

Олигосахариды

Олигосахариды – углеводы, гидролизующиеся с образованием нескольких молекул моносахаридов (2-10).

Классификация олигосахаридов

1) По числу моносахаридных звеньев: дисахариды, трисахариды, тетрасахариды, пентасахариды и т.д. Наиболее распространёнными являются дисахариды – сахароза, лактоза, мальтоза, трегалоза и многие другие. Представителем трисахаридов является раффиноза, а тетрасахаридов – стахиоза.

2) По восстанавливающей способности

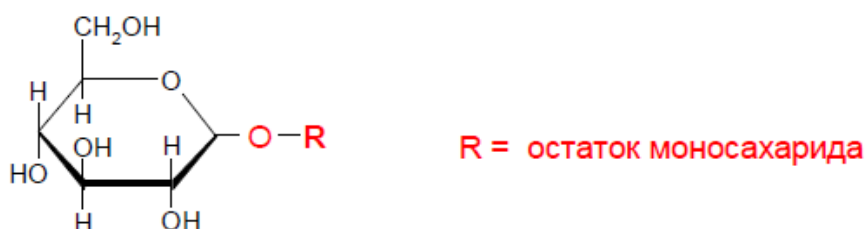
Эта классификация основана на способности дисахаридов восстанавливать жидкость Фелинга (точнее говоря медь(II), содержащуюся в жидкости Фелинга). Олигосахариды делят на **восстанавливающие** и **невосстанавливающие**. Восстанавливающие олигосахариды способны окисляться в жидкости Фелинга, невосстанавливающие – не способны.

Восстанавливающие олигосахариды восстанавливают не только жидкость Фелинга, но и реактив Толленса (реакция серебряного зеркала), бром и другие окислители. Рассмотрим подробно структурные отличия этих двух типов олигосахаридов на дисахаридах, которые являются наиболее важными и распространёнными среди олигосахаридов.

Структура дисахаридов

Отличия восстанавливающих дисахаридов от невосстанавливающих

Дисахариды представляют собой гликозиды, агликоном которых является остаток моносахарида:



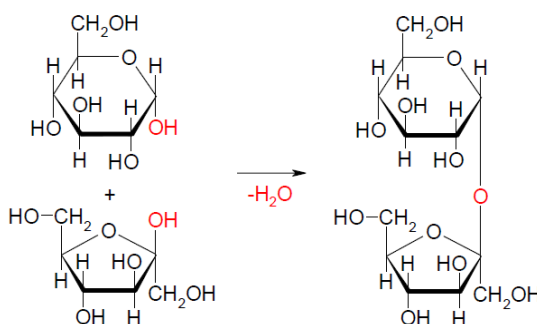
Два остатка моносахаридов связаны друг с другом **гликозидной связью**.

В зависимости от способа образования гликозидной связи дисахариды подразделяются на **гликозил-гликозиды** (если связь образовалась за счет двух полуацетальных гидроксильных групп) и на **гликозил-гликозы** (если связь образовалась за счет одного полуацетального и одного из спиртовых гидроксильных групп).

У гликозида-гликозидов отсутствует полуацетальная OH-группа, поэтому они не обладают восстанавливающей способностью. Гликозида-гликозы обладают свободной полуацетальной OH-группой, поэтому они обладают восстанавливающими свойствами.

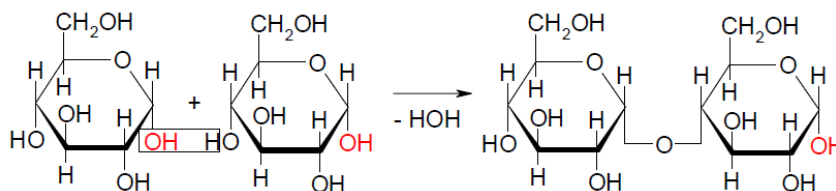
Рассмотрим это на примере двух дисахаридов – сахарозы и мальтозы.

Сахароза – дисахарид, построенный из остатков глюкозы и фруктозы. Гликозидная связь образуется за счёт полуацетальных гидроксильных групп и глюкозы и фруктозы (отмечено красным):



Таким образом, в молекуле сахарозы отсутствует полуацетальная ОН-группа, поэтому сахароза не восстанавливает жидкость Фелинга и относится к невосстанавливающим дисахаридам.

Мальтоза – дисахарид, построенный из двух остатков глюкозы, которые связываются за счёт полуацетальной гидроксильной группы одной молекулы глюкозы и спиртовой ОН-группы другой молекулы глюкозы:



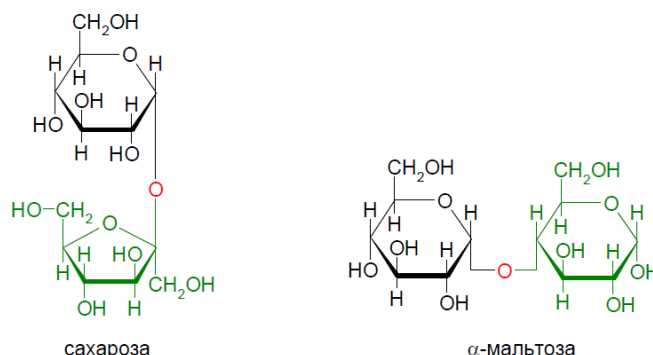
В молекуле мальтозы присутствует полуацетальная гидроксильная группа (выделена красным цветом) и, следовательно, мальтоза относится к восстанавливающим дисахаридам – она восстанавливает жидкость Фелинга.

Почему так важен для проявления восстановительных свойств именно полуацетальный гидроксил будет ясно из последующего изложения – см. химические свойства дисахаридов.

Номенклатура дисахаридов

Гликозил-гликозиды (невосстанавливающие дисахариды) называются также как и гликозиды. Например, сахарозу можно представить как гликозид глюкозы, в котором агликоном является остаток фруктозы или наоборот – как гликозид фруктозы, агликоном которой является остаток глюкозы. В соответствии с правилами номенклатуры, альдоза старше кетозы, поэтому выбирается первый вариант (агликон выделен зелёным) и сахароза имеет такое полное название:

β -D-фруктофуранозил- α -D-глюкопиранозид (а не α -D-глюкопиранозил- β -D-фруктофуранозид).

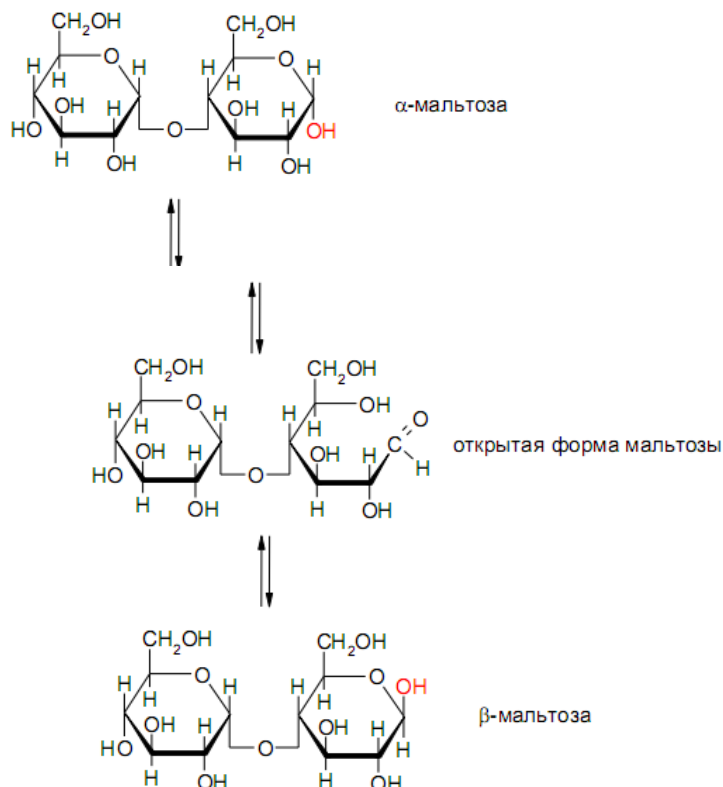


В случае восстанавливающих дисахаридов основой считается агликон – остаток моносахарида со свободной полуацетальной ОН-группой (у мальтозы выделен зелёным цветом). Второй остаток моносахарида считается заместителем. В названии указываются стереохимические особенности гликозидной связи и атомы углерода, через которые связаны остатки моносахаридов. В соответствии с этим мальтоза называется α -D-глюкопиранозил-(1 \rightarrow 4)- α -D-глюкопираноза. Соответственно, β -мальтоза будет иметь следующее название: α -D-глюкопиранозил-(1 \rightarrow 4)- β -D-глюкопираноза.

Химические свойства дисахаридов.

Химические свойства восстанавливающих дисахаридов повторяют свойства

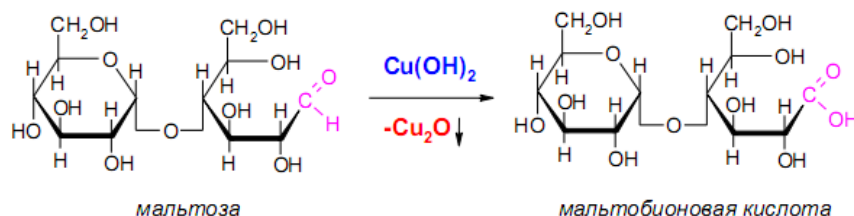
моносахаридов. Свойства невосстанавливающих дисахаридов отличаются некоторым



своеобразием.

Окисление дисахаридов.

Реактив Фелинга, реактив Толленса окисляют только восстанавливающие дисахариды, которые способны образовывать открытую альдегидную форму. При этом восстанавливающие дисахариды окисляются в бионовые кислоты:

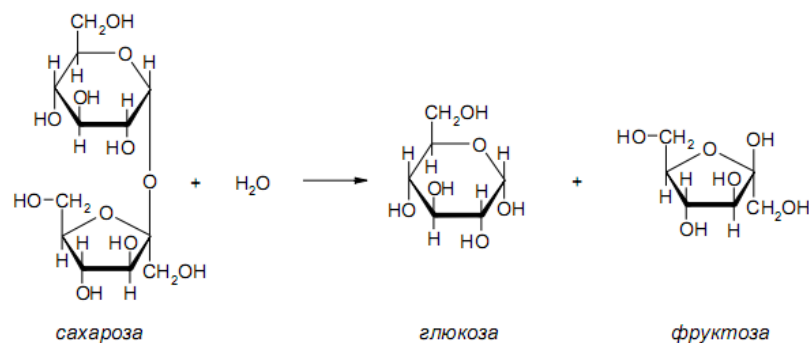
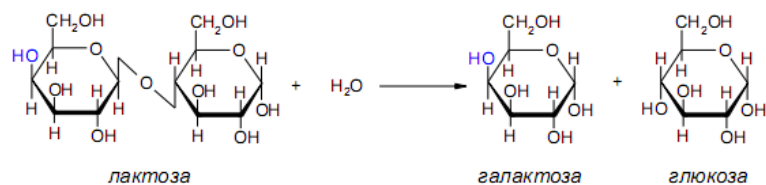
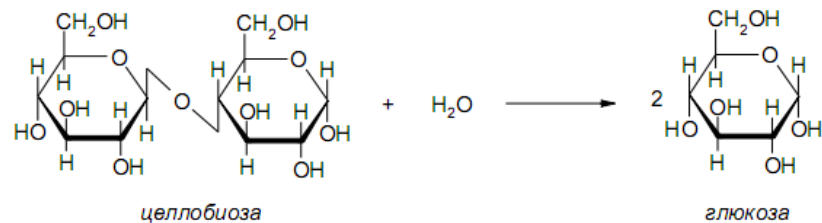
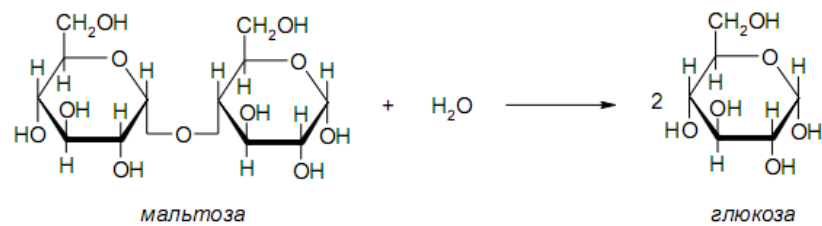


Лактоза окисляется в лактобионовую кислоту, целлобиоза в целлобионовую кислоту. Сахароза и трегалоза реактивом Фелинга не окисляются, ибо являются невосстанавливающими дисахаридами.

Лактоза окисляется в лактобионовую кислоту, целлобиоза в целлобионовую кислоту. Сахароза и трегалоза реактивом Фелинга не окисляются, ибо являются невосстанавливающими дисахаридами.

Гидролиз дисахаридов

Дисахариды являются гликозидами, то есть ацетальми. А гидролиз ацеталей не катализируется основаниями, поэтому для катализа гидролиза дисахаридов используются кислоты. Гидролиз дисахаридов идёт при нагревании в присутствии каталитических количеств кислоты:



Гидролиз сахарозы называется инверсией сахарозы. Инверсия (лат. *inversio* – перестановка) – это изменение какой-либо величины на обратную.

Например, инверсия геомагнитного поля Земли – это изменение направления (полярности) магнитного поля Земли на обратное в ходе которого южный и северный полюса меняются местами, наблюдается через интервалы времени от 500 тыс. лет до 50 млн. лет. Инверсия в биологии – разрыв и поворот на 180° участка хромосомы.

В случае гидролиза сахарозы, явление сопровождаемое процесс гидролиза, стало обозначать сам процесс. Дело в том, что при гидролизе сахарозы угол вращения плоскости поляризации света меняется, и он из положительного становится отрицательным. Почему это наблюдается? Удельное вращение сахарозы +66,5° а глюкозы и фруктозы +52,5° и -92,4° соответственно.

При гидролизе сахарозы образуется эквимольная смесь глюкозы и фруктозы, в результате удельное вращение становится отрицательным. Продукт гидролиза сахарозы называют инвертным сахаром – он слаще, чем сахароза. В организме гидролиз дисахаридов катализируют ферменты. Например, сахароза в кишечнике гидролизуется под действием фермента сахаразы, лактоза – под действием фермента лактазы.

Образование гликозидов, простых и сложных эфиров и хелатных комплексных соединений с ионами меди(II).

Как и моносахариды, дисахариды способны проявлять эти свойства. Однако следует уточнить, что только восстанавливающие дисахариды способны образовывать гликозиды, так как именно у них есть свободная полуацетальная OH-группа.

§8. Полисахариды (полиозы)

Молекулы полисахаридов состоят из большого количества остатков моносахаридов. Полисахариды чрезвычайно широко распространены среди животных, растений, грибов и микроорганизмов и играют либо строительную роль, либо выполняют функцию запасных питательных веществ.

Классификация полисахаридов

Полисахариды могут быть разветвлёнными и неразветвлёнными (линейными).

Полисахариды, состоящие из остатков только одного моносахарида, называются гомополисахаридами, а полисахариды, состоящие из остатков разных моносахаридов – гетерополисахаридами. Гомополисахариды также называются гликанами. Гликаны могут быть гексозанами или пентозанами, то есть состоять из остатков гексоз или пентоз.

В зависимости от химической природы моносахаридных звеньев различают глюканы, маннаны, галактаны, арабаны, ксиланы и т.д.

Структура полисахаридов

Первичная структура полисахаридов – это последовательность мономерных остатков. Помимо первичной структуры полисахариды могут обладать вторичной структурой – например, амилоза представляет собой макромолекулу, свёрнутую в спираль.

Химические свойства полисахаридов

Окисление

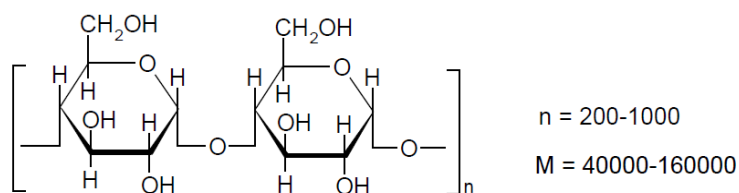
По химической природе полисахариды можно рассматривать как **полигликозиды**; и остаток моносахарида со свободной полуацетальной гидроксигруппой находится на самом конце цепи. Учитывая, что в состав полисахаридов входят тысячи или даже миллионы остатков моносахаридов, доля восстанавливающего конечного остатка относительно всей макромолекулы очень мала. Поэтому можно считать, что полисахариды не восстанавливают жидкость Фелинга.

Естественно, что полисахариды легко окисляются жёсткими окислителями, например, горение целлюлозы наблюдал каждый, кто видел, как горит бумага, хлопчатобумажная ткань или вата.

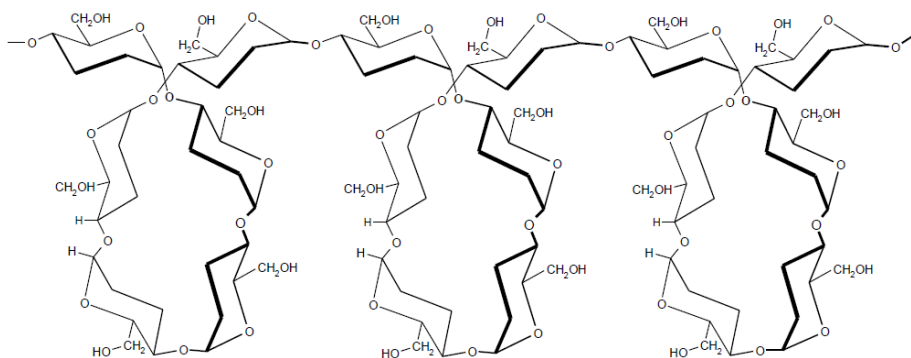
Крахмал

Крахмал, как правило, представляет собой смесь двух полисахаридов – амилозы и амилопектина.

В амилозе остатки глюкозы связаны друг с другом α -1,4-гликозидной связью, поэтому можно также считать, что мономером амилозы является мальтоза:

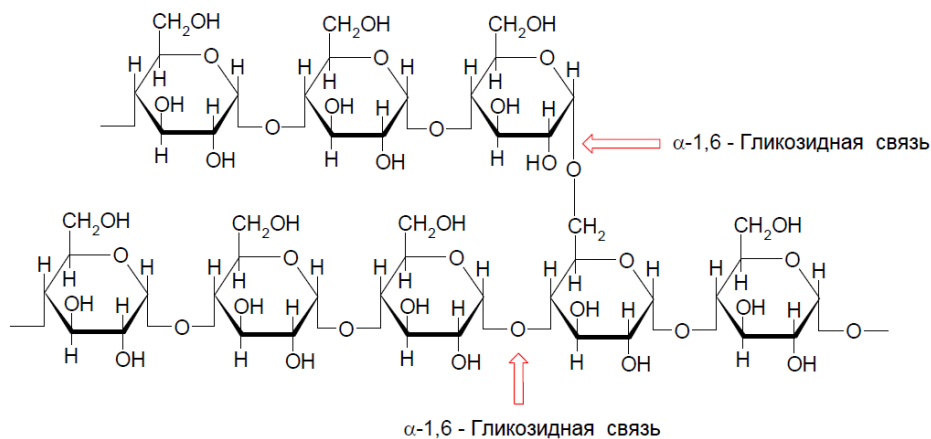


Молекулы амилозы свёрнуты в спираль – на каждый виток спирали приходится 6 остатков глюкозы:

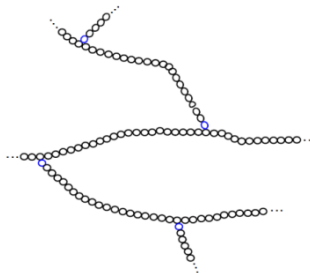


Во внутреннюю полость спирали могут входить молекулы йода, образуя комплексы синего цвета, что используется в аналитической химии для качественного обнаружения как йода, так и крахмала.

Амилопектин имеет разветвлённое строение. В основной цепи остатки глюкозы связаны как и в амилозе – α -1,4-гликозидными связями, а в местах ветвления α -1,6-гликозидными связями:



Между точками ветвления располагается 20-25 глюкозных остатков:



Участки между точками ветвления также имеют спиральную вторичную структуру и также могут образовывать комплексы с йодом сине-фиолетового цвета. Молекулярная масса амилопектина 1-6 миллионов.

Амилоза легко растворяется в тёплой воде, амилопектин же растворяется в воде плохо и дает очень вязкий раствор – клейстер.

Соотношение содержания амилозы и амилопектина в крахмале зависит от источника выделения:

Таблица 1.

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

При частичном гидролизе крахмала образуются полисахариды – декстрины. Декстринизация идёт при нагревании крахмала, например при выпечке хлеба, или глажении накрахмаленных тканей. При этом декстрины образуют блестящую корочку.

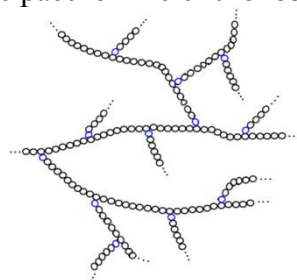
При полном гидролизе крахмала образуется глюкоза, а при гидролизе катализируемом ферментом амилазой, образуется дисахарид мальтоза.

Функция крахмала – запасаящая. Крахмал образуется в клубнях картофеля и семенах злаков для последующего питания прорастающего молодого растения.

Гликоген (животный крахмал)

Гликоген содержится в основном в печени, мышцах животных и также найден в грибах и в зёрнах сахарной кукурузы.

По структуре гликоген аналогичен амилопектину, однако гликоген является более разветвлённым полисахаридом – расстояние между точками ветвления обычно 10-12 глюкозных остатков (минимальное расстояние 6 глюкозных остатков).



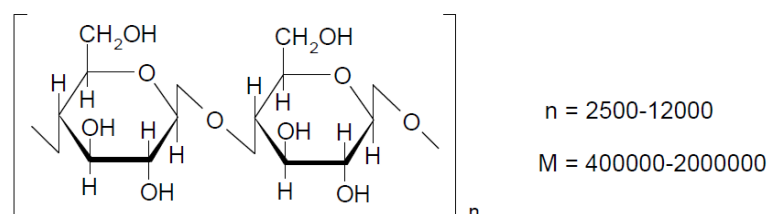
Гликоген растворим в воде, образуя коллоидный раствор, окрашивается йодом в фиолетово-коричневый или фиолетово-красный цвет. Молекулярная масса гликогена достигает 100 миллионов.

Функция гликогена – запасаящая. Гликоген участвует в поддержании уровня глюкозы в крови – при недостатке глюкозы в крови гликоген гидролизруется с образованием глюкозы (гликогенолиз), а при избытке глюкозы – синтезируется, что уменьшает концентрацию глюкозы в крови. Два эти процесса регулируются гормонально.

Целлюлоза (клетчатка)

Целлюлоза (лат. cellula - клетка) – самый распространённый полисахарид и самое распространённое органическое вещество на Земле.

Целлюлоза обладает большой механической прочностью и составляет основу клеточных стенок клеток растений. Клетчатка составляет более 50% древесины, а хлопок представляет собой почти чистую целлюлозу. Бумага также представляет собой довольно чистую целлюлозу. Целлюлоза считается растительным полисахаридом, однако она найдена и в животном мире у оболочников (Tunicata), покров которых она образует. Молекулы целлюлозы являются линейными, молекулы глюкозы связаны β -1,4-гликозидными связями, поэтому можно считать, что мономером целлюлозы является целлобиоза:

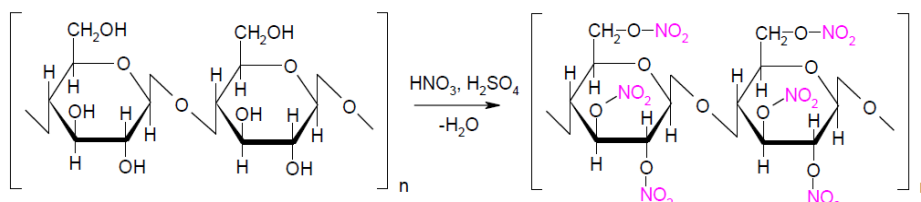


Целлюлоза не растворима в воде. Однако целлюлозу можно растворить в реактиве Швейцера – концентрированный раствор $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2$. Продавливая полученный вязкий раствор через фильеры (мелкие отверстия) в сернокислотную ванну можно высадить целлюлозу в виде нитей: таким образом получают искусственный медноаммиачный шёлк.

Эфиры целлюлозы являются важными производными, используемыми в промышленности.

Нитроцеллюлоза.

Эфиры целлюлозы с азотной кислотой получают, обрабатывая целлюлозу смесью концентрированных азотной и серной кислот:



Нитроцеллюлоза с максимальным содержанием азота называется **пироксилин** (12,5-13,5% N), который используется для приготовления бездымного пороха.

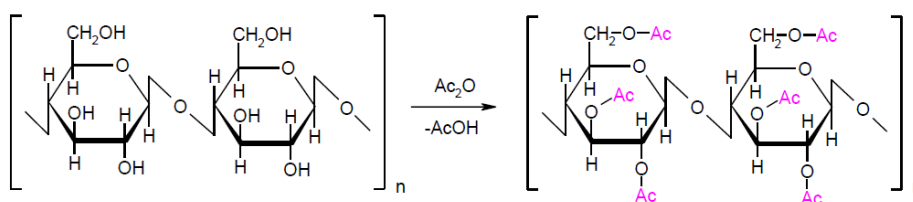
Нитроцеллюлоза с меньшим количеством азота (10,5-12,3% N) хорошо растворима в спирте. Такой раствор называется **коллодий** и используется для герметизации ран.

Пластифицированная

нитроцеллюлоза имеет название **целлулоид**, который используется для изготовления многих предметов: пуговиц, расчесок, щеток и киноплёнки.

Ацетат целлюлозы

Ацетат целлюлозы получают действием на целлюлозу уксусного ангидрида в присутствии небольшого количества концентрированной серной кислоты.

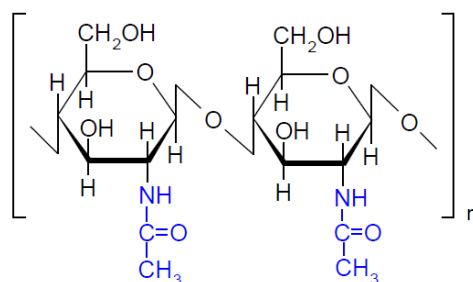


Ацетаты целлюлозы являются термопластичными полимерами, которые используются для изготовления ацетатного волокна, лаков, пластмасс и киноплёнки.

Хитин

Основной компонент наружного скелета насекомых, ракообразных и других членистоногих. У некоторых грибов заменяет целлюлозу. Подобно целлюлозе хитин выполняет опорные и механические функции в этих организмах.

Хитин является не только функциональным, но и структурным аналогом целлюлозы – хитин построен из остатков N-ацетилглюкозамина, соединённых β -1,4-гликозидными связями:



Декстраны

Декстраны являются полисахаридами бактериального происхождения. Декстраны откладываются на поверхности бактериальных клеток, образуя защитный слизистый слой – капсулу. Декстраны, образуемые бактериями на зубах, являются компонентами зубного налёта.

В промышленности их получают действием микроорганизмов *Leuconostoc mesenteroides* на растворы сахарозы и используют для изготовления медицинского препарата полиглюкин и используют как компонент заменителя плазмы крови.

В декстранах остатки глюкозы связаны в основном за счёт α -1,6-гликозидных связей, а в местах разветвления и за счёт α -1,6-, α -1,3-, и реже α -1,2-гликозидных связей:

