

XIV. Struktur dan Fungsi Karbohidrat



Sumber karbohidrat

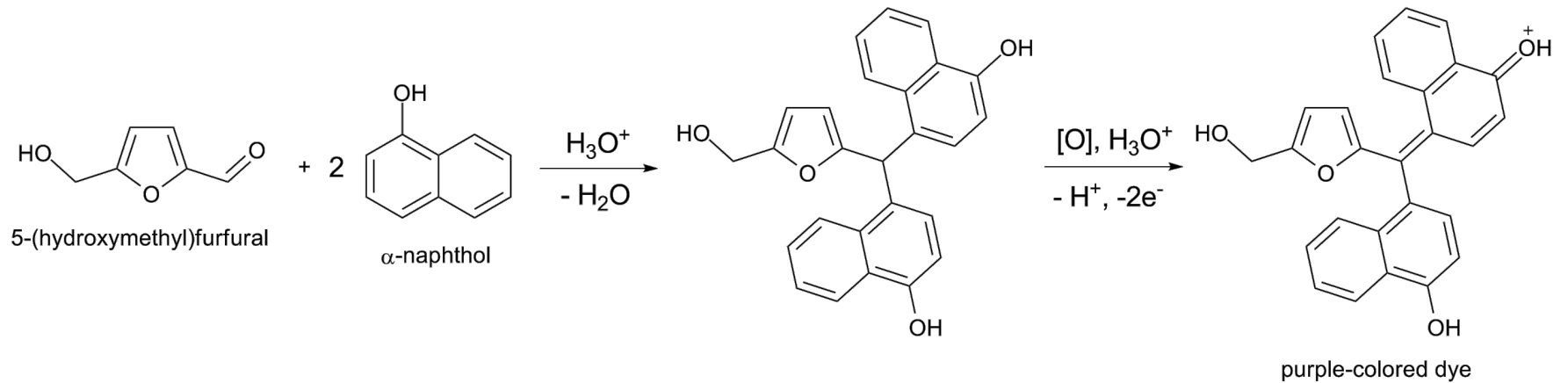
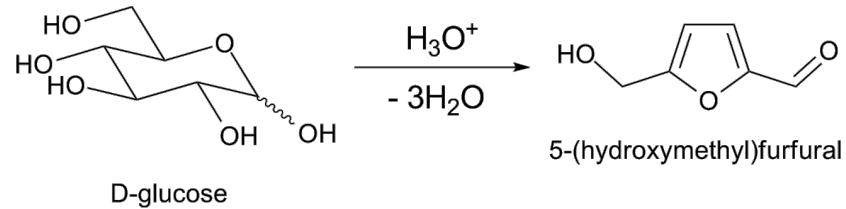
- Rumus umum: $(\text{CH}_2\text{O})_n$
- Foto sintesis:
$$n\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{(energi cahaya)}} (\text{CH}_2\text{O})_n + n\text{H}_2\text{O}$$
- Pada tanaman karbohidrat disimpan sebagai tepung atau selulosa.
- Pada hewan karbohidrat disimpan dalam sebagai glikogen.



Uji Molisch

- Uji Molisch adalah uji kualitatif untuk mendeteksi keberadaan karbohidrat.
- Uji ini didasarkan pada dehidrasi karbohidrat oleh asam sulfat untuk menghasilkan suatu aldehid 5-(hidroksimetil)-furfural yang kemudian bergabung dengan dua molekul fenol (biasanya α -naftol) yang menghasilkan warna merah atau ungu.
- Monosakarida, disakarida, dan polisakarida memberikan hasil positif untuk uji ini. Asam nukleat dan glikoprotein, dimana keduanya mengandung senyawa gula juga memberikan hasil positif.

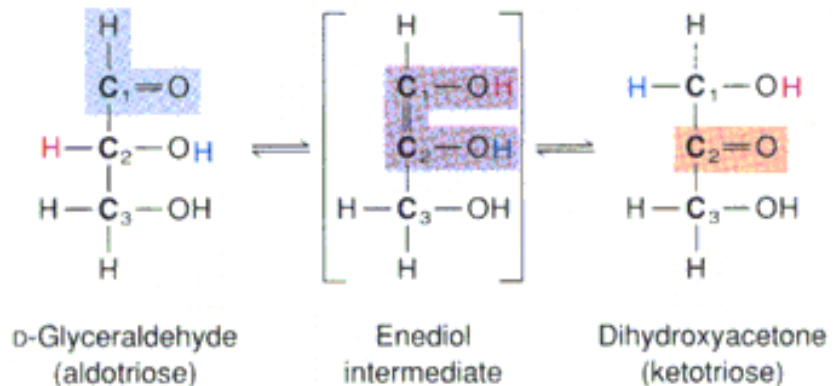
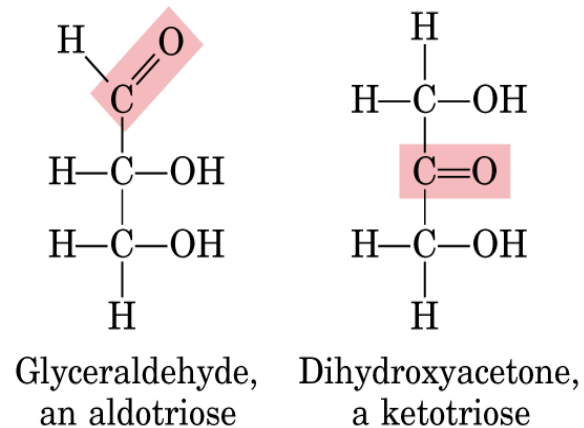
Reaksi pada uji Molisch



Monosakarida

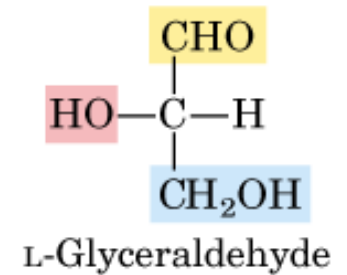
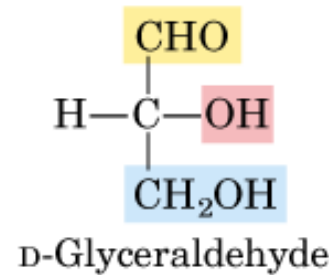
Triosa: Monosakarida berkarbon-3

- Molekul monosakarida terkecil adalah $(\text{CH}_2\text{O})_3$, yaitu gliseraldehid dan dihidroksiaseton.
- Gliseraldehid adalah suatu aldehyd, dan merupakan kelas monosakarida **aldosa**.
- Dihidroksiaseton adalah suatu keton, dan merupakan kelas monosakarida **ketosa**.
- Akhiran -osa diberikan untuk senyawa sakarida.
- Gliseraldehid dan dihidroksiaseton adalah tautomer. Interkonversi dapat berlangsung via intermediet enediol.

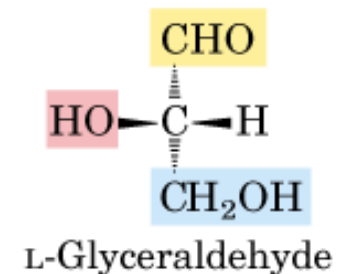
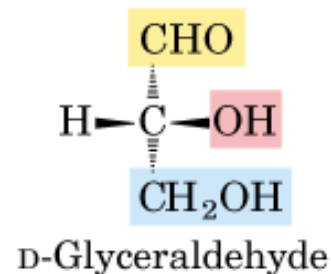


Enansiomer

- Atom karbon kedua gliseraldehid adalah karbon kiral.
- Gliseraldehid memiliki dua **enansiomer**: *L*-Gliseraldehid dan *D*-gliseraldehid.

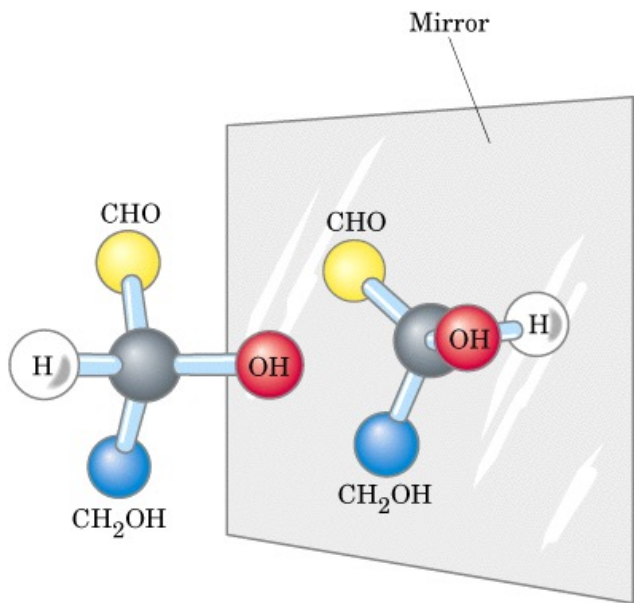


Fischer projection formulas



Perspective formulas

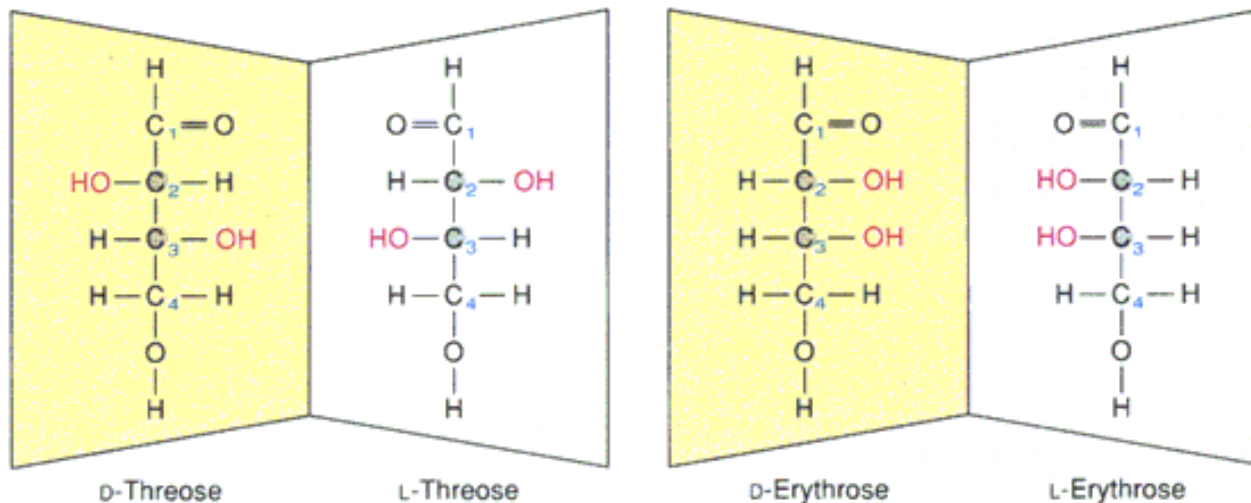
L = laevo dan *D* = dextro



Ball-and-stick models

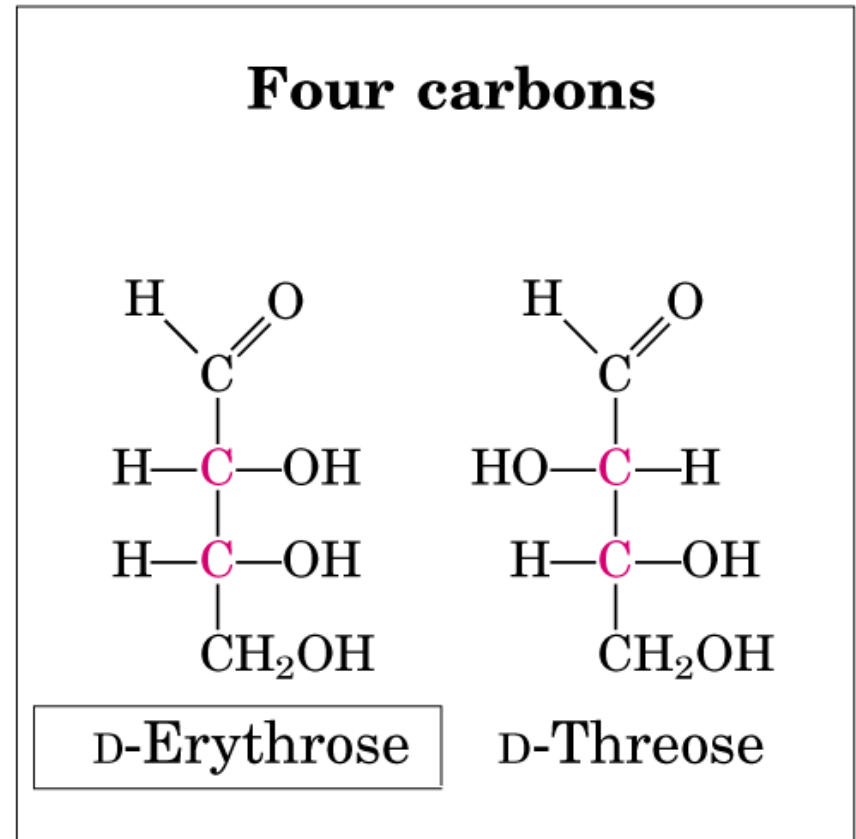
Tetrosa: monosakarida berkarbon-4

- Rumus empiris tetrosa: $(\text{CH}_2\text{O})_4$
- Bentuk aldotetrosa memiliki dua karbon kiral, sehingga akan ada 4 stereoisomer.
- Secara umum jumlah stereoisomer untuk n karbon kiral dinyatakan dengan 2^n .
- Konfigurasi *D* dan *L* merujuk pada orientasi disekitar karbon kiral terjauh dari gugus karbonil, yaitu karbon ketiga.



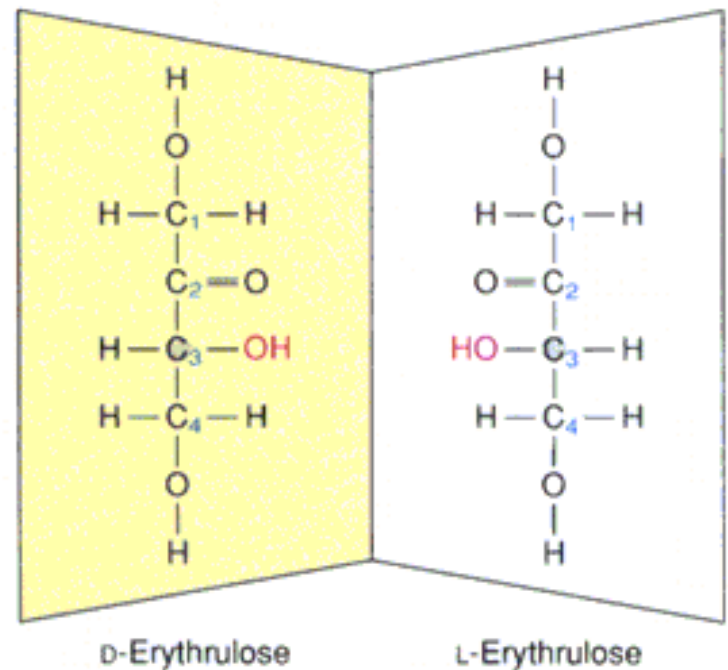
Diastereoisomer aldotetrosa

- Molekul tetrosa dengan orientasi gugus2 berbeda pada karbon-2 diberi nama berbeda, yaitu threosa dan erithrosa.
- Threosa dan eritrosa adalah dua stereoisomer aldotetrosa yang bukan enansiomer atau disebut **diastereoisomer**.



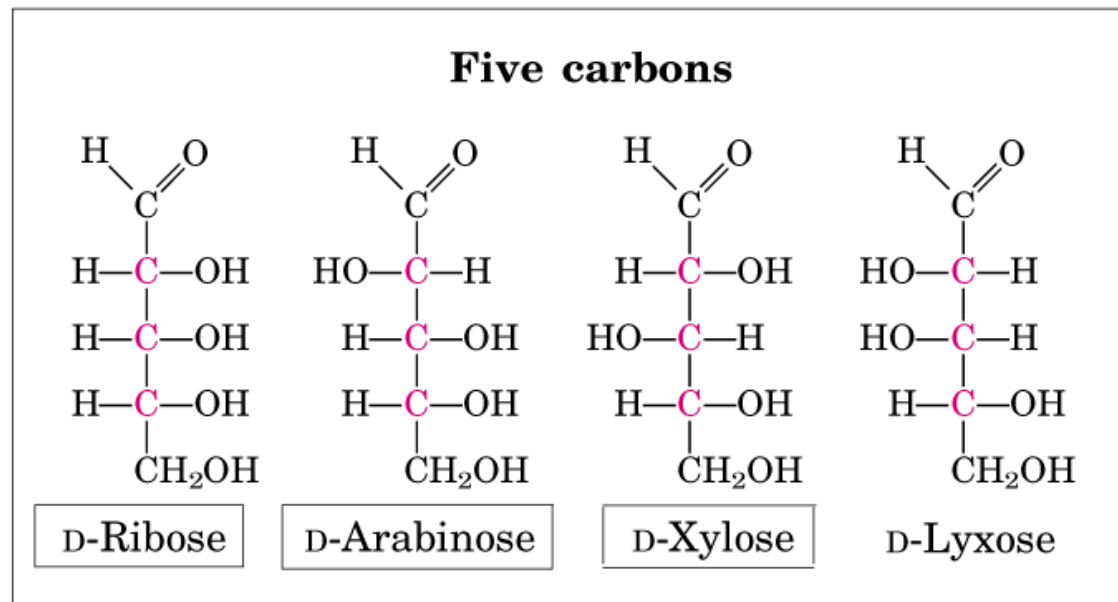
Ketotetrosa: ketosa empat karbon

- Penamaan ketosa diperoleh dari nama bentuk aldosa dengan menambahkan sisipan *ul*.
- Contoh eritrosa menjadi eritrulosa.
- Eritrulosa hanya memiliki satu karbon kiral, sehingga hanya memiliki sepasang enansiomer.



Pentosa

- Rumus empiris: $(\text{CH}_2\text{O})_5$.
- Aldopentosa memiliki tiga karbon kiral, sehingga memiliki $2^3 = 8$ stereoisomer (empat pasang enansiomer).



Ketopentosa

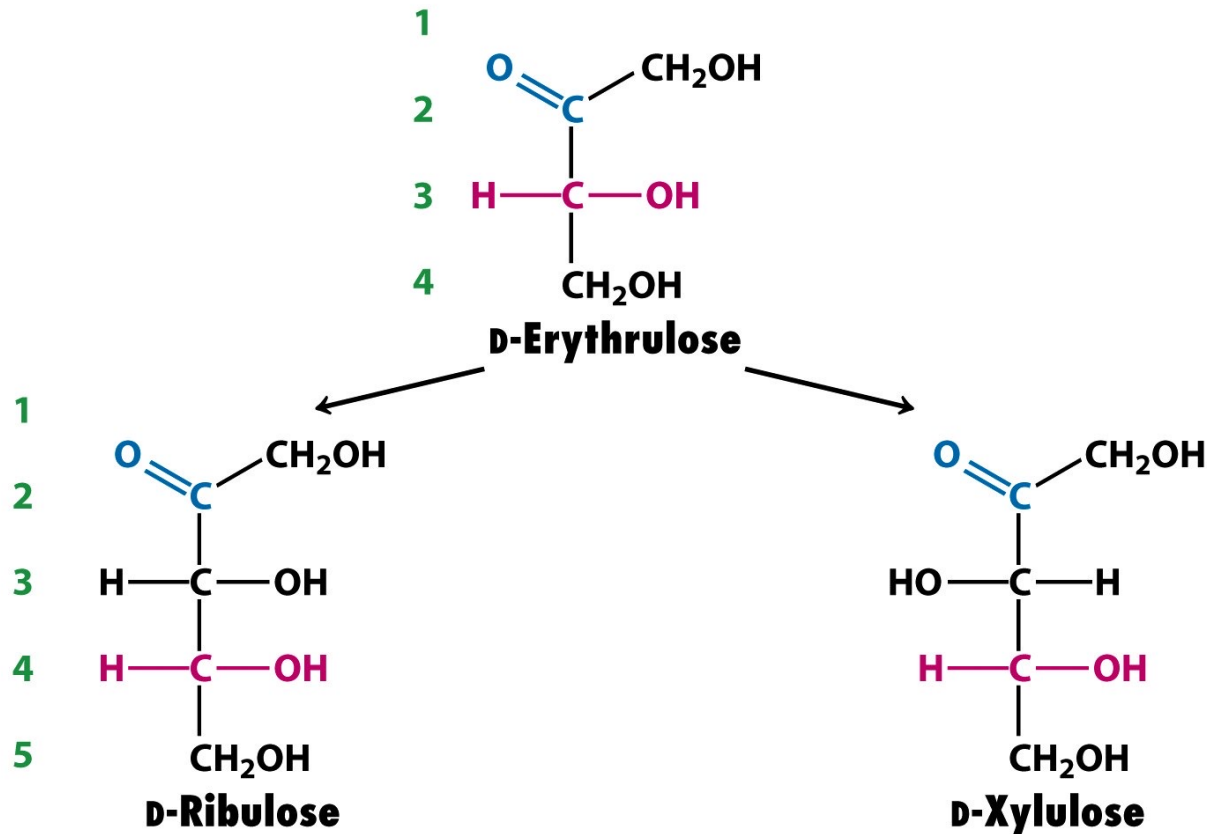


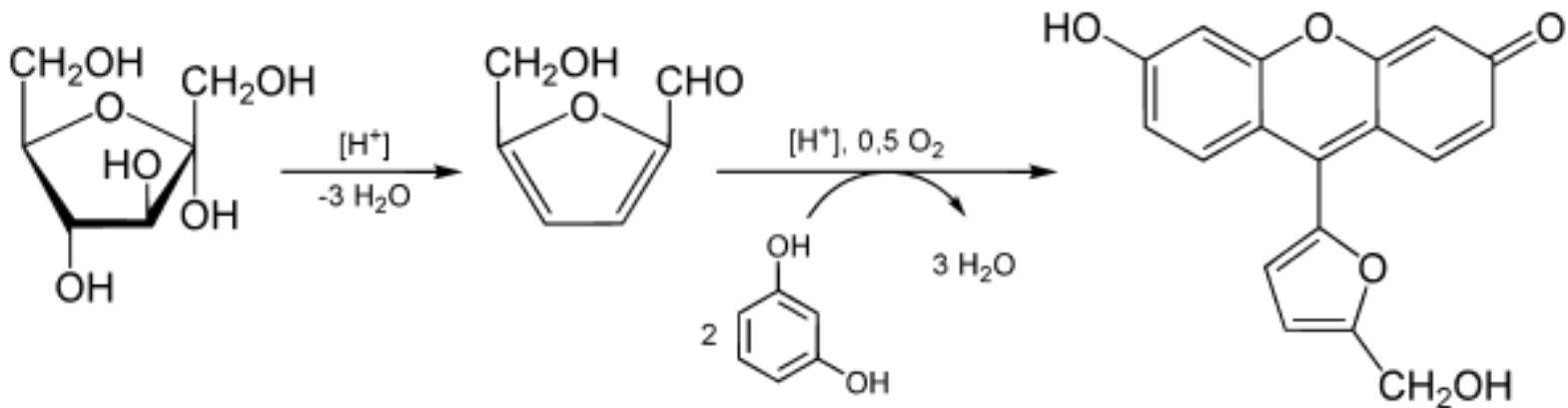
Figure 11-3 part 2
Biochemistry, Sixth Edition
© 2007 W. H. Freeman and Company

Uji Seliwanoff

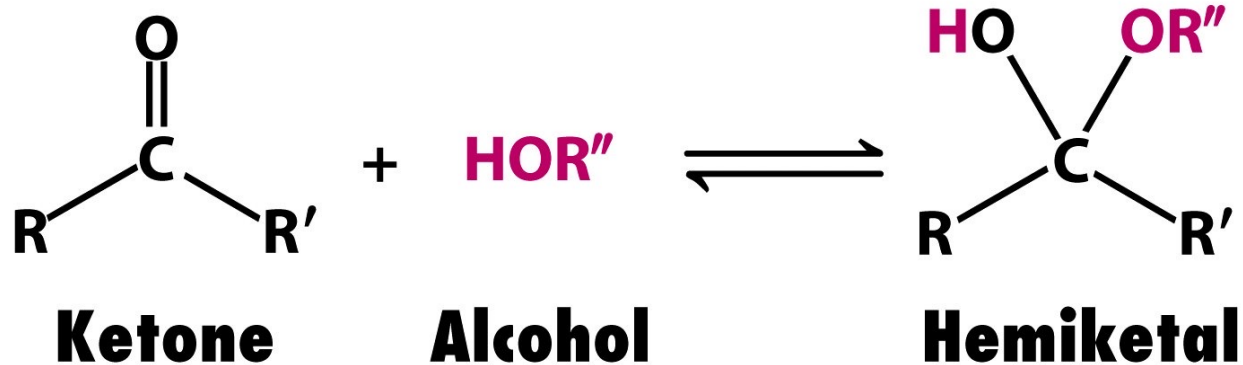
- Uji yang digunakan untuk membedakan aldosa dan ketosa. Uji ini positif pada bentuk ketosa.
- Uji ini didasarkan pada fakta bahwa bentuk ketosa akan lebih cepat terdehidrasi dari pada aldosa ketika dipanaskan.
- Reagen: HCl dan resorsinol
- Fruktosa dan sukrosa positif terhadap uji ini.

Reaksi Seliwanoff

- Urutan reaksi:
 1. Asam menghidrolisis polisakarida atau disakarida menghasilkan gula sederhana.
 2. Ketosa terdehidrasi bereaksi dengan resorsinol menghasilkan warna merah. Aldosa hanya sedikit bereaksi menghasilkan warna merah muda pucat.

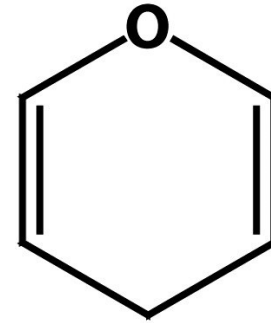


Hemiasetal dan hemiketal

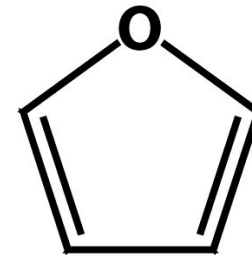


Struktur cincin aldopentosa

- Molekul aldopentosa memiliki tendensi kuat untuk membentuk cincin via reaksi **hemiasetal** internal.
- Ada dua reaksi yang mungkin:
 1. Pembentukan cincin segi lima yang disebut **furanosa**. Nama ini diberikan karena ada kemiripan dengan struktur **furan**.
 2. Reaksi pembentukan cincin segi enam atau disebut **piranosa**, bila reaksi berlangsung dengan hidroksil C-5. Nama piranosa diambil karena kemiripan struktur dengan **piran**.
- Pada kondisi fisiologis, monosakarida dg karbon 5 atau lebih biasanya 99% berada dalam bentuk cincin.



Pyran

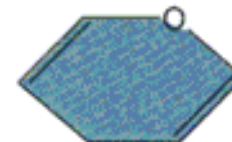


Furan

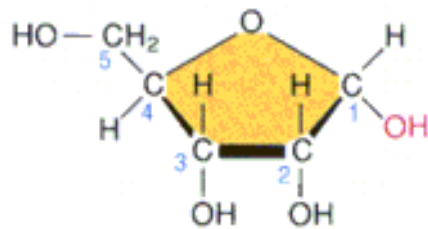
Struktur cincin aldopentosa



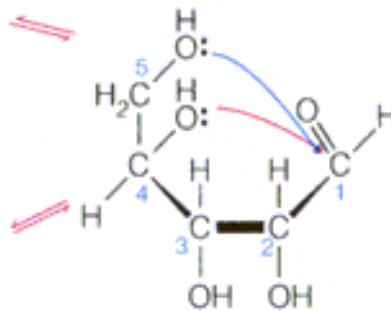
Furan



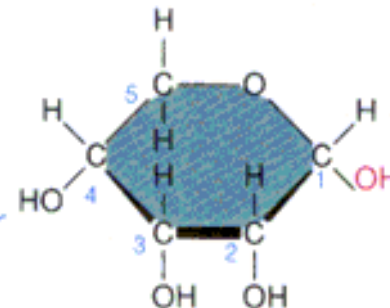
Pyran



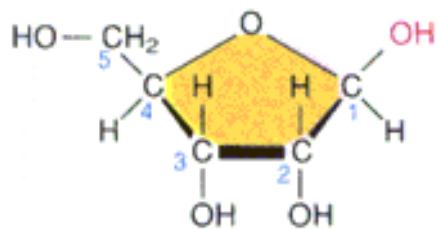
α -D-Ribofuranose



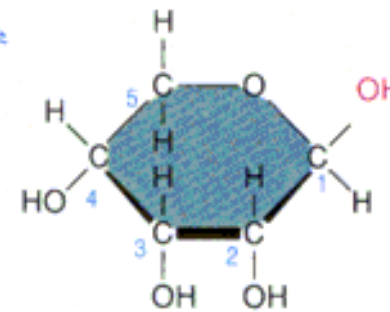
D-Ribose



α -D-Ribopyranose



β -D-Ribofuranose



β -D-Ribopyranose

Distribusi bentuk furan dan piran

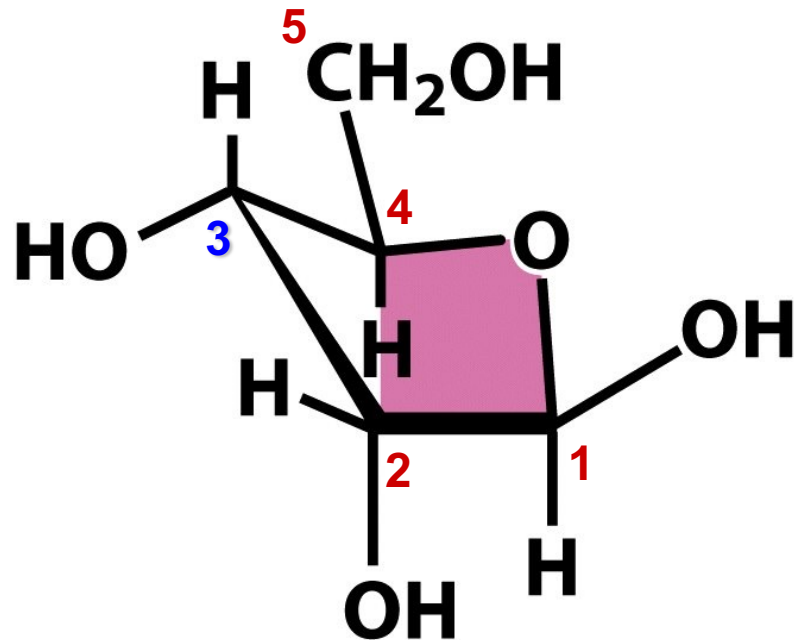
Monosaccharide	Relative Amount (%)				Total Furanose
	α -Pyranose	β -Pyranose	α -Furanose	β -Furanose	
Ribose	20	56	6	18	24
Lyxose	71	29	— ^a	— ^a	<1
Altrose	27	40	20	13	33
Glucose	36	64	— ^a	— ^a	<1
Mannose	67	33	— ^a	— ^a	<1
Fructose	3	57	9	31	40

Note: In all cases, the open-chain form is much less than 1%. For data on other sugars, see S. J. Angyal, The composition and conformation of sugars in solution, *Angew. Chem.* (1969) 8:157–226.

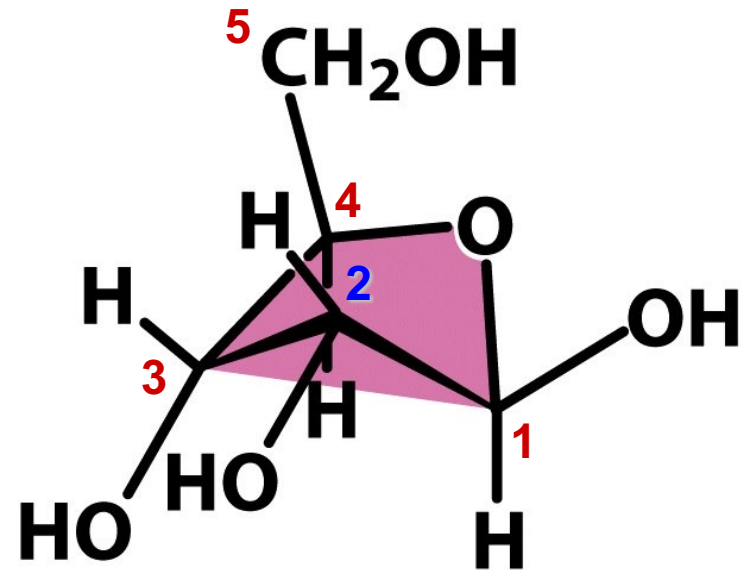
^aMuch less than 1%.

- Distribusi bentuk furan dan piran bergantung pada struktur gula, pH, komposisi pelarut dan temperatur.
- Ketika monomer bergabung pada polisakarida, struktur polimer akan mempengaruhi struktur cincin yang dipilih. Contoh pada RNA mengandung eksklusif ribofuranosa.

Konformasi cincin furanosa



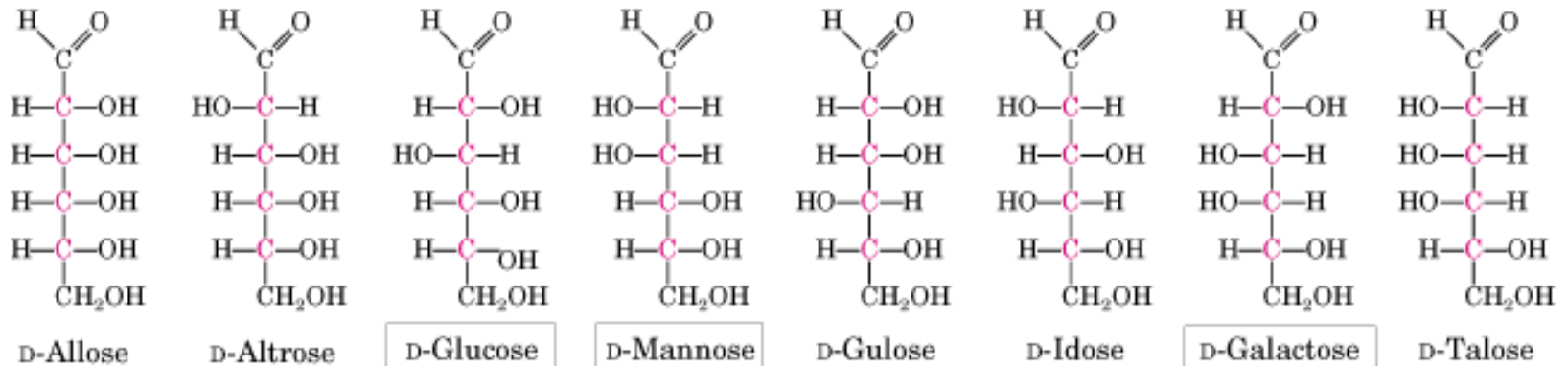
C-3-endo



C-2-endo

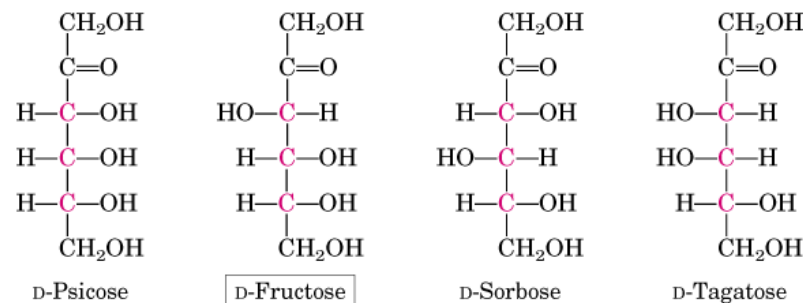
Heksosa: Monosakarida berkarbon-6

Six carbons



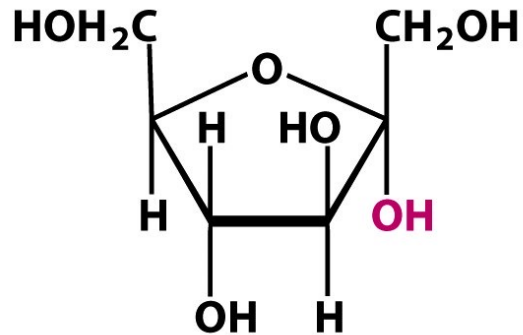
D-Aldoses (a)

Six carbons

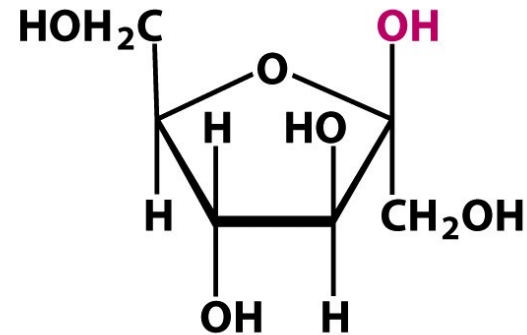


D-Ketoses (b)

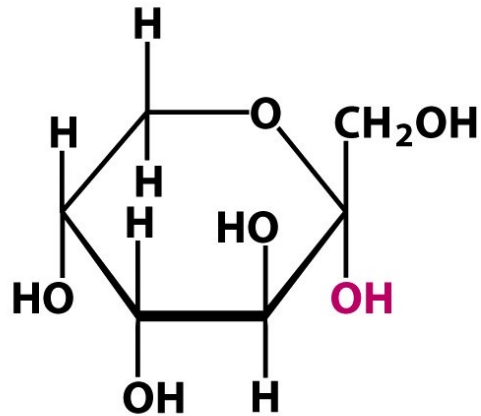
Proyeksi Haworth struktur heksosa



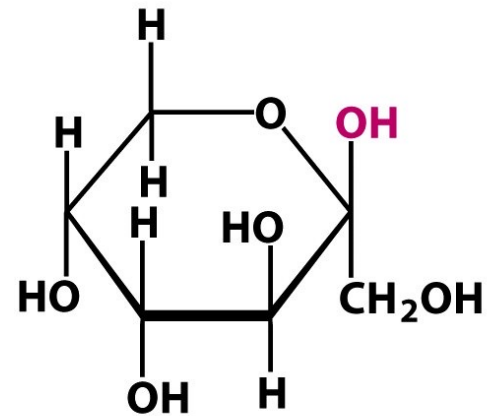
α -D-Fructofuranose



β -D-Fructofuranose



α -D-Fructopyranose



β -D-Fructopyranose

Anomer

- Siklisasi monosakarida menciptakan pusat asimetric baru pada karbon 1.
- Konfigurasi disekitar karbon 1 menciptakan dua stereoisomer baru, yaitu α dan β . Stereoisomer ini disebut **anomer**.
- Bentuk α dan β memutar bidang polarisasi dengan arah yang berbeda.
- Monosakarida dapat mengalami interkonversi antara α dan β , dengan struktur terbuka sebagai intermediet. Proses ini dikenal sebagai **mutarotasi**. Enzim yang mengkatalisis interkonversi ini adalah mutarotase.

Anomer Glukopiranososa

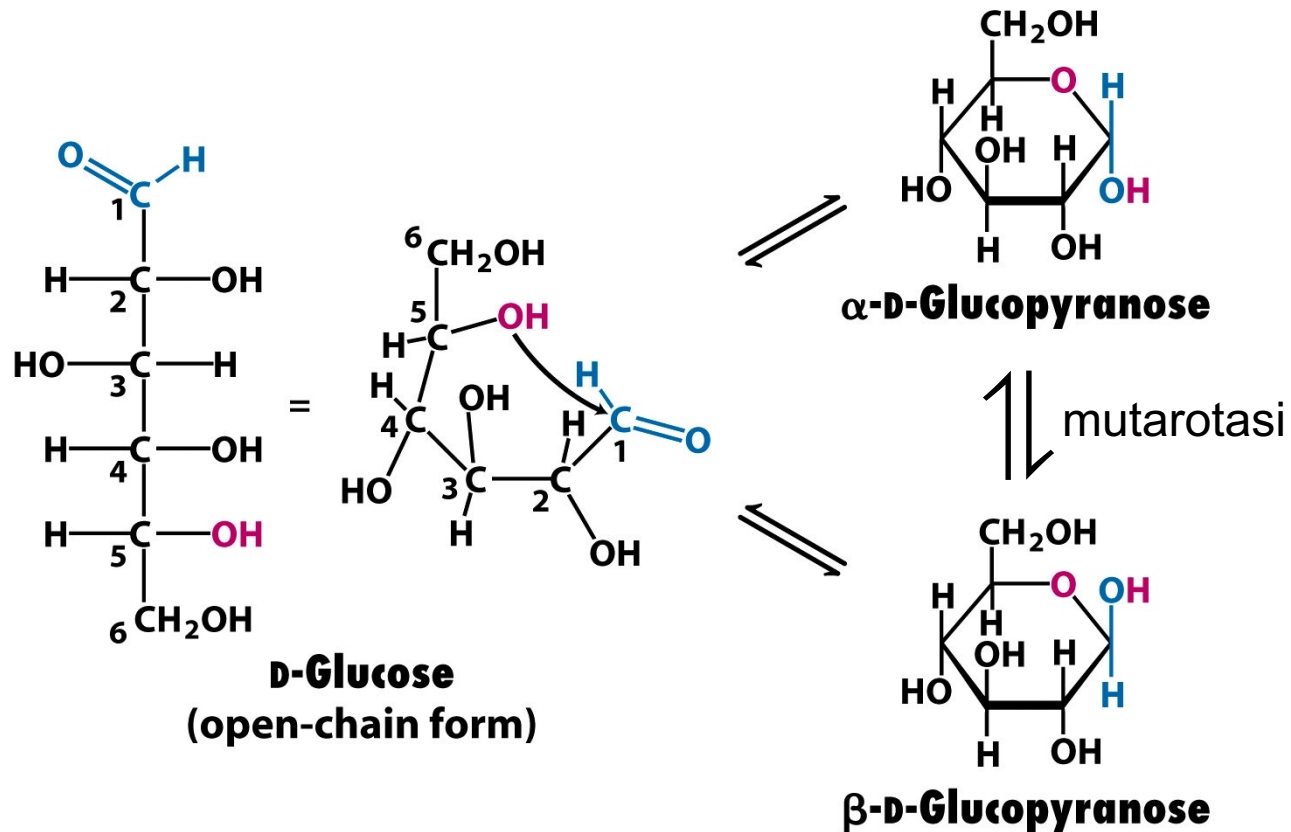


Figure 11-4
Biochemistry, Sixth Edition
© 2007 W.H. Freeman and Company

Proyeksi Haworth

Anomer Fruktofuranosa

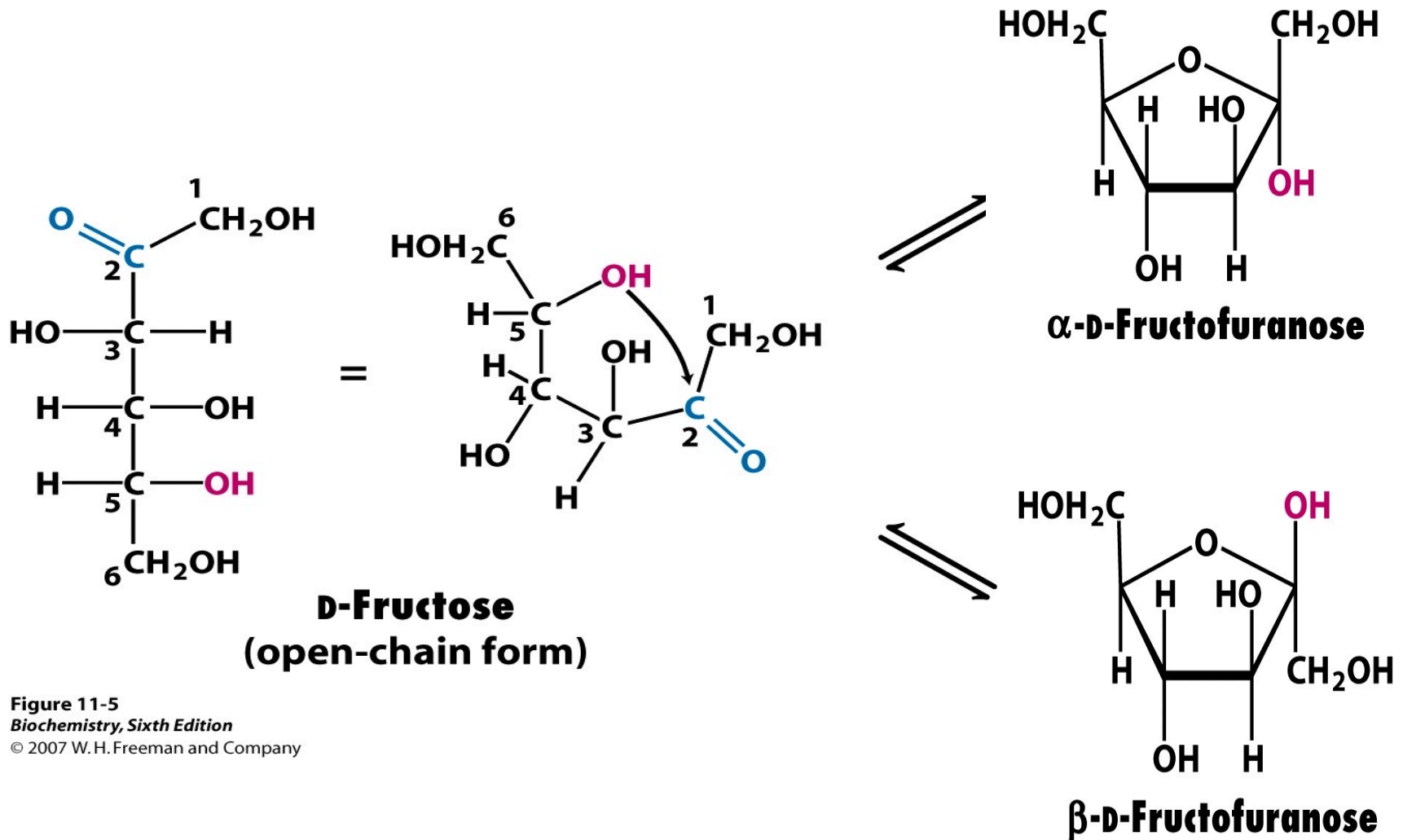
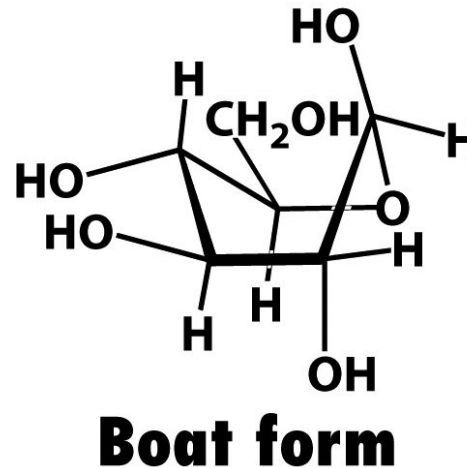
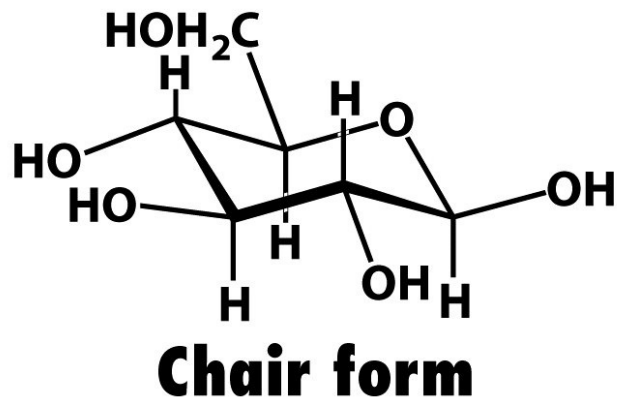
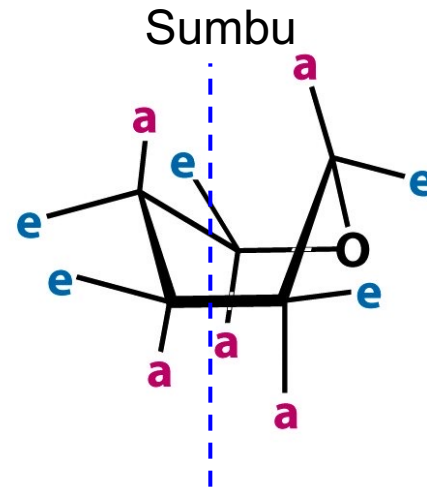
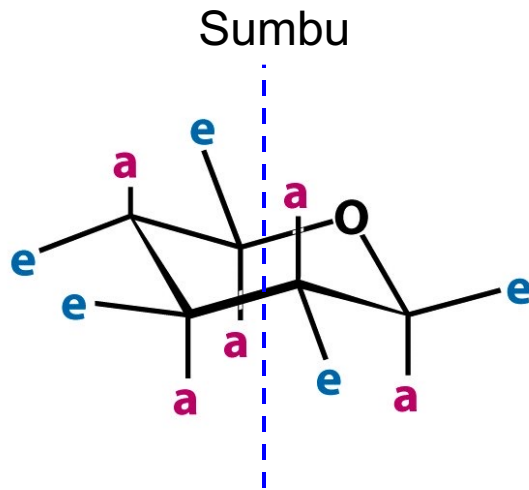
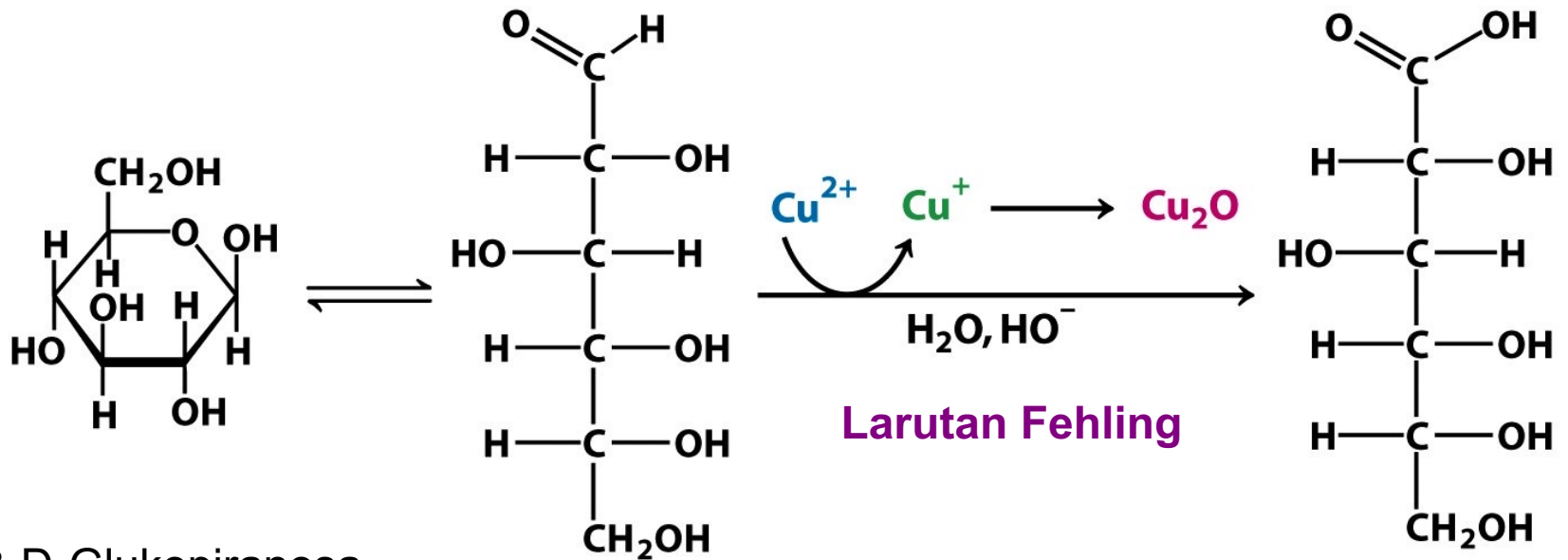


Figure 11-5
Biochemistry, Sixth Edition
© 2007 W. H. Freeman and Company

Konformasi cincin piranosa

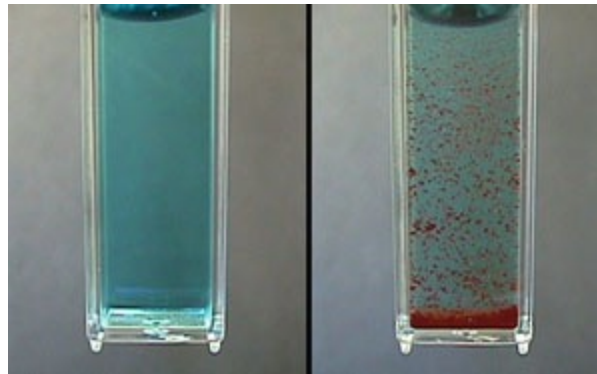


Gula pereduksi



β -D-Glukopiranososa

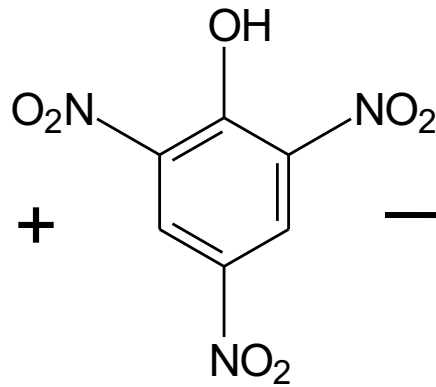
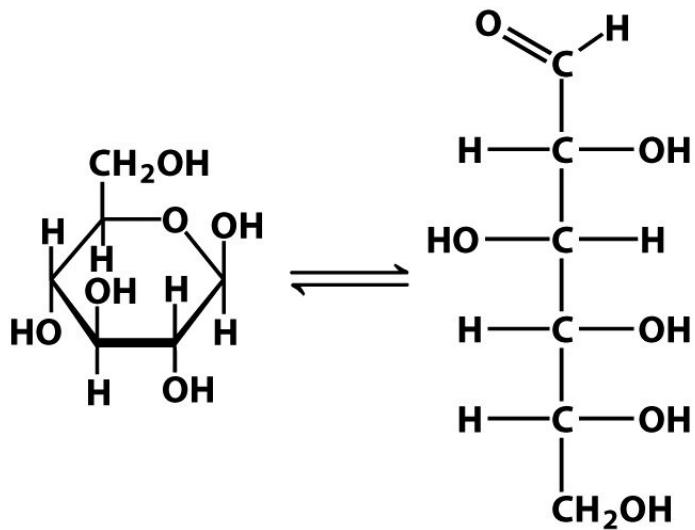
Asam D-Glukonat



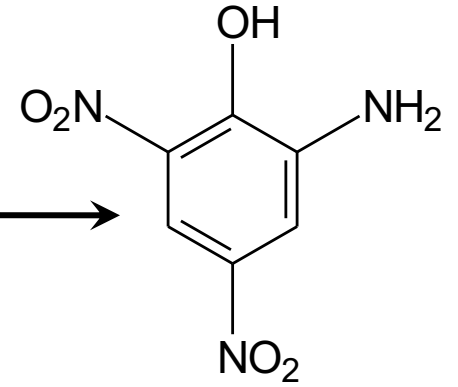
Hasil test : (-)

(+)

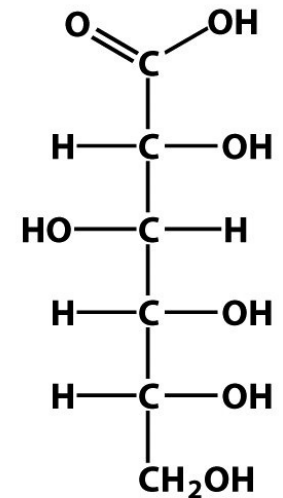
Uji Pikrat



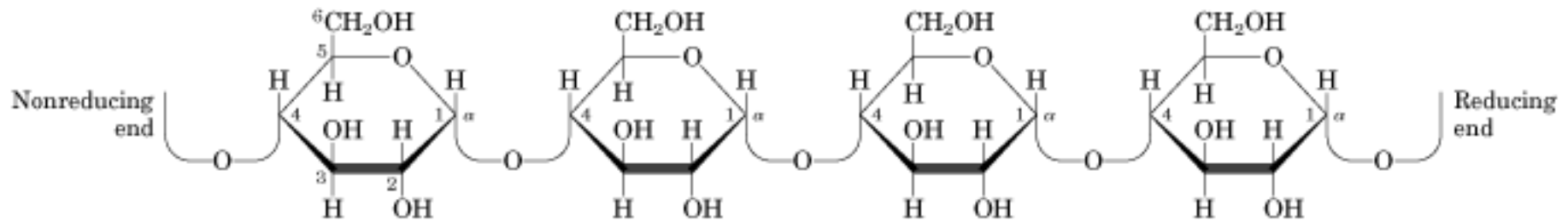
Asam pikrat



Asam pikramat

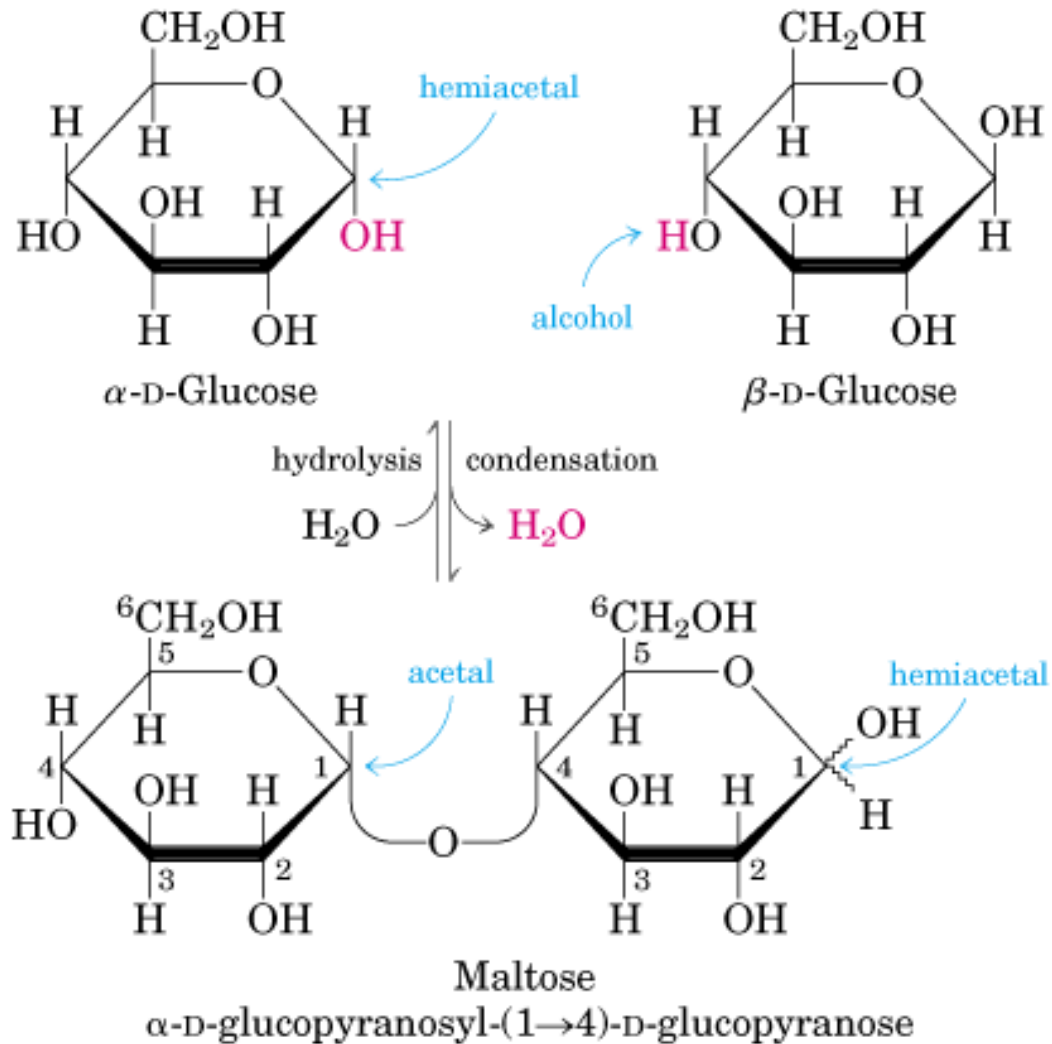


Oligosakarida dan polisakarida



(a)

Ikatan glikosida antar monosakarida



Ikatan glikosida $\alpha(1\rightarrow4)$ dan $\alpha(1\rightarrow6)$

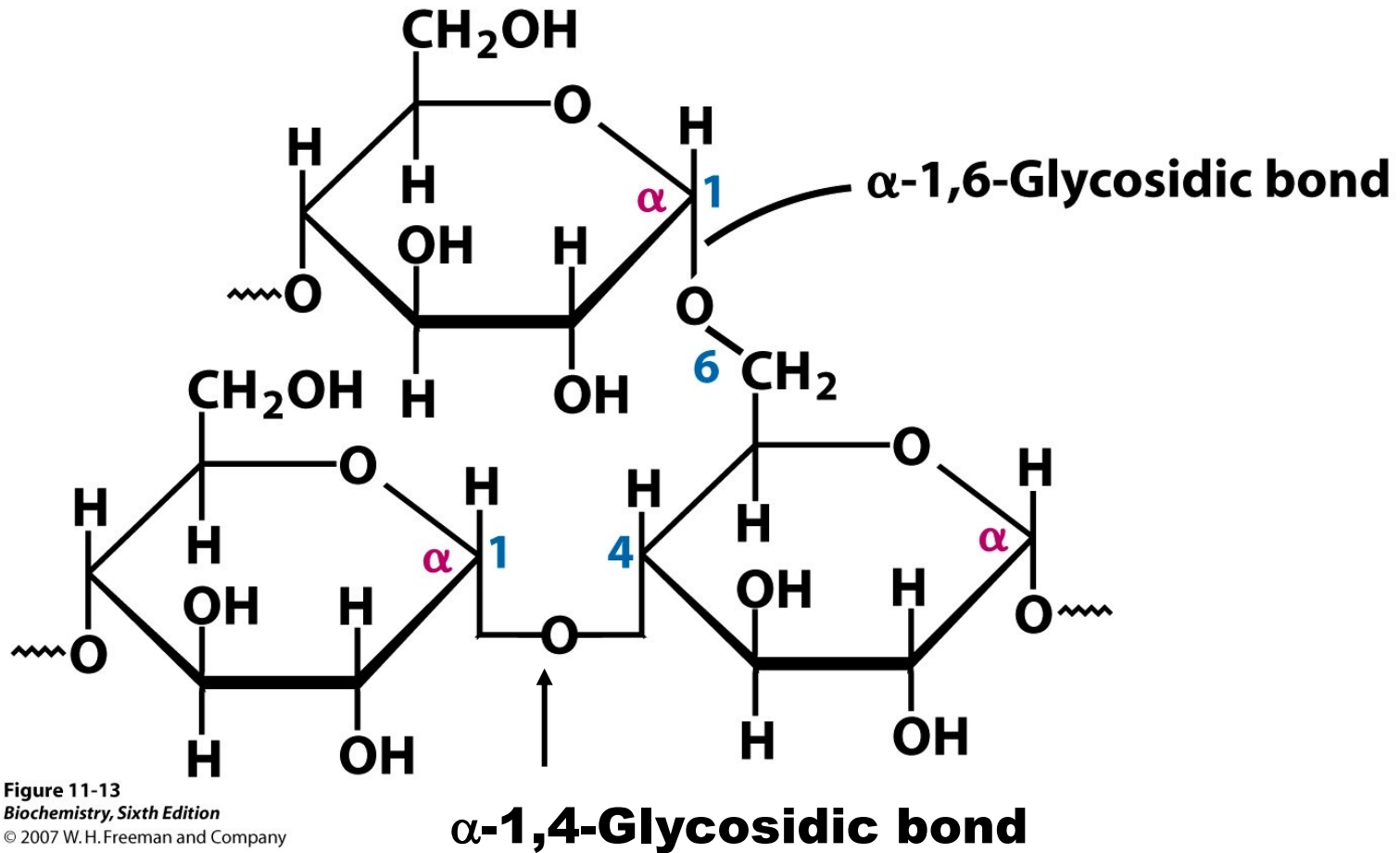
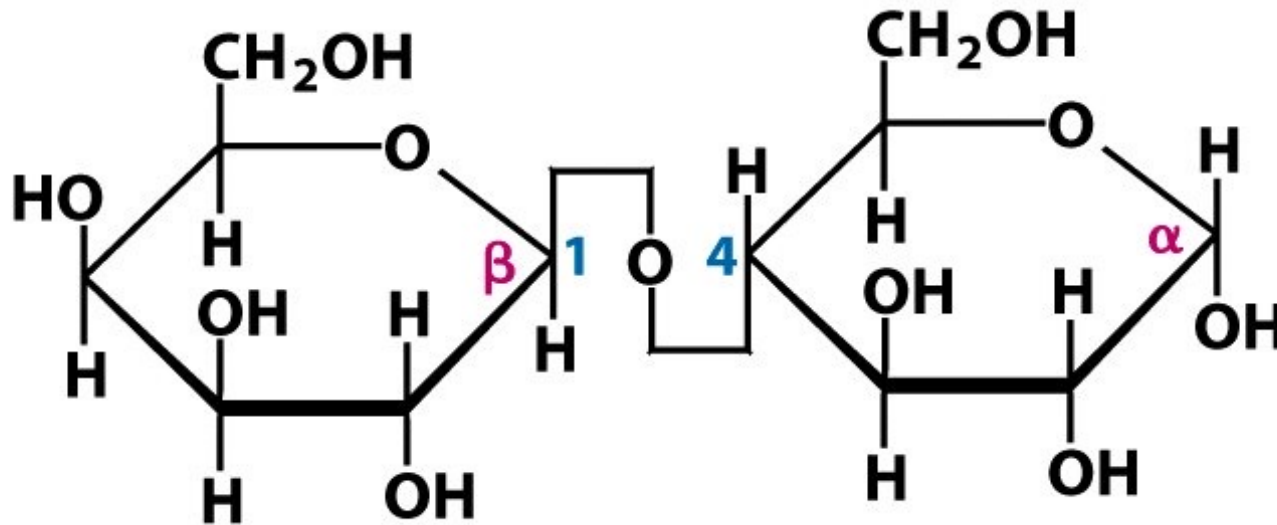


Figure 11-13
Biochemistry, Sixth Edition
© 2007 W. H. Freeman and Company

Ikatan glikosida $\beta(1 \rightarrow 4)$

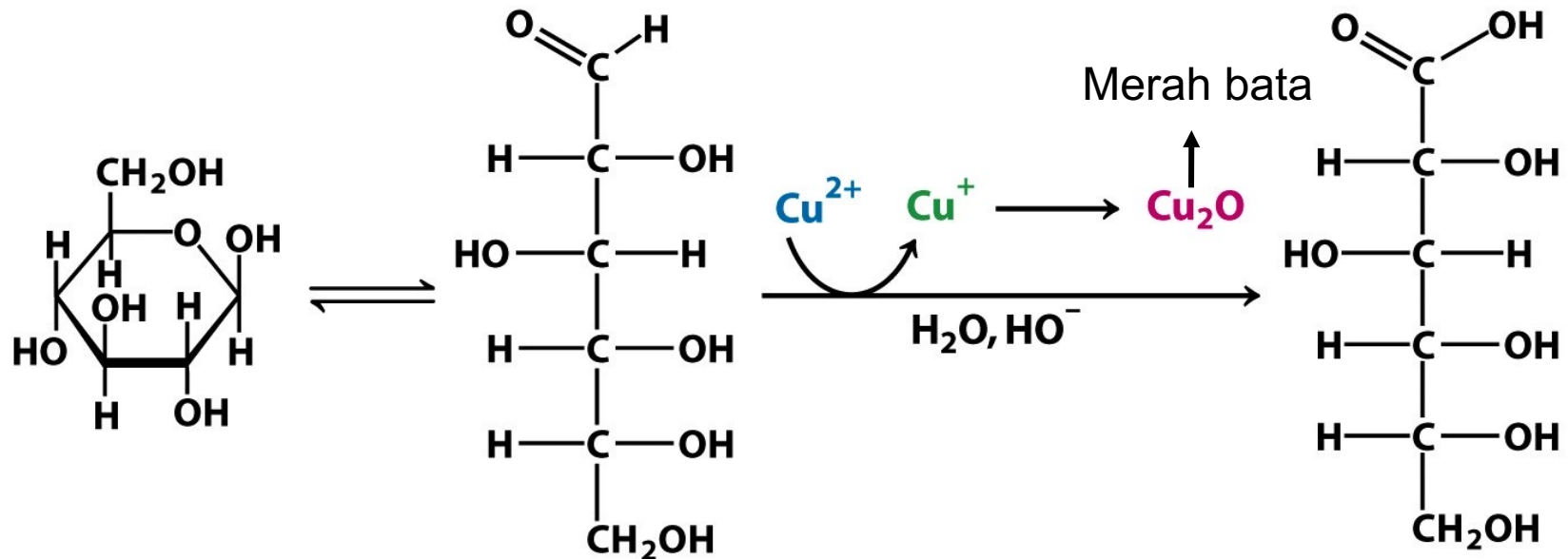


Lactose

(β -D-Galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- α -D-glucopyranose)

Test Barfoed

- Test Barfoed bertujuan untuk membedakan monosakarida dan disakarida.
- Prinsip reaksi:



- Monosakarida dan disakarida dapat bereaksi tetapi, disakarida bereaksi lebih lambat

Peran dan karakteristik struktur Polisakarida

Peran polisakarida:

- Sebagai cadangan gula pada tanaman (tepung) dan hewan (glikogen).
- Sebagai material struktur, contoh: selulosa dan kitin.
- Sebagai signal pengenalan spesifik.

Karakteristik struktur polisakarida:

- Berbeda dengan protein, pertumbuhan ukuran polisakarida tidak dapat ditentukan.
- Hanya polisakarida yang berperan sebagai signal pengenalan spesifik yang memiliki urutan dan panjang spesifik.

Struktur polisakararida

Heteropolysaccharides

Homopolysaccharides

Unbranched



Branched



Two monomer types, unbranched

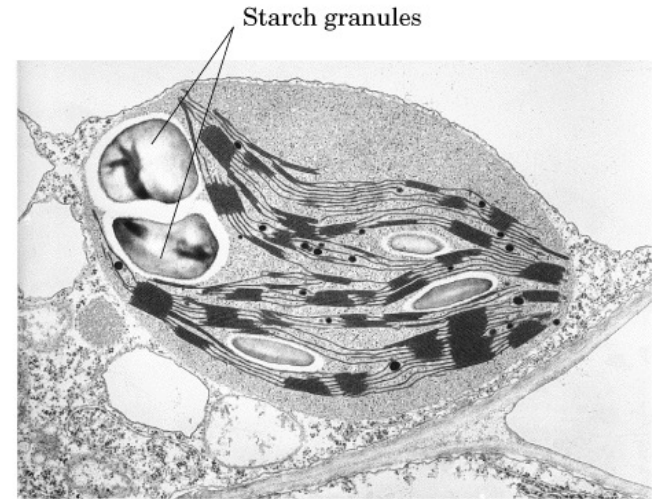


Multiple monomer types, branched

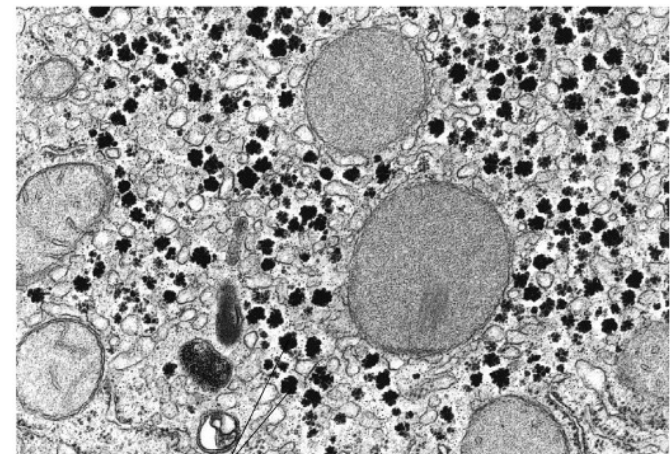


Storage Polysaccharides

- Storage polysaccharide tanaman adalah amilosa dan amilopektin.
- Storage polysaccharide hewan adalah glikogen.
- Baik pada tanaman dan hewan storage polysaccharide disimpan dalam bentuk granula.



(a)

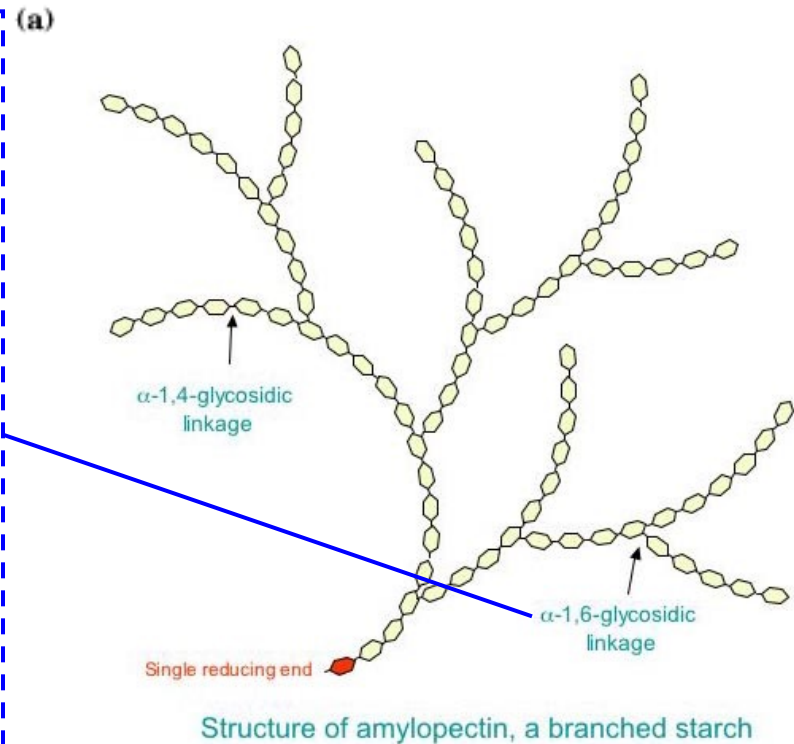
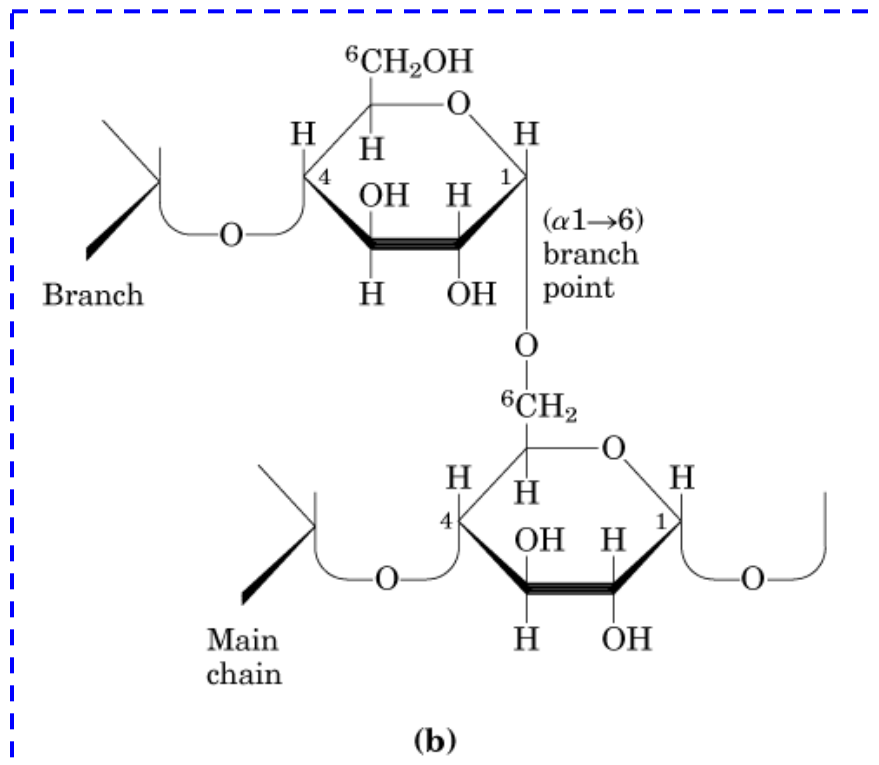
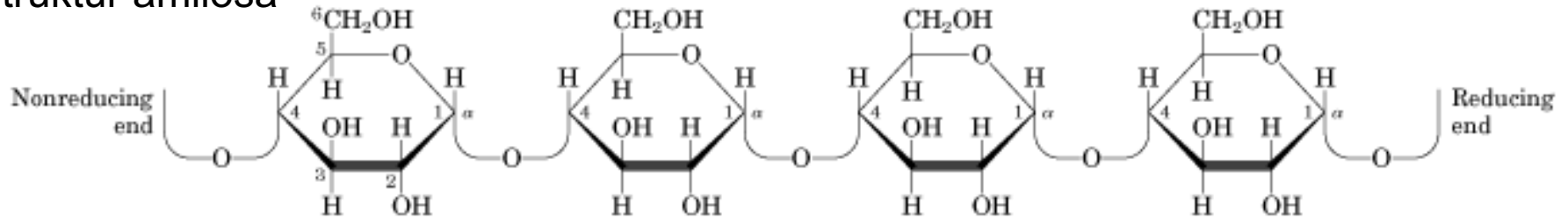


Glycogen granules

(b)

Glukan = polimer glukosa

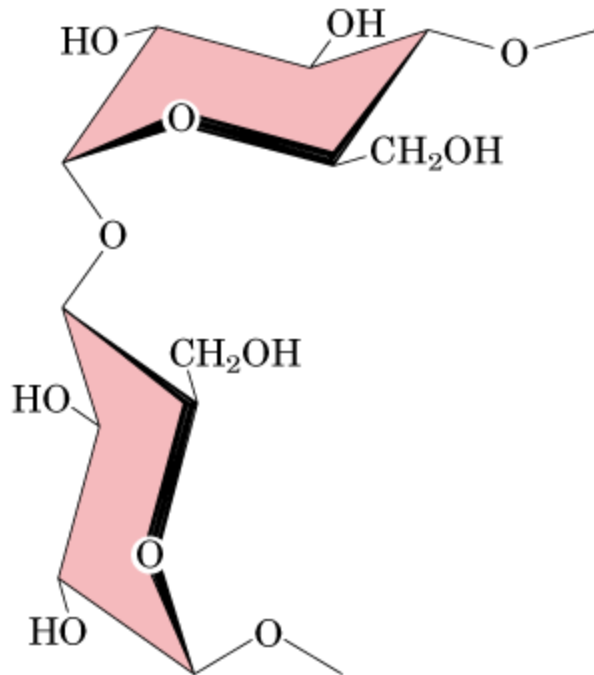
Struktur amilosa



Glikogen

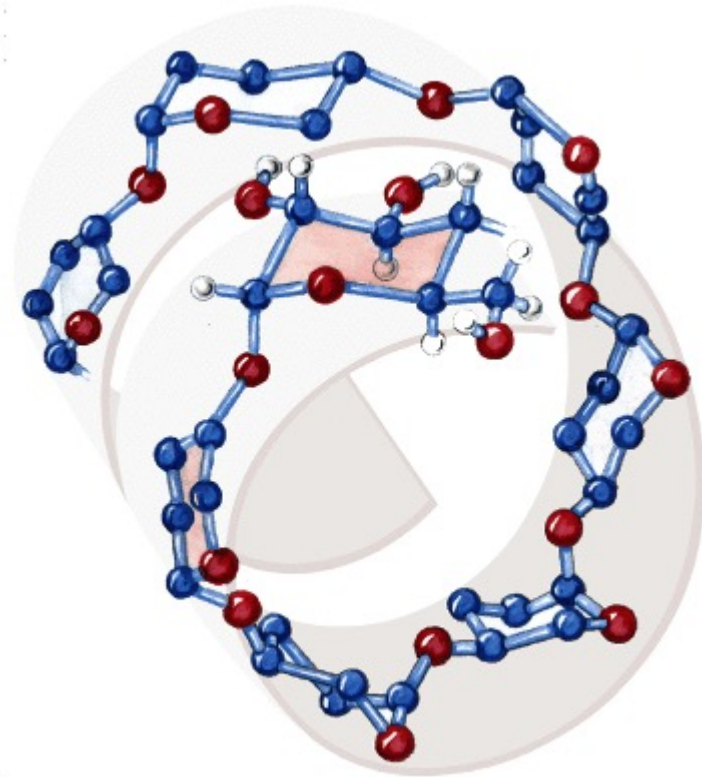
- Struktur glikogen mirip dengan amilopektin, tetapi glikogen memiliki cabang lebih banyak (setiap 8-12 residu) dan lebih kompak.
- Glikogen banyak terdapat di liver (7% berat liver) dan otot.
- Mengapa glukosa tidak disimpan dalam bentuk monomer?

Struktur 3-D amilosa



(α 1 \rightarrow 4)-linked D-glucose units

(a)

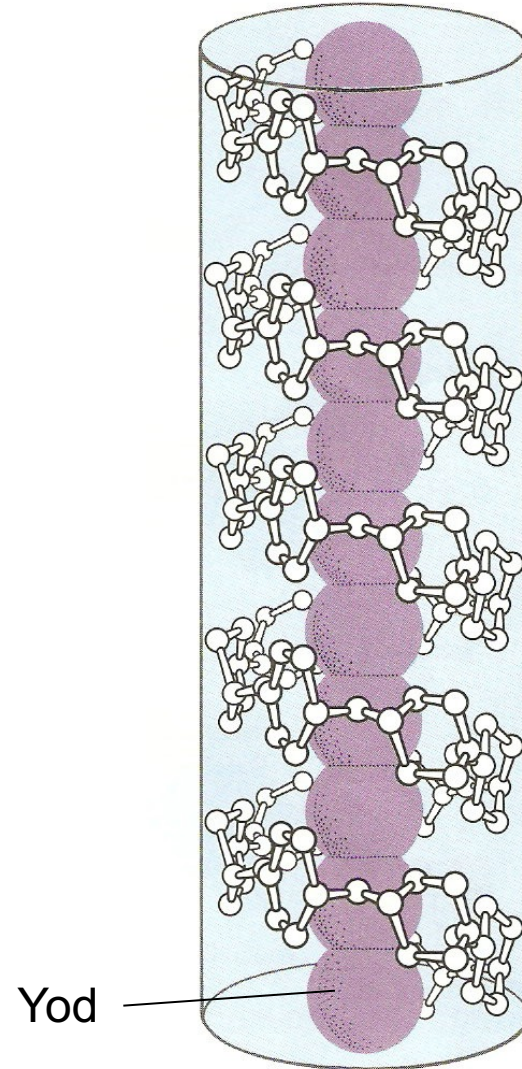


(b)

Satu putaran heliks memerlukan 6 residu

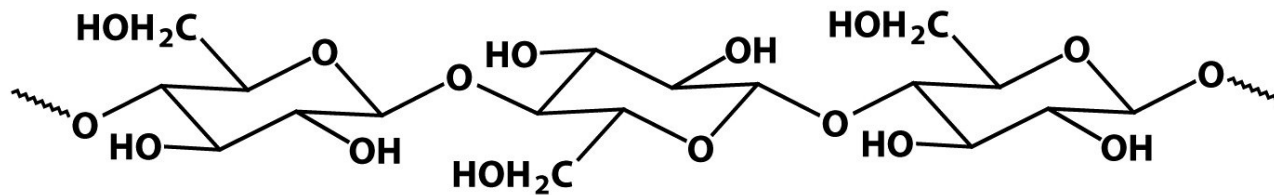
Stabilitas struktur heliks amilosa

- Struktur helis amilosa tidak begitu stabil, sehingga amilosa lebih banyak ditemukan dalam keadaan random coil.
- Iod dapat menstabilkan struktur heliks amilosa. Atom-atom iod dapat menstabilkan rongga nonpolar dari struktur helix.
- Kompleks iod dan amilosa berwarna biru sehingga sering digunakan dalam tes kualitatif untuk tepung.
- Struktur cabang dari amilopektin dan glikogen menyulitkan pembentukan heliks.

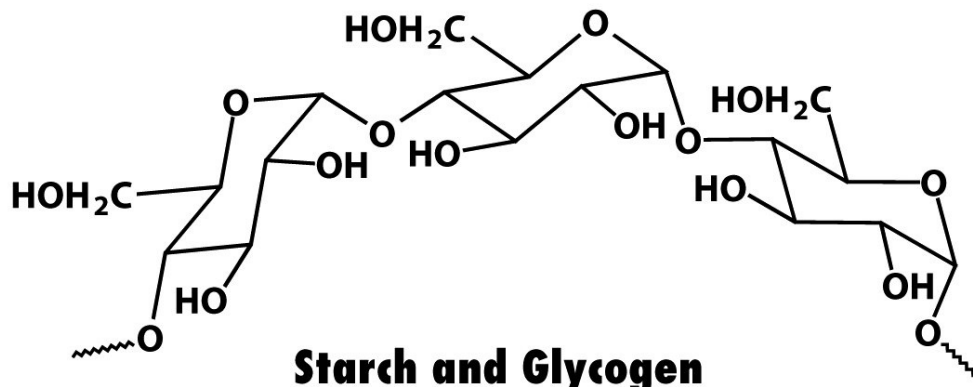


Selulosa

- Selulosa adalah polisakarida utama dalam tanaman.
- Selulosa memiliki struktur yang mirip dengan amilosa, tetapi antar residu gula terhubung dengan ikatan $\beta(1\rightarrow4)$.



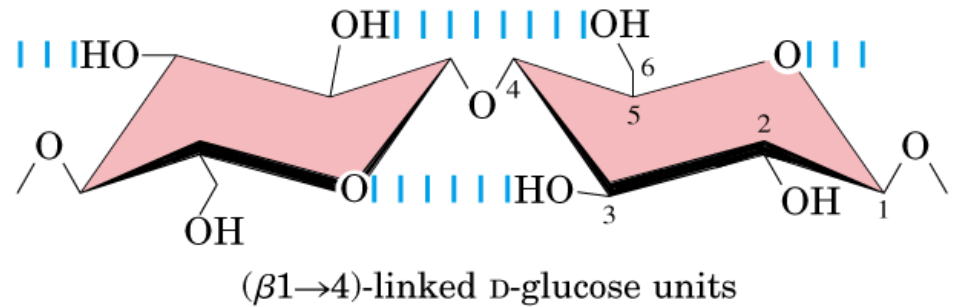
Cellulose
(β -1,4 linkages)



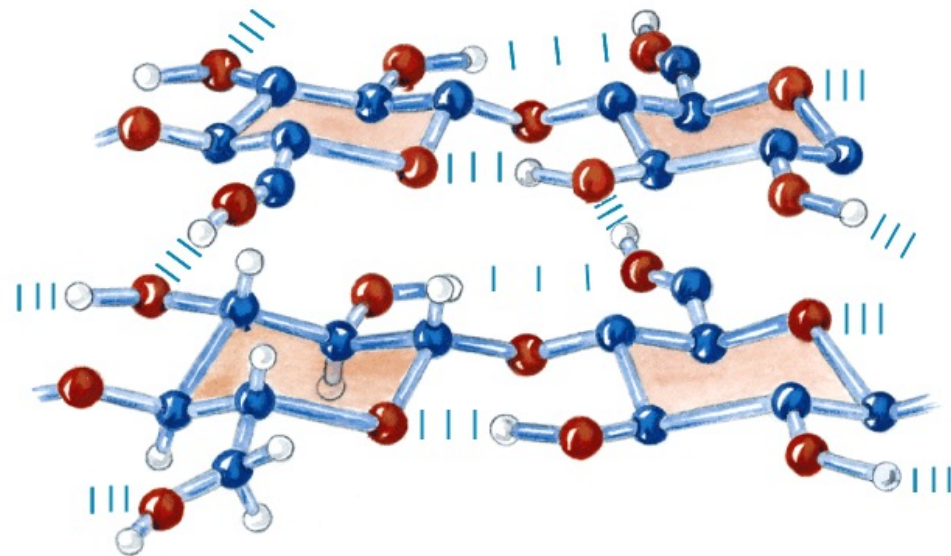
Starch and Glycogen
(α -1,4 linkages)

Efek ikatan $\beta(1\rightarrow4)$ pada selulosa

- Antar monomer glukosa dapat membentuk jaringan ikatan hidrogen.
- Jaringan ikatan hidrogen ini menyebabkan selulosa memiliki kekuatan mekanis yang tinggi.
- Enzim yang digunakan untuk mencerna amilosa tidak dapat digunakan untuk selulosa.



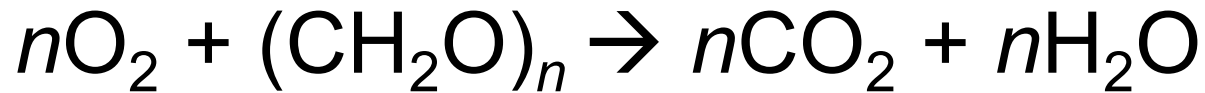
(a)



(b)

Fungsi karbohidrat

- Oksidasi karbohidrat merupakan sumber energi utama dalam metabolisme.



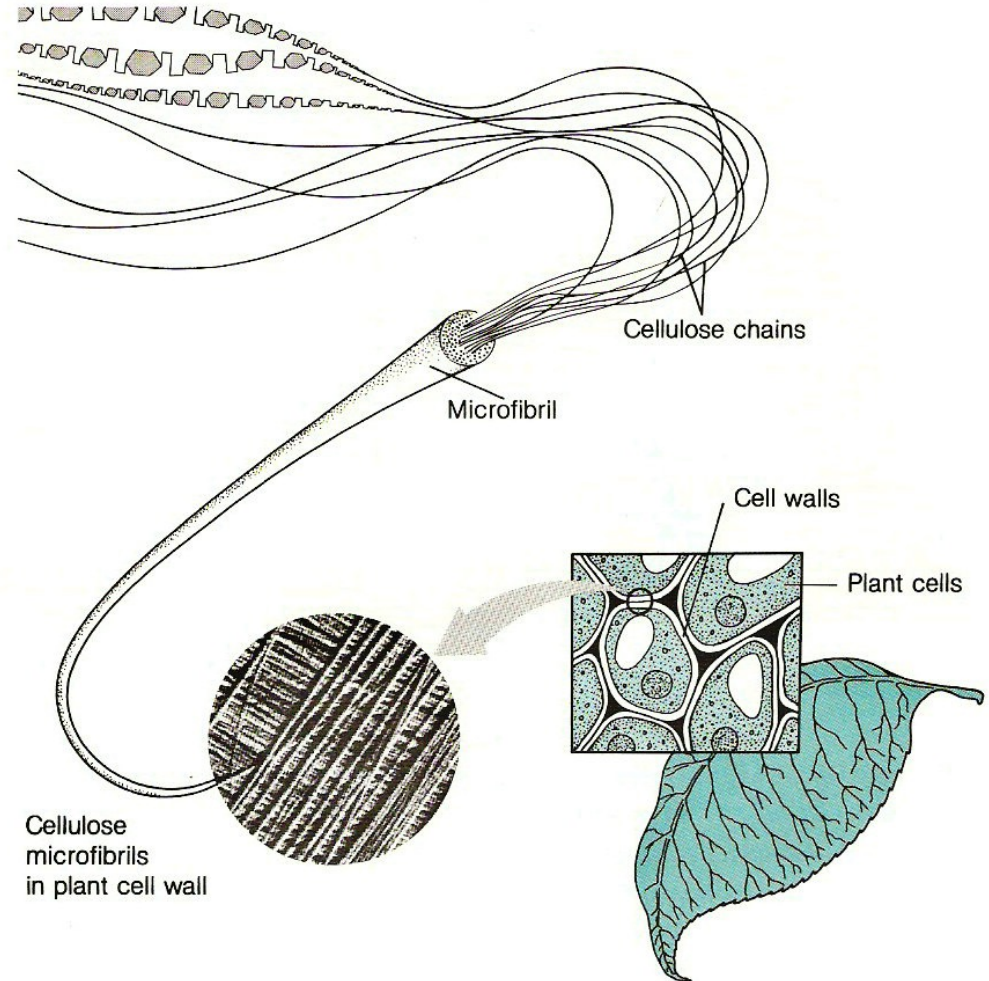
- Sebagai material struktural. Contoh selulosa pada tanaman, dinding sel pada bakteri dan rangka luar serangga.
- Sebagai molekul pengenal.

Fungsi karbohidrat sebagai material struktural

Tanaman

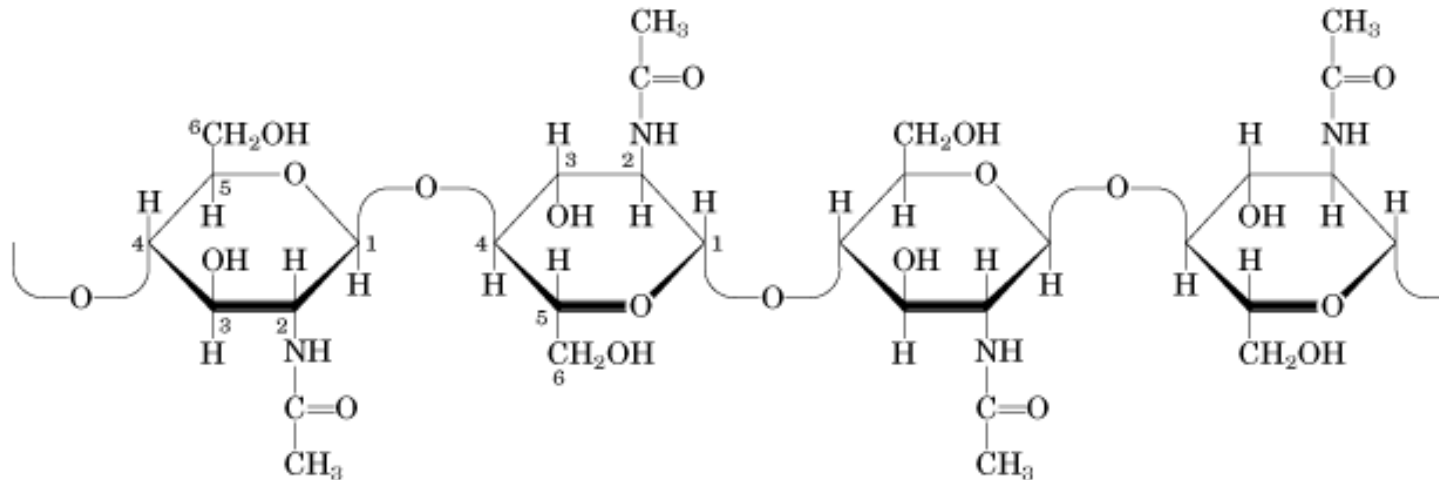
Figure 8.24

Organization of plant cell walls. Microfibrils of cellulose are embedded in a matrix of hemicellulose. Note that the fibers are laid down in a crosshatched pattern to give strength in all directions.



Serangga

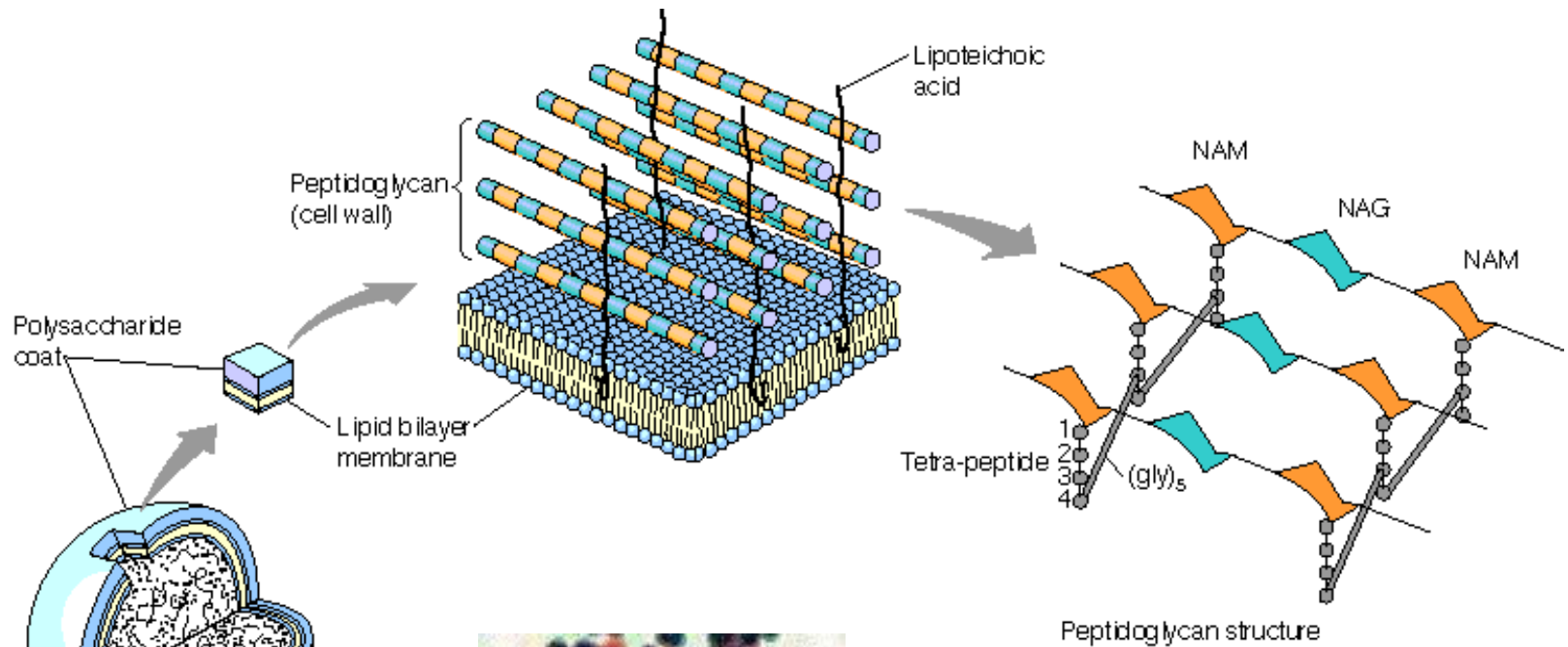
- Kitin adalah homopolisakarida linier yang terdiri dari residu *N*-asetilglukosamin yang terhubung dengan ikatan $\beta(1\rightarrow4)$.
- Kitin merupakan komponen utama dari kerangka luar antropoda, seperti serangga, lobster, dan kepiting.
- Kitin merupakan polisakarida terbanyak kedua setelah selulosa.



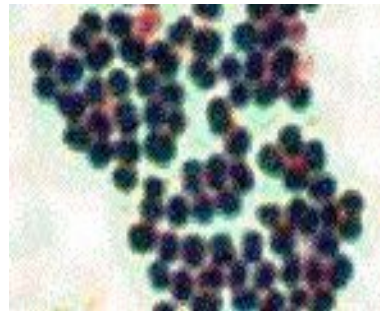
Dinding sel bakteri

- Berdasarkan struktur dinding sel, bakteri dibagi ke dalam dua kelas utama:
 1. Bakteri **Gram-positif**: Bakteri yang memiliki peptidoglikan berlapis pada permukaan luar dari membran lipid sel. Pada bakteri tipe ini zat warna Gram dapat terikat kuat pada peptidoglikan.
 2. Bakteri **Gram-negatif**: Bakteri yang hanya memiliki satu lapis peptidoglikan yang diapit oleh membran lipid luar dan dalam. Pada bakteri tipe ini zat warna Gram mudah dicuci.

Dinding sel bakteri gram positif

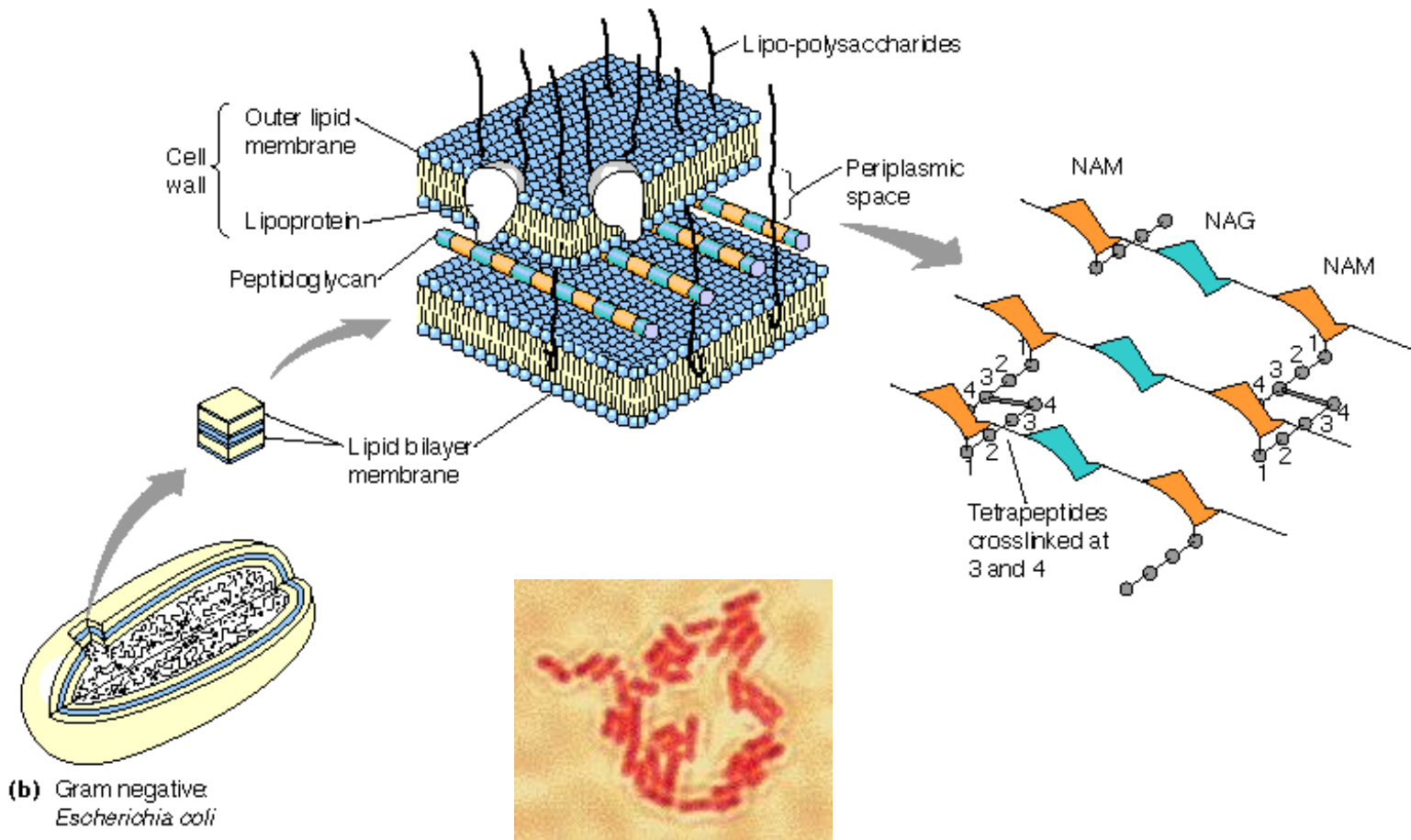


(a) Gram positive:
Staphylococcus aureus

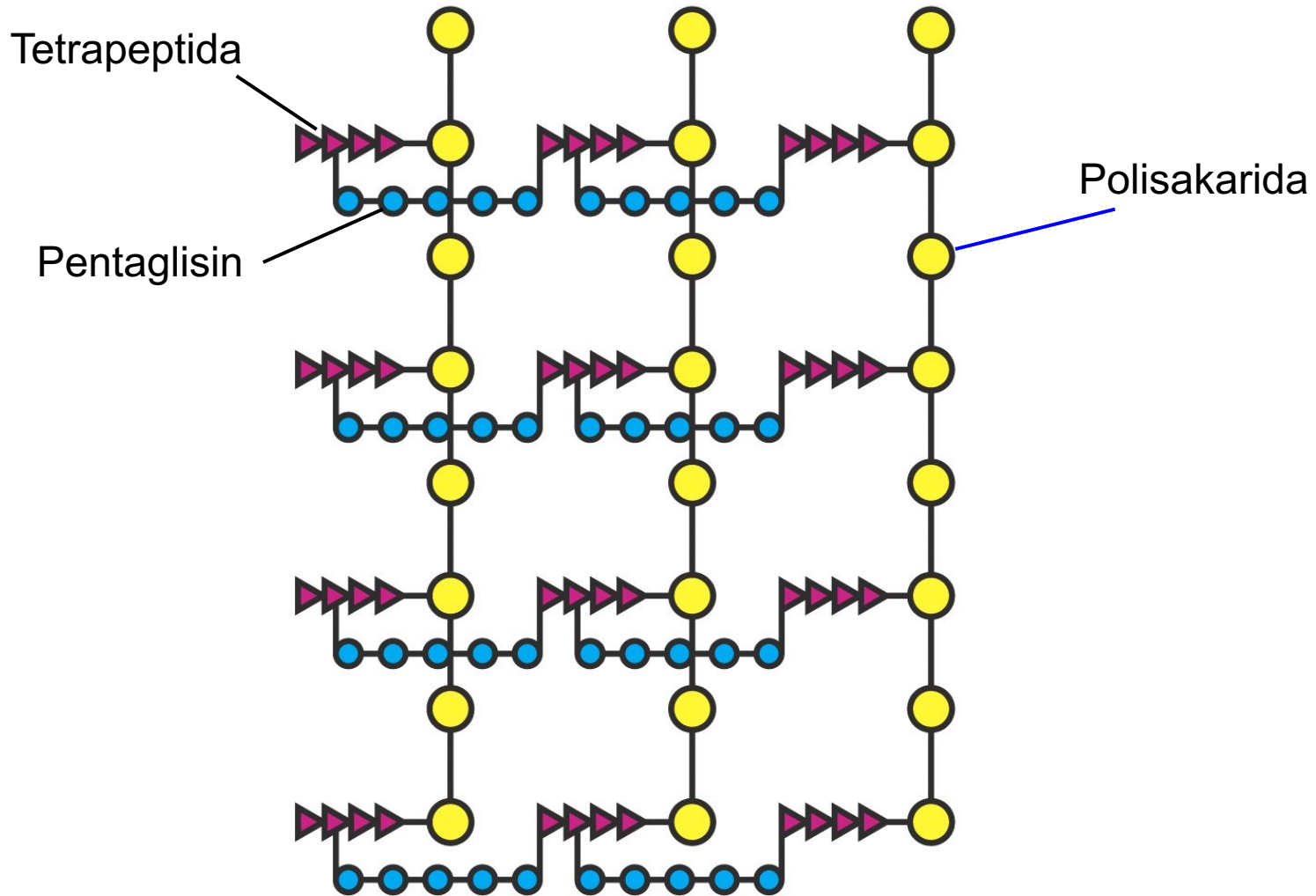


N-acetylglucosamine (NAG)
N-acetylmuramic acid (NAM)

Dinding sel bakteri Gram-negatif



Struktur peptidoglikan



Fungsi karbohidrat sebagai molekul pengenalan

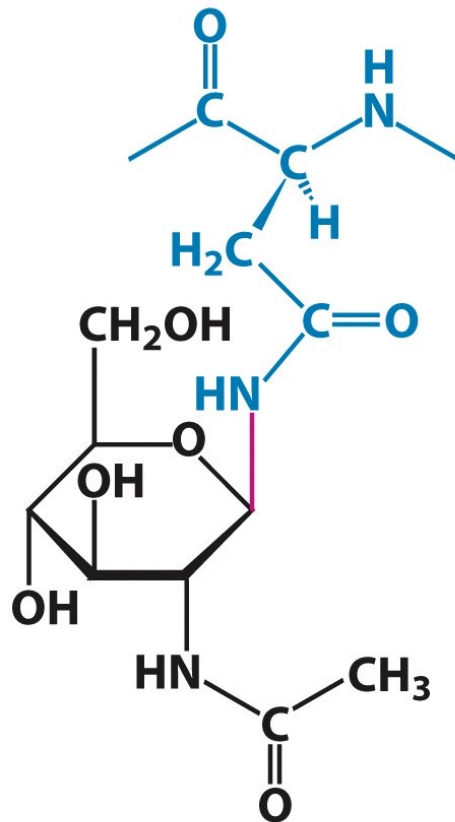
Peranan glikoprotein

Klasifikasi glikoprotein

- Rantai sakarida (glikan) terikat pada protein dengan dua cara:
- **O-linked glikan:** glikan terikat pada protein melalui ikatan glikosida antara *N*-asetilgalaktosamin dan gugus hidroksil dari Thr atau Ser.
- **N-linked glikan:** glikan terikat pada protein melalui ikatan glikosida antara *N*-asetilglukosamin dengan gugus amida dari residu Asn.

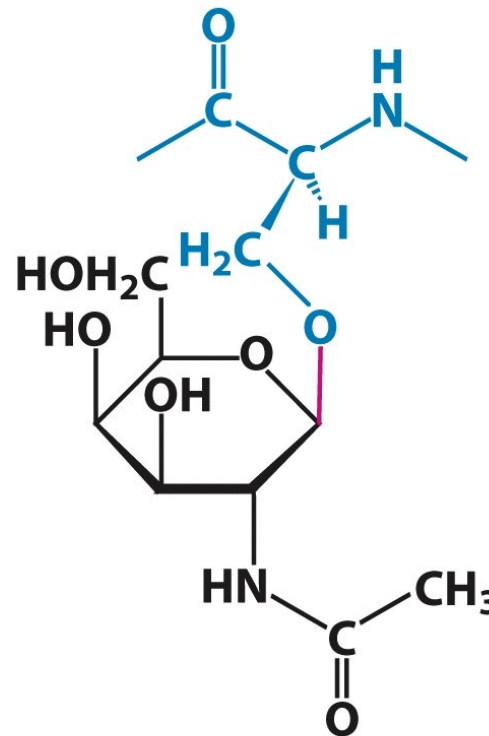
Tipe ikatan proteoglikan

Asn



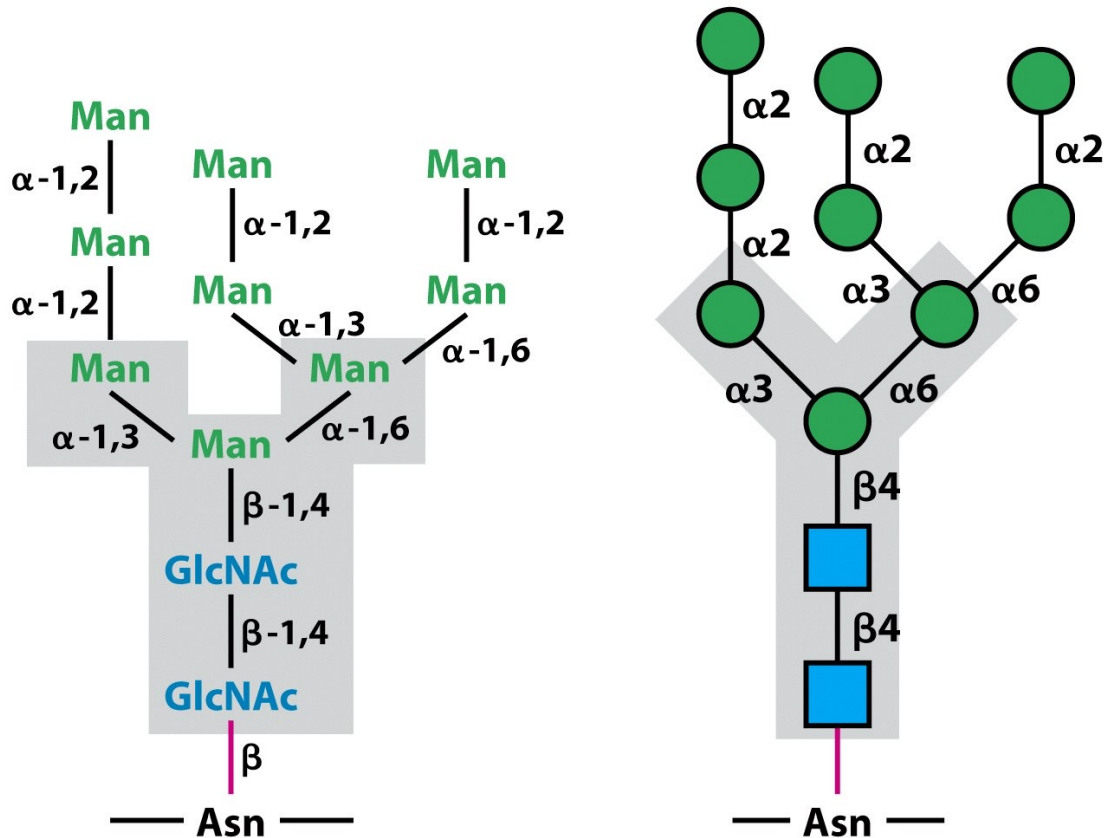
N-linked GlcNAc

Ser



O-linked GalNAc

N-linked Glycans



Tipe glikan ini sering ditemui pada ovalbumin dan immunoglobulin

Struktur oligoskarida pada human immunoglobulin

- Immunoglobulin (Ig) selalu memiliki komponen oligosakarida yang terikat pada domain tertentu.
- Berbagai tipe protein Ig dapat dibedakan dari komponen oligosakarida yang terikat.

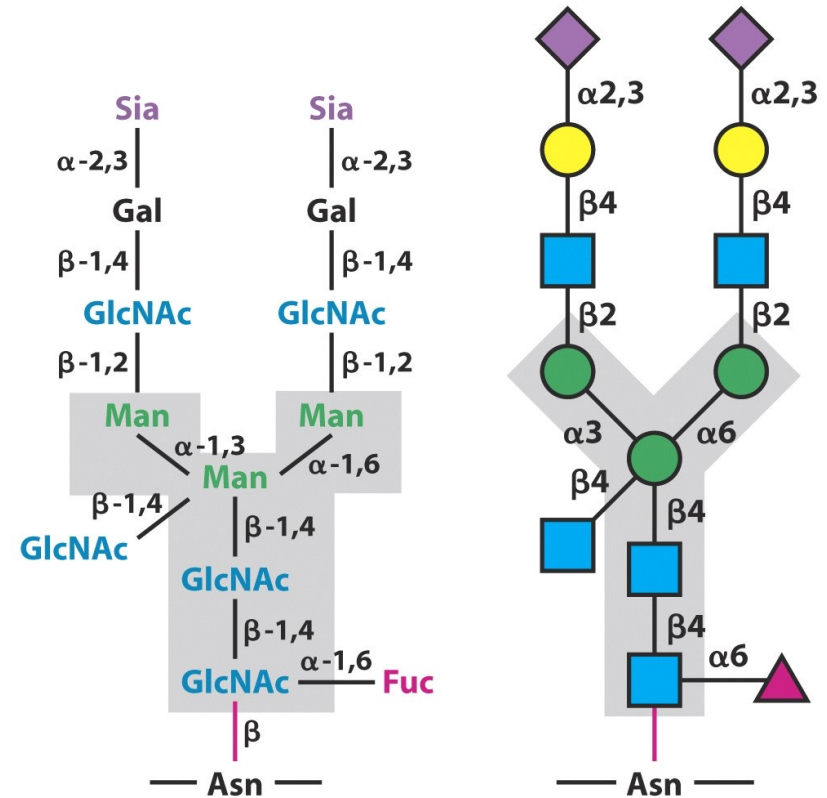
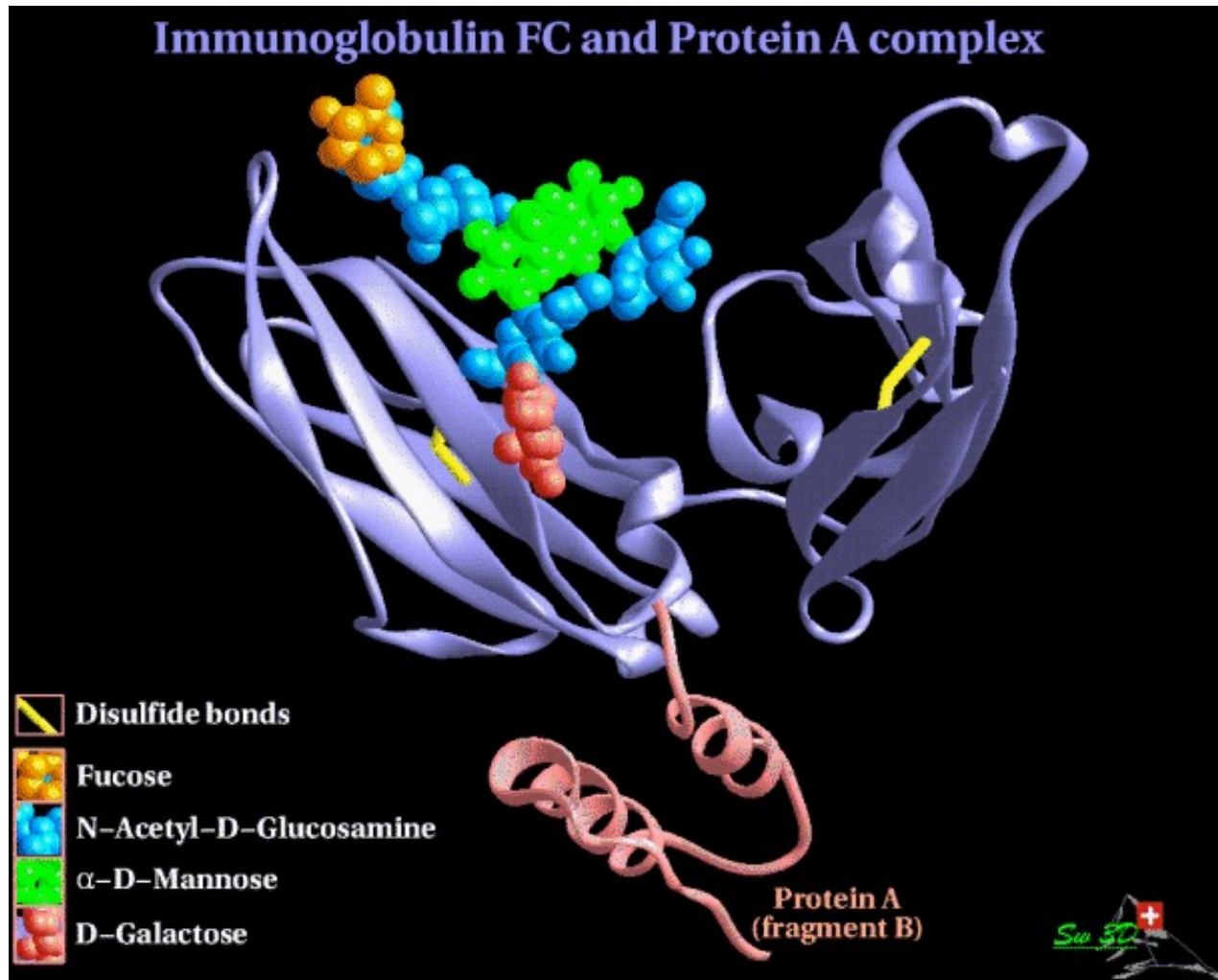


Figure 11-20b
Biochemistry, Sixth Edition
© 2007 W.H. Freeman and Company

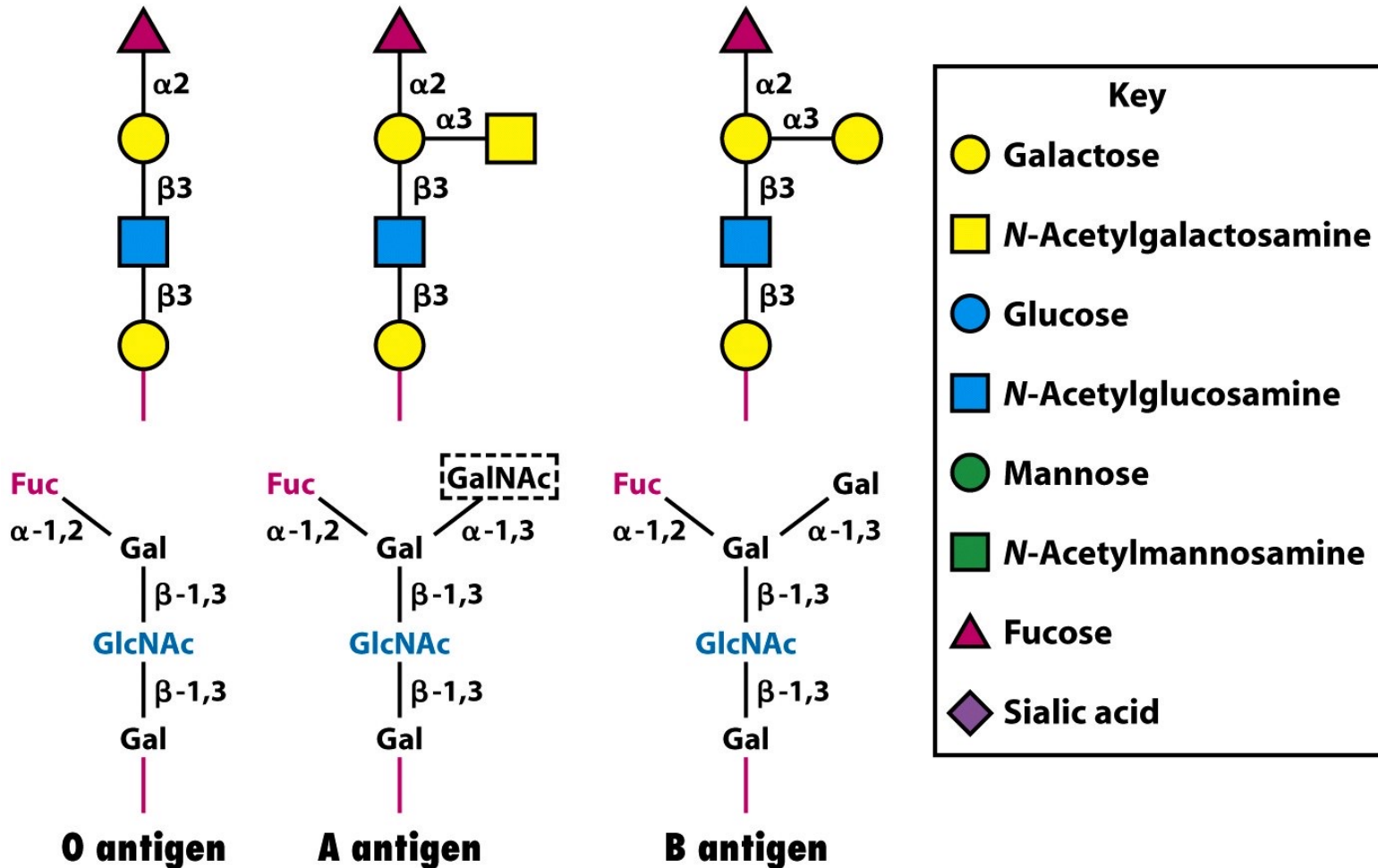
Kompleks protein IgG dengan oligosakarida



O-linked Glycans

- Salah satu fungsi penting dari O-linked glycoprotein adalah sebagai **antigen golongan darah**.
- Komponen oligosakarida yang menentukan tipe golongan darah manusia.
- Ada lebih dari 100 tipe antigen, tetapi yang umum dikenal adalah tipe A, B, AB, dan O.

Oligosakarida pada sistem ABO



Hubungan transfusi antar golongan darah

Person Has Blood Type:	Makes Antibodies Against:	Can Safely Receive Blood from:	Can Safely Donate Blood to:
O	A, B	O	O, A, B, AB
A	B	O, A	A, AB
B	A	O, B	B, AB
AB	None	O, A, B, AB ^a	AB

^aIn principle, this relationship is true. However, ABs are never given donations from other types, because the donor's antibodies could react with the recipient's antigens.

Oligosakarida sebagai penanda sel

