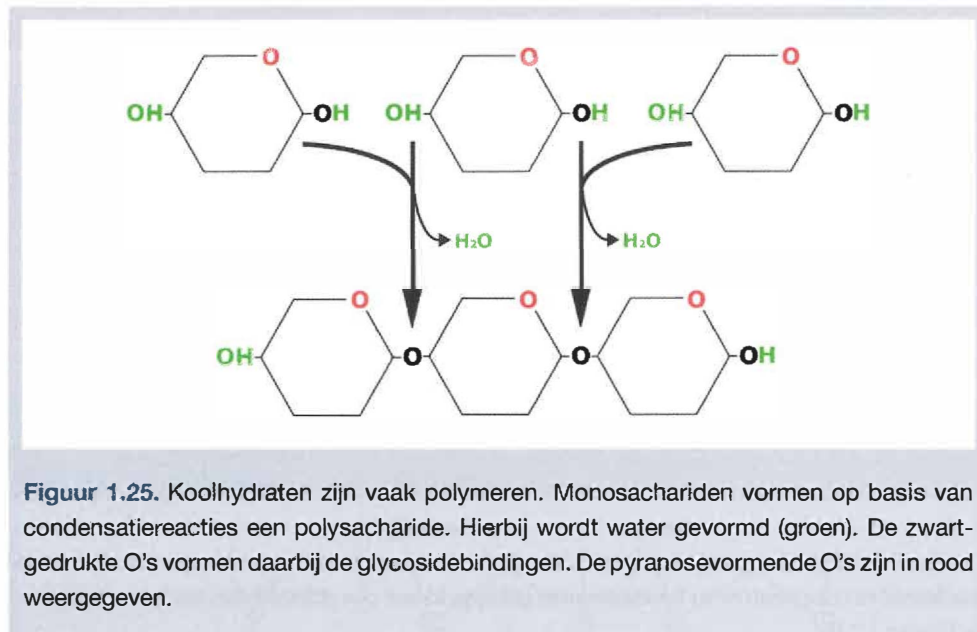


1.2 Koolhydraten

1.2.2.2 Meervoudige suikers

Glycosidebinding

Oligosachariden en polysachariden ontstaan door de aaneenschakeling van een aantal monosachariden. De koppeling van de monosachariden (Figuur 1.25) komt tot stand op basis van een condensatiereactie (koppeling met als bijproduct een molecuul H_2O). Na koppeling ontstaan er **glycosidebindingen** (-O-), waarbij ketens gevormd worden, die blijven beschikken over een reactieve hydroxylgroep aan het begin en op het einde ervan. De koppelingsreactie kan dus herhaald blijven worden.



De glycosidebinding wordt gevormd door de hydroxylgroep (met de richting van de klok meegelezen) naast het zuurstofatoom in de ring in het ene suiker met een hydroxylgroep van een tweede suiker. In een aldose is de hydroxylgroep naast het zuurstofatoom gekoppeld aan C1 en in een ketose (zoals fructose) is die hydroxylgroep naast het zuurstofatoom gekoppeld aan C2.

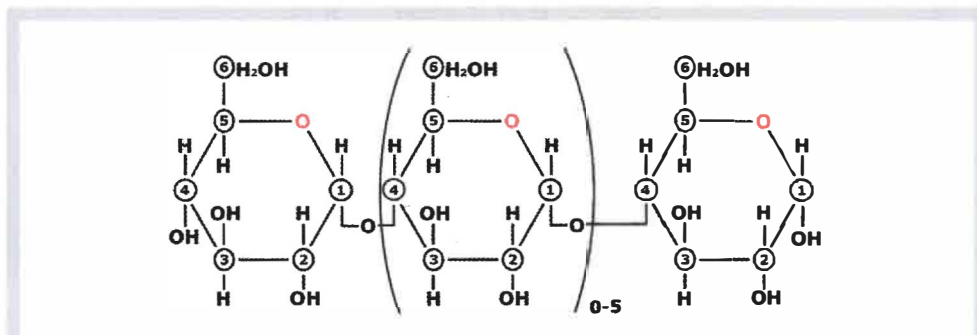
Naamgeving glycosidebinding

In Figuur 1.25 is een lineaire keten getekend. Maar op de meeste hoekpunten van de schematisch weergegeven bouwelementen bevindt zich nog een hydroxylgroep (Figuur 1.17), die in staat is om een glycosidebinding aan te gaan. Omdat er zoveel mogelijkheden zijn tot de vorming van glycosidebindingen is het een goed gebruik de nummers van de koolstofatomen die middels de glycosidebinding met elkaar verbonden zijn te benoemen. Dat gebeurt door een komma te plaatsen tussen de nummers van de verbonden koolstofatomen. In Figuur 1.26 wordt (van links naar rechts gelezen) C1 van de ene subeenheid verbonden met C4 van de volgende subeenheid. Dit wordt dan genoteerd als een 1,4-binding.

Van de cyclische monosachariden is zowel een α -vorm als een β -vorm bekend. Elke binding krijgt het voorvoegsel α - of β - afhankelijk van de variant (de α -vorm of β -vorm) zoals die van toepassing is op het eerst genoemde (koolstof)nummer van de binding. Er is dus een onderscheid tussen een α -1,4-binding en een β -1,4-binding. Dat onderscheid wordt bepaald door het feit of de hydroxylgroep op C1 van de eerste subeenheid respectievelijk onder of boven het vlak van de ringstructuur ligt.

Oligosachariden

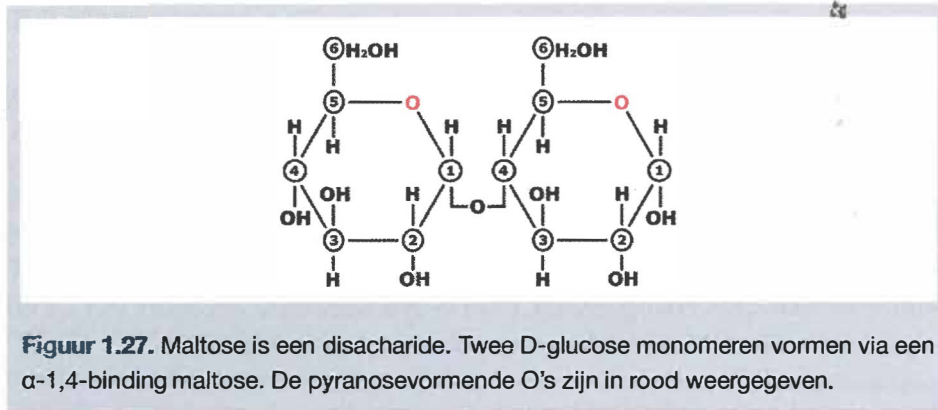
Uitgaande van α -D-glucose als bouwelement ziet de algemene structuurformule van de bijbehorende oligosacharide er uit als in Figuur 1.26 is weergegeven.



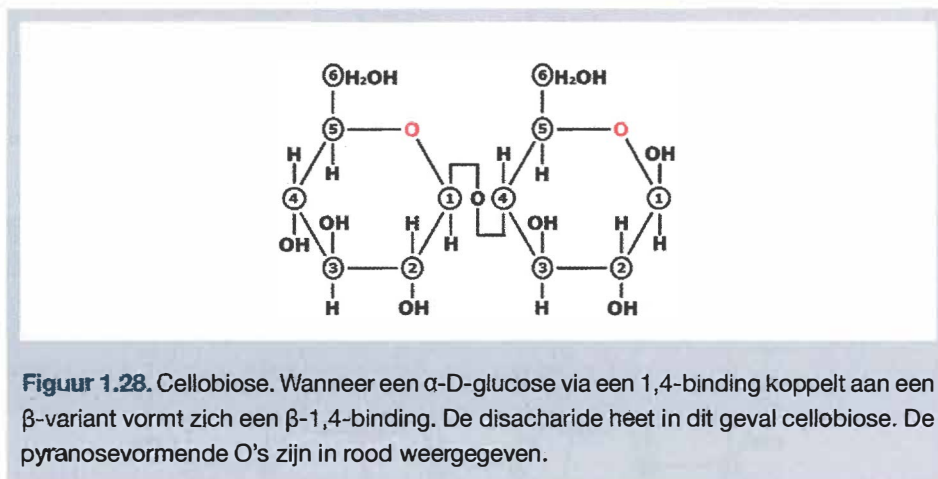
Figuur 1.26. De algemene formule voor een oligosacharide. Een serie van enkele eenheden (monosachariden) levert een oligosacharide op, in dit voorbeeld middels 1,4 glycosidebindingen tussen α -varianten. Pyranosevormende O's in rood.

In Figuur 1.26 zijn de eenheden via α -1,4-bindingen met elkaar gekoppeld. Het belangrijkste zijn:

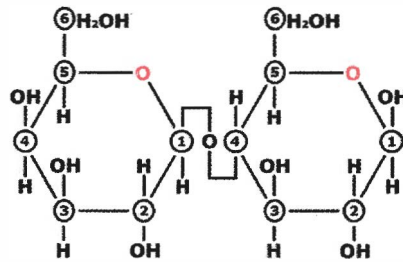
- **Maltose.** De disacharide maltose (Figuur 1.27) ontstaat door de koppeling van twee α -D-glucose-eenheden. Het betreft hier een binding tussen C1 van het ene molecuul met de C4 van het andere molecuul. De glycosidebinding wordt aangeduid als α -1,4. Maltose geldt als bouwsteen van zetmeel en glycogeen.



- **Cellobiose.** Cellobiose is ook een disacharide (Figuur 1.28) en is ook opgebouwd uit twee D-glucose-eenheden, die hier echter gekoppeld zijn door een β -1,4-binding. Cellobiose geldt als bouwsteen van cellulose.

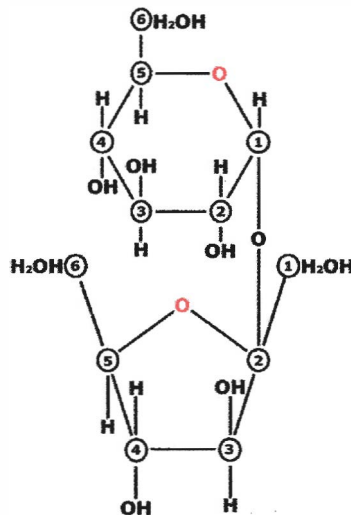


- **Lactose.** Lactose (melksuiker) is weer een disacharide (Figuur 1.29). Lactose ontstaat door de combinatie van D-galactose (zie Paragraaf 1.2.2.1) met D-glucose door middel van een β -1,4-binding. Lactose is het disacharide dat voorkomt in melk.



Figuur 1.29. Lactose. α -D-glucose vormt via een β -1,4-binding met D-galactose de disacharide lactose. De pyranosevormende O's zijn in rood weergegeven.

- **Saccharose of sucrose.** Sucrose (tafelsuiker) ontstaat door een koppeling van D-glucose met D-fructose, waarbij de hydroxylgroep op C1 in het glucosemolecuul reageert met de hydroxylgroep op C2 in het fructosemolecuul en een α -1,2-binding vormt, zoals is aangegeven in Figuur 1.30.



Figuur 1.30. Sucrose. α -D-glucose vormt via een 1,2-binding met α -D-fructose (Figuur 1.20) sacharose, oftewel sucrose. De ringvormende O's zijn in rood weergegeven.

1.2 Koolhydraten

Polysachariden

Polysachariden (Tekstbox 1.7) worden gevormd door lange ketens van aan elkaar gekoppelde monosachariden. De ontstane ketens kunnen zowel lineair als vertakt zijn. We spreken van een homopolysacharide of **glycaan** als het betreffende polysacharide is opgebouwd uit één soort monosacharide-eenheden. De naamgeving van het glycaan komt tot stand door de uitgang -ose van het monomeer te vervangen door de uitgang -an. Polysachariden die zijn opgebouwd uit alleen maar glucose-eenheden zijn dus **glucanen**.

Een polysacharide kan ook zijn samengesteld uit verschillende monosacharide-eenheden. De variatie blijft beperkt tot hooguit vier. De meeste monosachariden-eenheden komen in een polysacharide (enkele uitzonderingen daar gelaten) voor in de pyranosevorm.

Tekstbox 1.7. De glycosidebinding heeft een grote invloed.

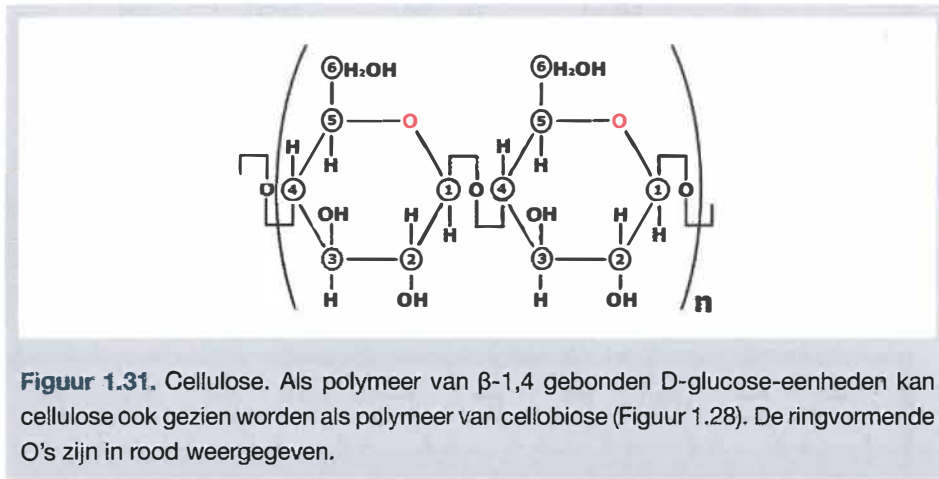
Zetmeel, cellulose en glycogeen zijn belangrijke moleculen in de celbiologie. Ze zijn alle drie polymeren van glucose. Zij verschillen echter van elkaar door de verschillende bindingen tussen de glucosemoleculen:

- Zetmeel kent een α -1,4-glycosidebinding in amylose, daarnaast op de vertakkingspunten een α -1,6-glycosidebinding in amylopectine.
- Cellulose kent een β -1,4-glycosidebinding.
- Glycogeen kent een α -1,4-glycosidebinding met daarnaast op de vertakkingspunten een α -1,6-glycosidebinding.

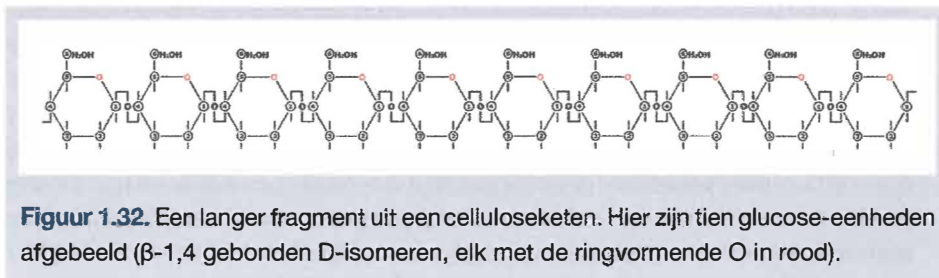
De menselijke enzymen kunnen wel de α -1,4-glycosidebinding en α -1,6-glycosidebinding afbreken, maar niet de β -1,4-glycosidebinding. De type glycosidebinding tussen monosachariden bepaalt de structuur en de functie van een polysacharide.

De meest belangrijke polysachariden zijn:

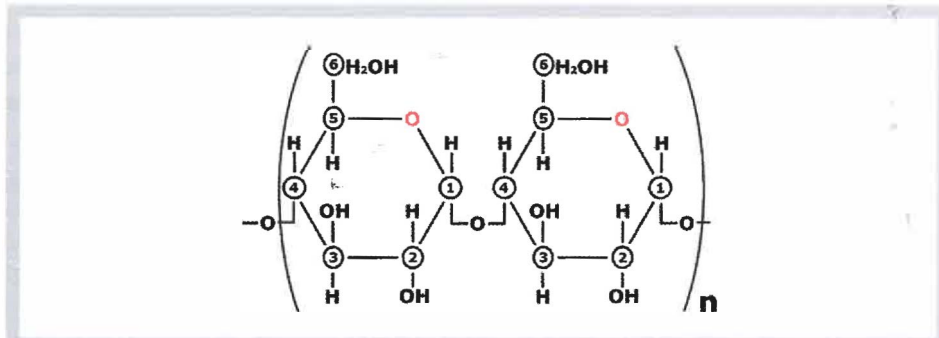
- **Cellulose.** Cellulose is een glutaan dat is opgebouwd uit D-glucose-eenheden, die gekoppeld zijn door een β -1,4-binding. Figuur 1.31 toont de structuur van cellulose. De waarde van n kan ook bij cellulose weer hoog oplopen.



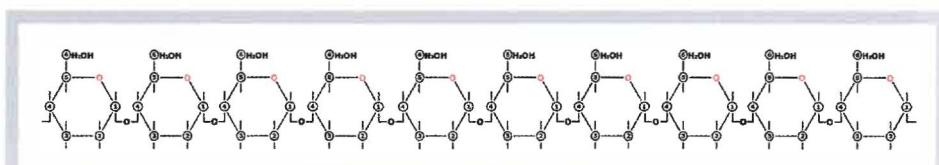
In Figuur 1.32 is een fragment uit een dergelijke keten afgebeeld. Cellulose heeft een lineaire structuur en de celluloseketens kunnen onderling gemakkelijk waterstofbruggen vormen. Met elkaar verbonden kunnen zo sterke vezels worden gevormd. De mens kan geen cellulose verteren (Tekstbox 1.7).



- **Zetmeel.** Zetmeel is ook een glutaan en is een polymeer van de α variant van D-glucose. Figuur 1.33 toont de structuur van zetmeel (**amylose**). De waarde van n kan weer hoog oplopen waardoor lange ketens ontstaan. In Figuur 1.34 is een fragment uit een dergelijke keten afgebeeld.



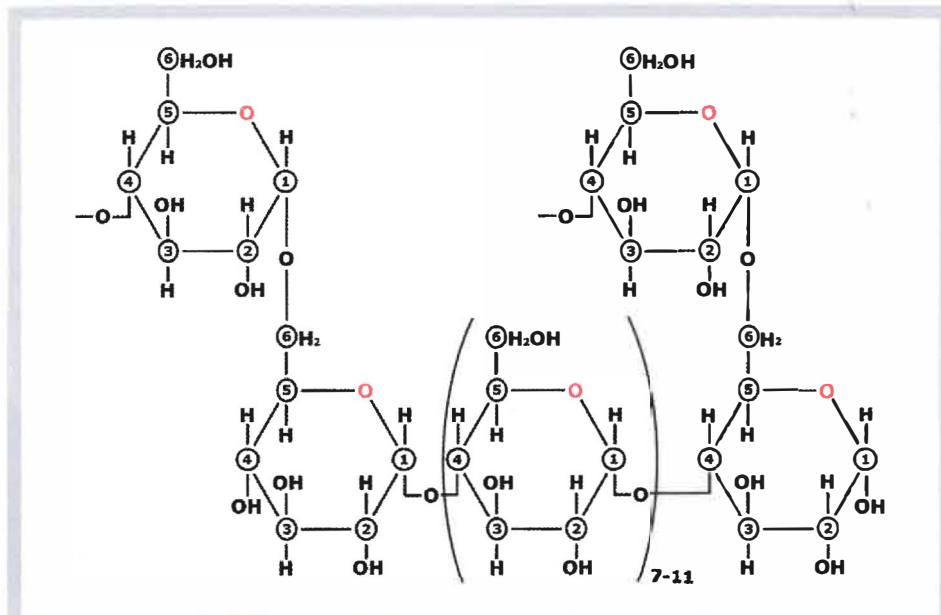
Figuur 1.33. Zetmeel. Als polymeer van α -1,4 gebonden D-glucose-eenheden kan zetmeel (meer specifiek in dit geval: amylose) ook gezien worden als polymeer van maltose (Figuur 1.27). De ringvormende O's zijn in rood weergegeven.



Figuur 1.34. Een langer fragment uit een zetmeelketen (amylose). Hier zijn tien glucose-eenheden afgebeeld (α -1,4 gebonden D-isomeren, elk met de ringvormende O in rood).

Van zetmeel (*starch*) is een onvertakte variant (amylose) en een lichtvertakte variant (**amylpectine**) bekend. Deze laatste is enigszins vergelijkbaar met glycogeen. De lineaire keten windt zich op tot een helix. De vertakkingen in amylopectine komen tot stand via α -1,6-bindingen.

- **Glycogeen.** Glycogeen is evenals amylopectine een vertakt glutaan. De glucose-eenheden zijn ook hier gekoppeld via α -1,4-bindingen en α -1,6-bindingen. Echter waar in het amylopectine een vertakking optreedt met telkens een tussenruimte van 30 tot 35 glucose-eenheden, zijn deze tussenruimtes in het glycogeen beperkt tot slechts 10 tot 12 glucose-eenheden. Het is in vergelijking met amylopectine dus een veel sterker vertakt polymeer. De hoge graad van vertakking maakt dat er erg veel eindstandige glucose-eenheden zijn. Deze eenheden kunnen (door enzymatische hydrolyse van de vele zijketens) beschikbaar komen als er plotseling veel energie gevraagd wordt. Figuur 1.35 toont de structuur van **glycogeen**:



Figuur 1.35. Glycogeen. De niet-plantaardige variant van zetmeel is glycogeen, met daarin naast α -1,4-bindingen ook α -1,6-bindingen die voor vertakkingen zorgen. Glycogeen is dus niet één lineair polymeer maar een vertakt molecuul.

- **Dextraan.** Dextraan is een glucaan waarin de glucose-eenheden voornamelijk via α -1,6-bindingen aan elkaar gekoppeld zijn.
- **Chitine.** Chitine lijkt op cellulose. Echter de hydroxylgroep op C2 van de glucose-eenheid (het monomeer) is vervangen door een zogenaamd acetamidegroep ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$). De bouwsteen die dan ontstaat is 2-aceetamido-2-desoxy-D-glucose die via een β -1,4-bindingen aan elkaar gekoppeld zijn. Het een en ander levert de volgende (Figuur 1.36) structuur van chitine. Het exoskelet van insecten is opgebouwd uit onder andere chitine. Chitine komt evenals cellulose heel veel voor op aarde.

1.2 Koolhydraten

