



ОМСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ МЕДИЦИНСКАЯ
АКАДЕМИЯ
КАФЕДРА ХИМИИ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лекция

Углеводы. Полисахариды.

- 1. Гомополисахариды.*
- 2. Гетерополисахариды..*

Лектор: кандидат биологических наук, доцент
Атавина Ольга Васильевна

Цели лекции:

1. **Обучающая** - Сформировать знания о строении, номенклатуре и реакционной способности полисахариды.
2. **Развивающая** – Расширить кругозор обучающихся на основе интеграции знаний; развивать логическое мышление.
3. **Воспитательная** – Содействовать формированию у обучающихся устойчивого интереса к изучению дисциплины «Органическая химия»

Полисахариды (гликаны) - это высокомолекулярные углеводы, по химической природе относящиеся к полигликозидам, т.е. продуктам поликонденсации моносахаридов, связанных между собой гликозидными связями.

Биологическая роль:

- структурные компоненты клеток и тканей;
- защитные вещества;
- энергетический резерв



1. Гомополисахариды - биополимеры, образованные из остатков одного моносахарида.

К ним относятся многие ПС растительного (крахмал, целлюлоза, пектиновые вещества), животного (гликоген, хинин) и бактериального (декстраны) происхождения.

2. Гетерополисахариды, образованные из остатков разных моносахаридов (гиалуроновая кислота, гепарин и др.).

1. Гомополисахариды

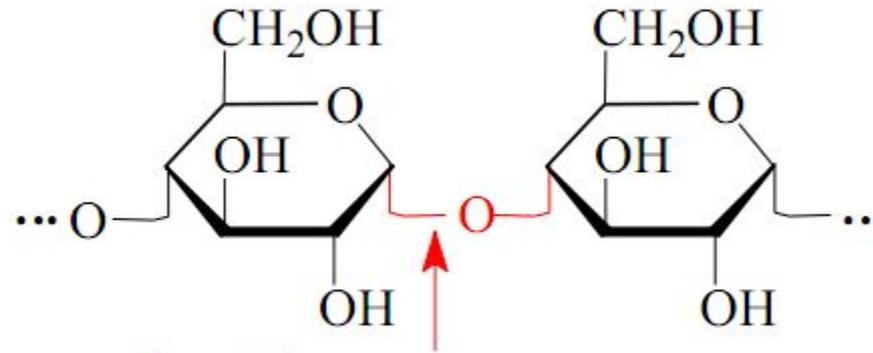
1) Строение крахмала

Крахмал - это смесь двух полисахаридов: амилозы (10-20%) и амилопектина (80-90%).

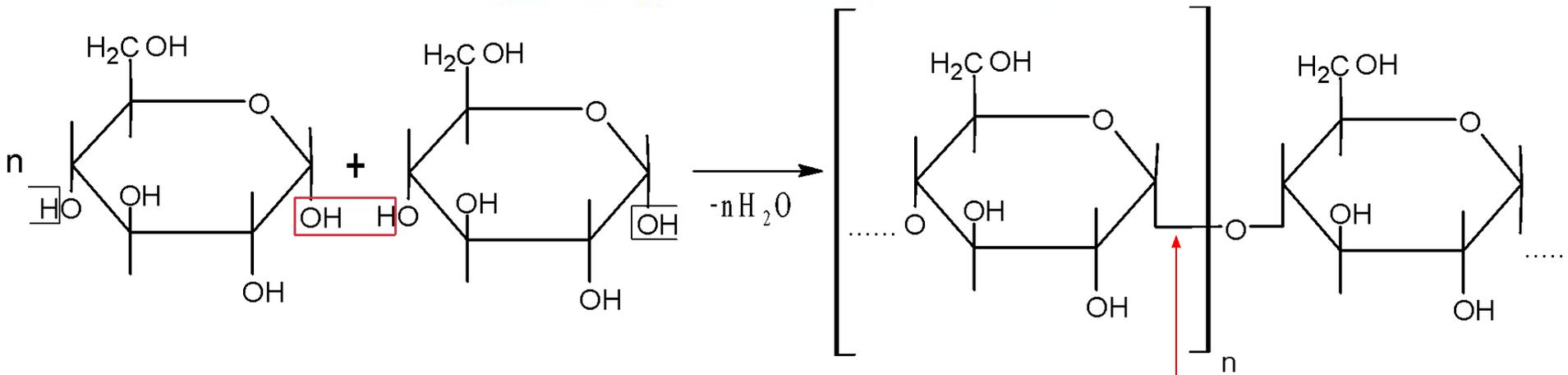
Амилоза состоит из остатков α -D-глюкопиранозы, связанных $\alpha(1 \rightarrow 4)$ -гликозидными связями.

В макромолекулу амилозы может включаться от 200 до 1000 остатков глюкозы с общей молекулярной массой 160 тыс. единиц

Амилоза



$\alpha(1 \rightarrow 4)$ -гликозидная связь



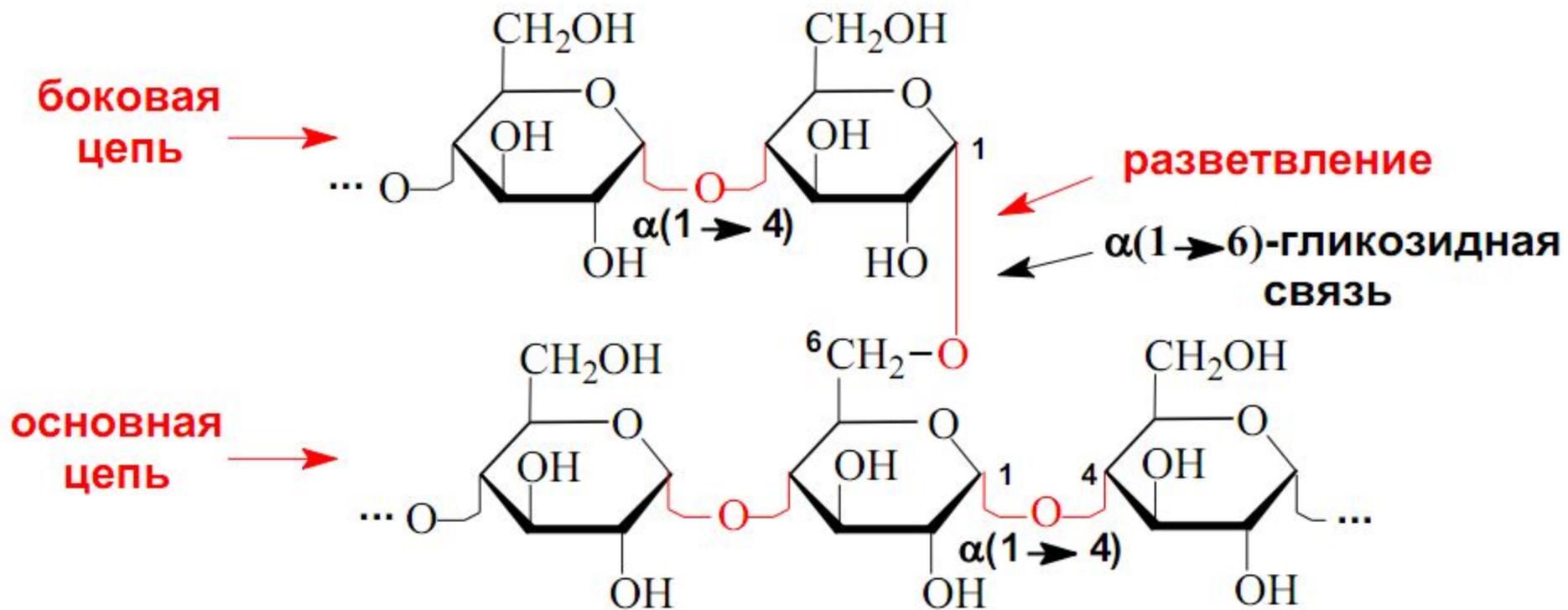
$\alpha(1 \rightarrow 4)$ гликозидная связь

Макромолекула амилозы свёрнута в спираль, во внутренний канал которой могут проникать молекулы небольших размеров, образуя комплексы, которые называются «соединения включения». Например, комплекс амилозы с иодом имеет синее окрашивание.

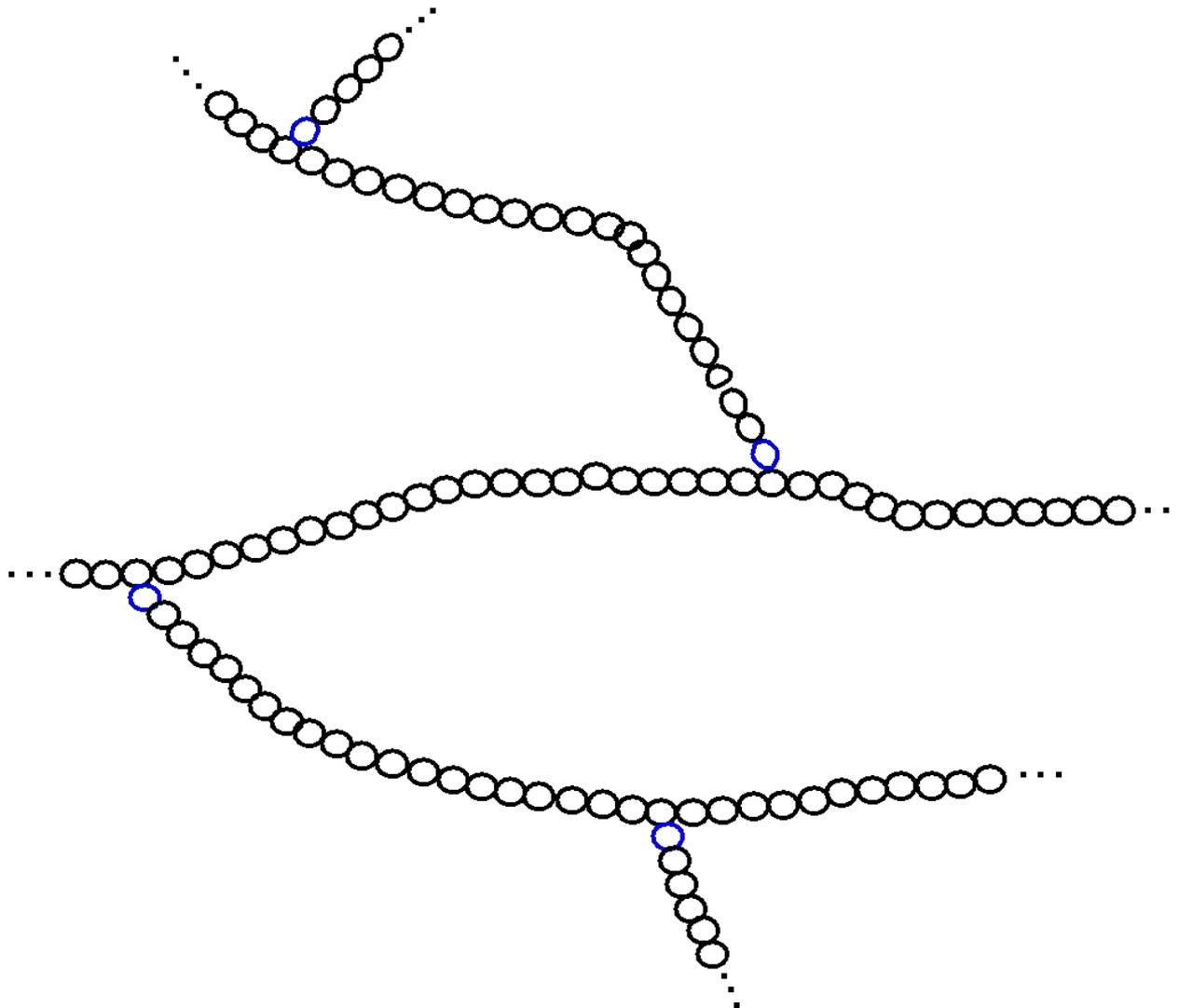
Амилопектин - это гомополисахарид разветвлённой структуры, в составе которого линейная цепь α ,D-глюкопиранозных остатков построена за счёт $\alpha(1\rightarrow4)$ гликозидных связей, а элементы разветвления формируются за счёт $\alpha(1\rightarrow6)$ гликозидных связей.

Между точками разветвления укладывается 20 - 25 глюкозных остатков; молекулярная масса амилопектина $\approx 1-6$ млн. единиц.

Амилопектин



Амилопектин

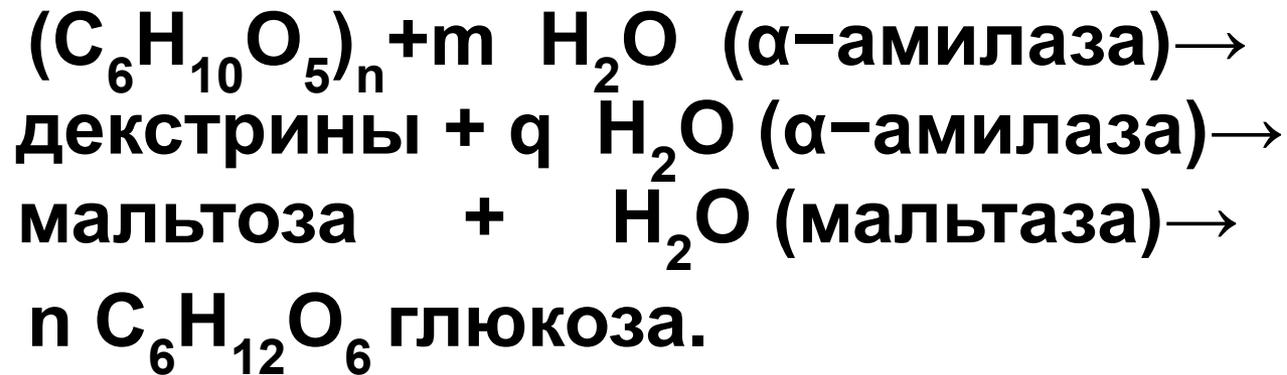


Свойства крахмала

Крахмал - это белое аморфное вещество, синтезируемое в растениях в процессе фотосинтеза и запасующееся в клубнях и семенах.

Биохимическое превращение сводится к его гидролизу. Гидролиз в живом организме начинается в ротовой полости под действием α -амилазы слюны, где крахмал расщепляется до декстринов. Гидролиз продолжается в тонкой кишке под действием α -амилазы поджелудочной железы и заканчивается образованием молекул глюкозы.

Схема гидролиза крахмала может иметь следующий вид:



Глюкоза из кишечника по воротной вене поступает в печень, где участвует в синтезе гликогена, или кровью переносится к различным органам и тканям, где сгорает, выделяя энергию. Уровень глюкозы в крови в норме составляет 3,3-6,0 ммоль·дм⁻³.

Качественным реактивом на крахмал и продукты гидролиза является раствор йода. С крахмалом он образует комплекс тёмно-синего цвета. С декстринами - от фиолетового до красно-бурого цвета. Мальтоза и глюкоза раствором йода не окрашиваются.

2) Гликоген (животный крахмал)

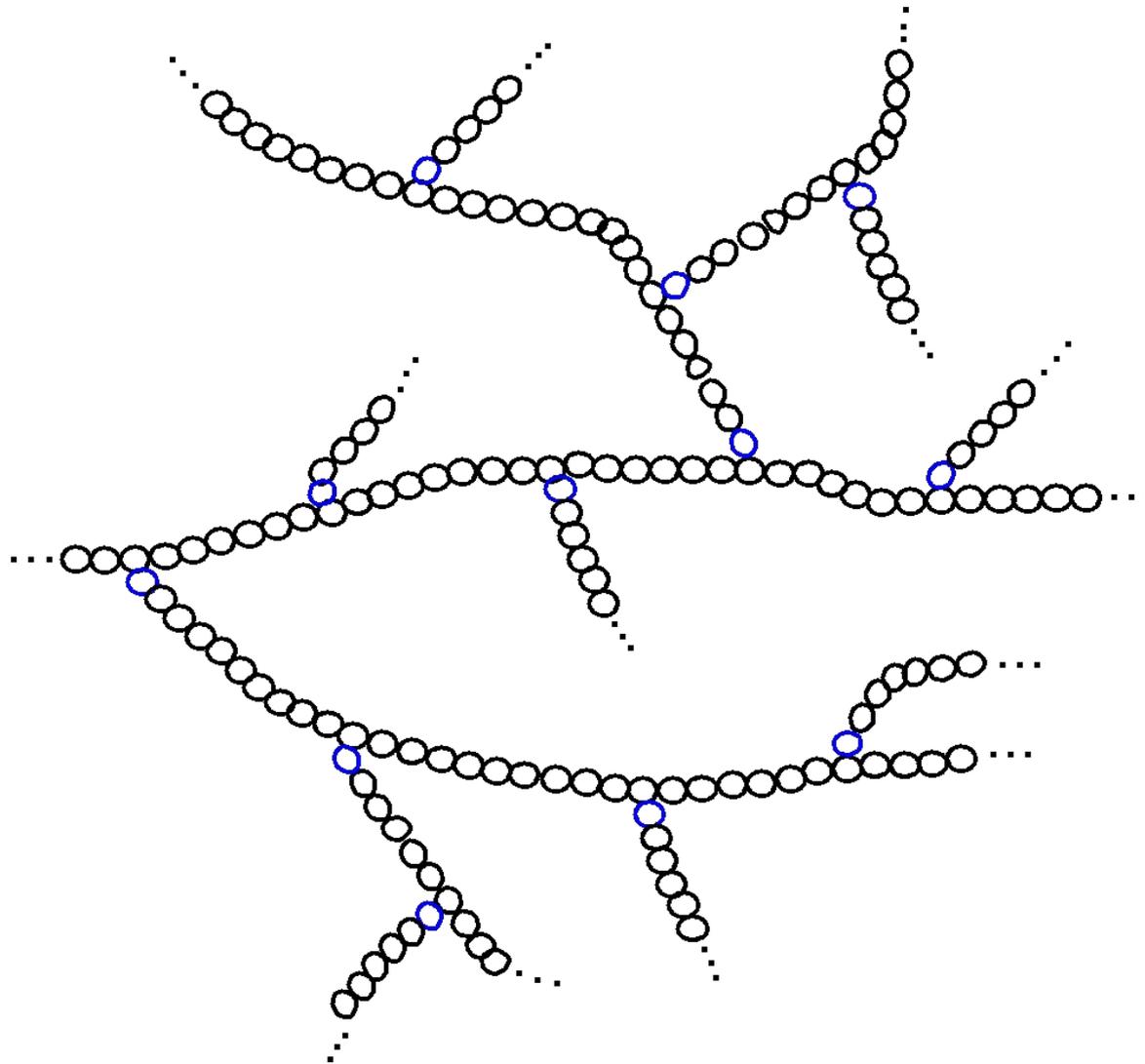
Гликоген является структурным и функциональным аналогом крахмала.

По строению подобен амилопектину, но имеет еще большее разветвление цепей: между точками разветвления располагаются 10-12 (иногда 6) глюкозных остатков.

Молекулярная масса гликогена может достигать 10-12 тыс. и даже 1 млн. единиц.

Гликоген содержится во всех животных тканях, особенно много в печени (до 20%) и мышцах (до 4%).

Гликоген



Макромолекула гликогена из-за большого размера не проходит через мембрану, а находится внутри клетки, то есть в резерве, до тех пор, пока не возникает потребность в энергии.

Все процессы жизнедеятельности сопровождаются мобилизацией гликогена, т.е. его гидролитическим расщеплением до глюкозы.

Сильное разветвление цепи способствует выполнению гликогеном энергетической функции, т.к. при наличии большого числа концевых остатков обеспечивается быстрое отщепление нужного количества молекул глюкозы.

С раствором йода гликоген даёт окрашивание от винно-красного до бурого цвета.

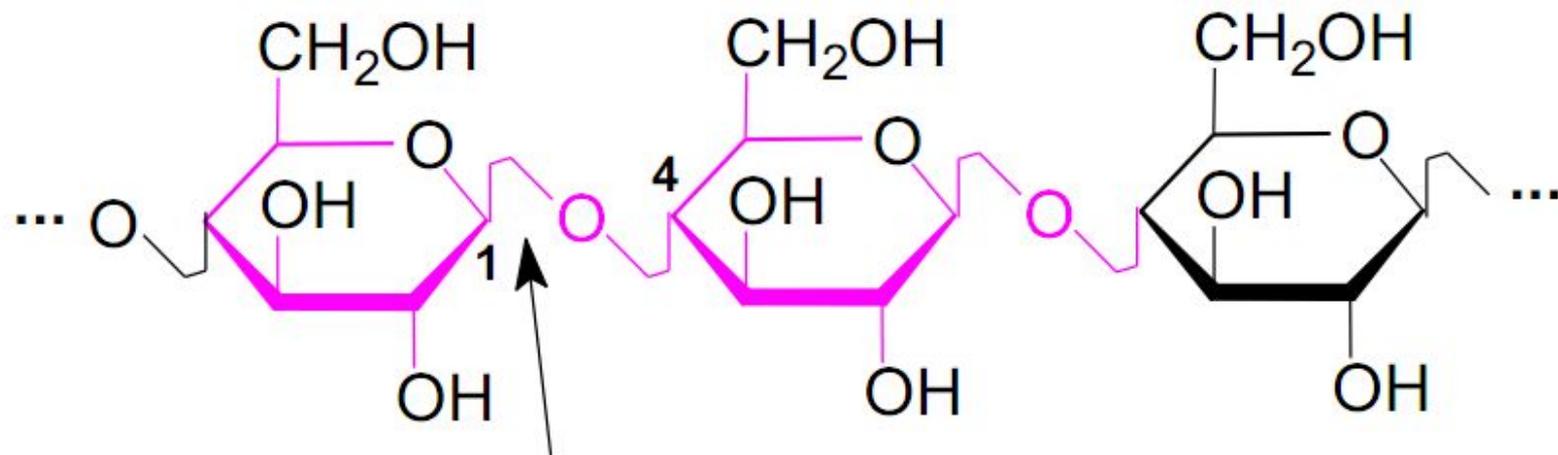
3) Целлюлоза (клетчатка)

Это структурный гомополисахарид растительного происхождения, являющийся основой опорных тканей растений.

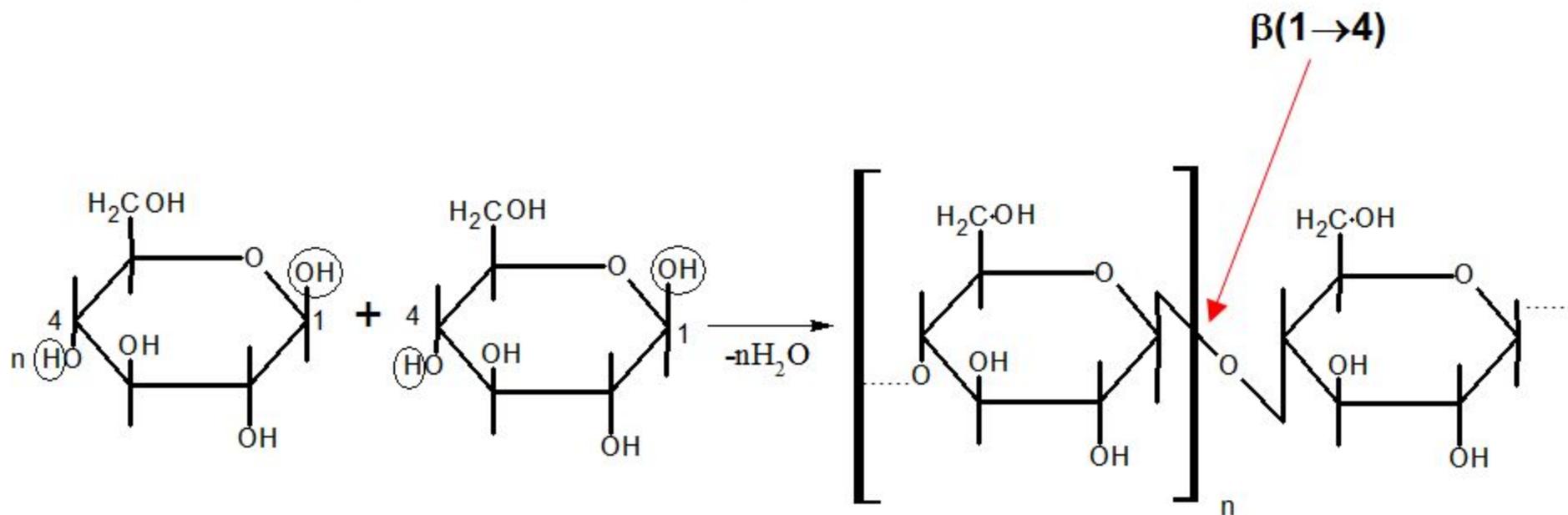
Структурной единицей клетчатки является β ,D-глюкопираноза, звенья которой связаны β (1 \rightarrow 4) гликозидными связями.

Макромолекула имеет линейное строение и содержит от 2,5 тыс. до 12 тыс. глюкозных остатков с общей молекулярной массой 1-2 млн.

Целлюлоза



$\beta(1 \rightarrow 4)$ -гликозидная связь



Внутри и между цепями целлюлозы возникают водородные связи, которые обеспечивают высокую механическую прочность, волокнистость, нерастворимость в воде и химическую инертность целлюлозы.

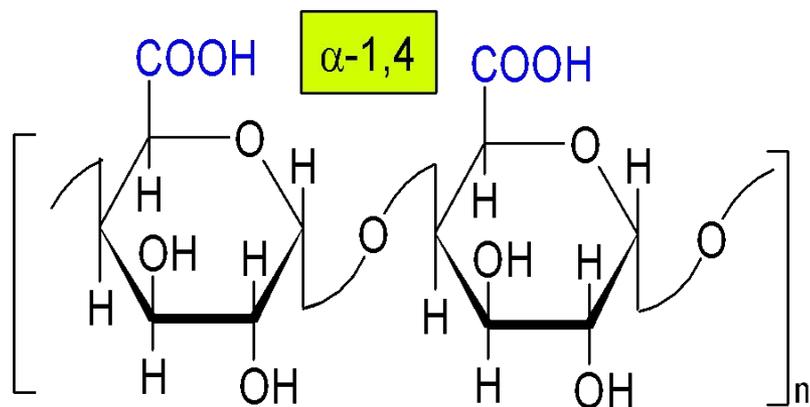
Из сложных углеводов только клетчатка не расщепляется в тонком кишечнике из-за отсутствия необходимых ферментов; в толстом кишечнике она частично гидролизуется под действием ферментов микроорганизмов.

В процессе пищеварения клетчатка выполняет роль балластного вещества, улучшая перистальтику кишечника.

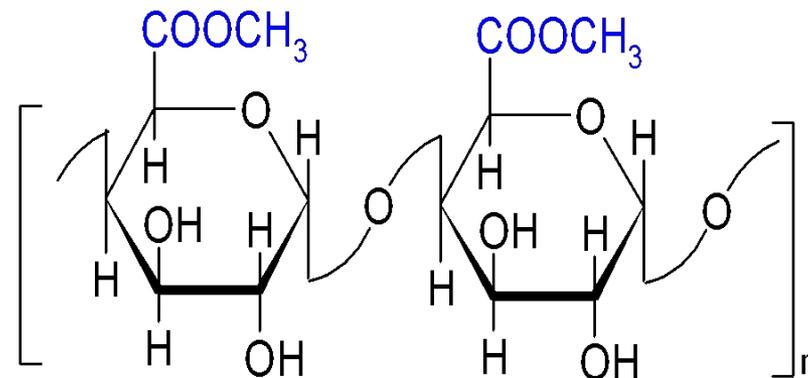
4) Пектиновые вещества

Содержатся в плодах и овощах. Способны образовывать в растворах прочные гели и студни, что используется в фармацевтической промышленности.

В основе пектиновых веществ лежит пектовая кислота, которая состоит из остатков α ,D-галактуроновой кислоты, связанных $\alpha(1-4$ гликозидными связями)

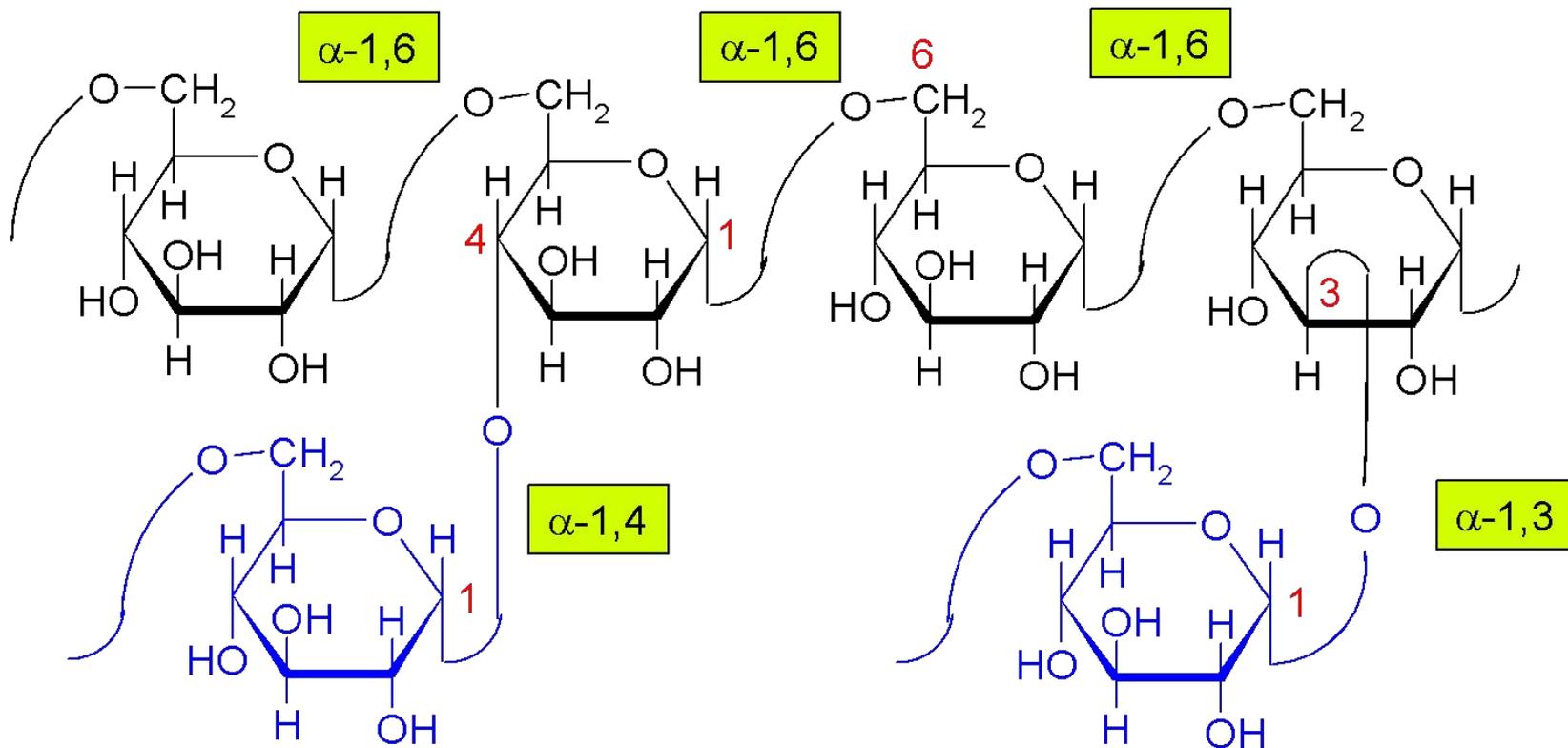


полигалактуроновая
(пектовая) кислота



метоксилированная полигалактуроновая
кислота

- **5) Декстраны**-полисахариды, продуцируемые из сахарозы бактериями *Leuconostoc mesenteroides*



Заменители плазмы и других
компонентов крови

Детоксицирующие средства, включая
антидоты

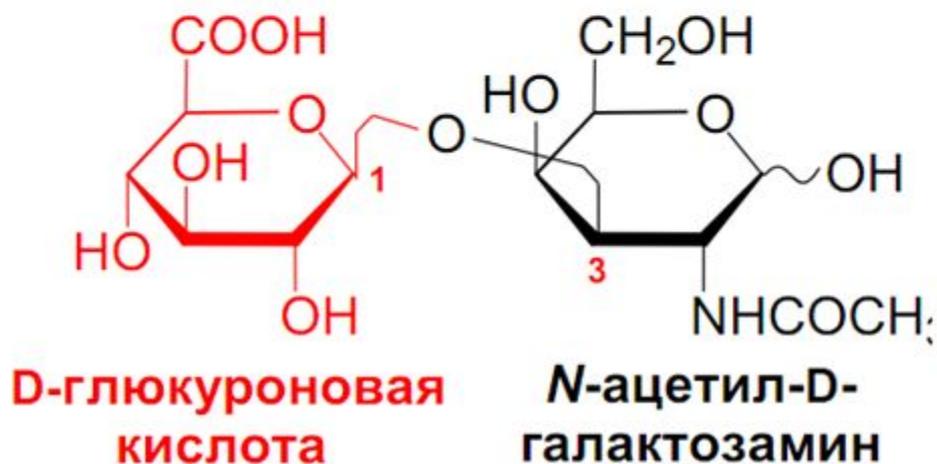
2. Гетерополисахариды

Полисахариды соединительной ткани

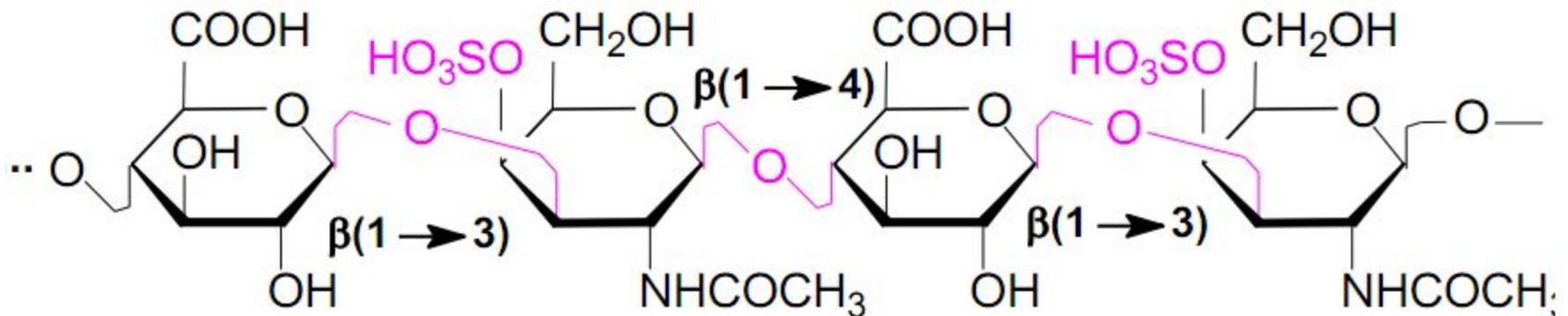
— хондроитинсульфаты, гиалуроновая кислота, гепарин

1) Хондроитинсульфаты

- кожа, хрящи, сухожилия;
- состоят из дисахаридных остатков ***N*-ацетилхондрозина**, связанных $\beta(1 \rightarrow 4)$ -гликозидными связями.



Хондроитин-4-сульфат



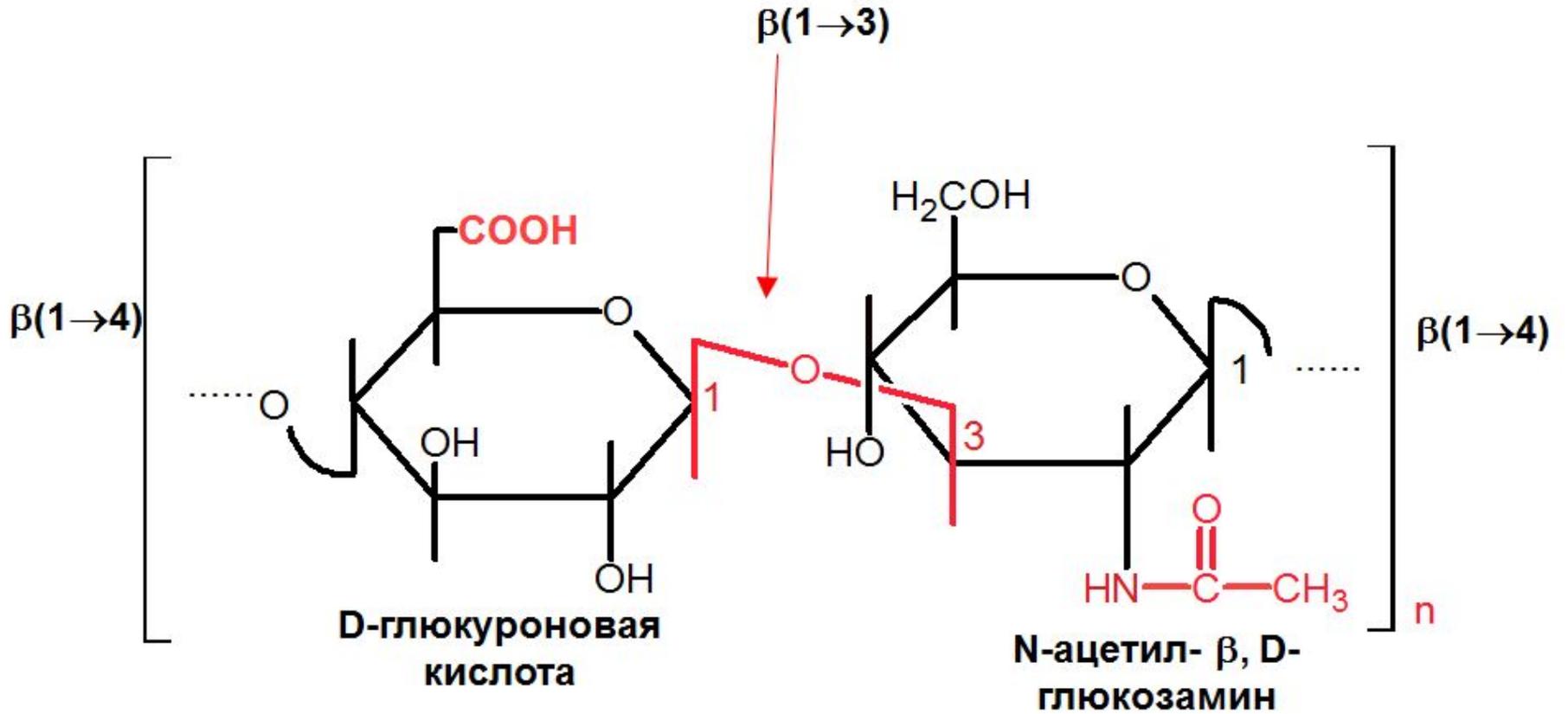
В медицине хондроитина сульфат применяется в качестве лекарственного средства группы нестероидных противовоспалительных препаратов.

2) Гиалуроновая кислота

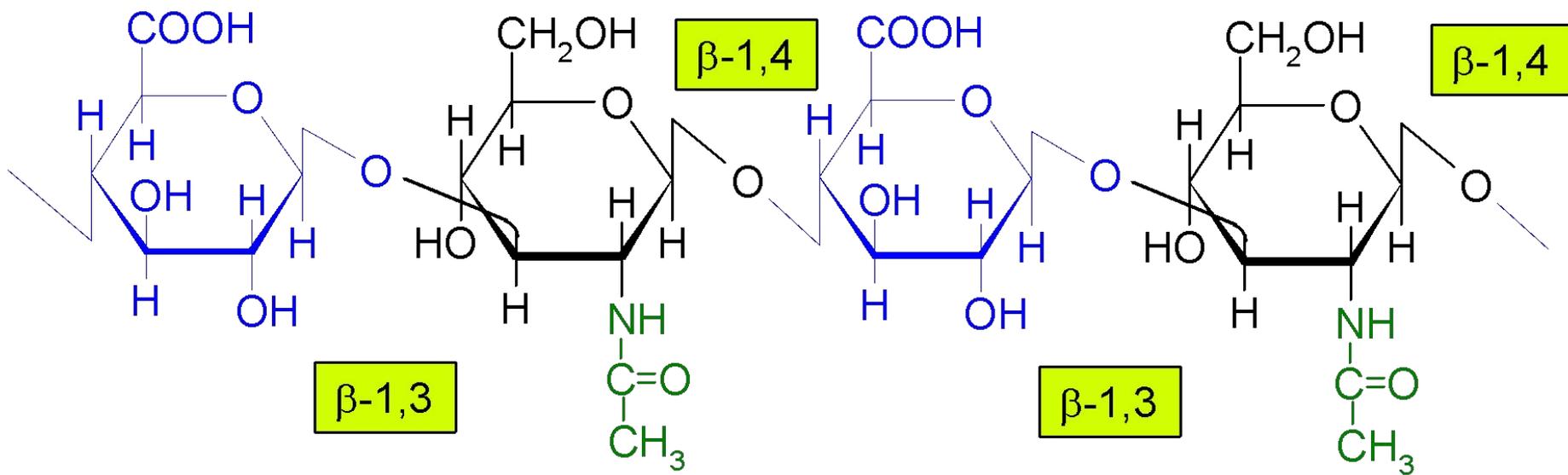
Она является полисахаридом соединительной ткани.

Её макромолекула строится из остатков дисахаридов, соединённых $\beta(1 \rightarrow 4)$ гликозидными связями.

Дисахаридный фрагмент включает остатки β , D-глюкуроновой кислоты и N-ацетил- β , D-глюкозамина, соединённых $\beta(1 \rightarrow 3)$ гликозидной связью.



Гиалуроновая кислота



Молекулярная масса полимера достигает 2-7 млн.

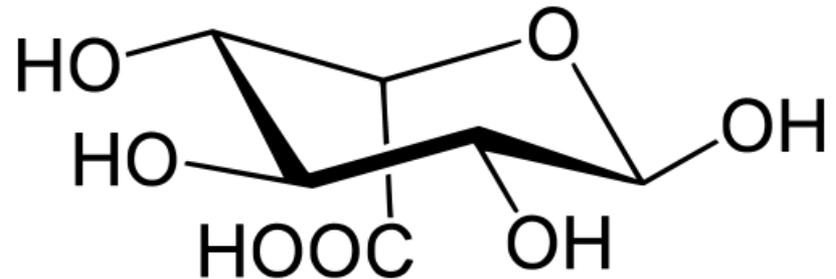
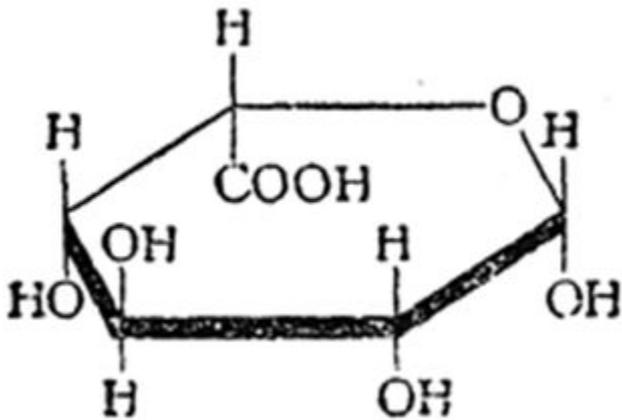
За счёт большого числа карбоксильных групп макромолекула связывает значительное количество воды, поэтому растворы гиалуроновой кислоты обладают повышенной вязкостью.

С этим связана ее барьерная функция, обеспечивающая непроницаемость соединительной ткани для болезнетворных бактерий.

В комплексе с полипептидами гиалуроновая кислота входит в состав стекловидного тела глаза, суставной жидкости, хрящевой ткани.

3) Гепарин

Дисахаридный фрагмент состоит из остатков D-глюкозамина и двух уроновых кислот: D-глюкуроновой и L-идуроновой (преобладает), связанных $\alpha(1-4)$ -гликозидной связью.

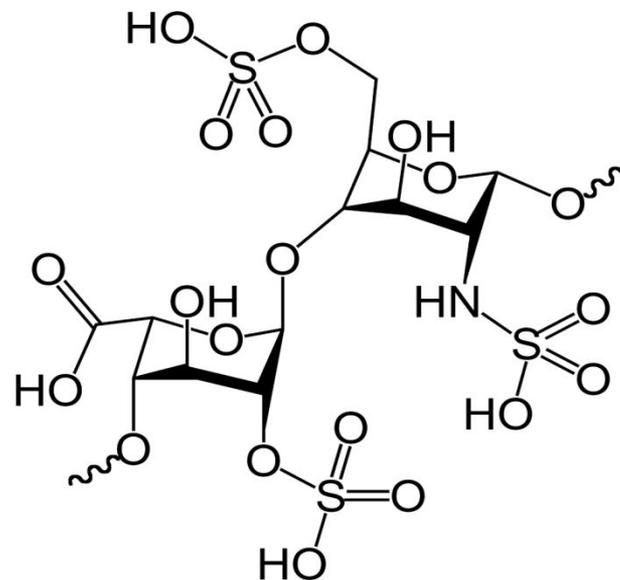
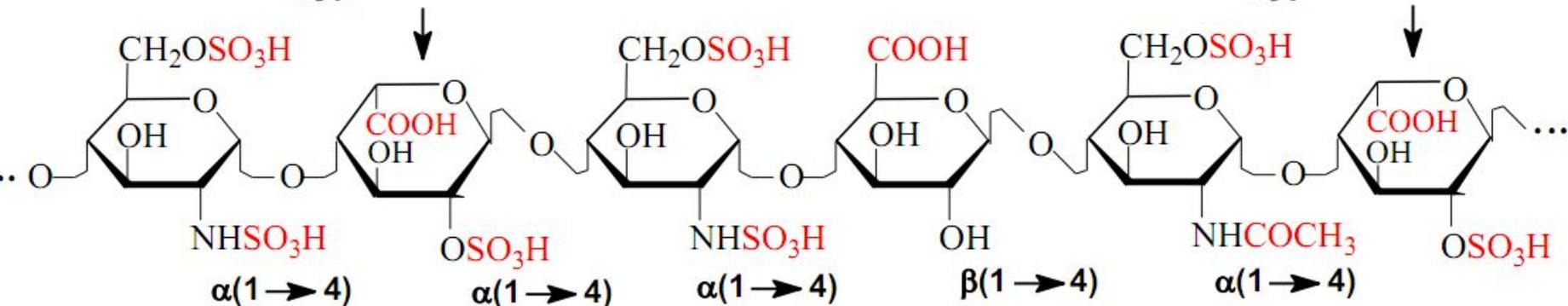


L-идуроновая кислота

Между дисахаридными фрагментами осуществляется $\alpha(1-4)$ -гликозидной связью, если фрагмент оканчивается L-идуроновой кислотой и $\beta(1-4)$ -гликозидной связью, если фрагмент оканчивается D-глюкуроновой кислотой.

Аминогруппа у большинства глюкозаминных остатков сульфатирована, а у некоторых из них ацетилирована. Кроме того, сульфатные группы содержатся у ряда L-идуроновых кислот при C-2, а также у глюкозаминных остатков при C-6.

Молекулярная масса 16-20 тыс.единиц.

ГЕПАРИНфрагмент
L-идуроновой кислотыфрагмент
L-идуроновой кислоты

Гепарин проявляет антикоагулянтные свойства.