



ОЛИГОСАХАРИДЫ И ПОЛИСАХАРИДЫ

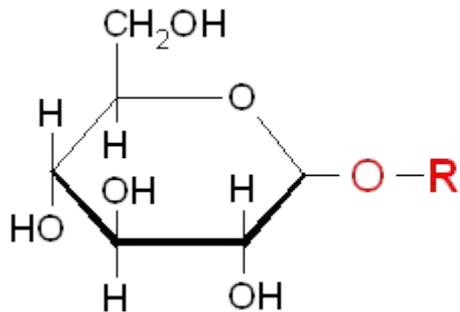
1. ОЛИГОСАХАРИДЫ

- Олиго – (греч. *olygos* «несколько»)
- Олигосахариды подвергаются гидролизу с образованием нескольких молекул моносахаридов (от 2-х до 10)
- Чаще всего это дисахариды или биозы

Классификация олигосахаридов

- 1. По числу моносахаридных звеньев: дисахариды, трисахариды, тетрасахариды, пентасахариды и т. д.
- 2. По способности окисляться, восстанавливая окислитель, на восстанавливающие и не восстанавливающие.
- **ВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕ** (целлобиоза, мальтоза, лактоза)
- **НЕВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕ** (сахароза)

Структура дисахаридов

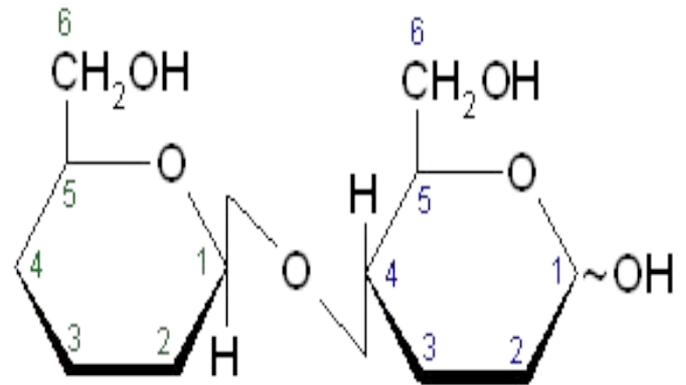
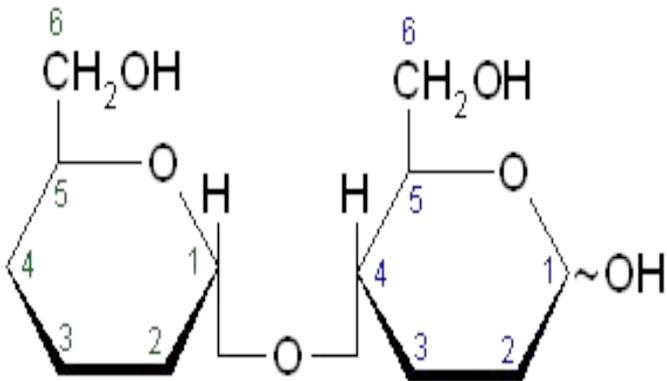


R = остаток моносахарида

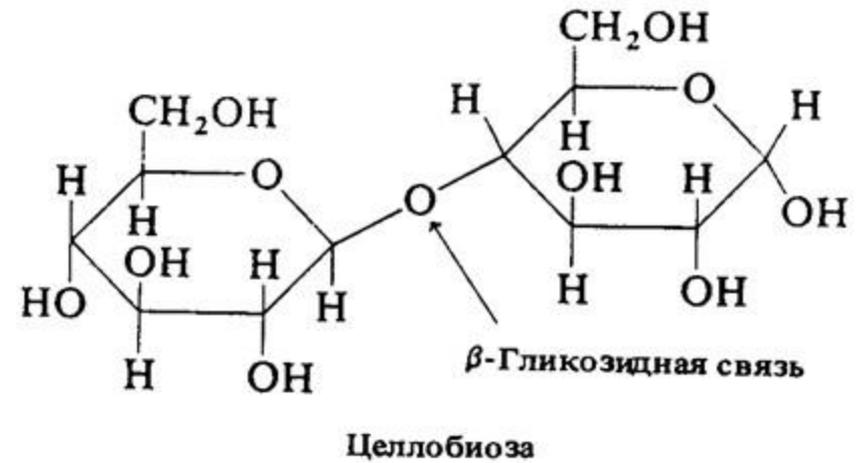
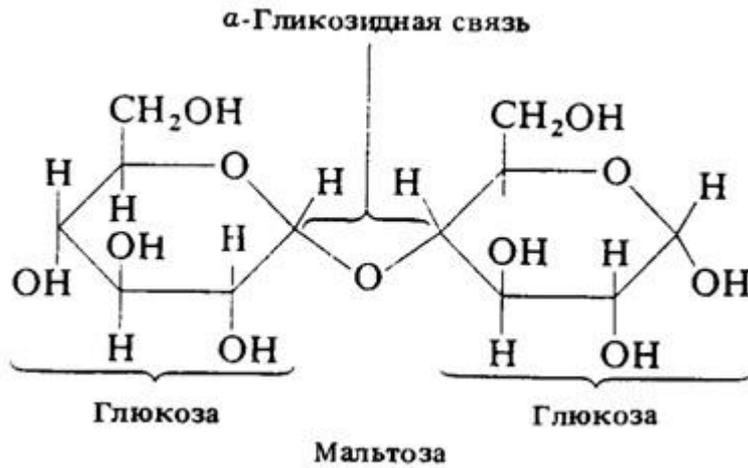
Два остатка моносахаридов связаны друг с другом **гликозидной связью**

Гликозидная связь

- Связь двух остатков сахаров через атом кислорода при аномерном углеродном атоме называется **гликозидной связью**
- Различают α - и β -гликозидные связи в зависимости от конфигурации аномерного атома углерода.

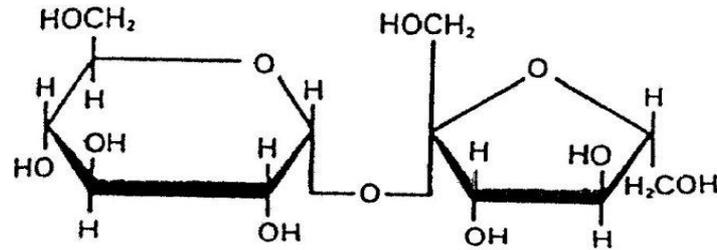


Гликозидная связь

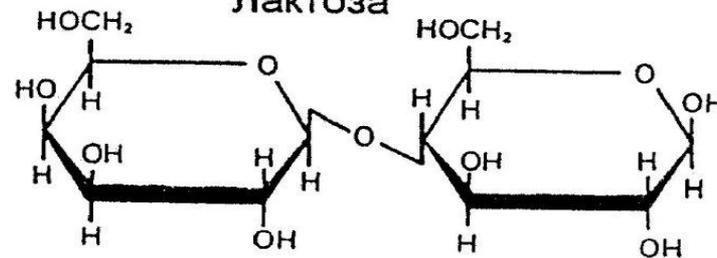


Гликозидная связь

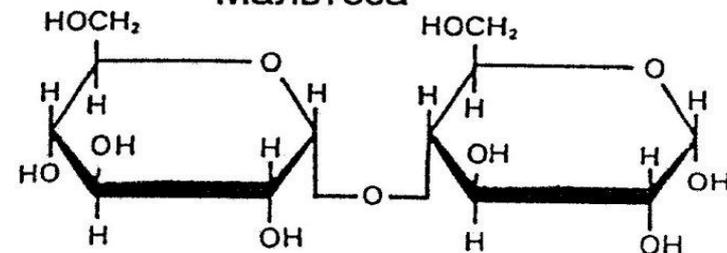
Сахароза



Лактоза



Мальтоза



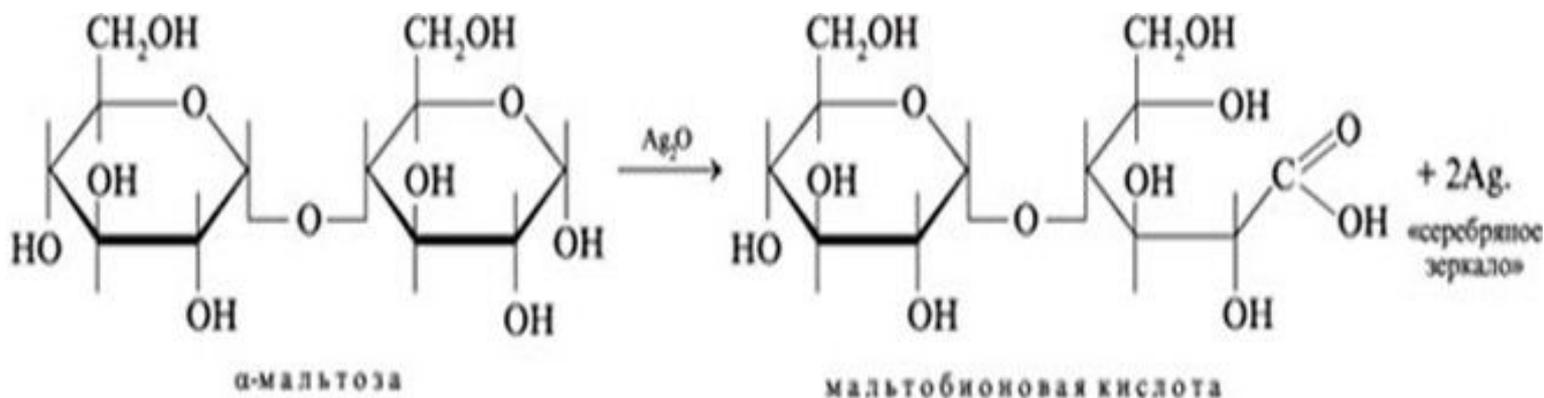
Мальтоза (солодовый сахар, лат. malt - солод)

Восстанавливающий дисахарид, состоящий из двух молекул глюкозы, связанных α -1-4 гликозидной связью ($C_{12}H_{22}O_{11}$)



Мальтоза — химические свойства

Окисление, реакция «серебряного зеркала»



Гидролиз / Конденсация



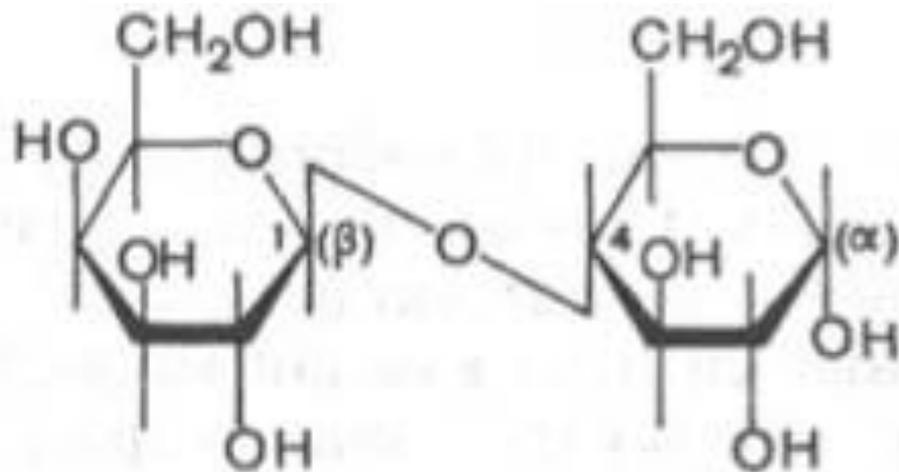
Мальтоза — применение

- Является источником энергии
- Употребляется для приготовления домашнего кваса, пива, винокурения
- Служит вкусовой добавкой при выпечке хлеба
- Используется для изготовления продуктов диетического питания, в том числе детского и спортивного
- Является составной частью патоки



Лактоза (молочный сахар, лат. lactis - молоко)

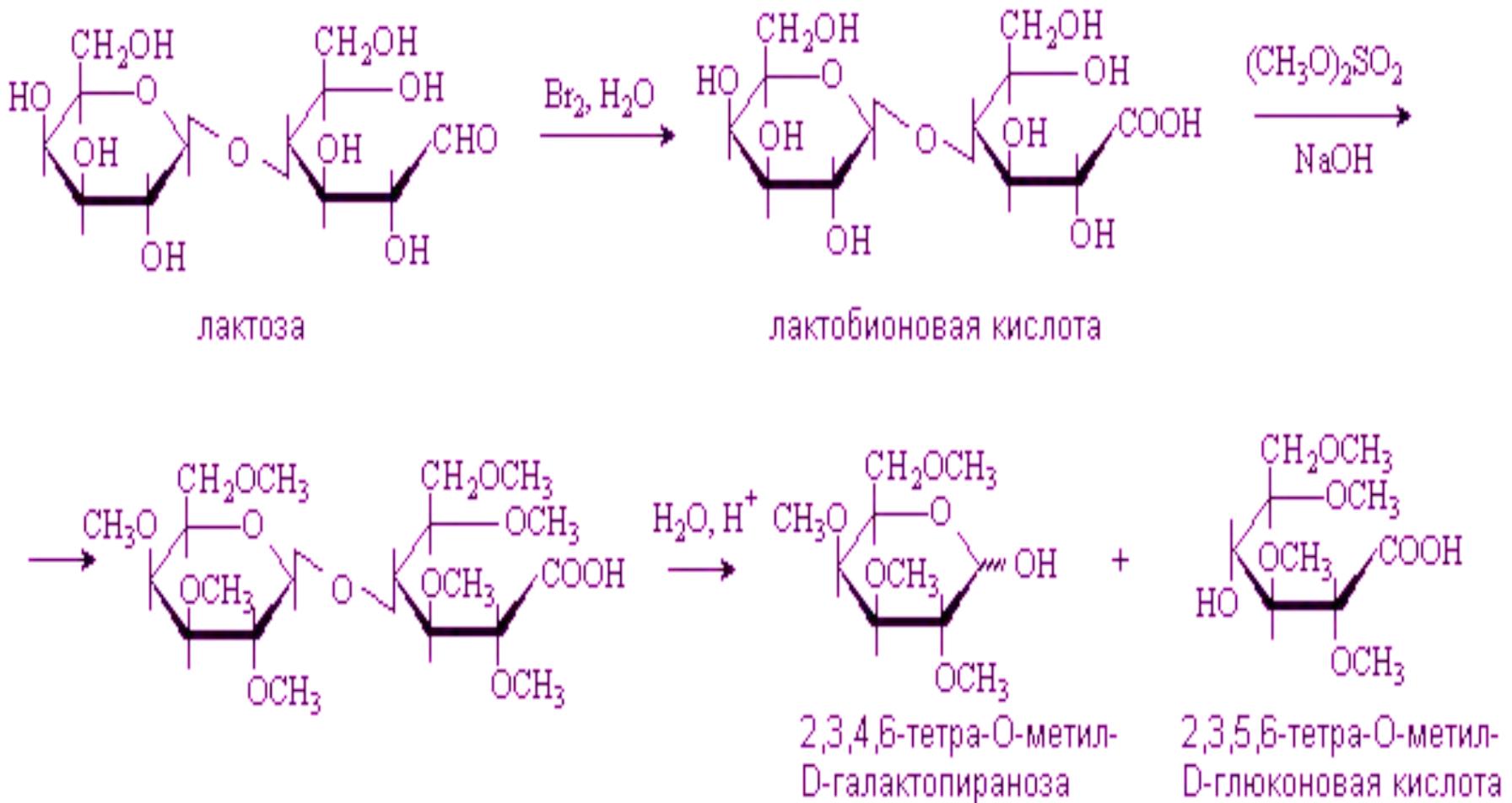
Восстанавливающий дисахарид, состоящий из молекулы глюкозы и галактозы, связанных β -1-4 гликозидной связью ($C_{12}H_{22}O_{11}$)



Лактоза

Лактоза — химические свойства

Окисление, метилирование, гидролиз



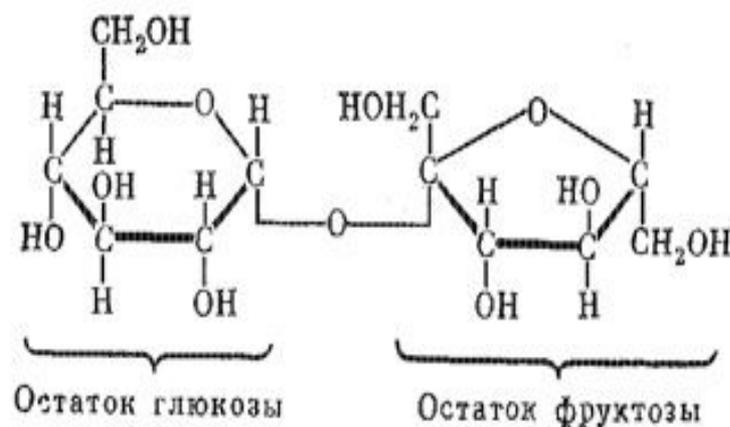
Лактоза — свойства и применение

- Является важным питательным веществом для детей
- Лактоза — источник энергии для нервной системы
- Поддерживает нормальную микрофлору кишечника (лактобактерии)
- Нормализует кальциевый обмен
- Используется в фармацевтике



Сахароза (свекловичный или тростниковый сахар)

Невосстанавливающий дисахарид, состоящий из молекулы глюкозы и фруктозы, связанных α -1-6 гликозидной связью ($C_{12}H_{22}O_{11}$)

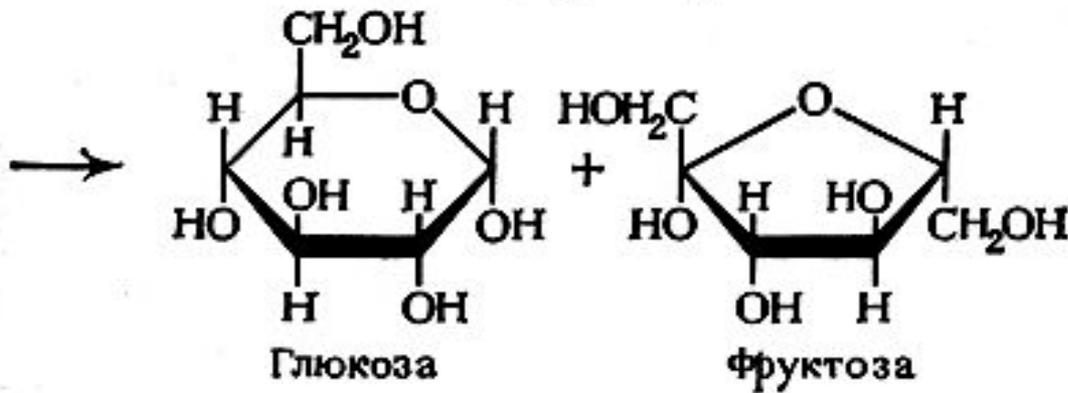
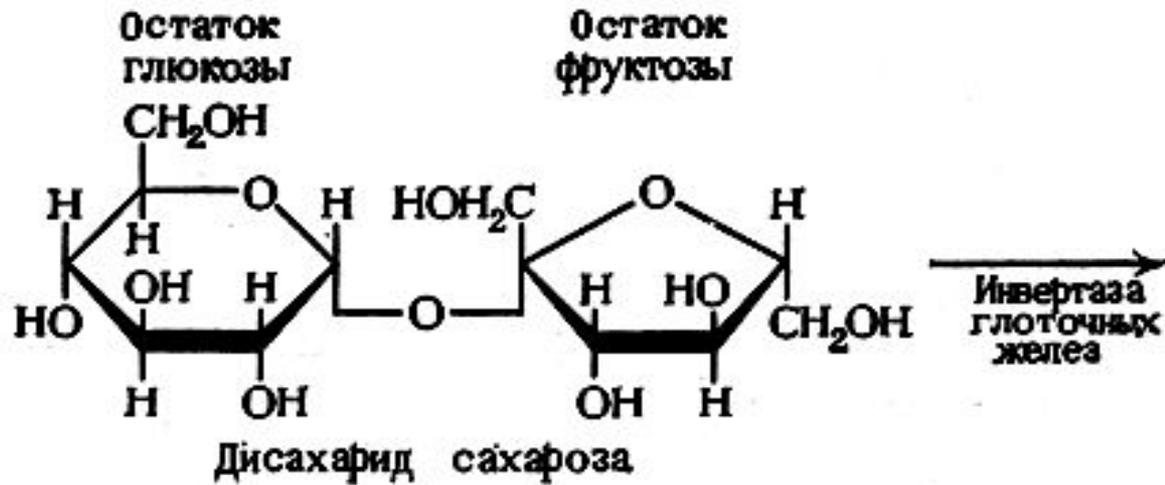


Сахароза — химические свойства

Сахароза не содержит свободных альдегидных и кетонных групп, поэтому является невосстанавливающим сахаром. Она является слабой кислотой с величиной константы диссоциации примерно такого же порядка, как и воды.

Альдегидной группы в сахарозе нет: при нагревании с аммиачным раствором оксида серебра (I) она не дает «серебряного зеркала», при нагревании с гидроксидом меди (II) не образует красного оксида меди (I).

Гидролиз сахарозы



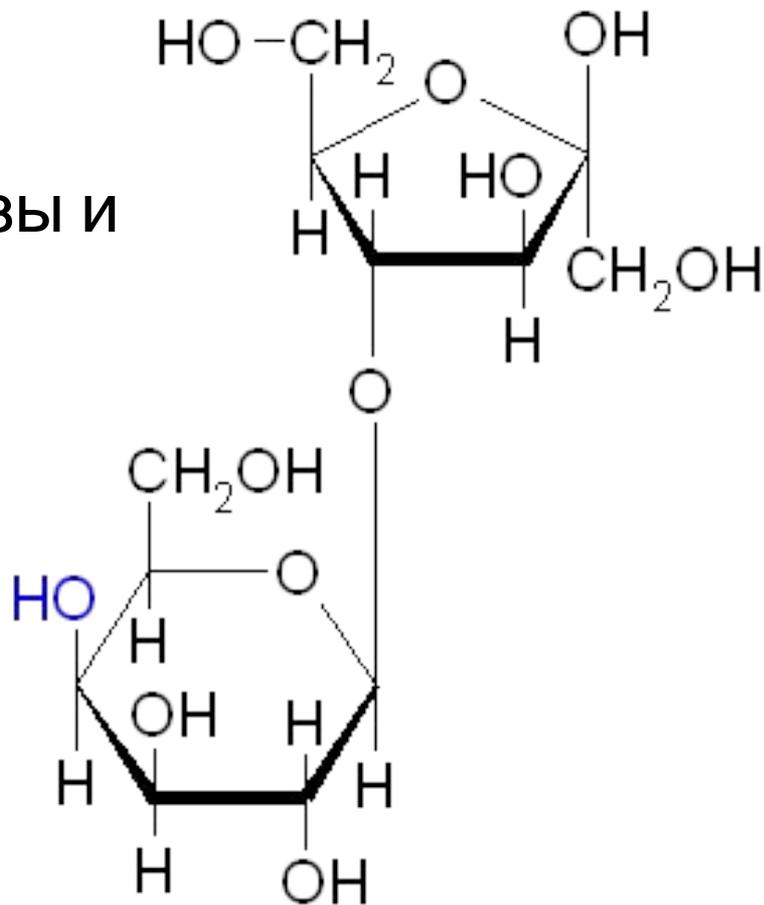
Лактулоза

Невосстанавливающий
синтетический дисахарид,
состоящий из молекул галактозы и
фруктозы, связанных α -1-4

связью



AvizInfo.by



Прочие сахараиды

Трегалоза (грибной сахар) - является основным углеводом гемолимфы насекомых

Рафиноза — состоит из галактозы, глюкозы и фруктозы. Содержится в сахарной свекле.

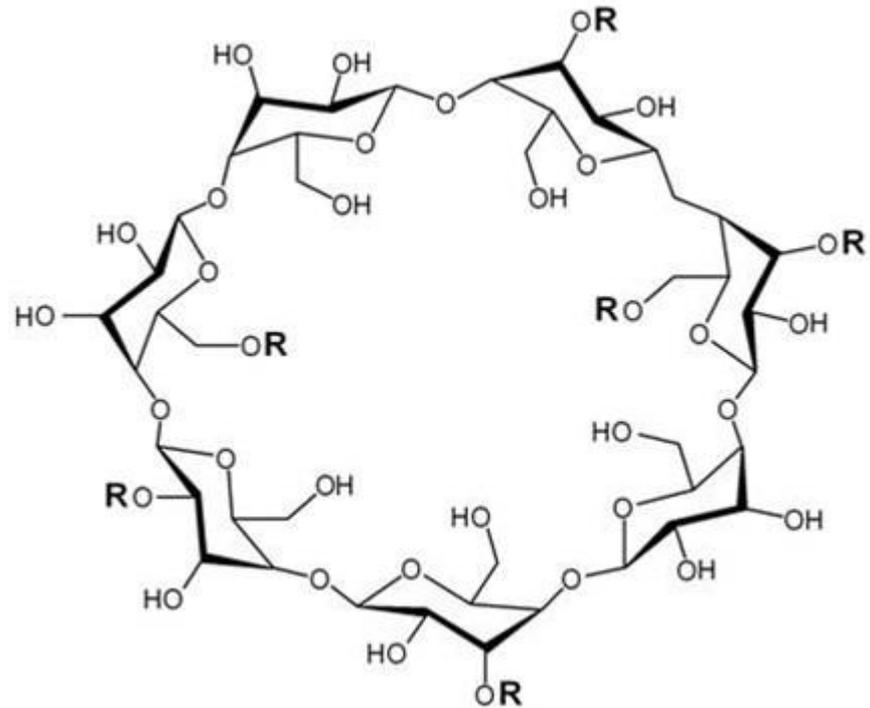
Другие трисахаридаы: генцианоза, мелецианоза, маннитриоза, целлотриоза, плантеоза

Стахиоза — тетрасахарид, состоящий из двух остатков галактозы, одного остатка глюкозы и фруктозы. Содержится в корнях *Stachys*, в семенах двудольных



Прочие сахараиды

β -циклодекстрин
используется как
стабилизатор и
влажнудерживающий
компонент в пищевой (E4) и косметической
промышленности



Свойства дисахаридов

Легко гидролизуются до моносахаров. Гидролиз *in vivo* происходит с помощью ферментов, гидролиз *in vitro* — с помощью кислот.

Восстанавливающие дисахариды, благодаря наличию свободного гликозидного гидроксила, могут переходить в развернутую альдегидную форму. В результате оксо-группа может окислиться, восстанавливая молекулу окислителя (бромная вода, гидроксид меди (II) или оксид серебра). Этим объясняется название дисахаридов «редуцирующие», или «восстанавливающие».

Свойства дисахаридов

Нередуцирующие дисахариды не могут переходить в раскрытую, цепную форму, потому что у них нет свободного гликозидного гидроксила, поэтому они не могут и окисляться.

Редуцирующие дисахариды, при растворении в воде, из циклической формы переходят в развёрнутую, а развёрнутая – опять в циклическую (α или β). В результате, через определенный промежуток времени, в растворе устанавливается равновесие между всеми этими формами. Пока равновесие не установилось, будет наблюдаться явление мутаротации.

Свежеприготовленные растворы нередуцирующих дисахаридов не мутаротируют, так как циклические

2. ПОЛИСАХАРИДЫ (полиозы)

- Поли – (греч. polys «многочисленный»)
- Служат резервными молекулами
- Участвуют в построении клеточных стенок и межклеточного вещества

Химические свойства полисахаридов

- 1. Окисление
- 2. Образование простых и сложных эфиров
- 3. Гидролиз (in vivo: крахмал гидролизуется амилазами, целлюза — целлюлазами, гемицеллюлозы - гемицеллюлазами)

Классификация полисахаридов

- По составу образующих звеньев

1. ГОМОПОЛИСАХАРИДЫ (ГЛИКАНЫ)

Состоят из молекул моносахаридов **одного вида** (чаще всего – из глюкозы)

В клетках животных и растений присутствуют **в свободном виде**

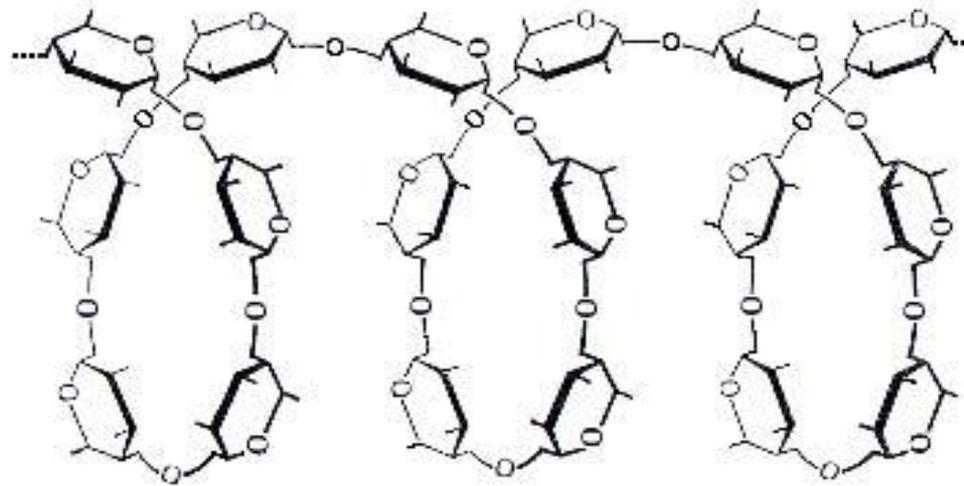
2. ГЕТЕРОПОЛИСАХАРИДЫ

Состоят из молекул производных моносахаридов **разного вида**

Всегда находятся в **виде комплекса с белками**

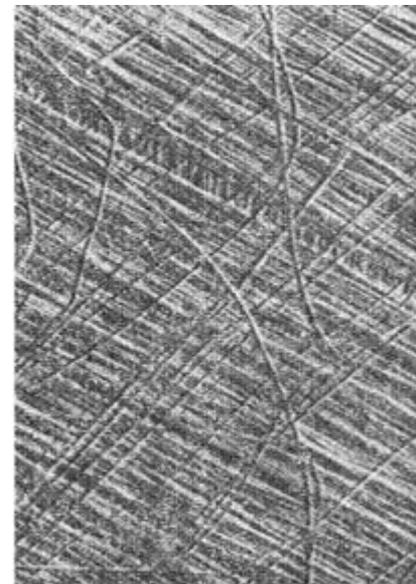
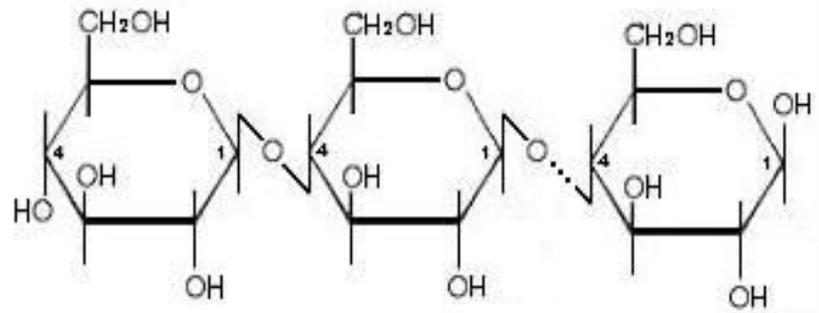
Структура полисахаридов

- Первичная структура полисахаридов — это последовательность мономерных остатков.
- Вторичная структура — например, амилоза представляет собой макромолекулу, свернутую в спираль



ЦЕЛЛЮЛОЗА (КЛЕТЧАТКА)

- Мономерное звено – β -D-глюкоза
- Структурная единица – дисахарид целлобиоза
- Связь – β -1,4-O-гликозидная
- Длина цепи – 300-3000 остатков глюкозы (может быть больше)
- Молекулярная масса – от 50000 до 500000 (может доходить до 1-2 млн)



ЦЕЛЛЮЛОЗА

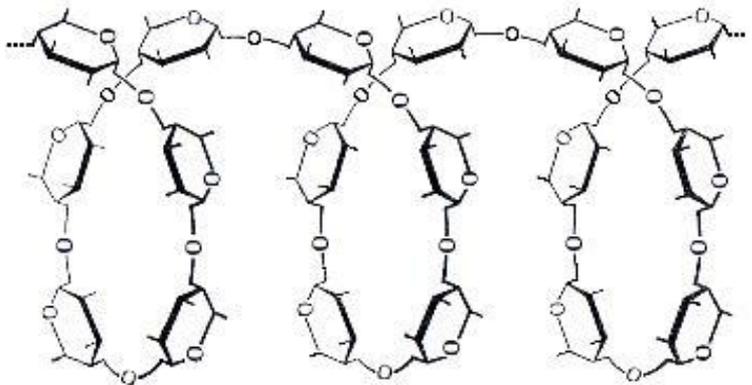
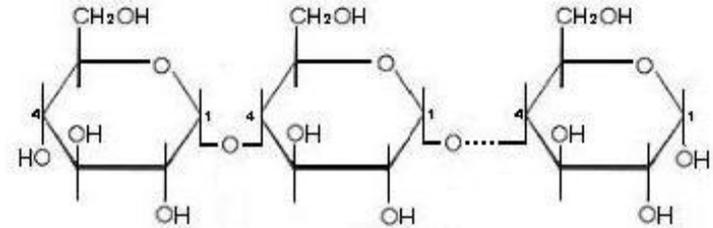
- Значение – главный структурный компонент клеточных стенок растений, обеспечивают прочность клеток растений
- В древесине – около 50% целлюлозы, хлопок – практически чистая целлюлоза
- Свойства – не растворяется в воде, инертна в химическом отношении, не расщепляется ферментами пищеварительного тракта животных



КРАХМАЛ

Смесь двух полисахаридов — амилозы и амилопектина

- **Мономерное звено** – α -D-глюкоза
- **Структурная единица** – дисахарид мальтоза
- **Связь** – α -1,4-О-гликозидная
- **Длина цепи** – от 200 до 1000 остатков глюкозы
- **Молекулярная масса** – до 500000
- **Свойства** – истинные растворы не образует; в горячей воде образуются мицеллы, которые с йодом окрашиваются в синий цвет. В мицеллах цепи скручены в спираль



КРАХМАЛ

Амилозы — 10-30%; Амилопектин — 70-90%

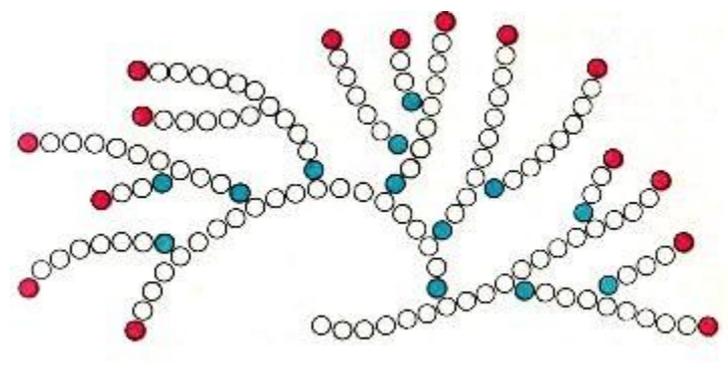
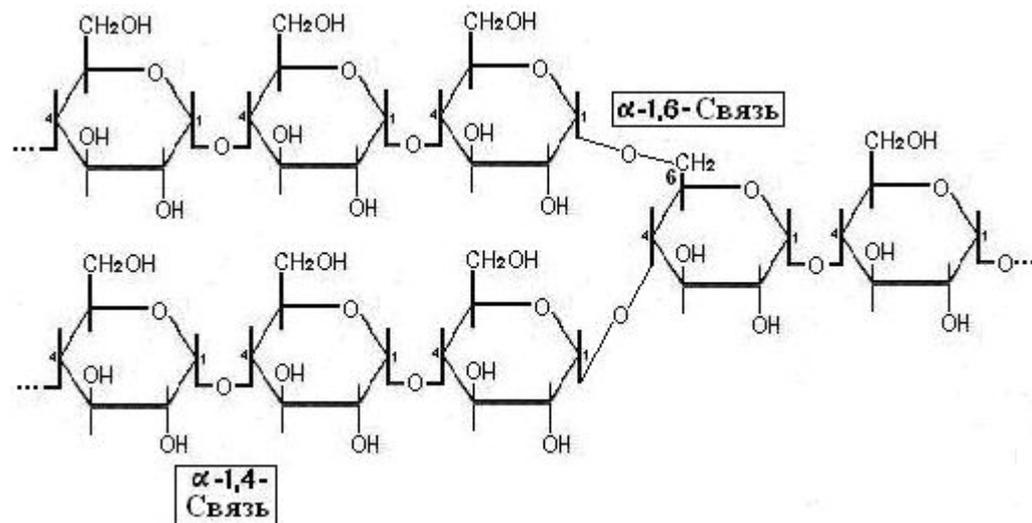
Цепи амилопектина
сильно разветвлены
Ветви содержат 20-25
остатков глюкозы,
соединённых связью

В точках ветвления

связь — α -1,6-О-
гликозидная

Молекулярная масса —
до 6 млн

Амилопектин не
растворяется в воде



КРАХМАЛ

Содержание амилозы и амилопектина в крахмале из различных источников

ИСТОЧНИК	АМИЛОЗА, %	АМИЛОПЕКТИН, %
Картофель	20	80
Пшеница	24	76
Рис	17	83
Кукуруза	22	78
Яблоки	100	0

ГЛИКОГЕН (животный крахмал)

Гликоген – главный резервный полисахарид животных и человека

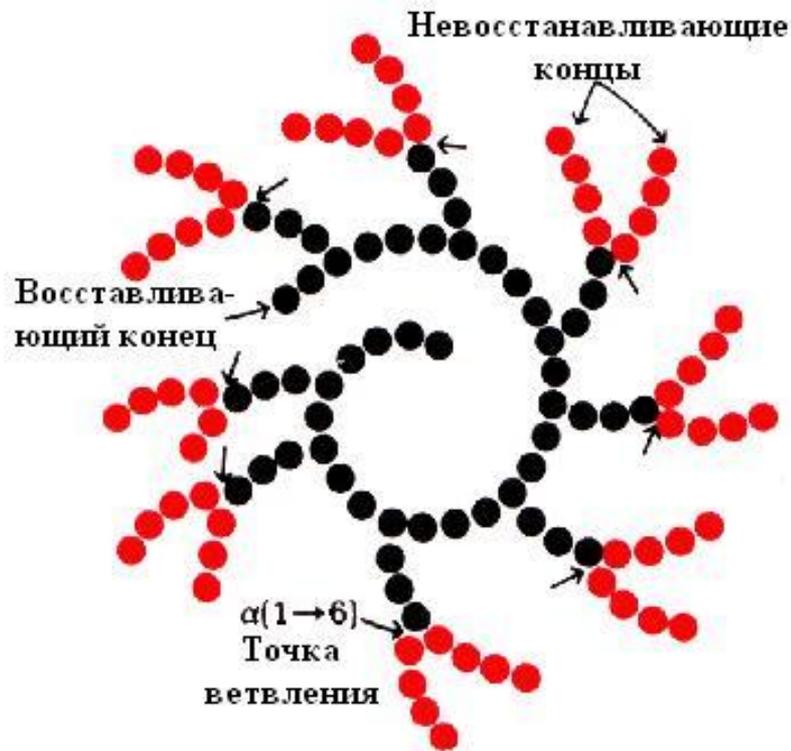
Строение молекулы – разветвлённая цепь, похожая на амилопектин

Длина веточек – 8-10 остатков α -D-глюкозы (меньше, чем в амилопектине)

Молекулярная масса – до 100 млн

Диспергируется из гомогената клеток печени горячей водой

Окраска с йодом – буро-коричневая



БАКТЕРИАЛЬНАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА

Чайный гриб — симбиоз дрожжевого гриба *Sacharjmycodes ludwigii* и бактерий *Acetobacter xylinum*



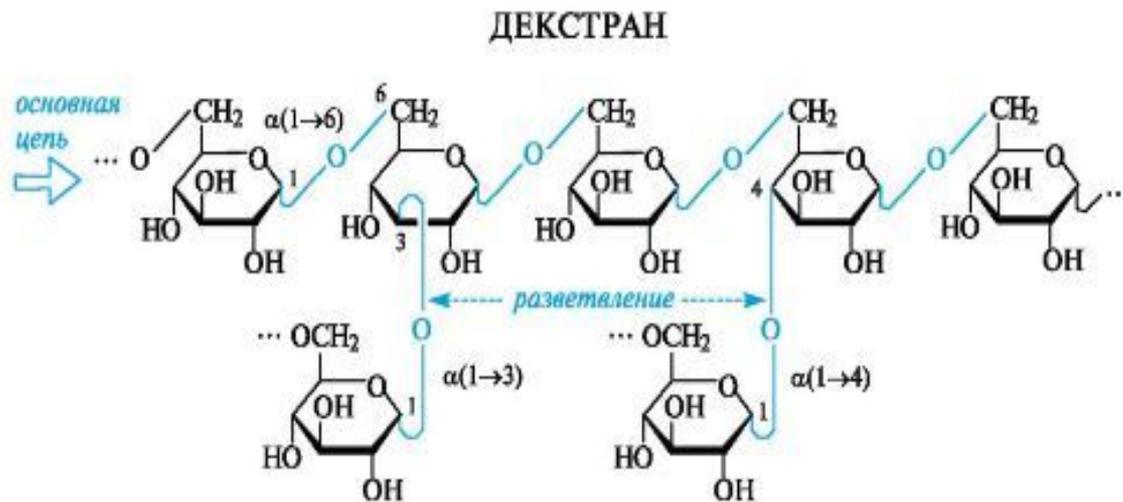
<http://www.amazing-solutions.com/blog/2010/12/anti-aging-kombucha/>



<http://www.bobgarontraining.com/how-to-make-probiotic-kombucha-tea-part-1/>

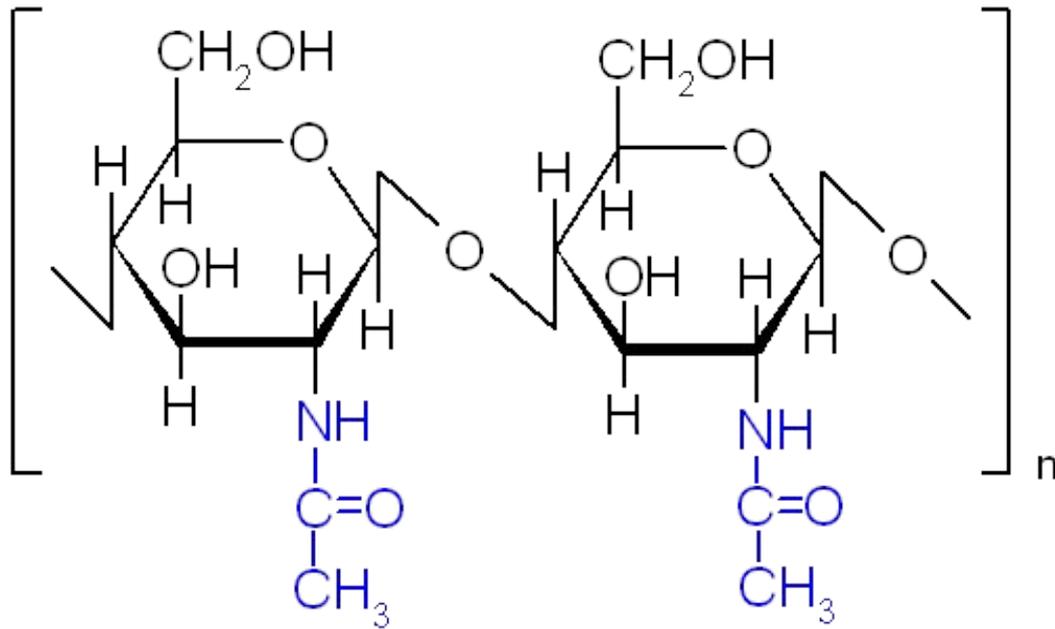
ДЕКСТРАНЫ

Полисахариды с разветвлёнными цепями из остатков D-глюкозы. Их отличие – структурные единицы основной цепи соединены связями α -1,6. В точках ветвления могут быть связи α -1,3 и α -1,4. Представляют собой резервные полисахариды дрожжей и бактерий. Среди декстранов отметим глюкан – полисахарид, образующийся в полости рта ферментами бактерий.



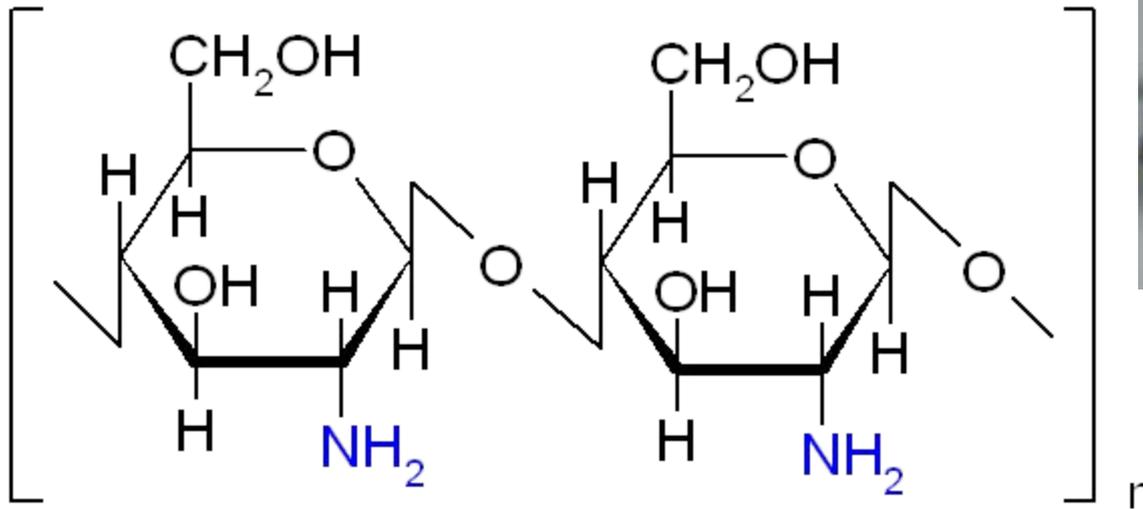
ХИТИН

Линейный полисахарид, неразветвленные цепи которого состоят из элементарных звеньев 2-ацетиамидо-2-дезоксид-Д-глюкозы, соединенных 1,4-β-гликозидной связью



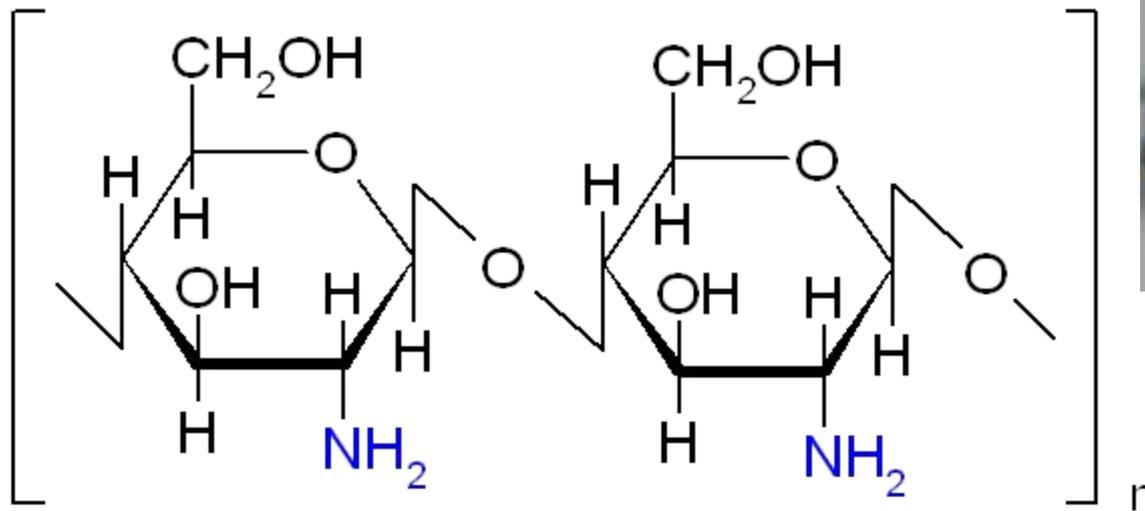
ХИТОЗАН

Производное хитина - хитозан, аминополисахарид 2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкан, образующийся при деацетилировании хитина:



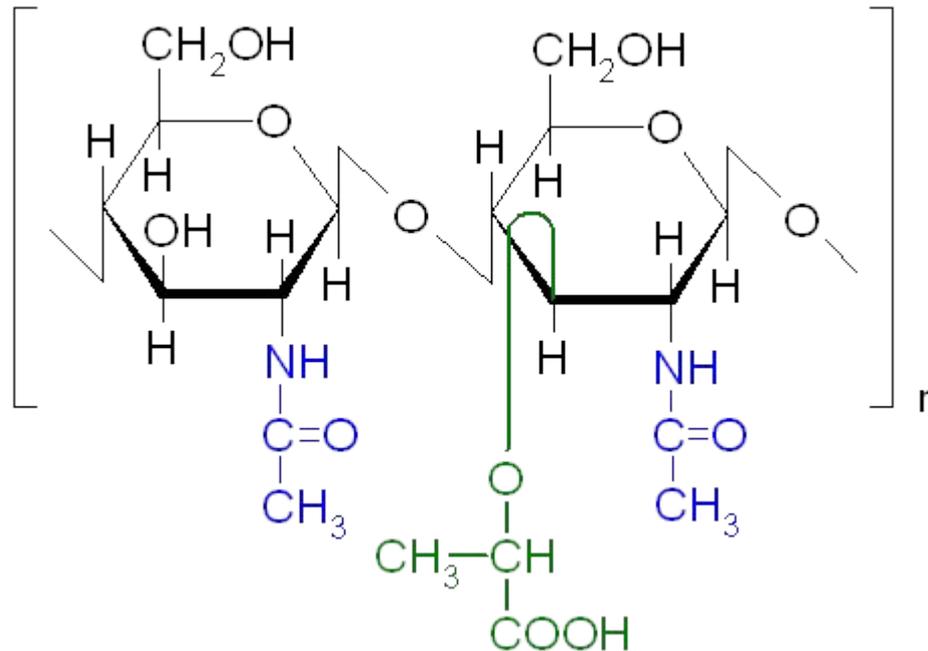
ХИТОЗАН

Производное хитина - хитозан, аминополисахарид 2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкан, образующийся при деацетилировании хитина:



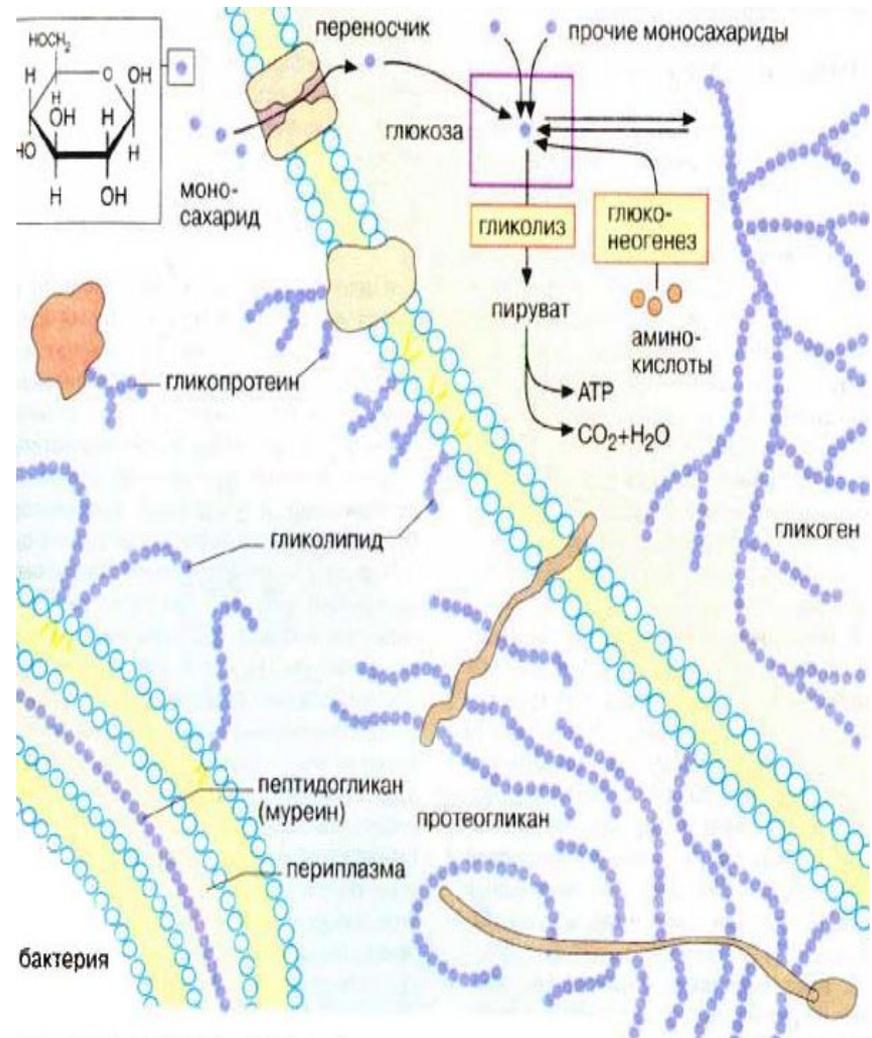
МУРАМИН

Полисахарид клеточной клеточной стенки бактерий, неразветвленная цепь которого построена из чередующихся остатков N-ацетилглюкозамина и N-ацетимурамовой кислоты, соединенных между собой $\beta(1\rightarrow4)$ -гликозидными связями



ГЕТЕРОПОЛИСАХАРИДЫ

- **1. Протеогликаны** — белка в среднем до 10%, иногда 1-2%
- **2. Гликопротеины** — белок (до 95%) с присоединенным углеводным компонентом.
- **Функции:** защитная, трофическая, опорная.
- **Компоненты соединительной ткани:** подкожная клетчатка, сухожилия, связки, кости, хрящи, стенки крупных кровеносных сосудов, роговица, кровь и лимфа.



ГИАЛУРОНОВАЯ КИСЛОТА

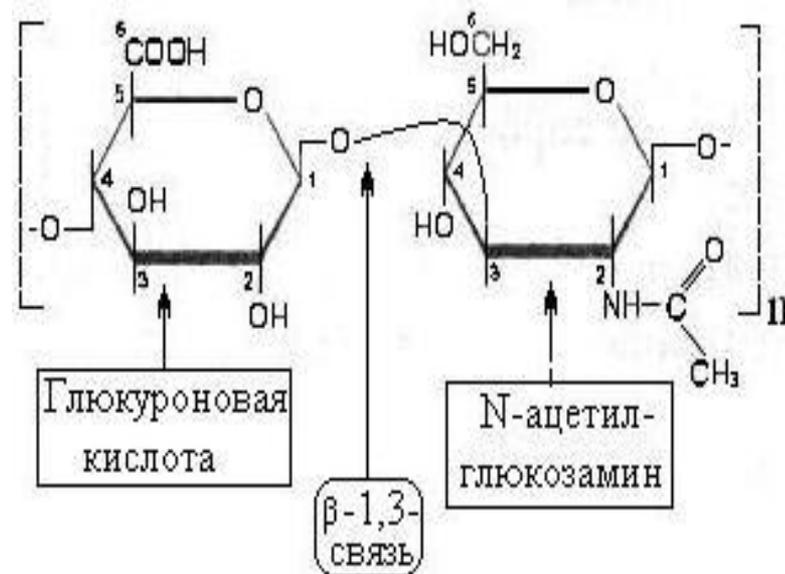
Полисахарид, который содержится в межклеточном веществе соединительной ткани, содержится в клеточных оболочках, много её в синовиальной жидкости и в стекловидном теле глаза

Структурное звено – дисахарид из глюкуроновой кислоты и N-ацетил-глюкозамина

Связь в дисахариде – β -1,3-О-гликозидная

Связь между дисахаридными звеньями – β -1,4-О-гликозидная

Молекулярная масса – до 107 (очень длинные цепи)



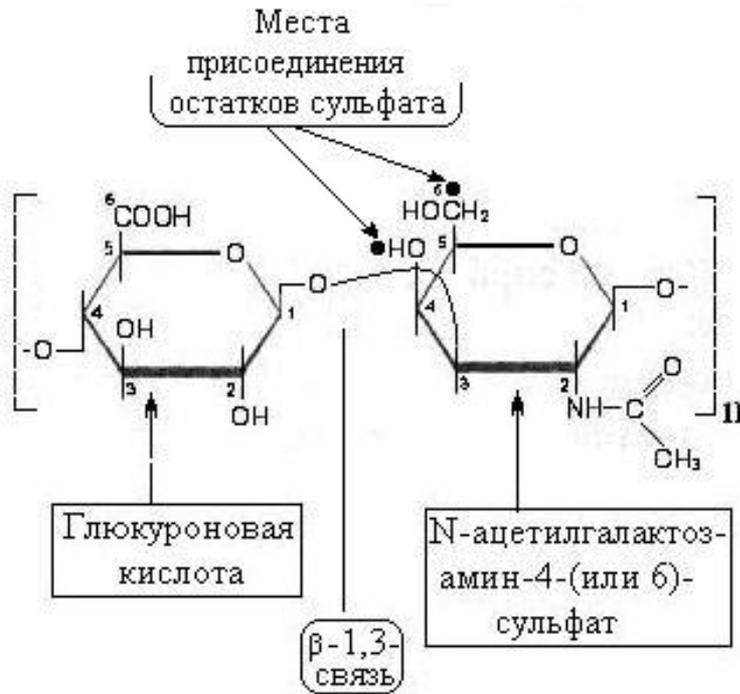
ГИАЛУРОНОВАЯ КИСЛОТА

- Содержание белка – не больше 1-2%
- Свойства – полианион с большим отрицательным зарядом; очень гидрофильная молекула; образует с водой очень вязкие гелеобразные растворы
- Функции – регуляция проницаемости межклеточного вещества, растворение и диффузия солей



ХОНДРОИТИНСУЛЬФАТЫ

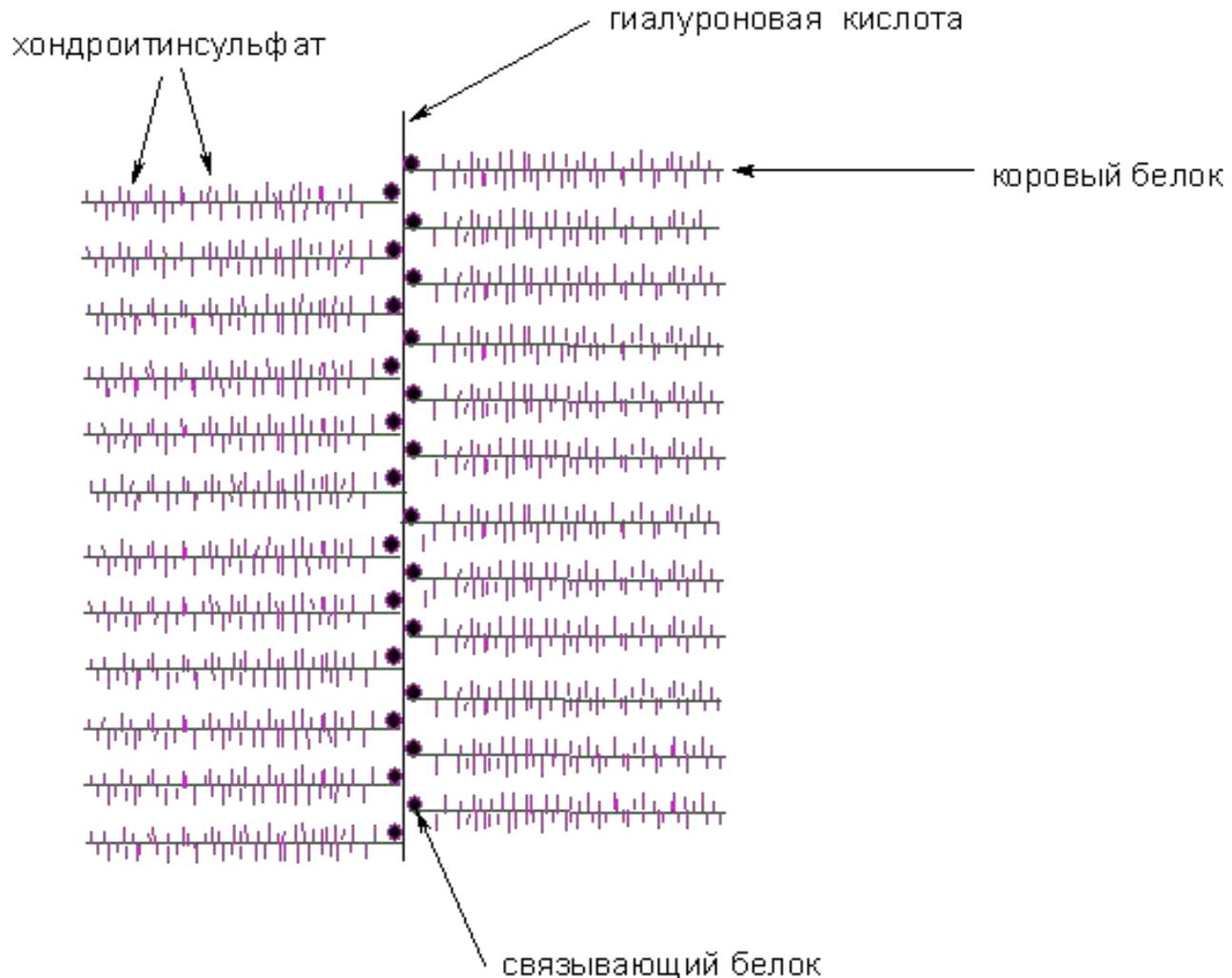
- Структурные компоненты хрящевой и костной ткани (ХИСы).



- Структурное звено – дисахарид из глюкуроновой кислоты и N-ацетилгалактозамина
- Связи в дисахариде и между ди-сахаридными фрагментами – такие же, как в гиалуроновой кислоте
- Молекулярная масса – $104 \cdot 6 \cdot 10^4$
- По положению остатка сульфата – **ХИС-4** и **ХИС-6**
- Свойства – образуют агрегаты с большой полипептидной цепью, способны связывать катионы, например, катионы кальция

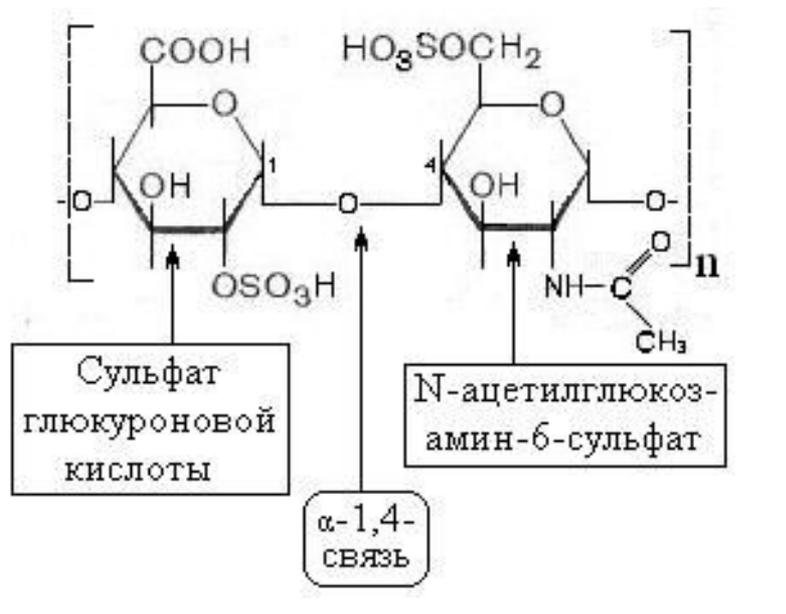
МУКОПОЛИСАХАРИДЫ

- Гиалуроновая кислота вместе с хондроитинсульфатом образуют сложные агрегаты



ГЕПАРИН

Образуется в тучных клетках, содержится в их секреторных гранулах. Представляет собой молекулы с высокой степенью сульфатирования



Состав – может содержать не только глюкуроновую кислоту, но и остатки идуроновой кислоты

Молекулярная масса - 10^3 - $2 \cdot 10^4$

Белковый компонент – до 15%

Функции – антикоагулянт и активатор липопротеинлипазы (отвечает за усвоение липидов крови)

ПРОЧИЕ ПРОТЕОГЛИКАНЫ

- **Кератансульфаты I и II**, состоят из повторяющихся звеньев D-Галактоза-N-ацил-D-глюкозамин и содержат сульфатные остатки
- **Гепаринсульфаты** состоят из тех же моносакхаридных производных. Однако в составе гепарина преобладающей уроновой кислотой является D-глюкуроновая, а в гепарансульфате L-идуроновая.
- **Дерматансульфаты** — по структуре напоминают и хондроитинсульфат и гепарансульфат. Его отличие от ХИСа в том, что вместо D-глюкуроновой кислоты он содержит L-идуруновую кислоту.
-



Благодарю за внимание!