. И. Жушман, В. А. Лосева, *Общая технология сахара и сахаристых веществ*. Агропромиздат, Москва 1990.

A. Lutkić