МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего образования

«Оренбургский государственный университет»

Автор: О.П. Кушнарева

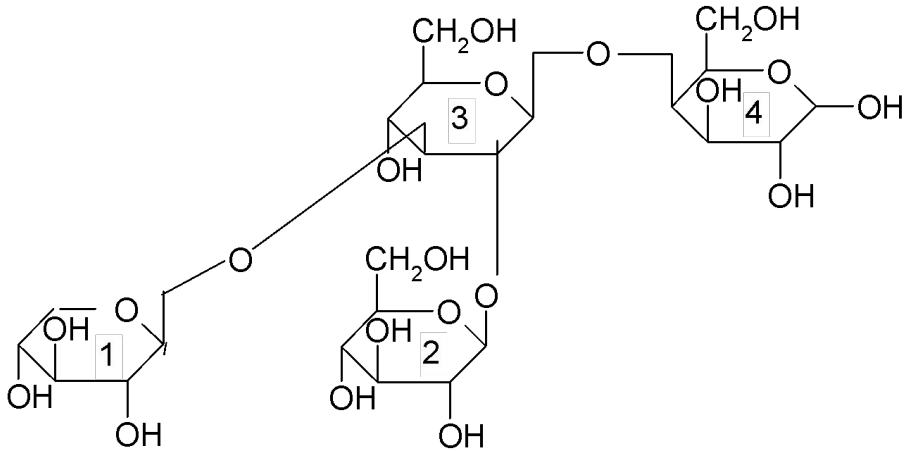
Олигосахариды и полисахариды

Олигосахариды составляют промежуточную группу между моно- и полисахаридами. К ним относят углеводы, содержащие в своей молекуле от двух до десяти остатков моносахаридов. По составу моносахаридных остатков различают гомоолигосахариды – состоят из одного вида моносахаридов, и гетероолигосахариды – состоят из остатков различных моносахаридов. В зависимости от порядка соединения мономеров могут быть линейными и разветвленными. Также выделяют восстанавливающие и невосстанавливающие олигосахариды.

Молекулы олигосахаридов являются *O*-гликозидами, связь образована одним полуацетальным гидроксилом, находящимся во всех возможных формах (α-; β-; фуранозы, пиранозы) и любым гидроксилом, в т.ч. и полуацетальным другого моносахарида. Это объясняет огромное многообразие структур олигосахаридов. Так, из двух разных гексоз, D-Glc и D-Gal можно построить 56 изомерных дисахаридов.

Неразветвленные - к каждому моносахариду присоединяется не более двух остатков других моносахаридов.

Разветвленные – связаны с несколькими моносахаридами – имеются точки ветвления. Моносахариды, находящиеся на концах олигосахаридов называются концевыми или терминальными.



Пример – ликотетраоза

Олигосахариды широко распространены в природе, особенно в растительном мире, где они выполняют роль резервных веществ. Некоторые олигосахариды являются продуктами частичного гидролиза полисахаридов.

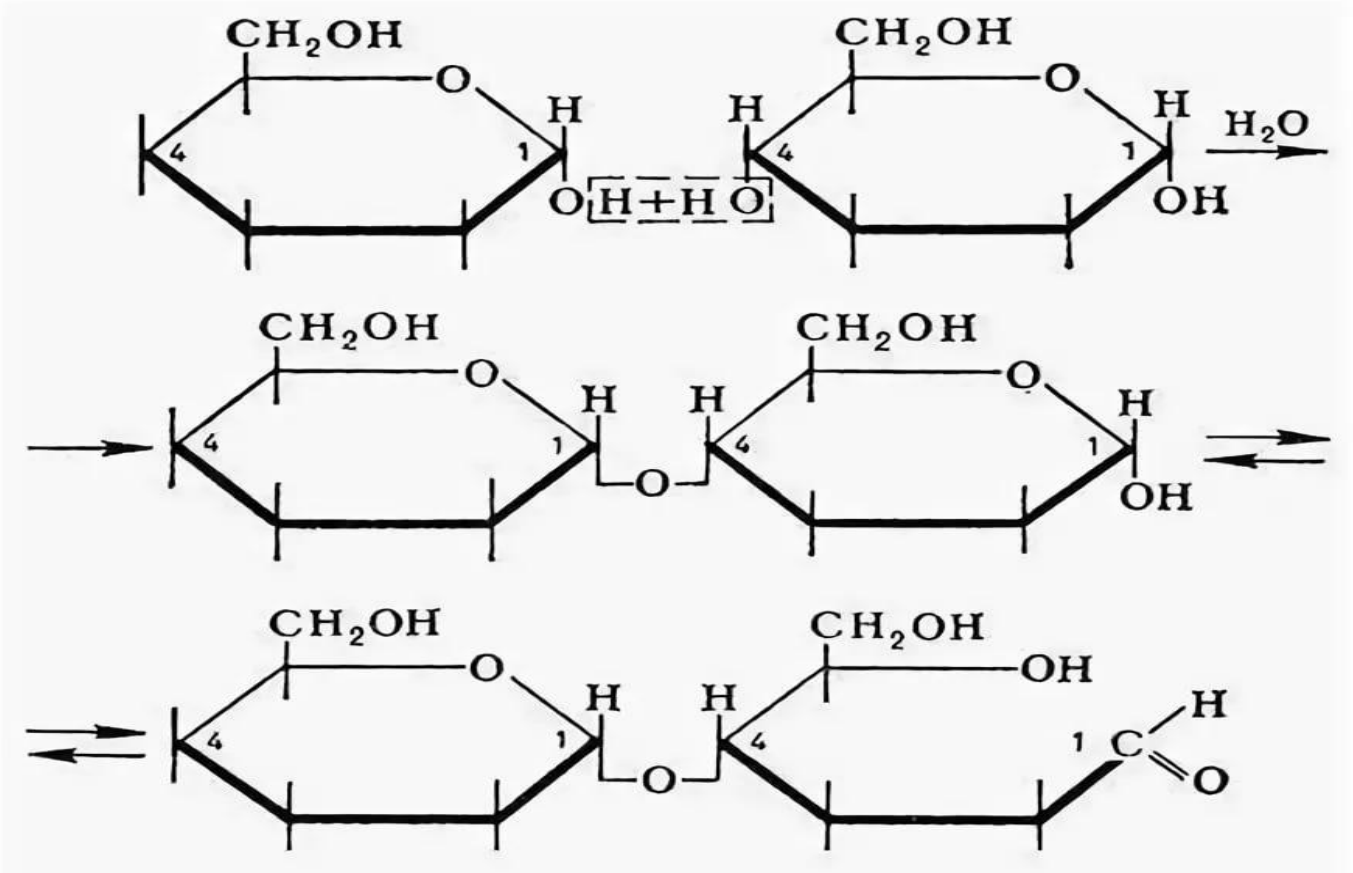
Олигосахариды растворимы в воде, плохо растворяются в спиртах и практически нерастворимы в других органических растворителях. Олигосахариды – твердые вещества, часто кристаллические.

Наиболее важные реакции – гидролиз, алкилирование, окисление-восстановление. Для восстанавливающих олигосахаридов характерны реакции по карбонильной группе – мутаротация, окисление до альдоновых кислот, восстановление до полиолов, образование озазонов и т.д.

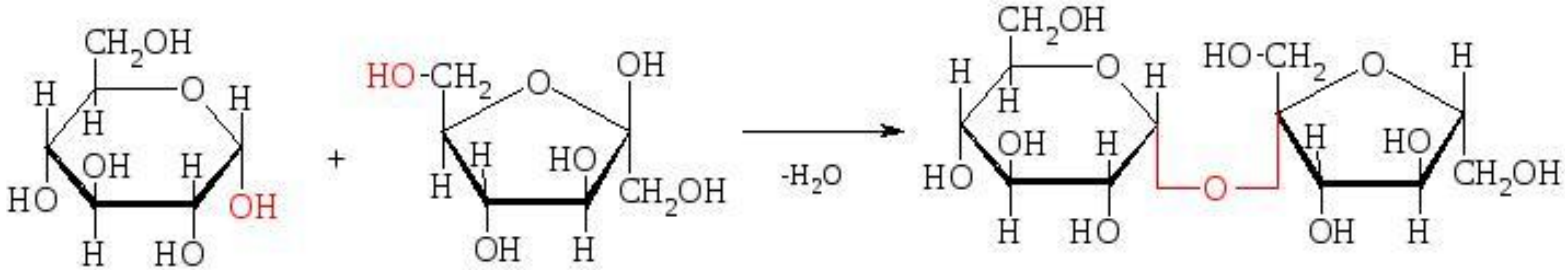
Простейшими олигосахаридами являются дисахариды. По своим физико-химическим свойствам они во многом сходны с моносахаридами: обладают способностью кристаллизоваться, растворимы в воде и обладают сладким вкусом. Отличие заключается в способности дисахаридов к кислотному гидролизу.

Выделяют восстанавливающие и невостанавливающие (редуцирующие и нередуцирующие).

Дисахариды состоят из двух остатков моносахаридов, соединенных между собой О-гликозидной связью. Если один полуацетальный гидроксил остается свободным, а дисахариды проявляют альдегидные свойства, то такие дисахариды называются *восстанавливающими*.



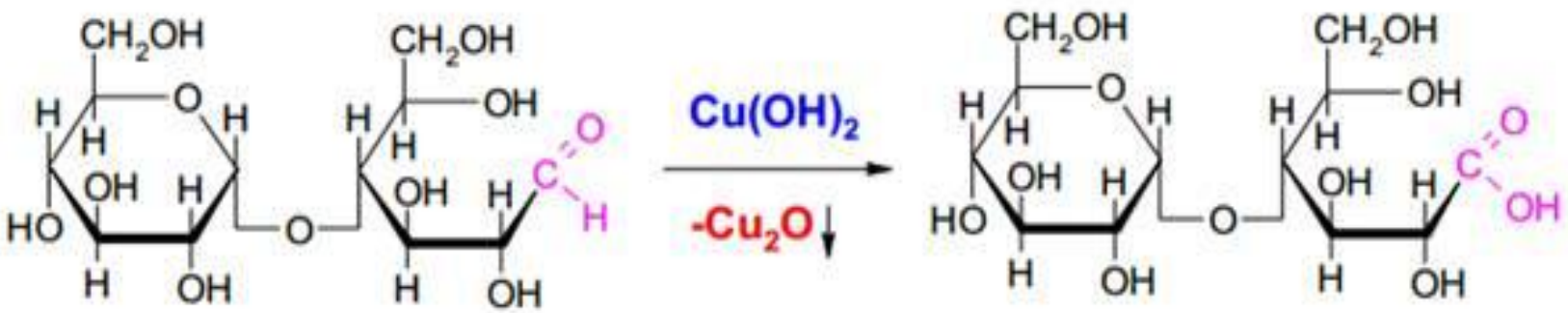
Если в образовании дисахарида принимает участие гликозидный гидроксил одной монозы и гликозидный гидроксил второй, т.е. остатки моноз соединяются гликозил-гликозидной (дигликозидной) связью, образуется невосстанавливающий дисахарид. К таким дисахаридам относятся: сахароза, трегалоза. Дисахарид сахароза образуется из α-глюкозы и β-фруктозы:



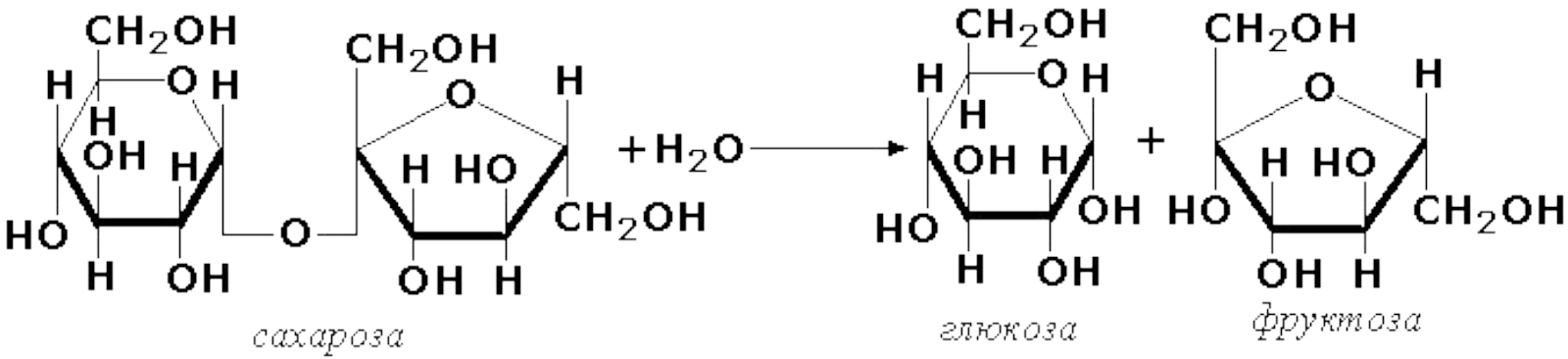
Для дисахаридов характерны реакции:

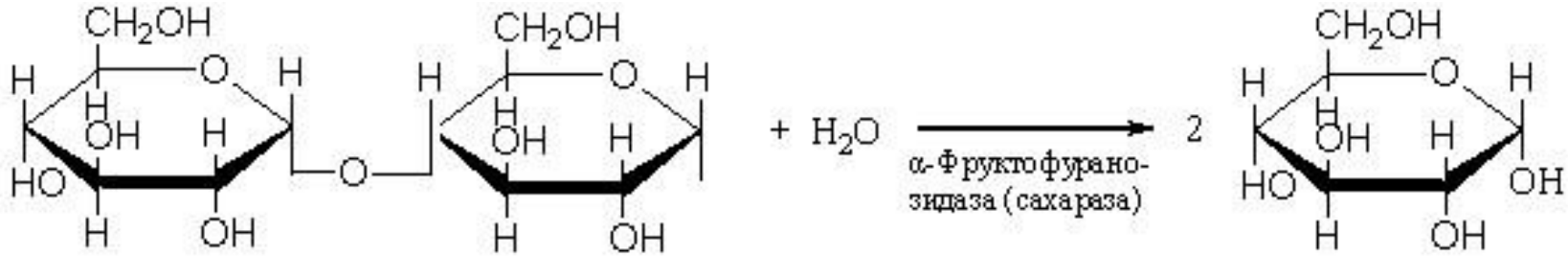
- по карбонильной группе с фенилгидразином, гидроксиламином, цианидами;
- по спиртовым гидроксилам – образование эфиров;
- по полуацетальному (гликозидному) гидроксилу;
- гидролиз.

Реакция с реактивом Фелинга:



Гидролиз





Мальтоза (α-D-глюкопиранозидо-1,4-D-глюкопираноза)

Глюкоза
(α-D-глюкопираноза)

Наибольшее значение в питании человека имеет *сахароза*, которая в значительном количестве поступает в организм с пищей. Подобно глюкозе и фруктозе сахароза после расщепления ее в кишечнике быстро всасывается из желудочно-кишечного тракта в кровь и легко используется как источник энергии. Сахароза – не имеет восстанавливающих свойств.

Сахароза – белое кристаллическое вещество, более сладкое, чем глюкоза, хорошо растворимое в воде. Получают из сахарной свёклы (содержание 17-19%) или сахарного тростника (13-15%). Потребительский белый сахар - песок содержит не менее 99,75% сахарозы.

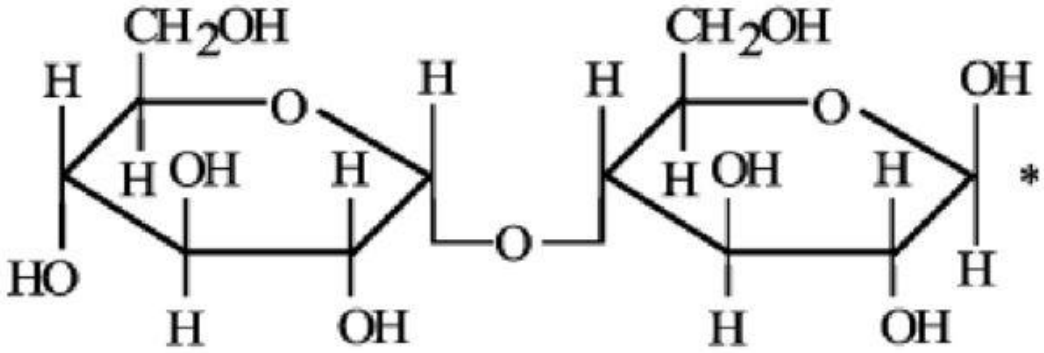
Температура плавления сахарозы 160°С.

Сахароза легко подвергается гидролизу в кислой среде, что связано с наличием в ее молекуле фуранозной формы фруктозы. Скорость гидролиза сахарозы примерно в 1000 раз выше, чем скорость гидролиза других природных дисахаридов. Под действием специально фермента – сахаразы – в кишечнике животных сахароза гидролизуется с образованием равных количеств D-Glc и D-Fru, при этом наблюдается явление инверсии, заключающиеся в смене направления вращения плоскости поляризации; в данном случае инверсия объясняется тем, что сахароза, имеющая удельное вращение $[\alpha]_{D/20}$ = +66,5º, распадается на Glc $[\alpha]_{D/20}$ = +52.5º и фруктозу $[\alpha]_{D/20}$ = -92º, что приводит к смене знака оптического вращения на отрицательный. Продукт инверсии сахарозы называется инвертным сахаром, он является основной составной частью меда. При застывании расплавленной сахарозы образуется аморфная прозрачная масса – карамель. При гидролизе сахарозы образуется инвертный сахар – смесь глюкозы и фруктозы, имеющая более сладкий вкус и не кристаллизующаяся при нагревании.

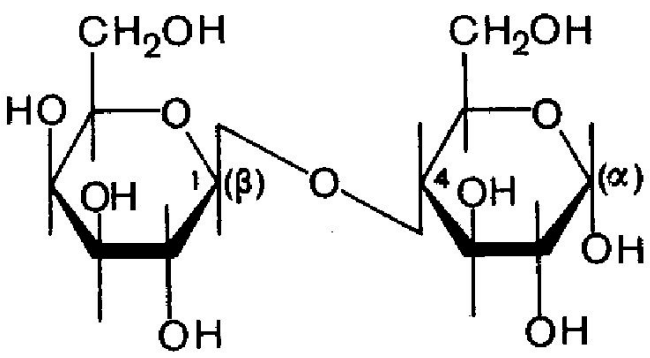
Мальтоза – резервный олигосахарид – обнаружена во многих растениях в небольших количествах, в больших количествах накапливается в солоде – обычно в семенах ячменя, проросших в определенных условиях. Поэтому мальтозу часто называют солодовым сахаром. Мальтоза образуется в растительных и животных организмах в результате гидролиза крахмала под действием амилаз.

Мальтоза обладает восстанавливающими свойствами, что используется при ее количественном определении. Она легко растворима в воде. Раствор обнаруживает мутаротацию.

Используют в микробиологии и в производстве продуктов детского питания.

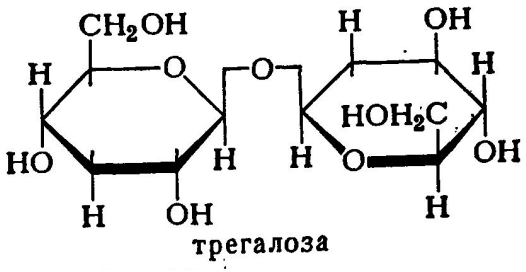


Лактоза (молочный сахар) – природный дисахарид, присутствует исключительно в молочных продуктах. Состоит из остатков β-галактозы и α- или β- глюкозы. (соответственно α- или β- лактоза). Содержание в молоке 4,5 – 5,2%. Имеет восстанавливающие свойства, в пять раз менее сладкая, чем сахароза, при нагревании происходит реакция Майара (легкое побурение). Используют в микробиологии для приготовления питательных сред, в производстве сгущенного молока в качестве затравки, в производстве лекарств. При недостаточной активности фермента лактазы наблюдается непереносимость молока.



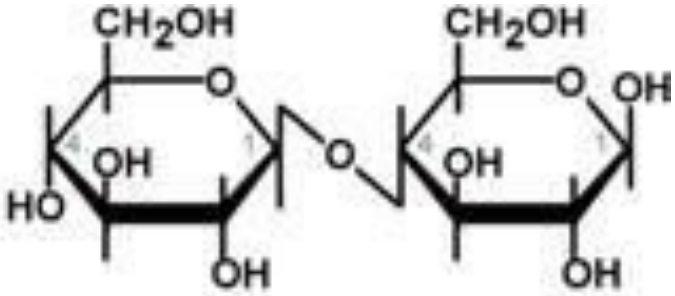
Лактоза

Трегалоза – грибной сахар, состоит из остатков двух молекул глюкозы. Содержится в высших грибах, водорослях, лишайниках, некоторых червях и насекомых.

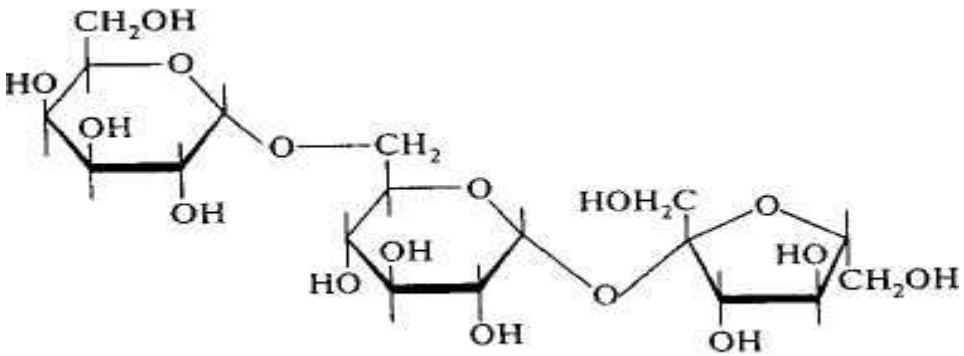


трегалоза

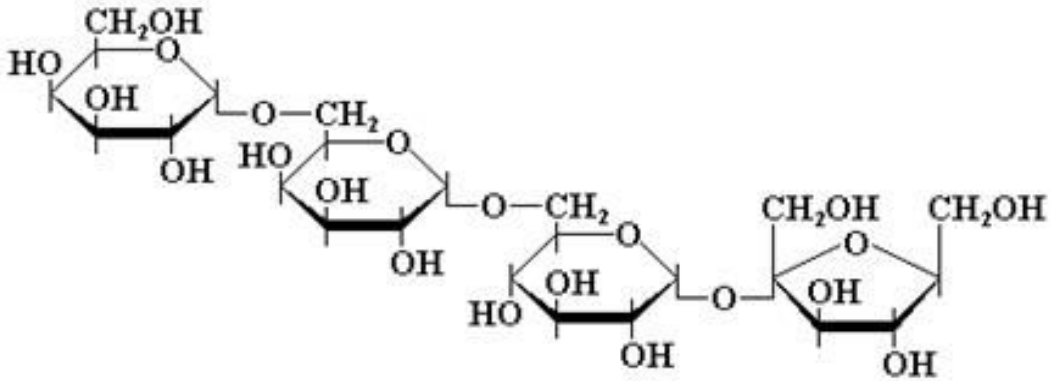
Целлобиоза – состоит из двух остатков глюкозы, продуцируется растениями и некоторыми бактериальными клетками. Биологической ценности для человека целлобиоза не представляет, в растениях выполняет структурную функцию, так как входит в состав молекулы целлюлозы.



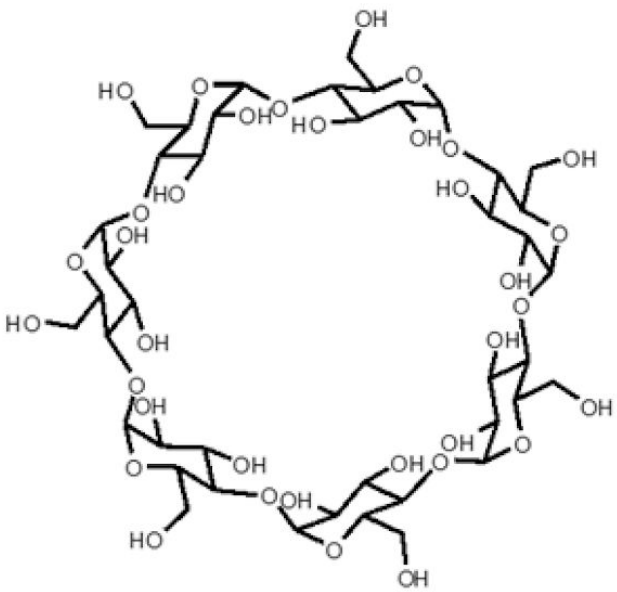
Трисахарид **рафиноза** содержится в хлопчатнике, сахарной свекле. Состоит из остатков α-галактозы, α- глюкозы и β-фруктозы, не имеет восстанавливающих свойств.



Стахиоза – тетрасахарид растений, состоит из двух остатков α-галактозы, α-глюкозы и β-фруктозы:



Особое место занимают олигосахариды, выделенные из крахмала под действием амилазы, вырабатываемой споровыми бактериями *Bacillus macerans*. Они содержат шесть и более глюкозных единиц, имеют циклическое строение и не имеют редуцирующих групп. Названы эти соединения циклодекстрины Шардингера.



Полисахариды – самые распространенные на земле биополимеры. Обычно вещества нередуцирующего характера, белого цвета. Без вкуса и запаха, чаще аморфные, хотя могут иметь зоны кристалличности при каких-то определенных условиях. По внешнему виду могут быть гранулярными (декстран) или волокнистыми (аубазидан). Большинство полисахаридов нерастворимы в воде. Молекулярная масса достигает 10^6. Важный показатель – средняя степень полимеризации – частное о деления средней молекулярной массы на молекулярную массу ангидромонозы, входящей в структуру полисахарида. Полисахариды могут быть нейтральные (крахмал, гликоген), кислые (полиурониды) и основные (хитозан). По реакции с йодом полисахариды условно делят на крахмалоподобные (дают синее окрашивание) и гликогеноподобные (дают красно-фиолетово-бурое окрашивание).

Гликозидные связи могут возникать между C_1 и C_2, C_1 и C_3, C_1 и C_4 и C_1 и C_5 углеродными атомами. Причем в некоторых полисахаридах одновременно может содержаться до трех типов связей. β –гликозидные связи более устойчивы к кислотному гидролизу, чем α-гликозидные. Пиранозиды более устойчивы, чем фуранозиды. Высушенные до постоянной массы полисахариды достаточно гигроскопичны. При длительном хранении полисахариды, как и другие полимеры, стареют – хуже растворяются в воде, труднее гидролизуются, теряют биологические свойства.

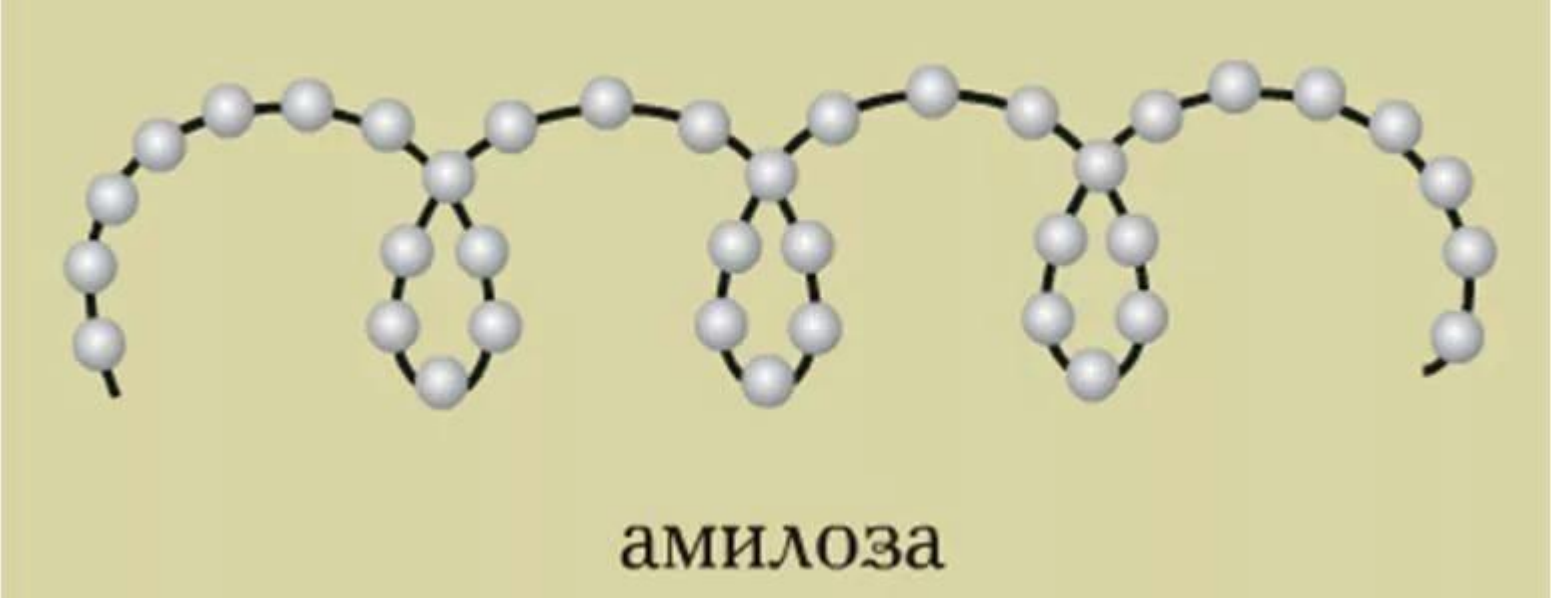
Полисахариды отличаются структурой входящих в них моносахаридов, их последовательностью в цепи, наличием или отсутствием разветвлений, размерами циклов (пираноза-фураноза), конфигурацией гликозидных центров (α или β).

Функци в организме	Фитополисахариды		Зоополисахариды		Поли-сахариды микроорга-низмов
	Высшие растения	Водоросли	Позвоночные животные	Беспозвоноч-ные животные	Бактерии, грибы, плесени
Скелетные полисахариды	Целлюлоза Гемицеллюлозы Пектиновые вещества	Галактан Агар Каррагинан Альгиновые кислоты Фукан Целлюлюза Пектиновые вещества	Хондроитин сульфат	Хитин Целлюлоза	Хитин Целлюлоза Маннан
Резервные полисахариды	Амилоза Амилопектин Фруктан	Ламинарин Флоридный крахмал Маннан	Гликоген	Гликоген Галактан	Крахмал Фруктаны Гликоген
Другие функции	Камеди Слизи		Гепарин Гиалуроно-вая кислота Муцины Групповые вещества крови		Внеклеточные полисахариды

Пространственная структура полисахаридов

Первичная структура определяется природой, последовательностью и характером связей мономерных единиц в полисахариде. Число видов мономеров у полисахаридов редко бывает более 3-4, в отличие от белков. Первичная структура может быть линейной и разветвленной, линейные цепи характерны для структурных полисахаридов. Разветвленные – для запасных.

Вторичная - относительная ориентация полисахаридных цепей и, в связи с этим, приобретаемая ими форма. Может быть линейной, похожей на β-слои белков или спиральной. Например, левая одинарная спираль с шестью моносахаридными остатками на виток у амилозы, правая тройная спираль с шестью остатками на виток у ксилана, левая двойная спираль с тремя остатками на виток у агарозы.



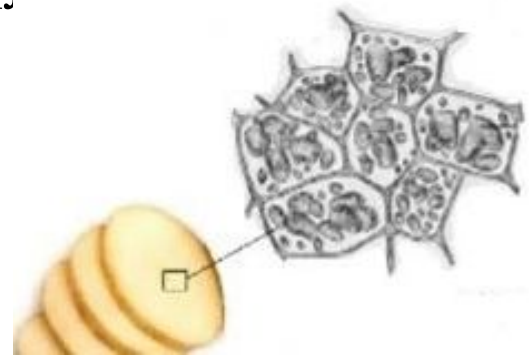
Вторичная структура обеспечивается за счет конформационной подвижности всей молекулы и дополнительных взаимодействий (водородные связи).

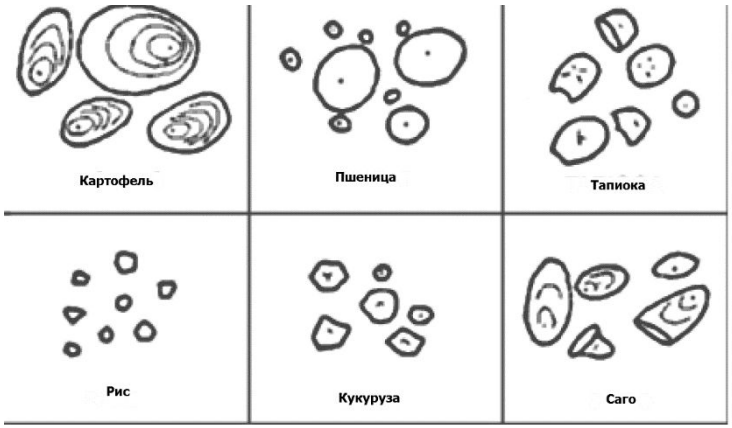
Примеры **третичной** структуры:
- жесткие волокна свернутых двухцепочечных лент у целлюлозы;
- гибкие волокна из тройных спиралей у ксилана;
- сложноразветвлённые компактные структуры глобулярной формы у амилопектина, гликогена, декстранов;
- пространственно-сетчатые рыхлые структуры у растворимых пектинов, альгина, камедей.

Четверитичная структура – это образование кристаллических областей в структуре целлюлозы, в зернах крахмала.

Данных о пространственной структуре полисахаридов пока очень мало из-за сложностей их выделения.

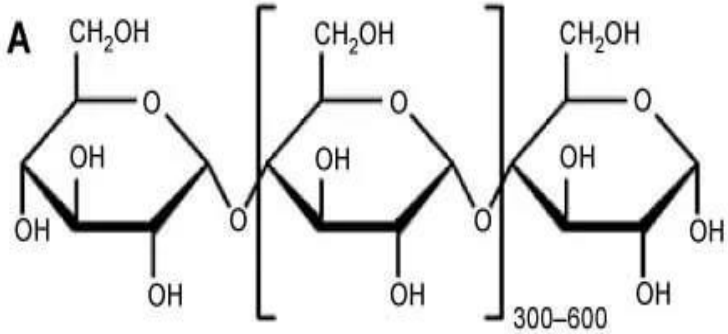
Крахмал основной резервный полисахарид растений. В небольших количествах он содержится в листьях (фотосинтетический), но главным образом накапливается в семенах (зерна злаков, например пшеницы, риса, кукурузы, а также в луковицах, клубнях и сердцевине стебля растений. Наиболее высоким содержанием крахмала отличаются зерна риса, где его содержание достигает 88% и клубни картофеля – 15-25%. Именно эти растения являются основным сырьем для получения крахмала. Крахмал откладывается в цитоплазме клеток в виде крупных гранул диаметром 10-40 нм в зависимости от вида растения. Крахмальные гранулы практически не растворяются в холодной воде, однако они сильно набухают в воде при нагревании.

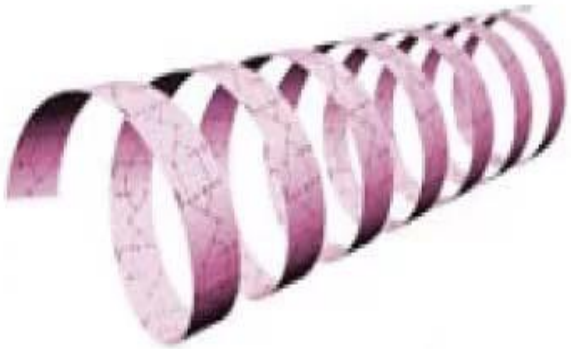




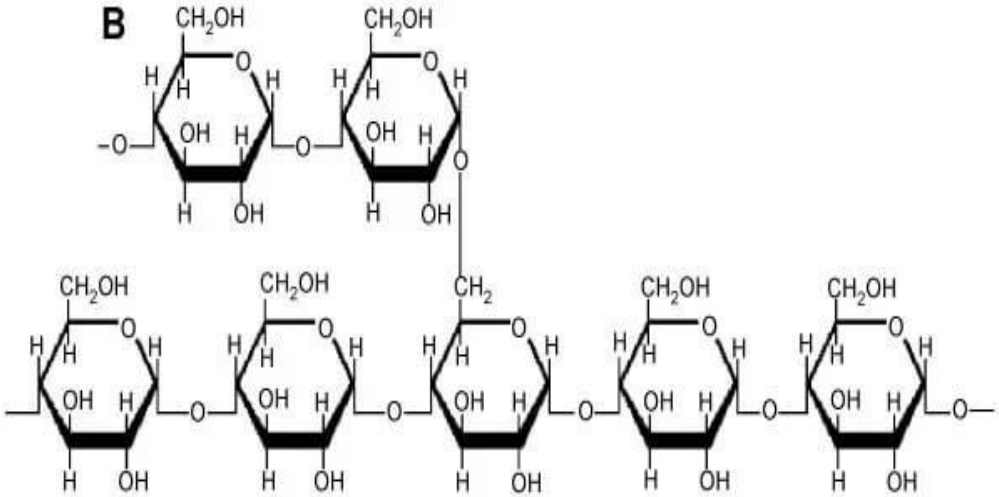
Крахмал – полисахарид, построенный из остатков α-D-глюкозы. Это не индивидуальное вещество, а смесь двух полисахаридов – амилозы и амилопектина. Соотношение между ними зависит от вида крахмала. У картофеля больше амилозы, у злаковых преобладает амилопектин.

Амилоза представляет собой неразветвленную цепь с молекулярной массой от 10^3 до $5 \cdot 10^5$, в которой остатки глюкозы соединены исключительно α-1,4-гликозидными связями. *Амилопектин* содержит α-1,4- и α-1,6-гликозидные связи, имеет массу не менее $1 \cdot 10^6$ - 10^8 и является разветвленной молекулой, причем ветвление происходит за счет присоединения небольших глюкозных цепочек к основной цепи посредством α-1,6-гликозидных связей. Каждая ветвь имеет длину 24-30 остатков глюкозы, веточки возникают примерно через 14-16 остатков глюкозы в цепочке.





Amylose with a linear helical structure



Amylopectin with a branched structure

Гидролиз крахмала

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{H_2SO_4,\ t} nC_6H_{12}O_6$$

$$\underset{\text{крахмал}}{(C_6H_{10}O_5)_n} \longrightarrow \underset{\text{декстрины}}{(C_6H_{10}O_5)_m} \longrightarrow \underset{\text{мальтоза}}{xC_{12}H_{22}O_{11}} \longrightarrow \underset{\text{глюкоза}}{n\,C_6H_{12}O_6}$$

Последовательность следующая: крахмал – растворимый крахмал – амилодекстрины, эритродекстрины – ахродекстрины – мальтодекстрины. Ферменты – *амилазы*.

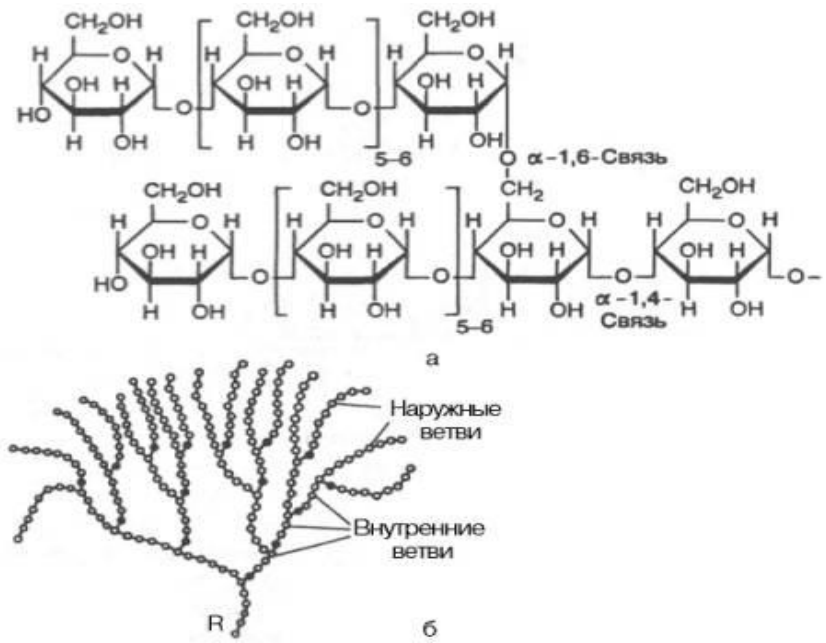
Вещество	n	Окрашивание с йодом
Крахмал	Больше 39	Синее
Амилоза	39-46	Сине-фиолетовое
Амилодекстрины	39-46	Фиолетовое
Эритродекстрины	25-29	Красное
Мальтодекстрины	Менее 20	Окраски не образуют
Мальтоза	2	Окраски не образует
Глюкоза	1	Окраски не образует

Крахмал – белый порошок, при нажатии ощущается характерное похрустывание, нерастворим в холодной воде, в горячей набухает и при определенной температуре (зависит от вида крахмала) клейстеризуется, образует коллоидный раствор, называемый крахмальным клейстером.

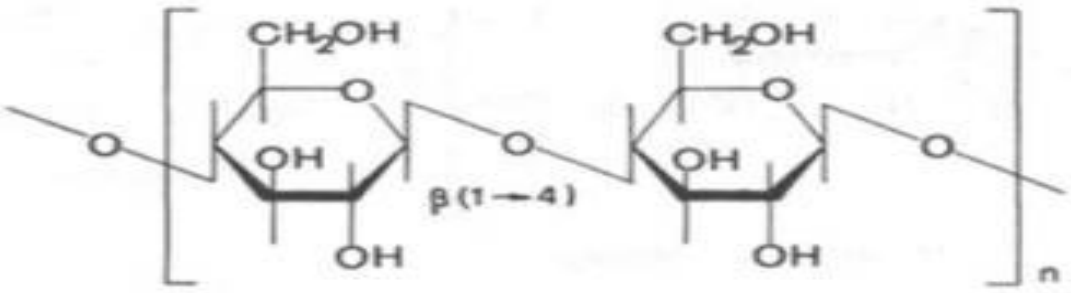
Крахмал и его производные широко используются для пищевых целей в качестве углеводных продуктов, студнеобразователей, загустителей, эмульгаторов. Как основной вид сырья крахмал применяется в производстве этанола и других продуктов микробиологической переработки. Крахмал и его модификации нашли широкое применение и в технических целях (клей).

Гликоген $(C_6H_{10}O_5)_n$ – резервный полисахарид животных (животный крахмал). Построен из остатков α-D-глюкозы. Гликоген содержится в основном в мышцах и печени (до 8%). Молекулярная масса гликогена 10^5–10^8 и более. По строению похож на амилопектин, но имеет более разветвленное строение.

Гликоген с йодом дает красно-фиолетовое окрашивание.



Целлюлоза – структурный полисахарид растений, построена из остатков β-Д-глюкозы, соединённых между собой β-(1→4)-связями.



Участок молекулы целлюлозы

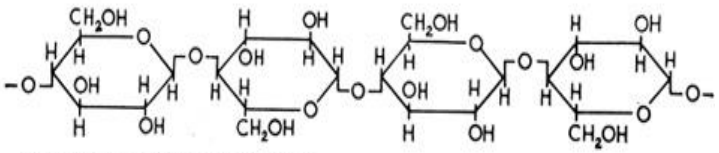
Целлюлоза содержит 600–900 остатков глюкозы (средняя молекулярная масса 1–1,5 млн). В чистом виде она известна в виде ваты и фильтровальной бумаги (писчая и все другие виды бумаги проклеиваются). Древесина наполовину состоит из клетчатки и, кроме того, содержит связанный с нею лигнин – высокомолекулярное вещество фенольного характера.

Целлюлоза не расщепляется обычными ферментами желудочно-кишечного тракта млекопитающих, а при действии

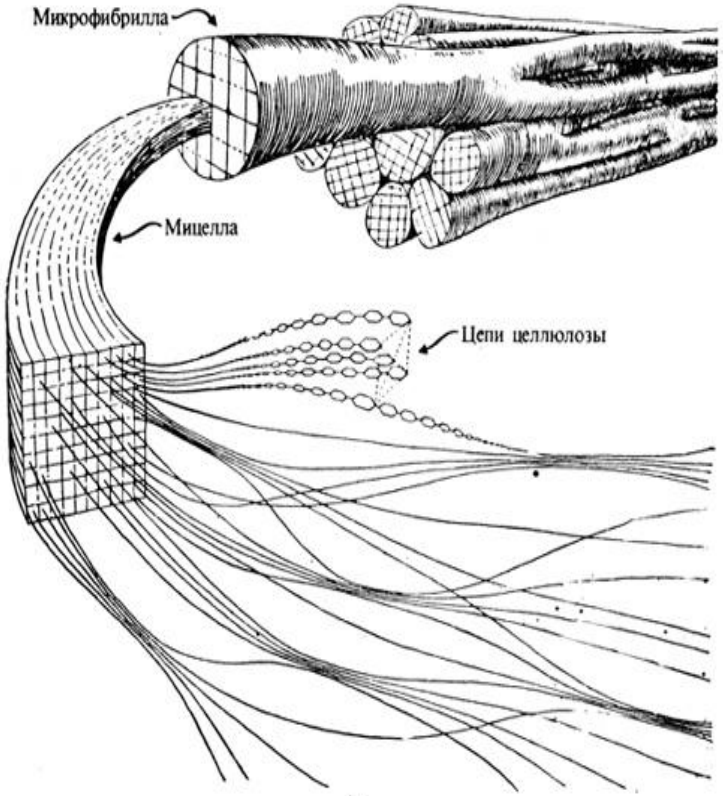
Целлюлоза имеет высокую химическую (не гидролизуется при помощи обычных агентов) и механическую прочность.

Целлюлоза не растворяется в воде, спирте, эфире, пиридине, бензоле и других обычных растворителях. Типичным растворителем для нее является аммиачный раствор гидрата окиси меди.

Благодаря присутствию спиртовых гидроксилов целлюлоза дает простые и сложные эфиры, например, нитроцеллюлозу.



Химическая структура целлюлозы



Б

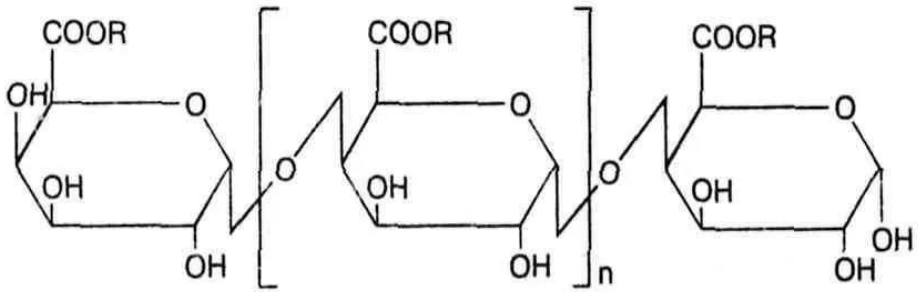
ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Целлюлоза используется в производстве бумаги, искусственных волокон, пленок, пластмасс, лакокрасочных материалов, бездымного пороха, взрывчатки, твердого ракетного топлива, для получения гидролизного спирта и др.

- Получение ацетатного шёлка – искусственное волокно, оргстекла, негорючей плёнки из ацетилцеллюлозы.
- Получение бездымного пороха из триацетилцеллюлозы (пироксилин).
- Получение коллодия (плотная плёнка для медицины) и целлулоида (изготовление киноленты, игрушек) из диацетилцеллюлозы.
- Изготовление нитей, канатов, бумаги.
- Получение глюкозы, этилового спирта (для получения каучука)

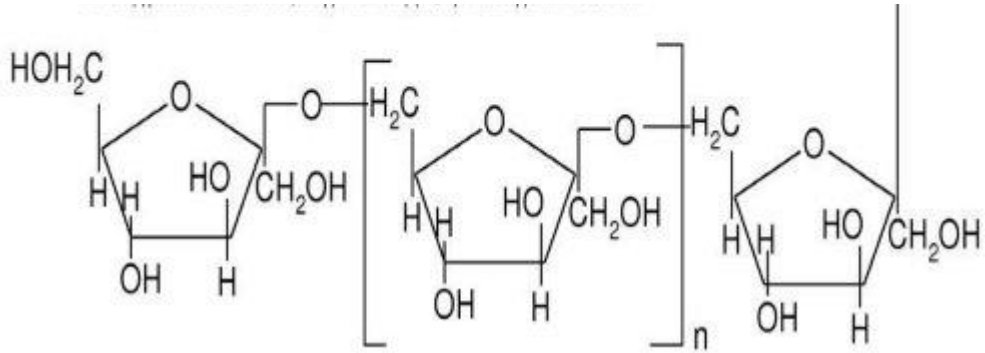
Растительные полисахариды

Пектиновые вещества – производные полигалактуроновой кислоты, структурные полисахариды.



При R = H — пектовая кислота
R = H и CH_3 — пектиновая кислота
R = Me^+ — пектат
R = Me^+ и CH_3 — пектинат

Левулезаны (фруктаны) – инулин состоит в основном из остатков β-фрукофуранозы, соединенных β-2,1-гликозидными связями.



Гемицеллюлозы – полисахариды, содержащиеся в клеточной стенке растений. Растворимы в щелочах. Содержатся в древесине, соломе, шелухе семян, кукурузных кочерыжках и т.п. до 13-43%. Макромолекулы гемицеллюлоз разветвлены и построены из пентоз (ксилозы, арабинозы) или гексоз (маннозы, галактозы, фруктозы); степень полимеризации 50-300; мол. масса значительно меньше, чем у целлюлозы.

Камеди - полисахариды, выделяющиеся в виде вязких растворов и образующие стеклообразную массу при повреждении коры многих растений, образованы галактанами, глюкуронманнами и др.

Слизи – водорастворимые гетерополисахариды (пентозы и гексозы), предохраняют растения от высыхания, играют роль запасных веществ, а также способствуют распространению и закреплению в почве семян растений (семена подорожников). Широко используются в пищевой и текстильной промышленности, при производстве клеев и красок.

Пентозаны - состоят из пентоз – арабинозы и клилозы (арабаны и ксиланы), высокое содержание в древесине, капустных кочерыжках, шляпках подсолнечника, соломе.

Полисахариды водорослей

Альгиновые кислоты, фукоидан, ламинарин, агар, каррагинан и др. – используют в медицине, косметологии, пищевой промышленности.

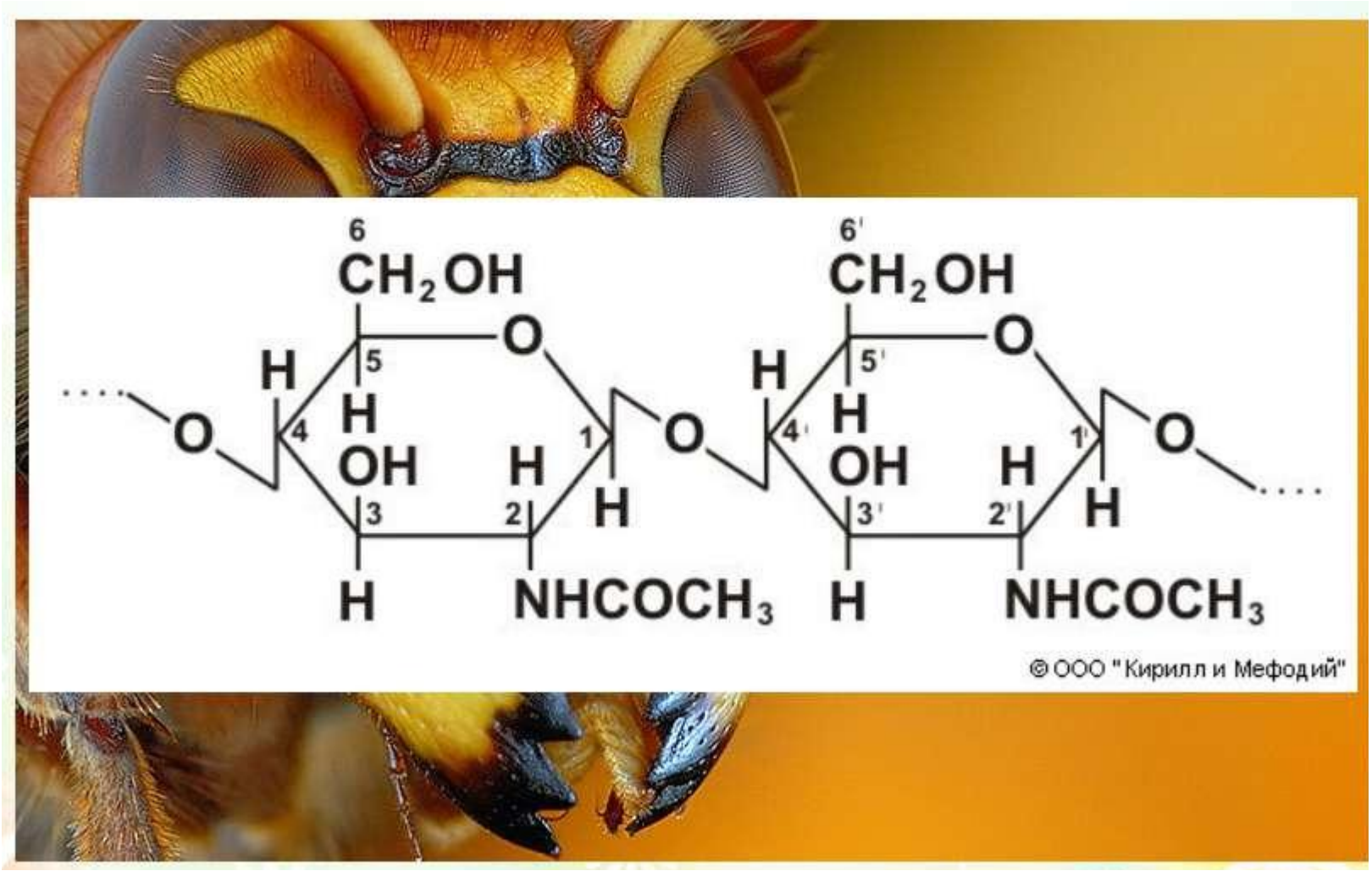
Хитин

Структурный полисахарид ракообразных, членистоногих, грибов; состоит из ацетилированного глюкозамина. По строению близок к целлюлозе, но еще более прочен.

По данным рентгеноструктурного анализа, благодаря регулярности строения полимерной цепи хитина формируется высокоупорядоченная структура, содержащая кристаллические фрагменты, подобно целлюлозным волокнам.

Применяют в промышленных целях (прочные неэлектризующиеся волокна и ткани, для очистки сточных вод промышленных предприятий от соединений металлов, бактерицидная и влагостойкая бумага, средства защиты для растений); в косметике (шампуни, лосьоны, зубные пасты); в медицине (пленки на основе хитозана для покрытия ожогов, т.к. не отторгаются организмом, пищевые добавки как средство, снижающее холестерин в крови, оболочки для горьких лекарств и сами лекарства, сорбенты, пожирающие тяжелые металлы и т.д.).

Строение хитина



Протеогликаны

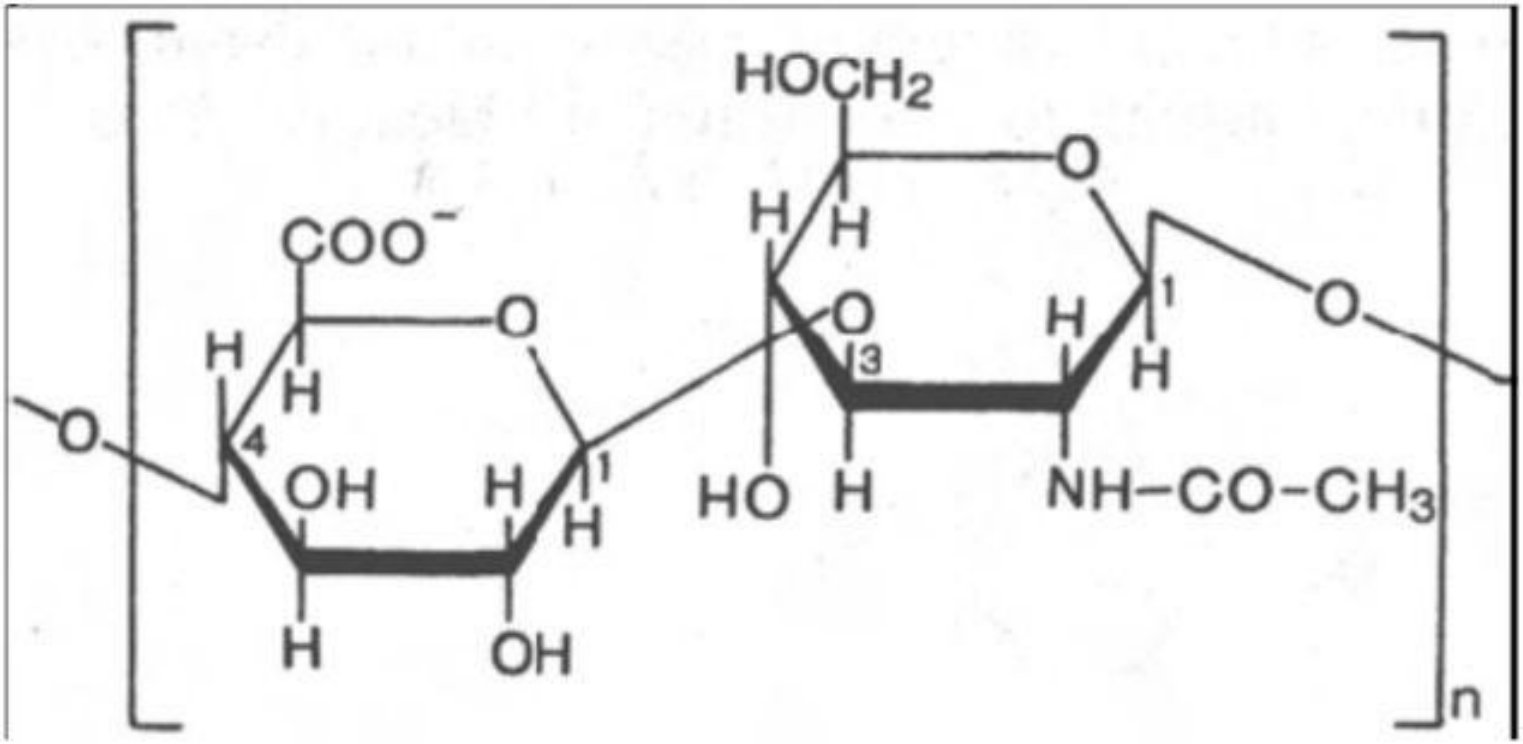
Протеогликаны - одни из наиболее крупных молекул ($M>2\cdot10^6$); они включают белковую (5%) и углеводную (95%) составляющие. Полисахариды, обнаруженные в протеогликанах, обычно содержат ацетилированные аминосахара. Различают следующие виды:

1) гиалуроновая кислота, 2) хондроитинсульфат и дерматансульфат; 3) гепарансульфат и гепарин; 4) кератансульфат.

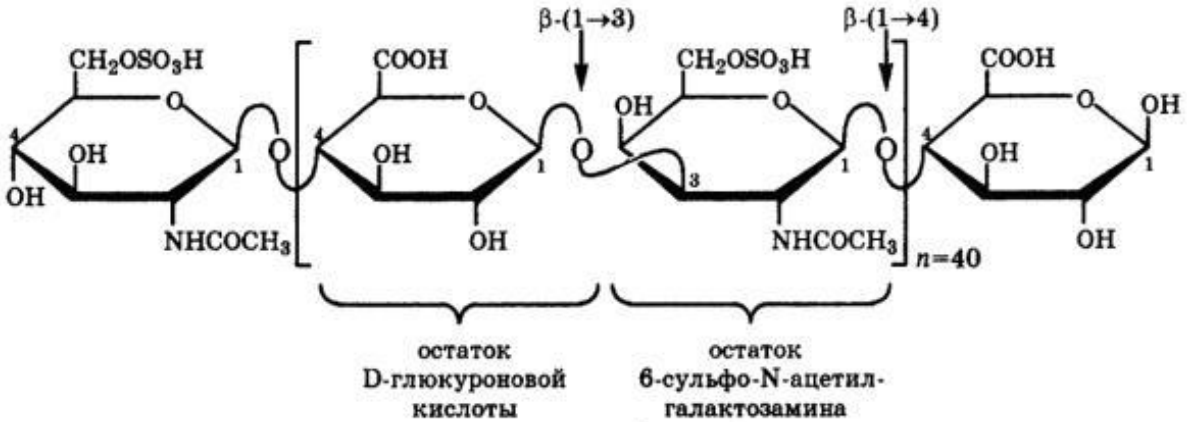
Выполняют разнообразные функции - обеспечивают механические контакты между клетками, образуют прочные структуры, такие, как кости, хрящи, сухожилия и суставы, составляют основу фильтрующих мембран (например, в почках), изолируют клетки и ткани друг от друга (например, обеспечивают скольжение в суставах и движение клеток).

Раньше эти вещества объединяли в группу мукополисахариды (слизистые).

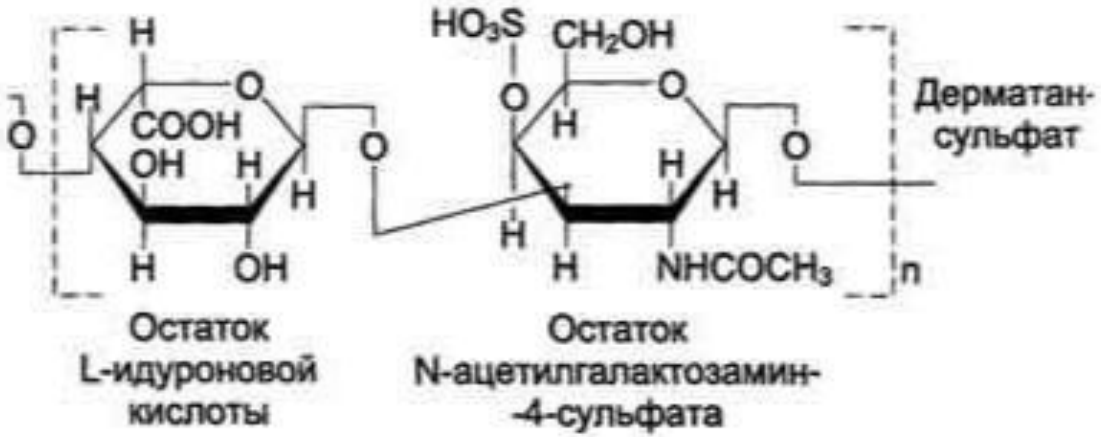
Гиалуроновая кислота



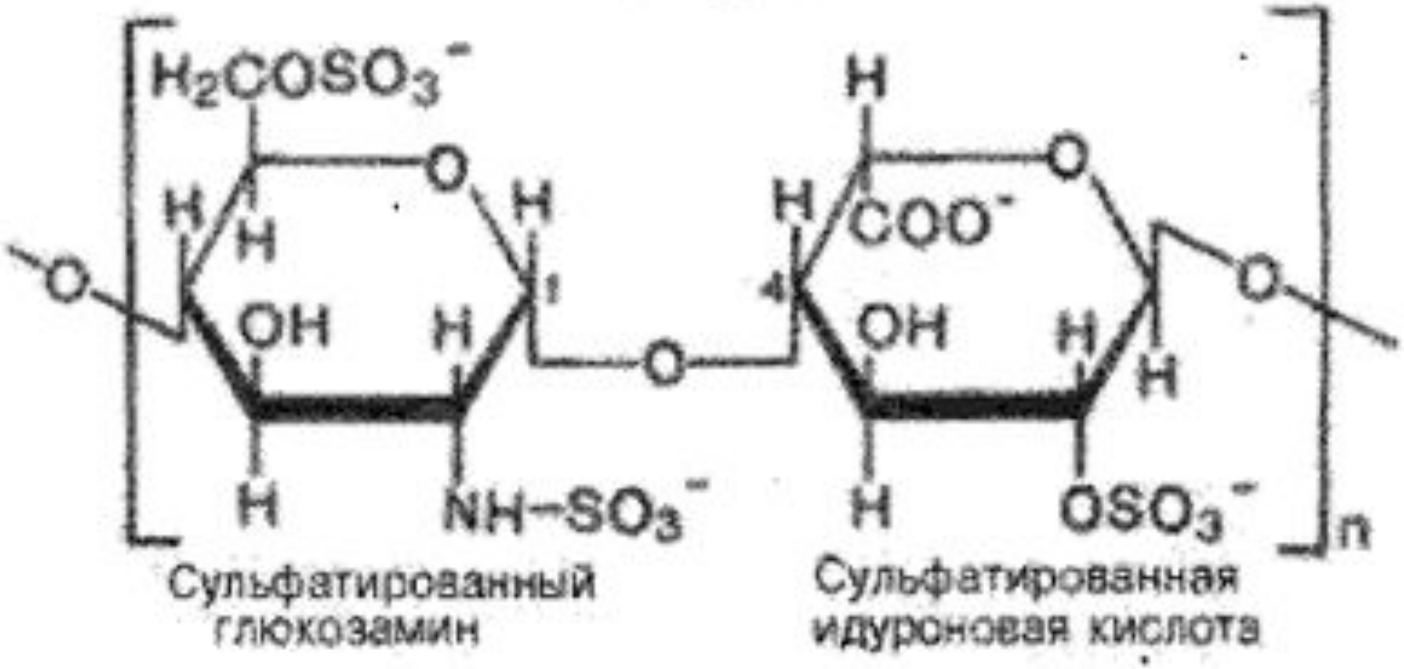
β-Глюкуроновая кислота N-ацетилглюкозамин

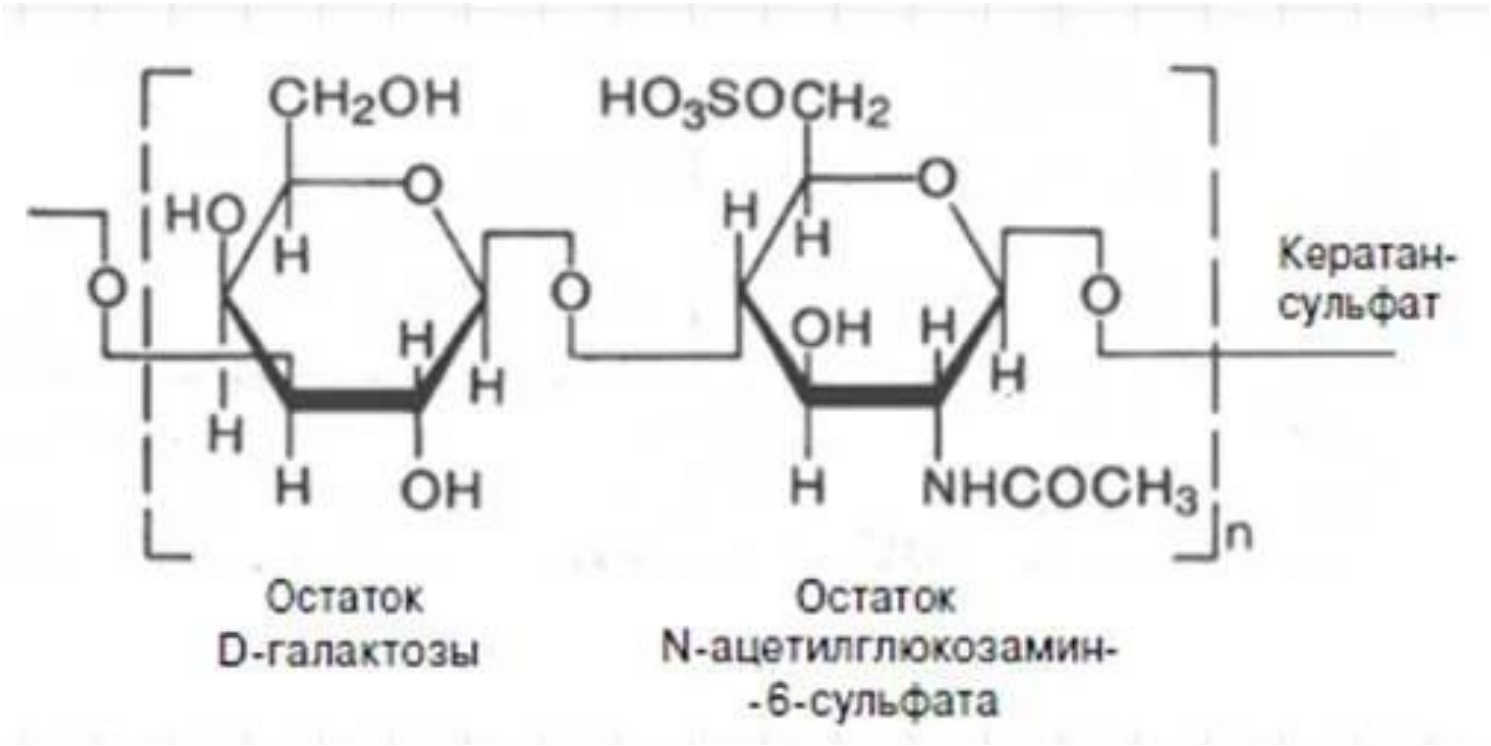


хондроитин-6-сульфат



Гепарин


$H_2COSO_3^-$
H
O
H
H
H
COO⁻
O
O
OH
H
1
4
OH
H
H
O
H
NH–SO_3^-
H
OSO_3^-
n
Сульфатированный глюкозамин
Сульфатированная идуроновая кислота


CH2OH
HO3SOCH2
HO
H
O
H
H
H
H
OH
H
H
OH
H
H
H
NHCOCH3
n
Кератан-
сульфат
Остаток
D-галактозы
Остаток
N-ацетилглюкозамин-
-6-сульфата