

Лекция 11. Олиго- и полисахариды

Природные углеводы и их производные. Олигосахариды, структура и свойства. Полисахариды, структура, классификация, свойства. Биологическая роль полисахаридов, резервные и структурные полисахариды. Гомо- и гетерополисахариды. Мукополисахариды.

Углеводы широко распространены в природе и выполняют в живых организмах различные важные **функции**:

- являются **источниками углерода**, который необходим для синтеза белков, нуклеиновых кислот, липидов и других соединений;
- выполняют **энергетическую функцию**, обеспечивая до **70%** потребности организма энергии;
- выполняют **резервную функцию** – *крахмал* и *гликоген* представляют собой форму хранения *глюкозы*;
- **структурную функцию** – *целлюлоза* принимает участие в **формировании** клеточной стенки растений.

Углеводы делятся на:

- **моносахариды**, или **простые сахара**;
- **олигосахариды**, содержащие в молекуле от **2** до **10** моносахаридных остатков;
- **полисахариды**, которые представляют собой **полимеры моносахаридов**.

Первые выделенные из природных источников **сахара** (так же, как и большинство известных в настоящее время) имели химическую формулу $C_n(H_2O)_n$.

Именно поэтому они получили название **углеводы**. В дальнейшем были получены:

- сахара, с другим **соотношением углерода и кислорода**;

- сахара, содержащие **другие атомы (азот, серу)**.

Классификация моносахаридов

Существует несколько видов классификации моносахаридов:

1) По числу **углеродных атомов**, входящих в состав молекулы **моносахариды** делятся на

триозы, тетрозы, пентозы, гексозы и т. д. В природе наиболее широко распространены **пентозы** и **гексозы**.

2) В молекулах моносахаридов одновременно содержится **несколько функциональных**

групп: карбонильная группа (альдегидная или кетонная) и несколько **гидроксильных групп**.

В зависимости от **вида карбонильной группы** моносахариды подразделяются на:

- **альдозы** - в моносахариде содержится **альдегидная** группа, которая локализуется

у **первого** углеродного атома;

- **кетозы** - содержится **кетогруппа**, которая у природных кетоз локализуется у **второго**

углеродного атома.

Например, **глюкоза** – это **альдоза**, а **фруктоза** – это **кетоза**.

Олигосахариды представляют собой короткие полимеры, состоящие из моносахаридных единиц, соединённых между собой ковалентной O-гликозидной связью.

Олигосахариды классифицируют:

1) в зависимости от числа моносахаридных фрагментов, входящих в состав олигосахаридов: дисахариды, трисахариды, тетрасахариды и т.д.

2) по составу моносахаридных остатков:

- гомоолигосахариды - состоят из остатков **одного** вида моносахарида;

- гетероолигосахариды - состоят из остатков **разных** моносахаридов.

3) в зависимости от порядка соединения мономеров: линейные и разветвлённые.

Из олигосахаридов в природе наиболее широко распространены **дисахариды**.

В противоположность олигопептидам и олигонуклеотидам олигосахариды довольно часто представляют собой **разветвленные** структуры.

У большинства олигосахаридов мономерные остатки связаны **O-гликозидной связью**.

Гликозидная связь - это сложноэфирная связь, которая всегда образуется между первым асимметричным атомом углерода одного моносахаридного остатка и атомом кислорода одной из гидроксильных групп другого моносахаридного остатка.

Состав и структура дисахаридов.

В данном разделе мы рассмотрим лишь **дисахариды**, так как из всех олигосахаридов они

имеют наибольшее **биологическое** значение.

В природе наиболее распространены такие **дисахариды** как **мальтоза**, **сахароза** и **лактоза**.

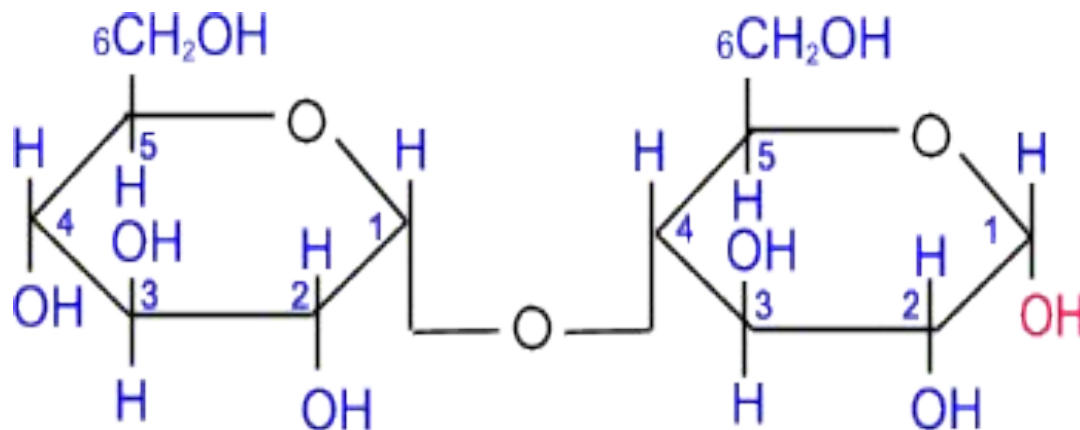
Мальтоза.

Мальтоза или **солодовый сахар** - природный **дисахарид**, который является промежуточным продуктом расщепления **крахмала** и **гликогена**.

В свободном виде в пищевых продуктах встречается в **меде**, **солоде**, **пиве**, **патоке**,

проросших зернах.

Мальтоза состоит из двух остатков **D-глюкозы**, связанных между собой **O-гликозидной связью**, и имеет следующую структурную формулу:



Мальтоза это **гомоолигосахарид**, так как состоит из остатков **α -D-глюкозы**.

O-гликозидная связь образуется между **α -C₁-углеродным атом** одного остатка глюкозы

и **атомом кислорода гидроксильной группы**, находящейся у **C₄-углеродного атома** другого

остатка глюкозы.

Обозначается как **$\alpha(1\rightarrow4)$ гликозидная связь**.

В организме **мальтоза** гидролизуется ферментами **амилазами** до моносахаридов, которые

и проникают через стенки кишечника. Затем они превращаются в фосфаты и уже в таком

виде поступают в кровь.

Полисахариды.

В природе большинство углеводов представляют собой полимеры с высокой молекулярной массой.

Полисахариды – биополимеры, молекулы которых состоят из остатков моносахаридов, связанных гликозидными связями.

Классификация полисахаридов.

Классификацию полисахаридов проводят:

1) по **функциям**, которые полисахариды выполняют в организме: различают **структурные** и **резервные** полисахариды;

2) по **составу** мономерных звеньев: различают **гомополисахариды** и **гетерополисахариды**.

Гомополисахариды характеризуются наличием в составе молекулы только одного вида моносахарида в качестве мономерного звена, хотя типы связей гликозидной связи между звеньями при этом могут быть различными.

Гетерополисахариды характеризуются наличием двух или более типов мономерных звеньев.

3) В отличие от других классов биополимеров полисахариды могут существовать как в виде линейных, так и разветвлённых структур.

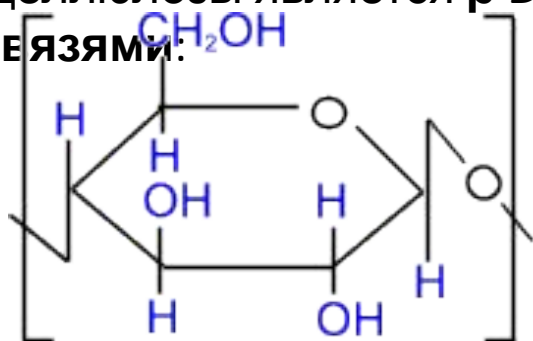
4) Молекулярные массы полисахаридов лежат в пределах от нескольких тыс. до нескольких млн. дальтон и могут быть определены лишь приблизительно.

Структурные полисахариды:

Целлюлоза – наиболее распространённый в природе растительный структурный полисахарид. Она обладает большой механической прочностью и исполняет роль опорного материала растений.

Древесина содержит 50-70 % целлюлозы, хлопок представляет собой почти чистую целлюлозу.

Структурной единицей целлюлозы является β -D-глюкоза, звенья которой связаны β (1→4)-гликозидными связями:



Целлюлоза состоит из нитевидных молекул, которые водородными связями гидроксильных групп внутри цепи, а также между соседними цепями собраны в пучки.

Именно такая **упаковка** цепей обеспечивает высокую механическую **прочность**, **волокнистость**, **нерастворимость** в воде и **химическую инертность**, что делает целлюлозу идеальным материалом для построения клеточных стенок.

В организме позвоночных нет **фермента**, способного гидролизовать **$\beta(1\rightarrow4)$ -гликозидные связи**. Следовательно, D-глюкозные остатки целлюлозы **не могут служить пищей** для большинства высших организмов.

Основным **резервным** полисахаридом в клетках растений является **крахмал**. Крахмал образуется в растениях при фотосинтезе и откладывается в виде "**резервного**"

углевода в **корнях, клубнях и семенах**.

Например, зерна **риса, пшеницы, ржи** и других **злаков** содержат **60-80 %** крахмала, клубни **картофеля** – **15-20 %**.

Родственную роль в животном мире выполняет полисахарид **гликоген**, "**запасающийся**", в основном, в **печени**.

Крахмал – это белый порошок, состоящий из мелких зерен, не растворимый в холодной воде. При обработке крахмала теплой водой удастся выделить **две** фракции:

- фракцию, **растворимую** в теплой воде и состоящую из полисахарида **амилозы**;

- фракцию, лишь **набухающую** в теплой воде с образованием клейстера и состоящую

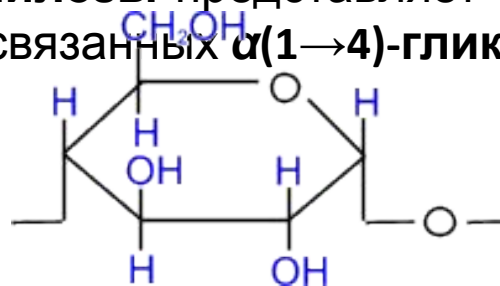
из полисахарида **амилопектина**.

Крахмал представляет собой **смесь двух полисахаридов**, построенных из **α -D-глюкозных звеньев**:

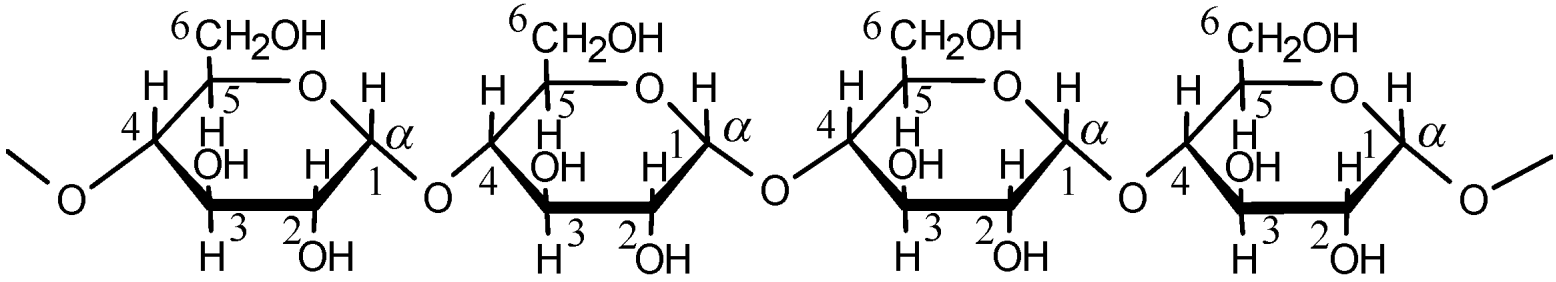
- **амилозы** (10-20%)

- **амилопектина** (80-90%).

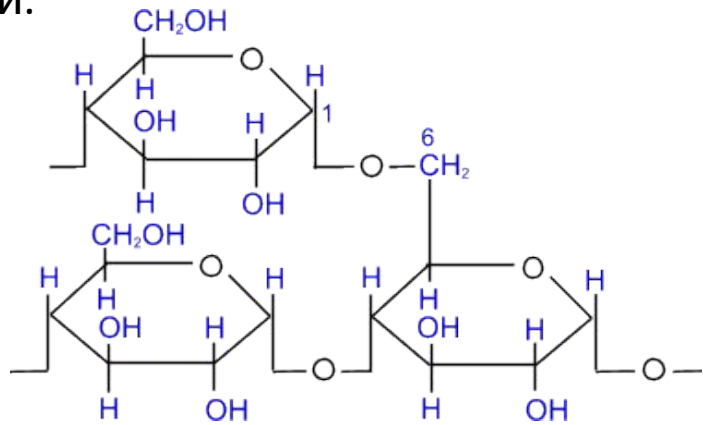
Структура молекулы **амилозы** представляет собой линейную цепь, состоящую из остатков **α -D-глюкозы**, связанных **$\alpha(1\rightarrow4)$ -гликозидными связями**:



Молекулярная масса **α -D-амилозы** колеблется от нескольких тысяч до полумиллиона.



Молекула **амилопектина** построена аналогичным образом, однако имеет в цепи **разветвления**, что обуславливает возникновение **пространственной** структуры. В **точках разветвления** остатки моносахаридов связаны **$\alpha(1\rightarrow6)$ -гликозидными** связями.



Между точками разветвления располагаются обычно **20-25** глюкозных остатков. Крахмал является ценным пищевым продуктом. Для облегчения его усвоения продукты, содержащие крахмал, подвергают **термообработке**, т.е. картофель и крупы варят, хлеб пекут

Комплексы полисахаридов с белками и липидами.

Гликоконъюгаты или сложные углеводы – это биополимеры, молекулы которых содержат полисахариды, ковалентно связанные с белками или полипептидами.

При этом образуется **два** класса соединений:

- **протеогликаны**, или пептидогликаны, в которых полисахариды **ковалентно** связаны

O- или **N-гликозидной связью с олигопептидами и белками;**

- **гликопротеины**, в которых белки ковалентно связаны **O-** или **N-гликозидной связью**

с олигосахаридами.

Протеогликаны, как правило, выполняют «**строительную**» функцию, образуя **оболочку**

вокруг клетки и защищая нежную клеточную мембрану от механических повреждений.

Гликопротеины это сложные белки, в молекуле которых белковая часть связана **O-**

или **N-гликозидной связью** с короткими (**3–8 остатков**) **линейными** или **разветвленными** олигосахаридами.

Содержание углеводного компонента в гликопротеинах варьирует в широких пределах

от **1 до 30%** массы всей молекулы. Более того, на одну белковую цепь может приходиться

по **несколько** линейных или разветвлённых цепей.

Гликопротеинами являются многие **структурные белки, ферменты и рецепторы**

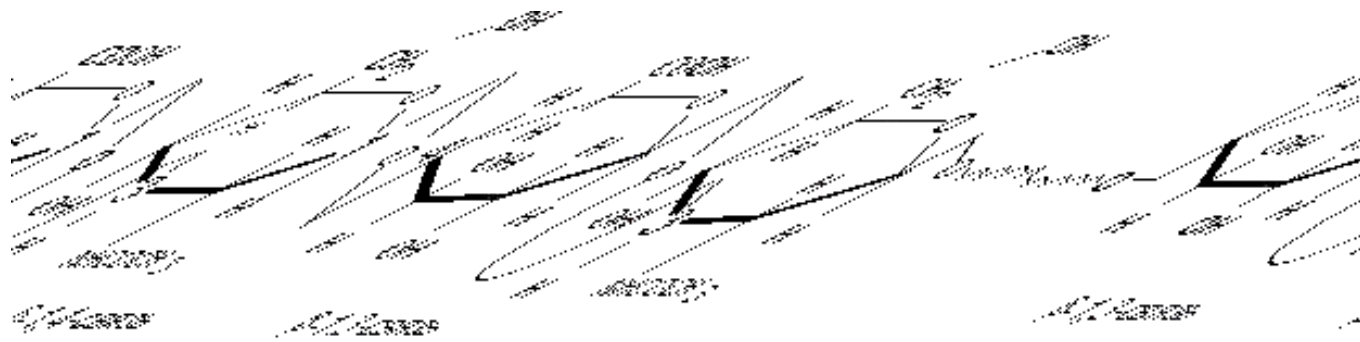
Мукополисахариды получили свое название потому, что ряд веществ этого класса имеют слизистую консистенцию (от лат. mucus – слизь). Для мукополисахаридов характерно наличие их в молекулах значительного количества остатков **аминосахаров** и **уроновых кислот**.

Это полисахариды соединительной ткани.

Мукополисахариды обычно связаны с белками. Важнейшими представителями этой группы полисахаридов являются:

- гиалуроновая кислота,
- хондроитин-серные кислоты
- гепарин.

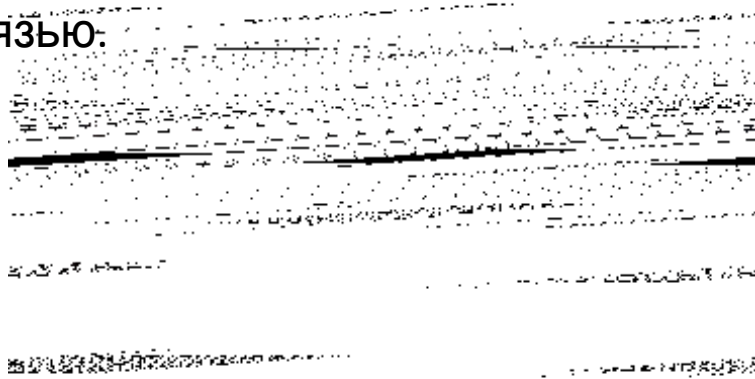
D-глюкуроновой кислоты и N-ацетил-D-глюкозамина, связанных β -1,3-гликозидной связью:



Гиалуроновая кислота имеет высокую молекулярную массу порядка 10^6 , растворы ее обладают высокой вязкостью. Высокая вязкость гиалуроновой кислоты отчасти вызвана ее полианионным характером при физиологических значениях pH, которые способствуют гидратированию цепей и образованию между ними водородных связей. Вследствие высокой вязкости она понижает проницаемость тканевых оболочек и препятствует проникновению в ткани болезнетворных микроорганизмов. Особенно высоко ее содержание в коже, стекловидном теле глаза, сухожилиях. Гиалуроновой кислоте присущи не только структурные функции. Пронизывая ткани в качестве межклеточного вещества гиалуроновая кислота регулирует поступление в клетки тех соединений, которые или нужны для жизнедеятельности

Хондроитинсульфат – неперенная составляющая часть хряща, костной ткани, сухожилий, сердечных клапанов. Хондроитинсульфат прочно связан с белком коллагеном.

Хондроитинсульфаты состоят из дисахаридных остатков N-ацетилированного хондрозина, соединенных β -1,4-гликозидными связями. В состав хондрозина входят D-глюкуроновая кислота и D-галактозамин, связанные между собой β -1,3-гликозидной связью:



Как свидетельствует само название, эти полисахариды являются эфирами серной кислоты (сульфатами). Сульфатная группа образует эфирную связь с гидроксильной группой N-ацетил-D-галактозамина, находящейся либо в 4-м, либо в 6-м положении. Соответственно различают хондроитин-4-сульфат и хондроитин-6-сульфат.

Наличие дополнительных SO_3^- группировок сообщает еще больший полианионный характер хондроитинам.

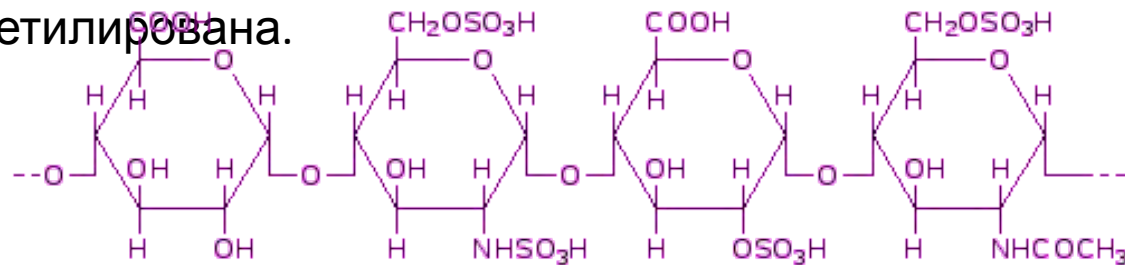


Гепарин – гетерополисахарид, широко распространенный в тканях животного организма и особенно в значительных количествах содержащийся в печени, сердце, мышцах и легких. Ничтожные количества гепарина задерживают свертывание крови, т.е. он является сильным природным антикоагулянтом. Благодаря этому гепарин получил практическое применение в медицине.

Гепарин состоит из повторяющихся дисахаридных единиц, в состав которых входят

остатки D-глюкозамина и двух уроновых кислот – D-глюкуроновой и L-идуроновой (преобладает). Внутри дисахаридного фрагмента осуществляется α -1,4-связь, если фрагмент оканчивается L-идуроновой кислотой, и β -1,4-связь, если D-глюкуроновой кислотой.

Аминогруппа у большинства глюкозаминных остатков сульфатирована, а у некоторых из них – ацетилирована.



Таким образом, гепарин – типичный сополимер, содержащий в составе одной макромолекулы дисахаридные звенья нескольких типов:

