

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Викрищук Н.И.

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
для студентов химического факультета по курсу
«Химия природных соединений»
«Олиго- и полисахариды»

Ростов-на-Дону

2015

Учебное пособие разработали: кандидат химических наук, доцент кафедры химии природных и высокомолекулярных соединений Н.И. Викрищук

Публикуется в соответствии с решением кафедры химии природных и высокомолекулярных соединений химического факультета ЮФУ, протокол № 4 от 25 января 2015г

Содержание

Содержание.....	3
Введение.....	4
Классификация олигосахаридов.....	5
Восстанавливающие олигосахариды	5-7
Невосстанавливающие олигосахариды.....	7-9
Полисахариды, их классификация.....	9
Гомополисахариды.....	10-14
Гетерополисахариды.....	14-17
Контрольные вопросы.....	18
Тест рубежного контроля.....	19
Литература.....	20

Введение

К олиго- и полисахаридам относятся соединения, молекулы которых построены из остатков моносахаридов, соединенных O-гликозидными связями. Разделение олиго- и полисахаридов довольно условно, т.к. в природе углеводы представлены непрерывным рядом соединений от моносахаридов до высших полисахаридов. Однако, поскольку для изучения олигосахаридов могут быть применены методы классической органической химии, а для изучения полисахаридов должны быть использованы методы химии ВМС, целесообразно разделение на класс олигосахаридов, содержащих от 2 до 8-10 моносахаридных звеньев, и на класс полисахаридов, являющихся более высокомолекулярными сахарами.

Олигосахариды. Классификация, номенклатура.

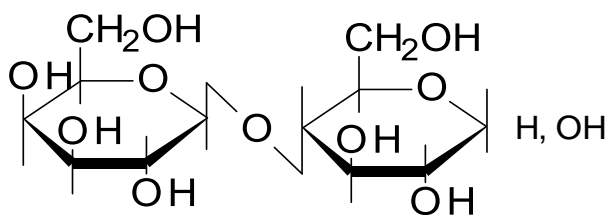
Название олигосахариды происходит от греческого *олигос* – немногий. Классифицируют олигосахариды: 1. По числу мономерных звеньев (выделяют дисахариды, трисахариды, тетрасахариды и т.д.)

2. По химическим свойствам олигосахариды делятся на восстанавливающие (редуцирующие) и невосстанавливающие (нередуцирующие).

Восстанавливающие олигосахариды.

Олигосахариды, в которых все гликозидные связи образованы полуацетальным гидроксильной группой одного моносахарида и спиртовым гидроксильной группой другого, в конце цепи остается один незамещенный полуацетальный гидроксил. Такие олигосахариды проявляют восстанавливающие свойства, характерные альдегидные реакции и называются восстанавливающими олигосахаридами. Наиболее часто в природе встречаются такие восстанавливающие дисахариды, как лактоза (молочный сахар) и мальтоза.

Лактоза содержится в молоке (4-8%). Построена она из остатков галактозы и глюкозы, соединенных $\beta(1\rightarrow4)$ -гликозидной связью.

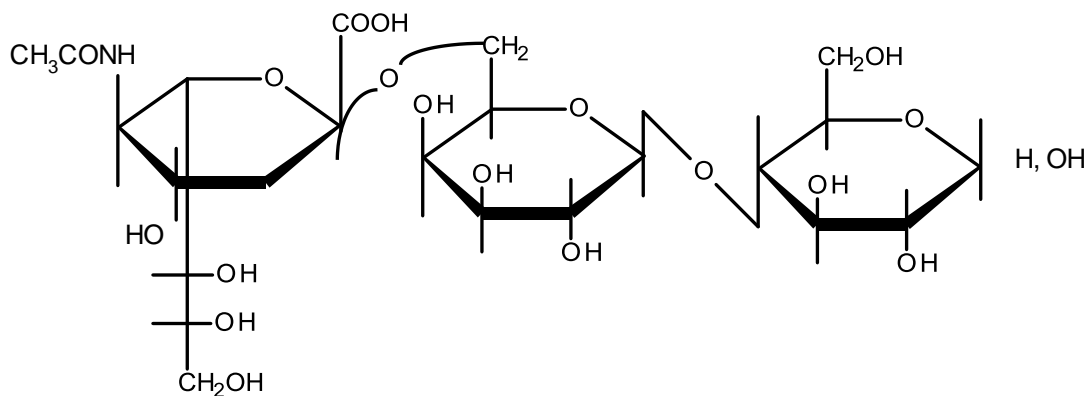


В названии дисахариды первая молекула приобретает суффикс *-озил*, а у второй сохраняется суффикс *-оза* и указываются конфигурации обоих аномальных атомов углерода. Таким образом, полное химическое название лактозы: β -D-галактопиранозил-(1 \rightarrow 4)-D-глюкопираноза.

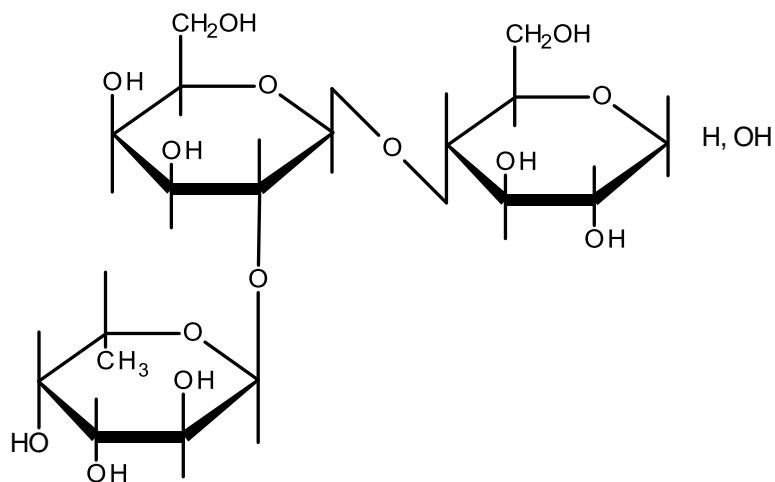
Из женского молока выделено более 10 олигосахаридов, структурным фрагментом которых служит лактоза, делящиеся на две группы.

Первая группа - это три-, тетра- и пентасахариды, соединенные с остатком сиаловой кислоты.

Простейший представитель первой группы - трисахарид, в котором остаток сиаловой кислоты присоединен к лактозе в положении 6 галактозного цикла.



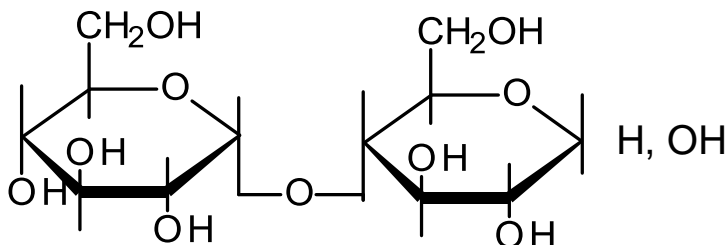
Вторая группа включает олигосахариды, содержащие остаток фукозы (6-дезоксигалактозы), соединенной с лактозой, например трисахарид, в котором остаток L-фукозы в α -форме образует гликозидную связь с гидроксильной группой в положении 2 галактозного остатка лактозы.



Такие олигосахариды имеют большое значение для формирования кишечной флоры новорожденных, с их действием связывают целебные свойства грудного молока. Некоторые из них подавляют рост кишечных

болезнетворных бактерий. Сиалосодержащие олигосахариды активны против столбняка и холеры.

Другой распространенный восстанавливающий дисахарид - мальтоза (солодовый сахар), содержащий два остатка глюкозы и $\alpha(1\rightarrow4)$ - гликозидную связь.

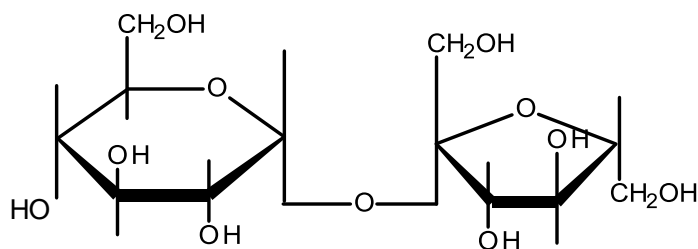


α -D-глюкопиранозил-(1 \rightarrow 4)-D-глюкопираноза (мальтоза) - основной продукт расщепления крахмала, кроме того содержится в солоде, проросших, а затем высушенных и измельченных зернах хлебных злаков.

Невосстанавливающие олигосахариды

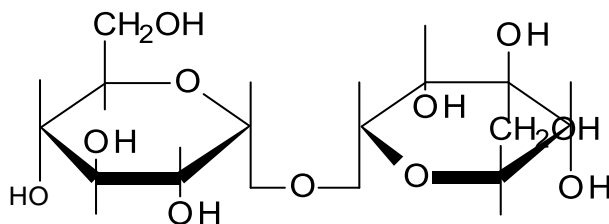
Олигосахариды, у которых в образовании гликозидных связей задействованы все полуацетальные гидроксилы, не проявляют восстанавливающих свойств, характерных альдегидных реакций и называются невосстанавливающими (нередуцирующими) олигосахаридами.

Типичными представителями являются сахароза и трегалоза. Сахароза содержится в свекле, сахарном тростнике, кленовом соке, кукурузе, пальмовом соке, во многих плодах и ягодах. Построена она из остатков D-глюкопиранозы и D-фруктофуранозы, соединенных гликозидной связью между аномерными атомами углерода.



Название строится аналогично названию восстанавливающих дисахаридов, однако вторая молекула моносахарида получает суффикс - *озид*. Так, сахарозу называют α -D-глюкопиранозил-(1 \rightarrow 2)- β -D-фруктофуранозидом.

Трегалоза (микоза или грибной сахар) состоит из двух остатков глюкозы и может быть названа α -D-глюкопиранозил-(1 \rightarrow 1)- α -D-глюкопиранозидом.



По свойствам дисахариды представляют собой хорошо кристаллизующиеся вещества, легко растворимы в воде и в 45 - 48°-ном спирте, плохо растворимы в 96°-ном спирте; оптически активны; сладки на вкус. Гидролиз дисахаридов (для сахарозы называется инверсией) происходит при действии кислот; при наличии 5-членного кольца в моносахаридном остатке скорость кислотного гидролиза дисахаридов возрастает. Гидролиз дисахаридов осуществляется также ферментами (карбогидразами), например α - или β -гликозидазами (в зависимости от типа гликозидной связи в дисахаридах). В результате гидролиза образуются моносахариды.

Дисахариды широко распространены в животных и растительных организмах. Они встречаются в свободном состоянии (как продукты биосинтеза или частичного гидролиза полисахаридов), а также как структурные компоненты гликозидов и др. соединений. Обычно дисахариды получают из природных источников (например, сахарозу - из сахарной свёклы или сахарного тростника, лактозу - из молока животных).

Синтезируют олигосахариды обычно реакцией ацетогалогеноз с другими моносахаридами по методу Кенигса-Кнорра или ферментативным

катализом. Мальтоза уже в 1902 г была получена действием ферментов из дрожжей на конц. раствор глюкозы. Из фосфорнокислого эфира глюкозы (1-фосфат) и фруктозы при действии фермента фосфатазы получается сахароза.

Полисахариды (гликаны)

Полисахариды представляют собой высокомолекулярные вещества (молекулярный вес от 20 000 до 1000 000 и выше), построенные по типу биоз и полиоз. При полном гидролизе в кислой среде они образуют моносахариды.

Полисахариды, образующие при полном гидролизе один моносахарид, называются гомополисахаридами, а дающие смесь двух и более моносахаридов, называются гетерополисахаридами. Полисахариды делятся также на линейноконденсированные и разветвленные.

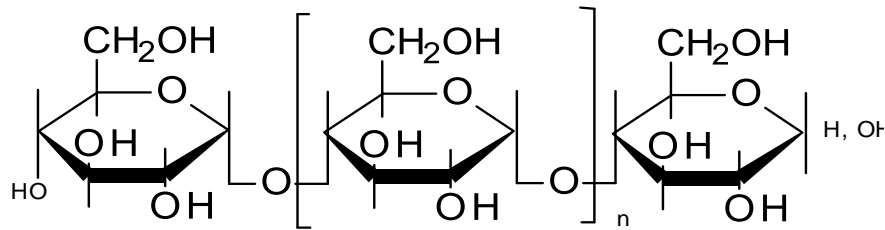
Полисахариды называются также гликанами, в зависимости от природы монозного звена выделяют маннаны, глюканы, галактаны и т.д.

Полисахариды составляют основную массу органического вещества на Земле. Большая часть сухого веса высших наземных растений и водорослей приходится на полисахариды. Несколько меньшее количество полисахаридов выполняет скелетные функции, обеспечивая жесткость клеток или их агрегатов. К полисахаридам, выполняющим скелетные функции, относятся целлюлоза и хитин – два наиболее распространенных в природе вещества. Целлюлоза является основным структурным материалом растений, хитин служит главным компонентом скелета членистоногих, а также входит в состав клеточных стенок грибов. Особыми функциями обладают гликопротеины сложного строения, углеводсодержащие биополимеры, в которых с белковыми молекулами ковалентно связаны полисахаридные цепи. Среди гликопротеинов известны ферменты, гормоны, компоненты плазмы крови, защитные белки – иммуноглобулины, муцины (слюна, секреты кишечника, бронхов).

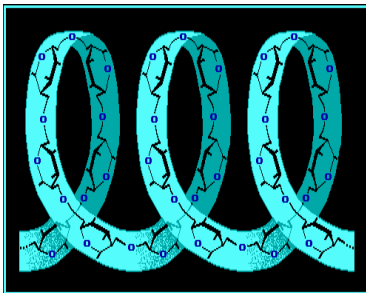
Гомополисахариды.

Одним из наиболее важных гомополисахаридов является крахмал. Крахмал - это неоднородным полисахарид, он состоит из смеси полисахаридов амилозы и амилопектина. Содержание амилозы достигает 10-20%, амилопектина – 80%.

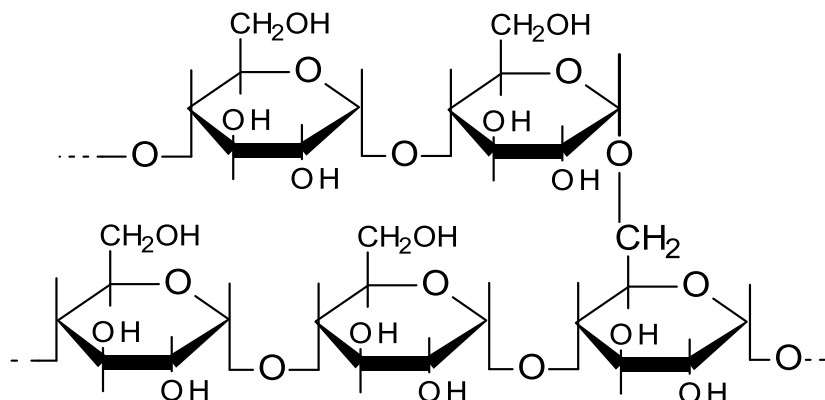
Амилоза- это линейноконденсированный полисахарид, в котором остатки глюкозы связаны $\alpha(1\rightarrow4)$ гликозидной связью.



Неразветвленная цепь амилозы включает 200-1000 глюкозных остатков, $M = 160\ 000$. По данным РСА макромолекула амилозы свернута в спираль, на каждый виток спирали приходится 6 моносахаридных звеньев.

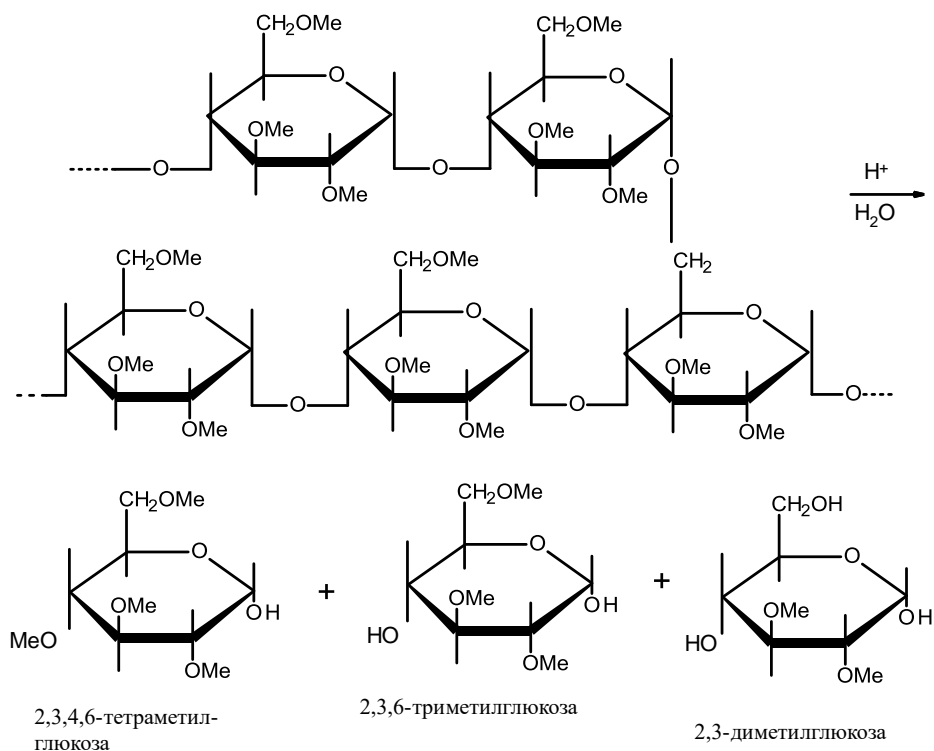


В отличие от амилозы амилопектин обладает высокоразветвленным строением. Остатки D-глюкозы в линейных участках связаны, как и в амилозе, $\alpha(1\rightarrow4)$ связями, а в точках разветвления имеются дополнительные связи $\alpha(1\rightarrow6)$.



При гидролизе полностью метилированной амилозы образуется 99% 2,3,6-триметилглюкозы (2) и около 0,4 % 2,3,4,6-тетраметилглюкозы (1), 1,2,3,6-тетраметилглюкоза не образуется, т.к. при гидролизе метоксильная группа при первом углеродном атоме омыляется и образуется 2,3,6-триметилглюкоза. Таким образом выясняют, какие атомы принимают участие в образовании гликозидных связей в полисахариде.

При гидролизе полностью метилированного амилопектина образуется преобладающее количество 2,3,6-триметилглюкозы, около 4 % 2,3,4,6-тетраметилглюкозы и примерно такое же количество 2,3-диметилглюкозы, образующейся из точек ответвления.

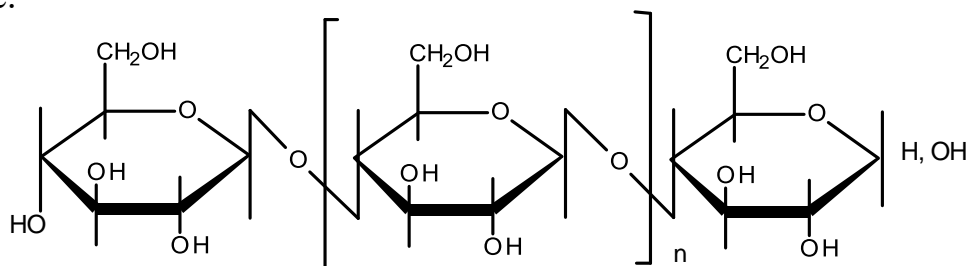


Целлюлоза (клетчатка)

Название происходит от латинского *cellula* – клеточка. В чистом виде она известна в виде ваты или фильтровальной бумаги. Макромолекула целлюлозы состоит из остатков D-глюкозы, оптическое вращение и ИК спектры указывают на β-конфигурацию ее гликозидных центров.

Роль целлюлозы, основного компонента клеточной стенки высших растений, играющего роль механического каркаса, непосредственно связана с особенностями химического строения макромолекулы и характером надмолекулярной структуры.

Незначительная восстановительная способность целлюлозы и незначительное содержание 2,3,4,6-тетраметилцеллюлозы в продуктах гидролиза доказывают большую длину ее цепей и неразветвленное строение.



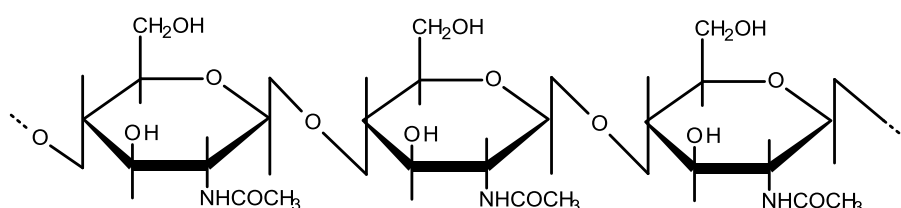
Целлюлоза – волокнистое вещество. Она не плавится и не переходит в парообразное состояние: при нагревании примерно до 350°C целлюлоза разлагается – обугливается. Целлюлоза нерастворима ни в воде, ни в большинстве других неорганических и органических растворителях. Неспособность целлюлозы растворяться в воде – неожиданное свойство для вещества, содержащего по три гидроксильные группы на каждые шесть атомов углерода. Хорошо известно, что полигидроксильные соединения легко растворяются в воде. Нерастворимость целлюлозы объясняется тем, что ее волокна представляют собой как бы «пучки» расположенных параллельно нитевидных молекул, связанных множеством водородных связей, которые образуются в результате взаимодействия гидроксильных групп. Внутри подобного «пучка» растворитель проникнуть не может, а следовательно, не происходит и отрыва молекул друг от друга.

Основная масса используется для изготовления хлопчатобумажных тканей и бумаги. Кроме того, на основе целлюлозы производятся искусственные волокна (вискозный, ацетатный шелк), пластмассы, взрывчатые вещества (пироксилин), защитные коллоиды, эмульгаторы, гидролизный спирт.

В организме человека отсутствуют ферменты, расщепляющие целлюлозу до глюкозы, но она является необходимым для нормального питания балластным веществом. В пищеварительном тракте жвачных животных (коров, овец и т.д.) присутствуют бактерии, вырабатывающие ферменты, которые расщепляют целлюлозу до глюкозы.

Хитин

Хитин – аминополисахарид, являющийся главным компонентом внешнего скелета насекомых и ракообразных, а также составляет клеточную стенку многих грибов. По строению хитин подобен целлюлозе, только вместо гидроксильной группы у 2-го углеродного атома находится ацетиламиногруппа – CH_3CONH . Это белое вещество, нерастворимое в воде, кислотах и щелочах, выполняет опорные и механические функции в животных организмах, подобно целлюлозе в растениях.



При обработке хитина горячей щедочью отщепляется ацетильная группа и образуется аминополисахарид хитозан. При кислотном гидролизе хитина образуется глюкозамин, при гидролизе под действием энзима, находящегося в кишечнике улиток – N-ацетилглюкозамин.

Гетерополисахариды. Полисахариды соединительной ткани.

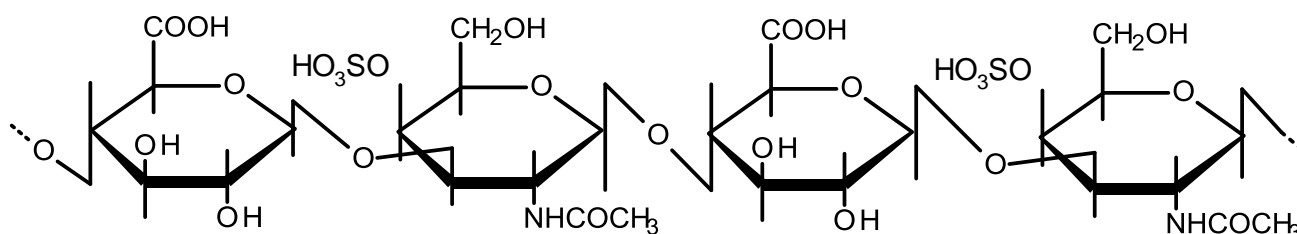
Среди полисахаридов соединительной ткани наиболее полно изучены хондроитинсульфаты (кожа, хрящи, сухожилия), гиалуроновая кислота (стекловидное тело глаза, пуповина, хрящи, суставная жидкость), гепарин (печень). Эти полисахариды обладают общими чертами в строении: их неразветвленные цепи построены из дисахаридных остатков, в состав которых входят уроновая кислота (D-глюкуроновая, D-галактуриновая, L-

идуроновая) и ацетилгексозамин (N-ацетилглюкозамин, N-ацетилгалактозамин).

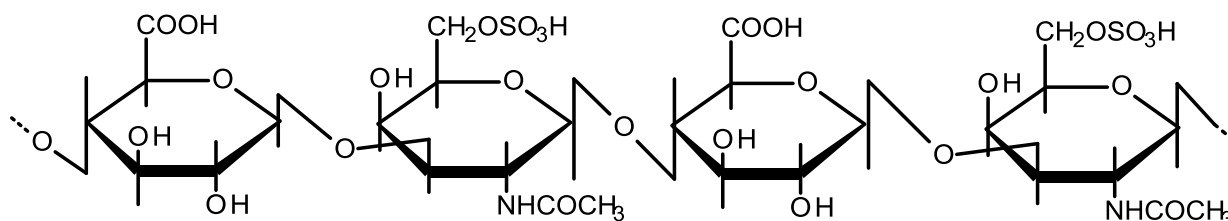
Хондроитинсульфаты

Выделяют хондроитинсульфаты А, В и С. Хондроитинсульфаты А и С построены из чередующихся остатков N-ацетил-D-галактозамина и D-глюкуроновой кислоты и различаются только положением остатка серной кислоты, в хондроитинсульфате А он присоединен к ОН группе при С4 галактозамина, а в хондроитинсульфате С – при С6.

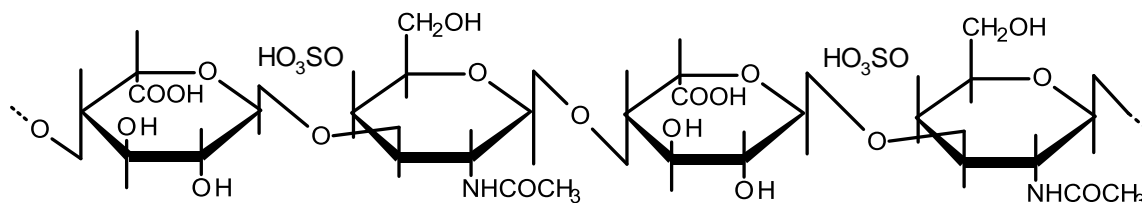
Хондроитинсульфат А построен из остатков D-глюкуроновой кислоты и N-ацетилглюкозамина, содержит связи $\beta(1\rightarrow3)$ и $\beta(1\rightarrow4)$.



Хондроитинсульфат С имеет аналогичное строение.

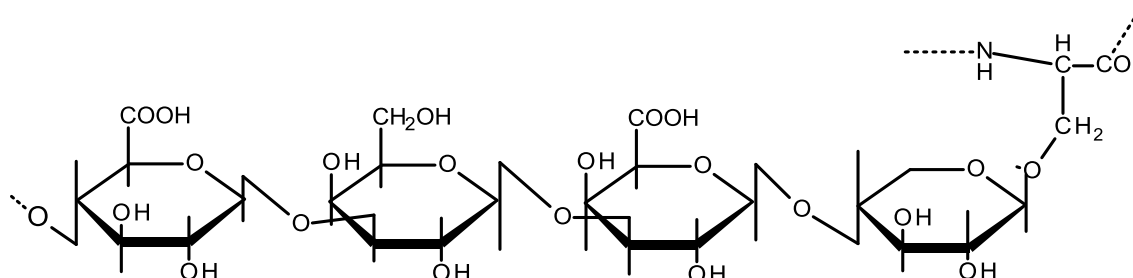


Хондроитинсульфат В сходен с А, только вместо D-глюкуроновой кислоты он содержит ее эпимер по С5 – L-идуроновую кислоту.



Молекулярная масса хондроитинсульфатов составляет 10 000 - 60 000.

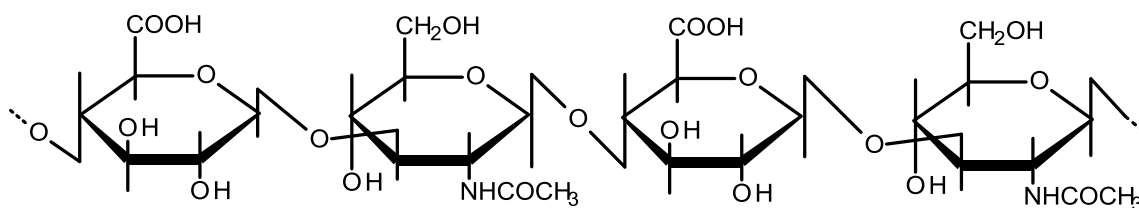
Хондроитинсульфаты – одна из составных частей хряща (около 40% его веса), содержатся кроме того в коже, роговице, склере, костях, связывают воду и ионы кальция. В тканях они ковалентно связаны со специфическим белком через тетрасахаридный фрагмент.



Хондроитинсульфатпротеин обладает очень высокой вязкостью, связывает воду в 10-100 раз сильнее, чем свободный хондроитинсульфат.

Гиалуроновая кислота

Получила свое название в связи с тем, что впервые была выделена из стекловидного тела глаза (hialoid) и среди ее структурных компонентов была выделена уоновая кислота. Этот гетерополисахарид построен из чередующихся остатков D-глюкуроновой кислоты и N-ацетилглюкозамина, связанных $\beta(1\rightarrow3)$ связями, Дисахаридные фрагменты связаны $\beta(1\rightarrow4)$ связью



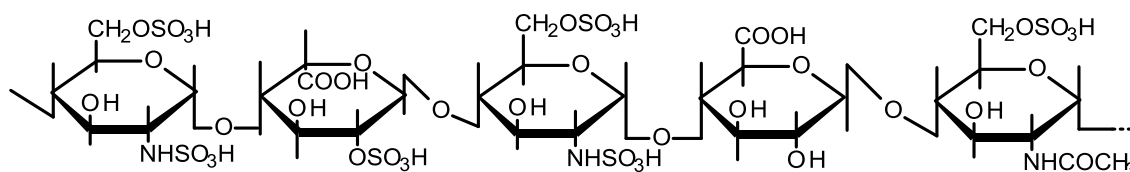
Стойкость тканей к проникновению инфекции объясняется высокой вязкостью гиалуроновой кислоты. Она также служит в качестве смазки в суставах. В тканях связана с белком ковалентными связями через тетрасахаридный фрагмент подобно хондроитинсульфатам.

Гиалуроновая кислота и хондроитинсульфаты образуют сложные протеогликановые комплексы. По данным электронографии структура агрегатов хрящевой ткани напоминает ерш для мытья бутылок. Центральную вытянутую часть агрегата составляет гиалуроновая кислота, по всей ее

длине, через каждые 10 моносахаридных звеньев, перпендикулярно основной оси располагаются хондроитинсульфатные протеогликановые субъединицы.

Гепарин

Впервые выделен из печени (hepar), в связи с чем и получил свое название. Впоследствии был найден во многих тканях и органах. Структурными компонентами гепарина являются Д-глюкозамин и две уроновые кислоты: Д-глюкуроновая и L-идуруновая. Внутри дисахаридного фрагмента осуществляется $\alpha(1\rightarrow4)$ гликозидная связь, а между дисахаридными фрагментами - $\alpha(1\rightarrow4)$ связь, если фрагмент заканчивается L-идуруновой кислотой и $\beta(1\rightarrow4)$ связь, если Д-глюкуроновой кислотой. Аминогруппа сульфатирована, а у некоторых глюкозаминных остатков ацетилирована. Сульфатные группы содержатся у ряда L-идуруновых кислот при C-2, а также глюкозаминных остатков при C-6. Остатки Д-глюкуроновой кислоты не сульфатированы.



Гепарин препятствует свертыванию крови в кровеносных сосудах. Кроме того, он участвует в регулировании обмена липидов – жиров и холестерина. В природных условиях гепарин связан с белком через тетрасахаридный фрагмент, концевым звеном которого является ксилоза.

Контрольные вопросы и задания

1. Гексозан, построенный из остатков маннозы, соединенных $\alpha(1-4)$ связью.
2. Восстанавливающие дисахариды, состоящие из D-галактозы и D-маннозы, в которых реализуются $\alpha(1\rightarrow4)$ и $\beta(1\rightarrow3)$ гликозидные связи.
3. Восстанавливающие дисахариды, состоящие из D-аллозы и L-идозы, в которых реализуются $\alpha(1\rightarrow4)$ и $\beta(1\rightarrow3)$ гликозидные связи.
4. Восстанавливающие дисахариды на основе D-глюкозы с $\beta(1\rightarrow6)$ и $\alpha(1\rightarrow3)$ гликозидными связями.
5. Невосстанавливающие дисахариды на основе D-галактозы и D-глюкозы с $\beta(1\rightarrow1)$ и $\alpha(1\rightarrow1)$ гликозидными связями.
6. Трисахарид, в котором остаток L-фукозы в α -форме образует гликозидную связь с гидроксильной группой в положении 4 глюкозного остатка сахарозы.
7. Доказать методом метилирования строение гомополисахарида, состоящего из остатков D-маннозы, связанных $\alpha(1\rightarrow4)$ гл. связями.
8. Доказать методом метилирования строение гомополисахарида, состоящего из остатков D-аллозы, связанных $\beta(1\rightarrow4)$ гл. связями
9. Изобразить гетерополисахарид, состоящий из остатков D-глюкуроновой кислоты и N-ацетил- D-галактозамина, связанных $\beta(1\rightarrow3)$ гликозидными связями.
10. Изобразить гетерополисахарид, состоящий из остатков L-идуриновой кислоты и N-ацетил- D-глюкозамина, связанных $\beta(1\rightarrow4)$ гликозидными связями.
11. Перечислить структурные фрагменты гепарина. Какие гликозидные связи реализуются в этом полисахариде?

ТЕСТ РУБЕЖНОГО КОНТРОЛЯ

Тест содержит 6 заданий, на выполнение которых отводится 3 минуты. Выберите наиболее правильный, по Вашему мнению, вариант ответа и отметьте его любым значком в бланке ответов.

1. Полисахариды - это			
1)	<i>полимерные соединения</i>	2)	<i>продукты окисления моноз</i>
3)	<i>продукты метаболизма сахаров</i>	4)	<i>продукты поликонденсации моноз</i>
2. Галактан построен			
1)	<i>из остатков глюкозы</i>	2)	<i>из дисахаридов</i>
3)	<i>из остатков галактозы</i>	4)	<i>из остатков лактозы</i>
3. Лактоза - это			
1)	<i>дисахарид</i>	2)	<i>пептид</i>
3)	<i>полисахарид</i>	4)	<i>моносахарид</i>
4. Мальтоза построена			
1)	<i>из остатков глюкозы</i>	2)	<i>из остатков галактозы и глюкозы</i>
3)	<i>из остатков галактозы</i>	4)	<i>из остатков глюкозы и маннозы</i>
5. Хондроитинсульфаты содержатся			
1)	<i>в костях</i>	2)	<i>в коже</i>
3)	<i>в суставной жидкости</i>	4)	<i>в хрящах, сухожилиях</i>
6. Основная функция гепарина			
1)	<i>антикоагулянт крови</i>	2)	<i>способствовать гидролизу гликогена</i>
3)	<i>запасать энергию</i>	4)	<i>гидролизовать крахмал</i>

Бланк ответов

№	1	2	3	4	5	6
1)						
2)						
3)						
4)						

Литература

1. Степаненко Б.Н. Химия и биохимия углеводов. Полисахариды. М., Высшая школа, 1978 г. Учебное пособие для вузов
2. Ю.А. Овчинников. Биоорганическая химия. М., Просвещение, 1987 г.
3. Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков. Биоорганическая химия. М., Дрофа, 2005 г.