



Первый Санкт-Петербургский государственный
медицинский университет им. акад. И. П. Павлова

Кафедра общей и биоорганической химии

Лаборатория биомедицинского материаловедения

**Методическая инструкция для студентов
лечебного факультета по курсу «Биологически
активные соединения»**

Занятие 3 «Дисахариды и полисахариды»

Цель занятия: углубить и расширить знания о свойствах кислородсодержащих веществ на примере дисахаридов.

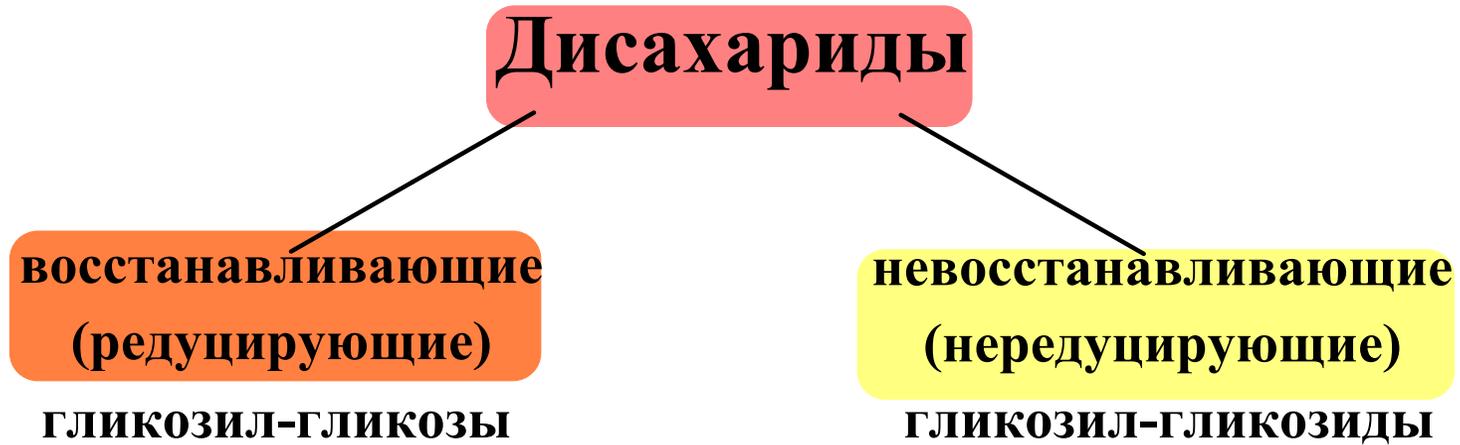
Исходный уровень: виды изомерии; протолитическая теория; свойства кислородсодержащих органических соединений, таутомерия моносахаридов.

Содержание темы: таутомерия и химические свойства дисахаридов.

Основные положения.

1. Классификация дисахаридов: восстанавливающие и невосстанавливающие.
2. Таутомерия восстанавливающих дисахаридов.
3. Реакции открытой формы восстанавливающих дисахаридов: «мягкое», «жёсткое» окисление; восстановление дисахаридов; нуклеофильное присоединение циановодорода.
4. Качественные реакции моно- и дисахаридов.
5. Реакции циклических форм: взаимодействие со спиртами и аминами — образование О-гликозидов и N-гликозидов восстанавливающих дисахаридов; гидролиз гликозидов. Взаимодействие с галогеналканами. Гидролиз полученных продуктов. Взаимодействие с ангидридами карбоновых кислот. Гидролиз полученных продуктов.

Классификация дисахаридов



Молекулы дисахаридов состоят из *двух остатков моносахаридов*, соединённых друг с другом за счёт *гликозидной связи*.
Общая формула дисахаридов, как правило, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Дисахариды — твёрдые, кристаллические вещества, от слегка белого до коричневатого цвета, хорошо растворимые в воде, имеют оптическую активность, сладкие на вкус.

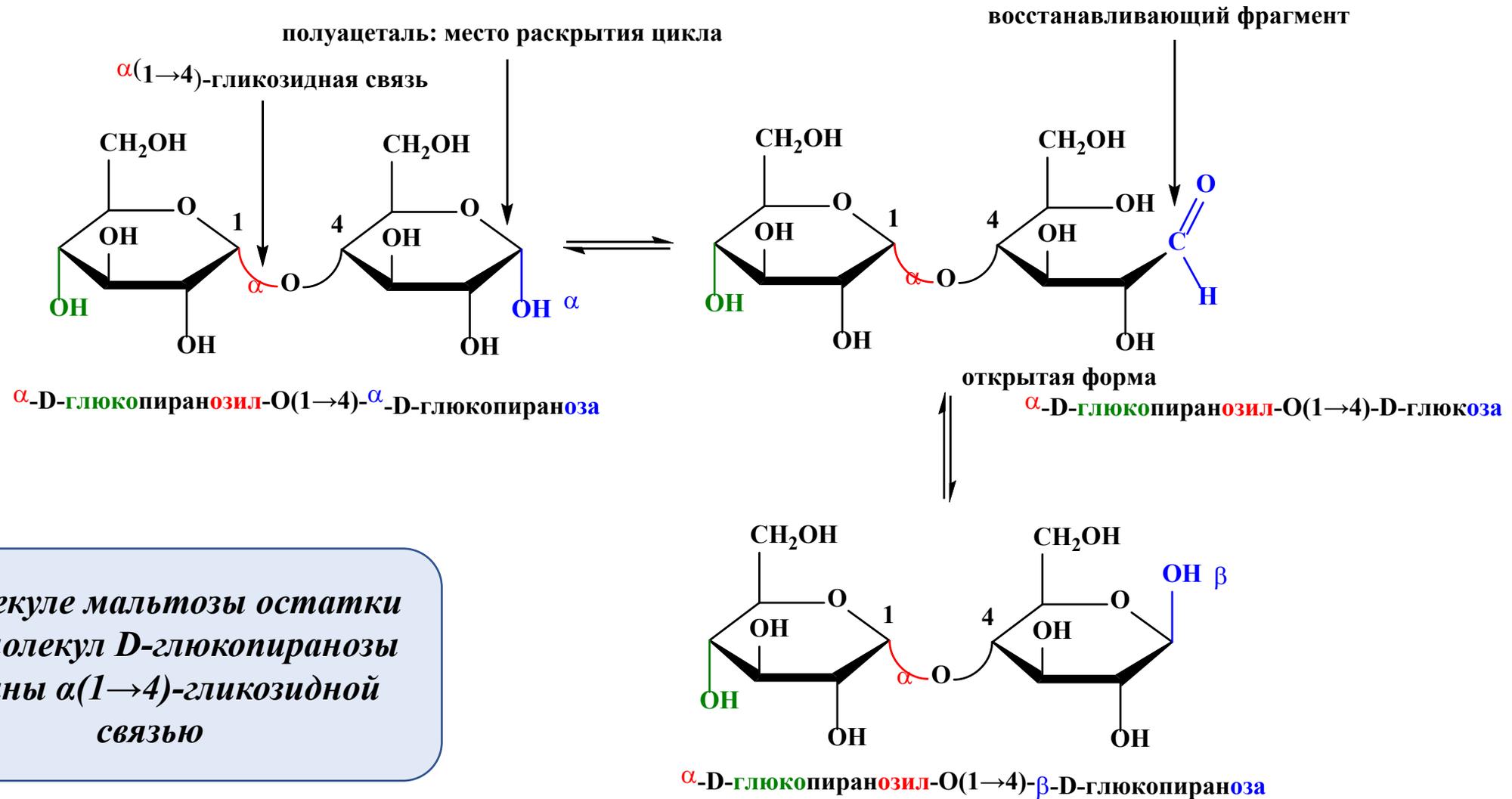
Функции дисахаридов

Энергетическая. *Сахароза* и *мальтоза* служат источниками глюкозы и углеводов для организма человека, *лактоза* используется для диетического детского питания.

Структурная. *Целлобиоза* имеет важное значение для жизнедеятельности растений, так как она является мономерным звеном целлюлозы.

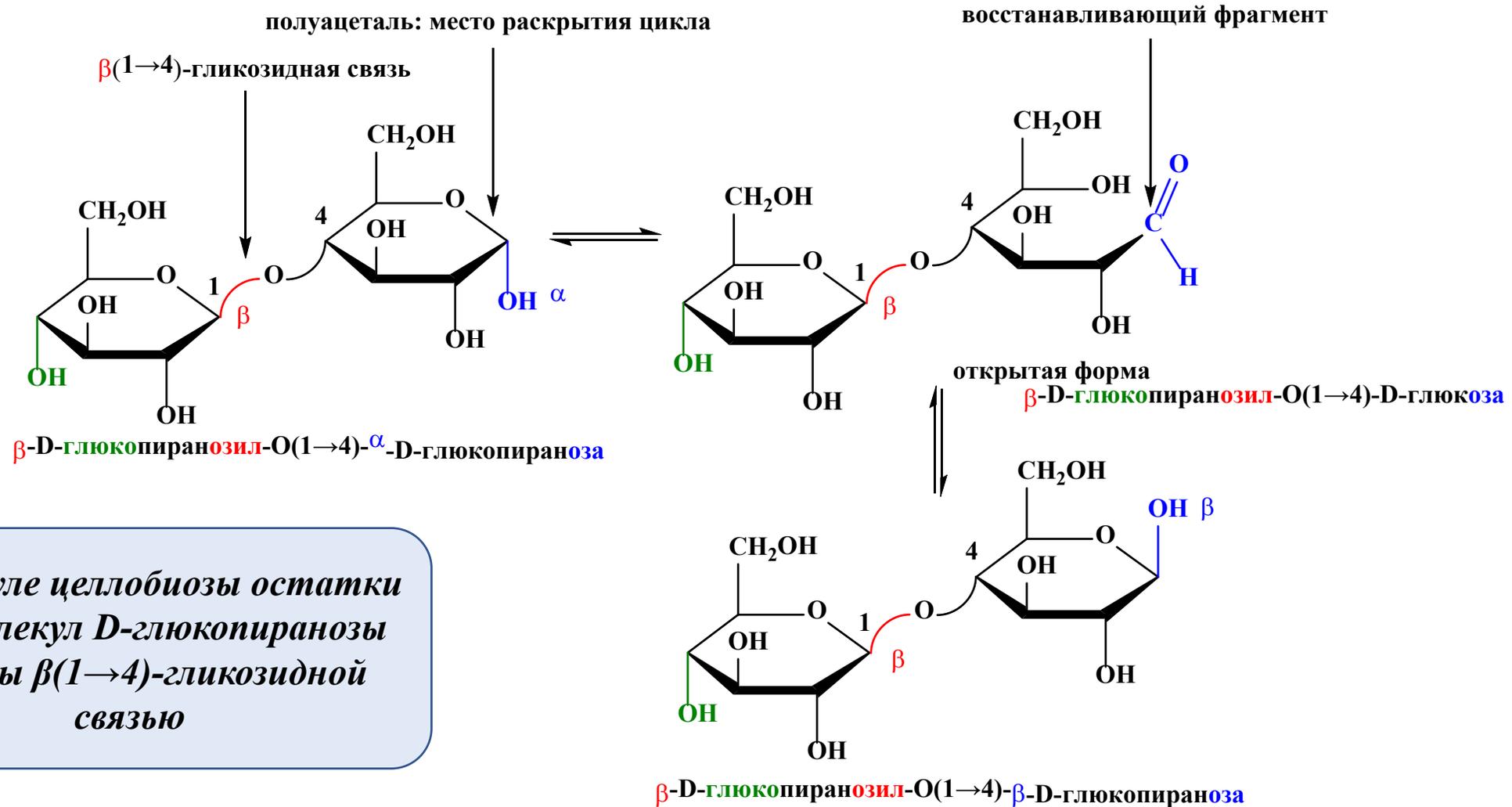
Восстанавливающие дисахариды

Мальтоза (солодовый сахар)



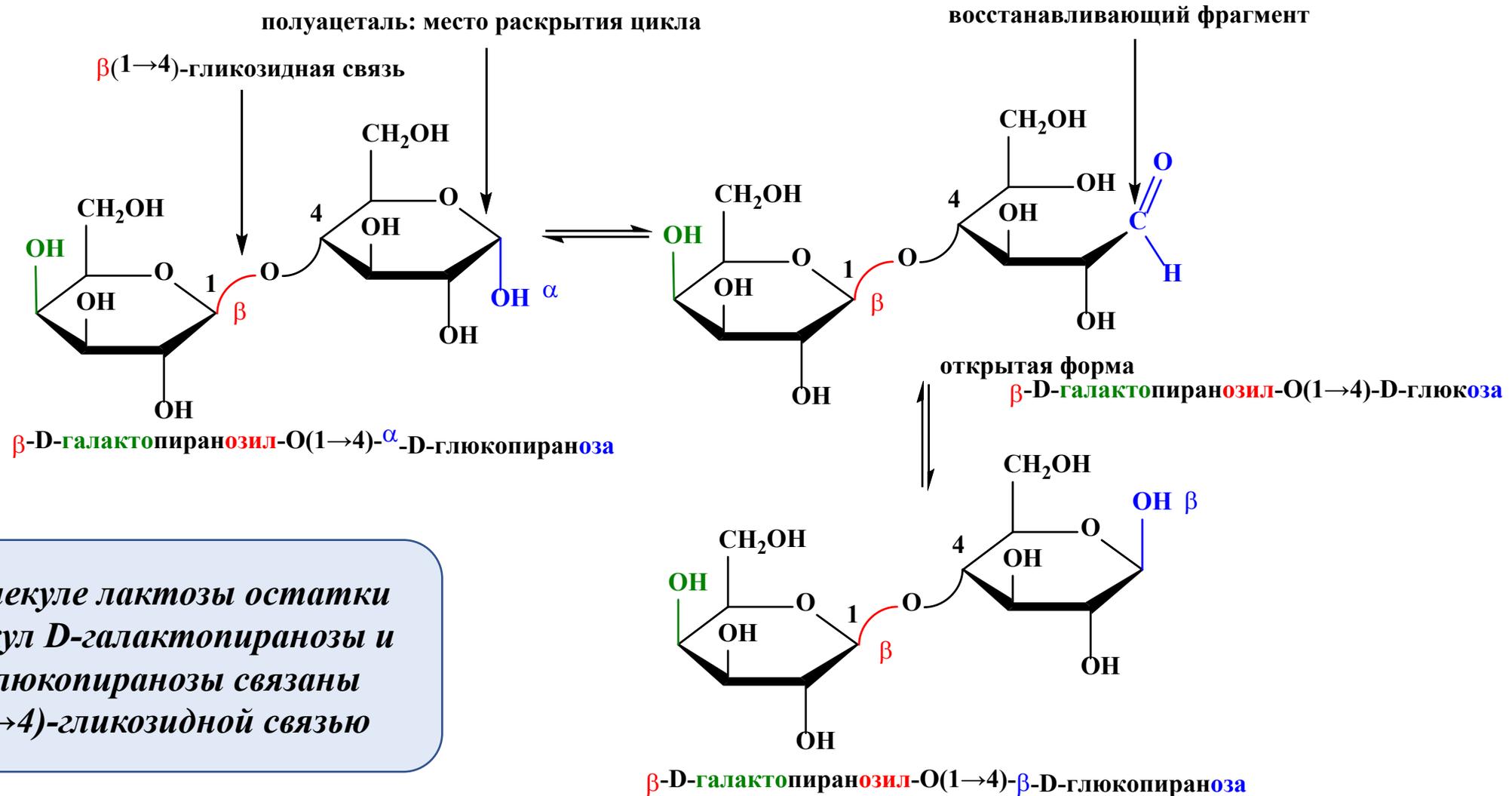
В молекуле мальтозы остатки двух молекул D-глюкопиранозы связаны $\alpha(1\rightarrow4)$ -гликозидной связью

Целлобиоза (целлоза)



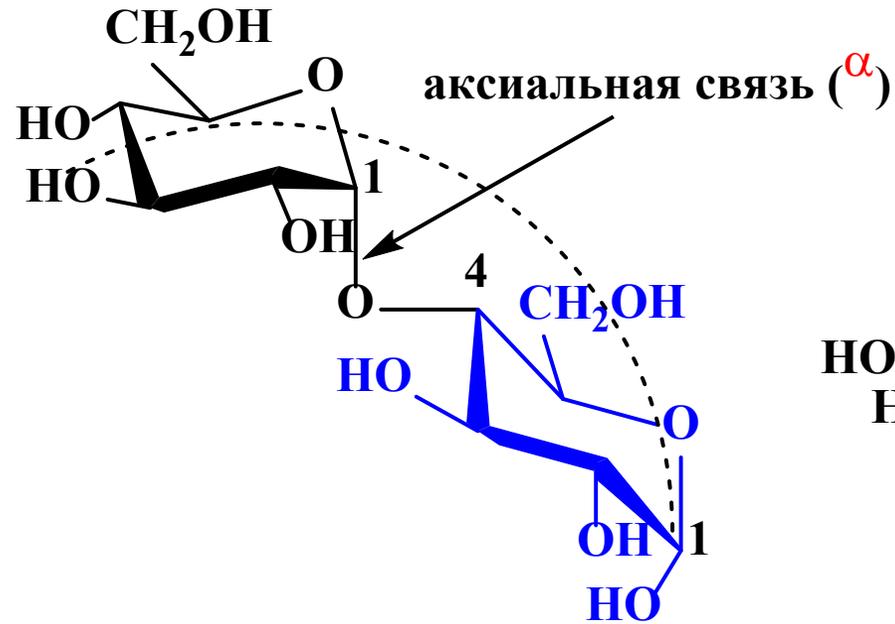
В молекуле целлобиозы остатки двух молекул D-глюкопиранозы связаны $\beta(1 \rightarrow 4)$ -гликозидной связью

Лактоза (молочный сахар)



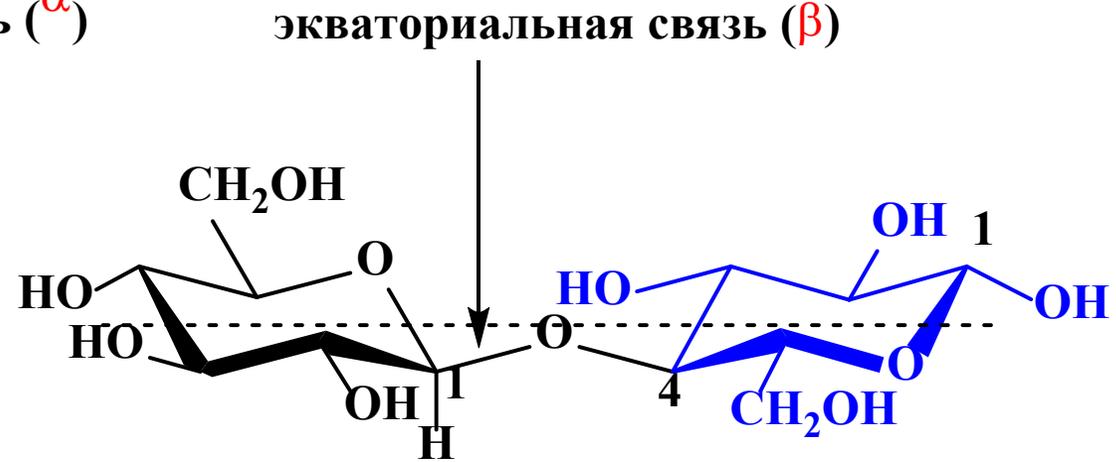
В молекуле лактозы остатки молекул D-галактопиранозы и D-глюкопиранозы связаны $\beta(1 \rightarrow 4)$ -гликозидной связью

Типы связей в дисахаридах



α -мальтоза

Энергия молекулы

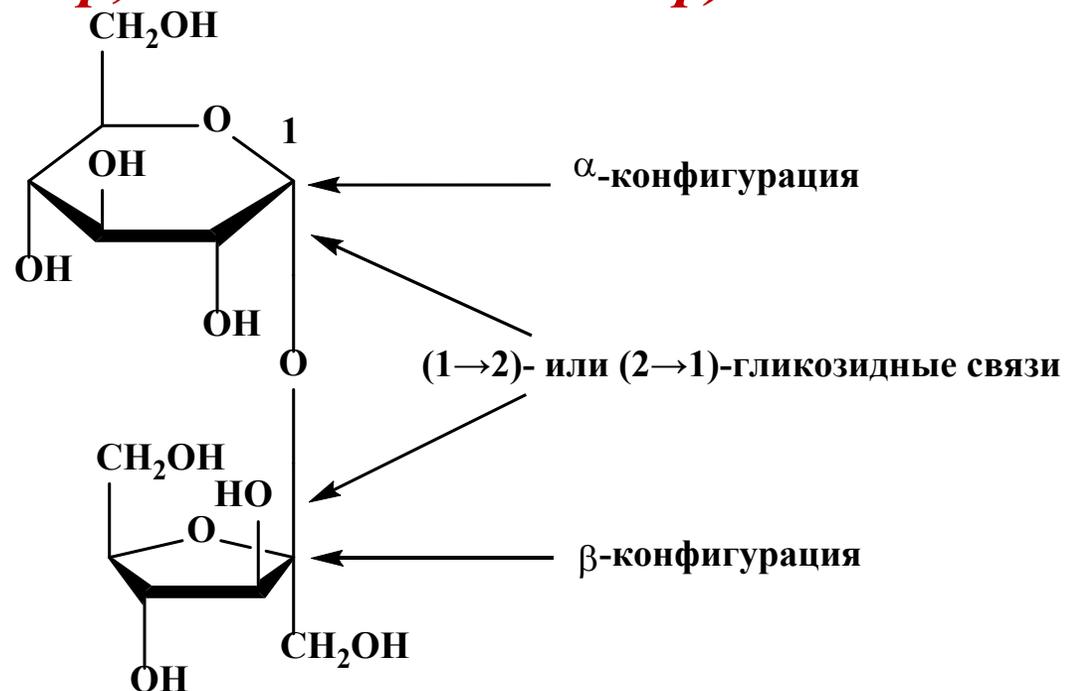


β -целлобиоза

Энергия молекулы

>

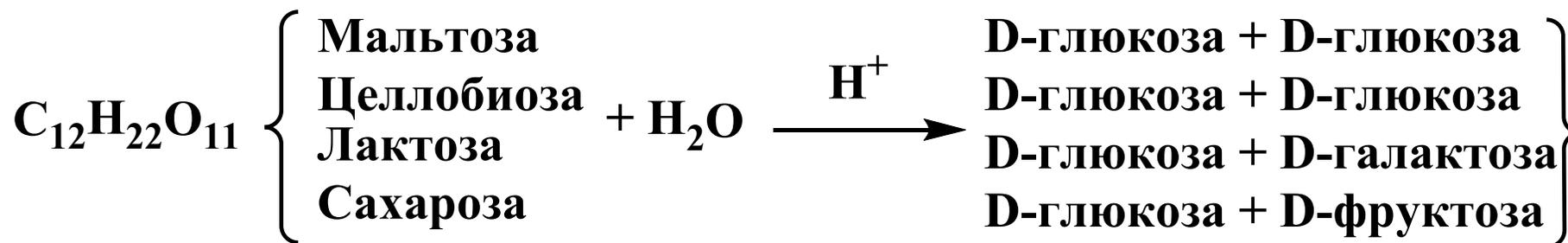
Сахароза (тростниковый сахар, свекловичный сахар)



α -D-глюкопиранозил-O(1→2)- β -D-фруктофуранозид
(β -D-фруктофуранозил-O(2→1)- α -D-глюкопиранозид)

Сахароза построена из остатков α ,D-глюкопиранозы и β ,D-фруктофуранозы, связанных гликозидной связью между гидроксильными группами при аномерных атомах углерода

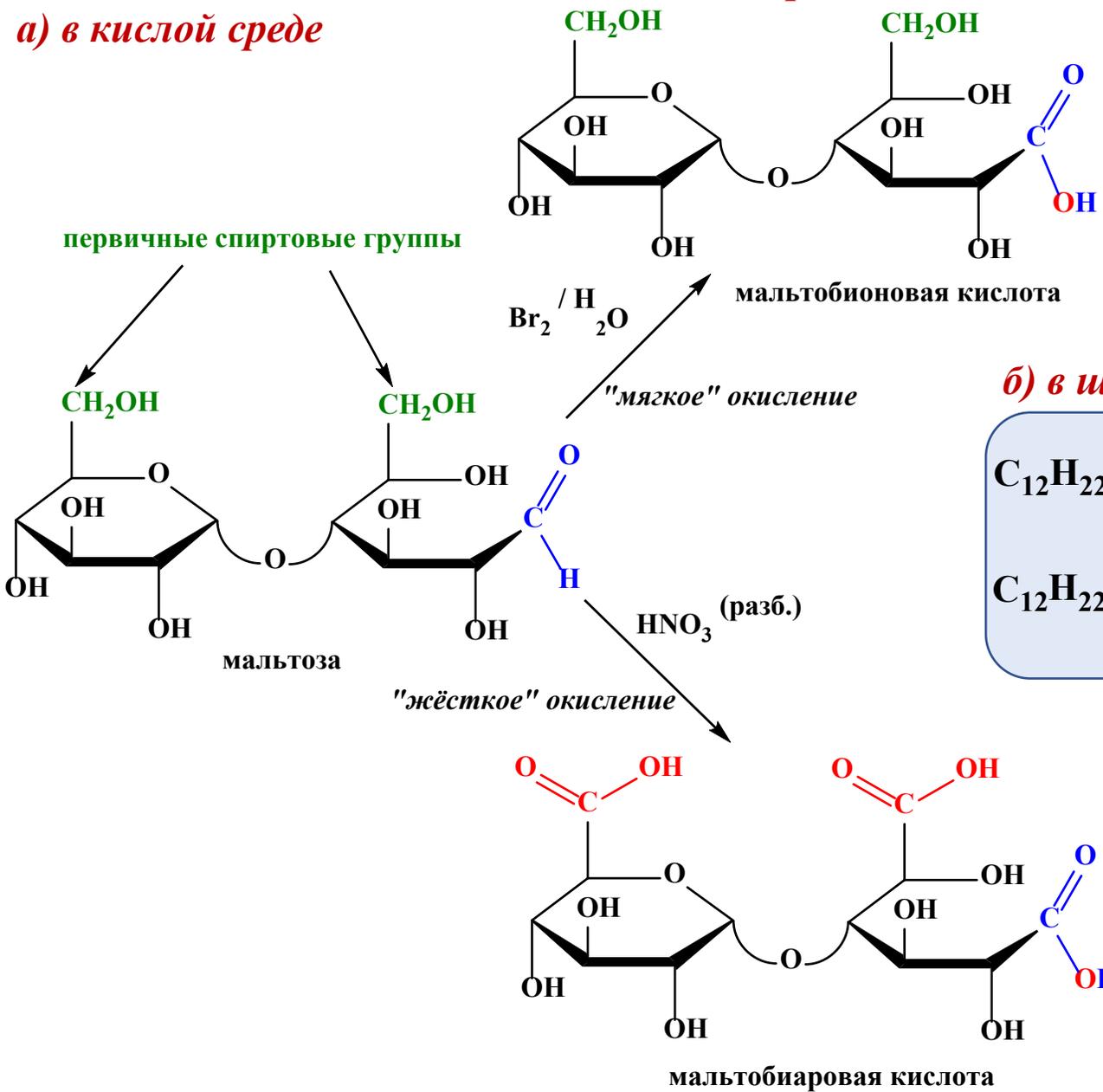
I. Гидролиз



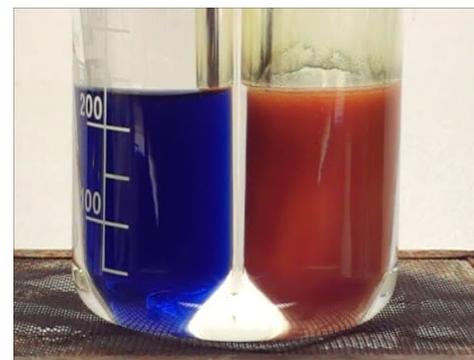
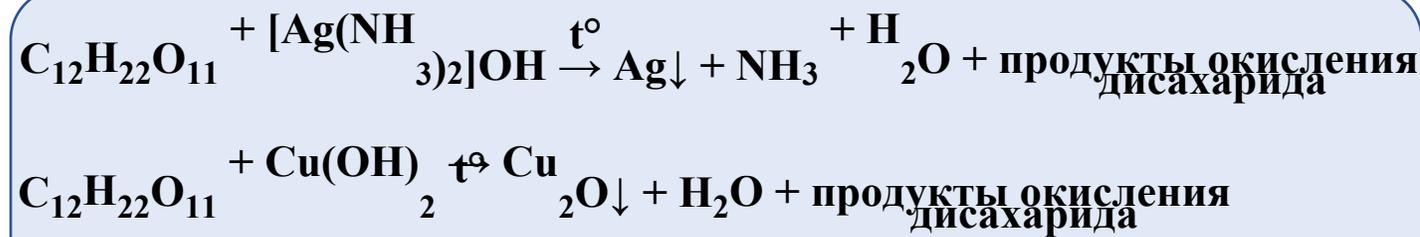
в пяти таутомерных
формах
(α - и β -пиранозы,
 α - и β -фуранозы,
открытая форма)

II. Окисление восстанавливающих дисахаридов

а) в кислой среде

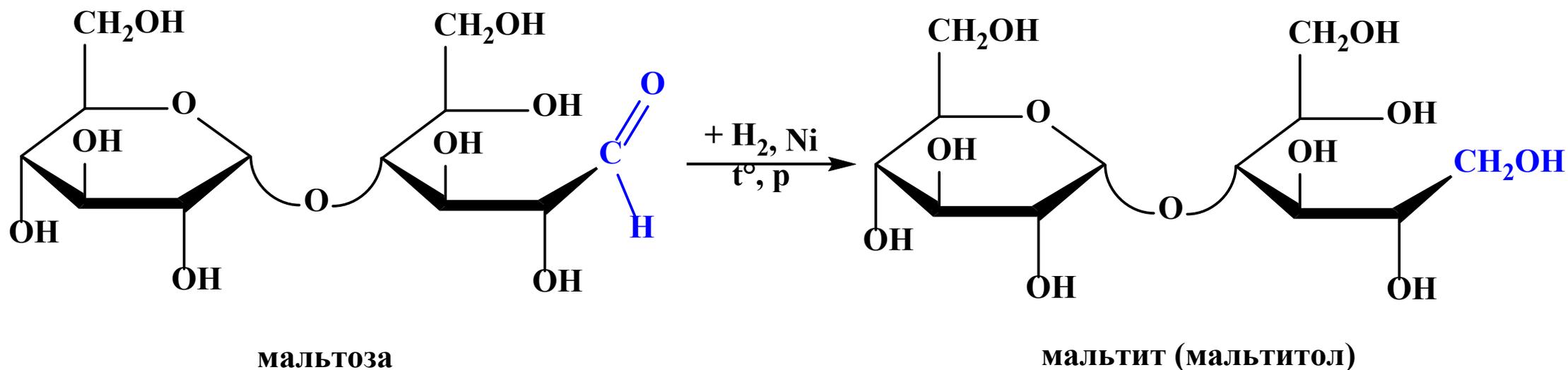


б) в щелочной среде



Окисление в щелочной среде приводит к разрушению углеродного скелета

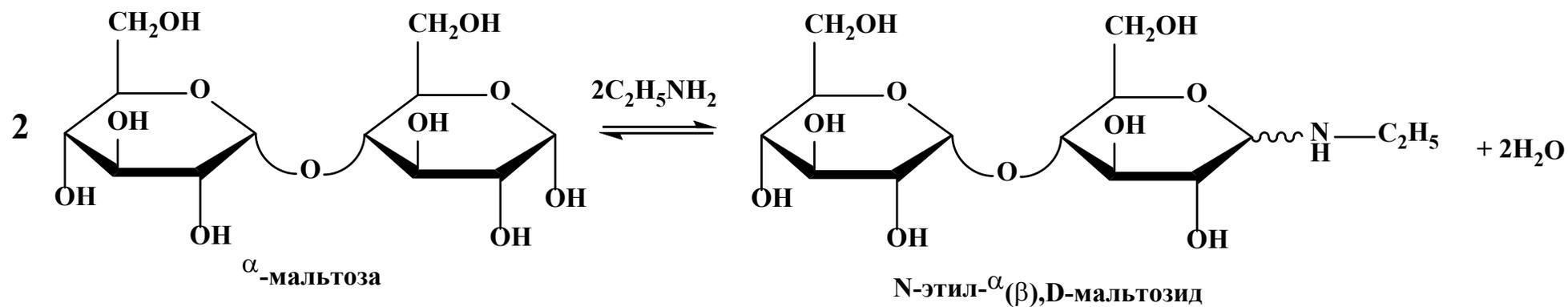
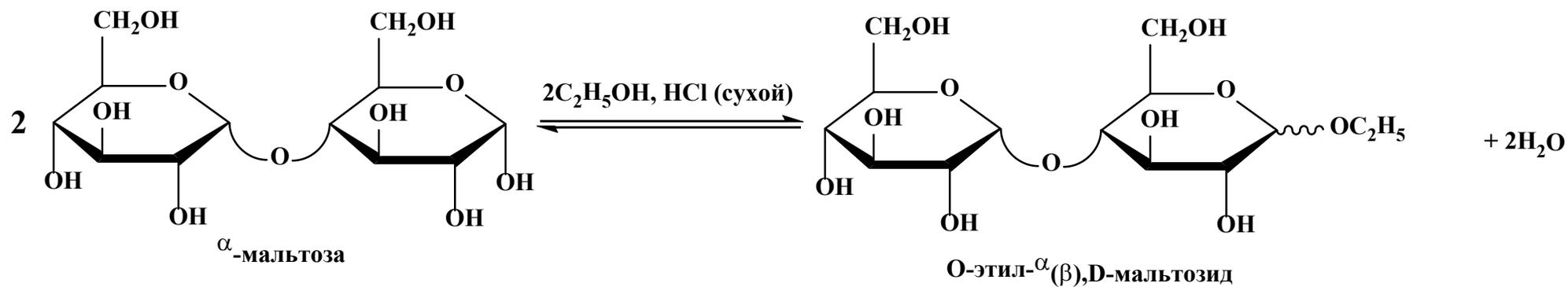
III. Восстановление (на примере открытой формы мальтозы)



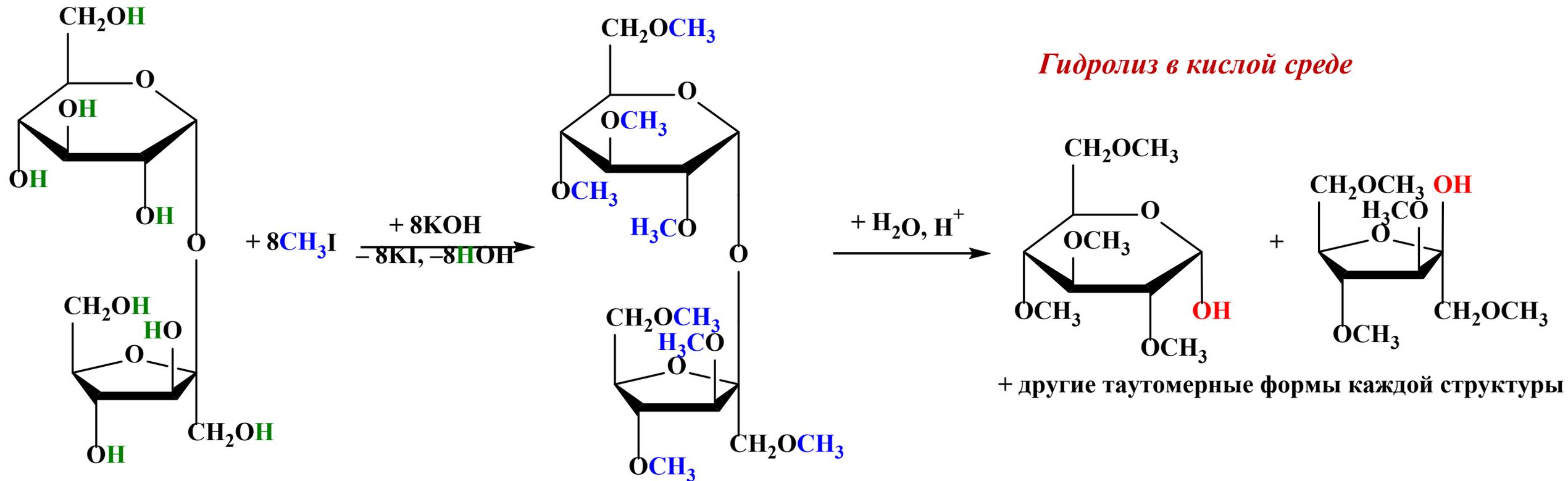
Особенности мальтита:

- на **10–25 %** менее сладок, чем сахароза, однако *не приводит к разрушению зубов*;
- благодаря высокой сладости мальтита его обычно используют в производстве *сладостей без сахара* — конфет, жвачки, шоколада, выпечки и мороженого.

IV. Образование O- и N-гликозидов

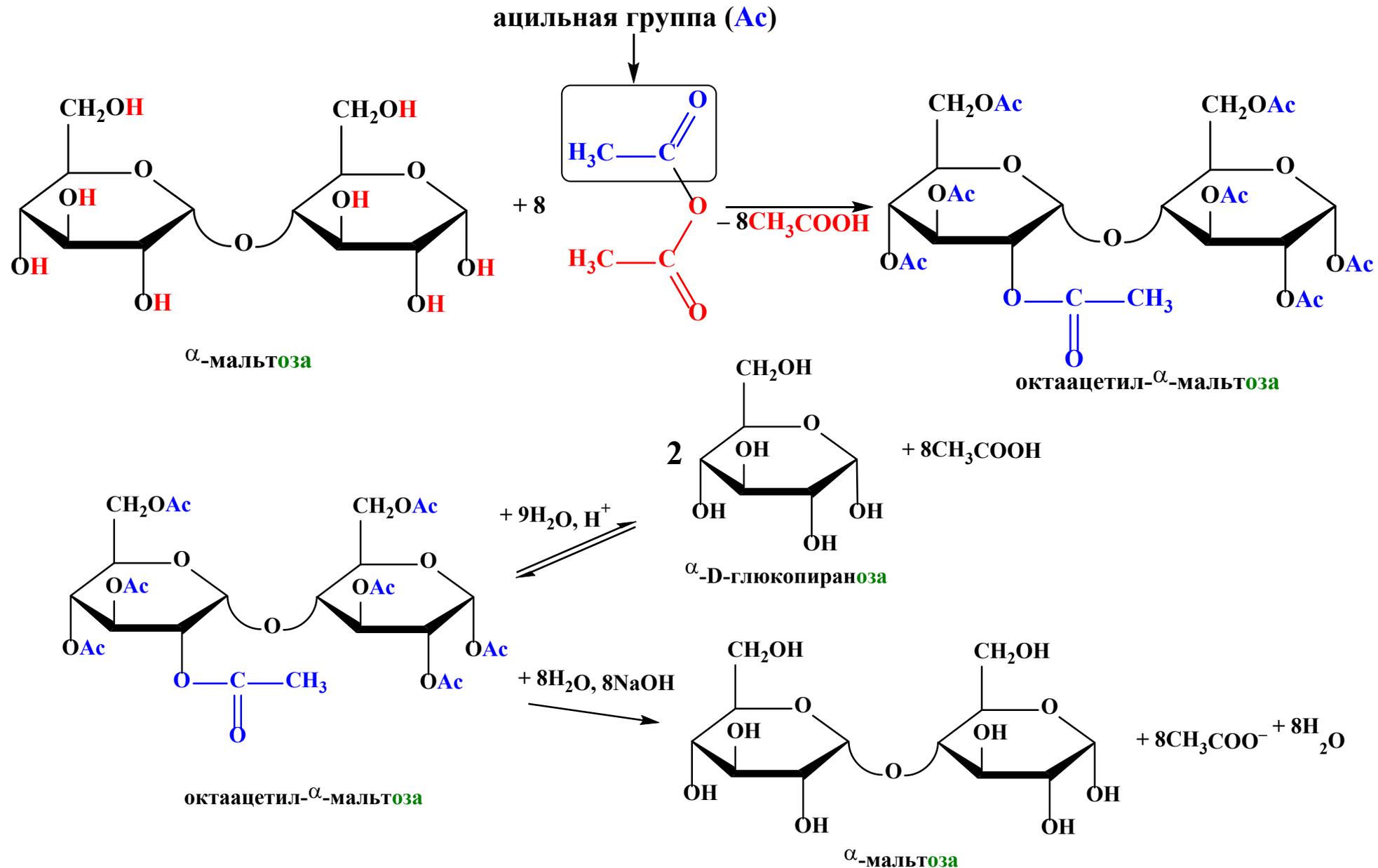


V. Реакции дисахаридов как многоатомных спиртов

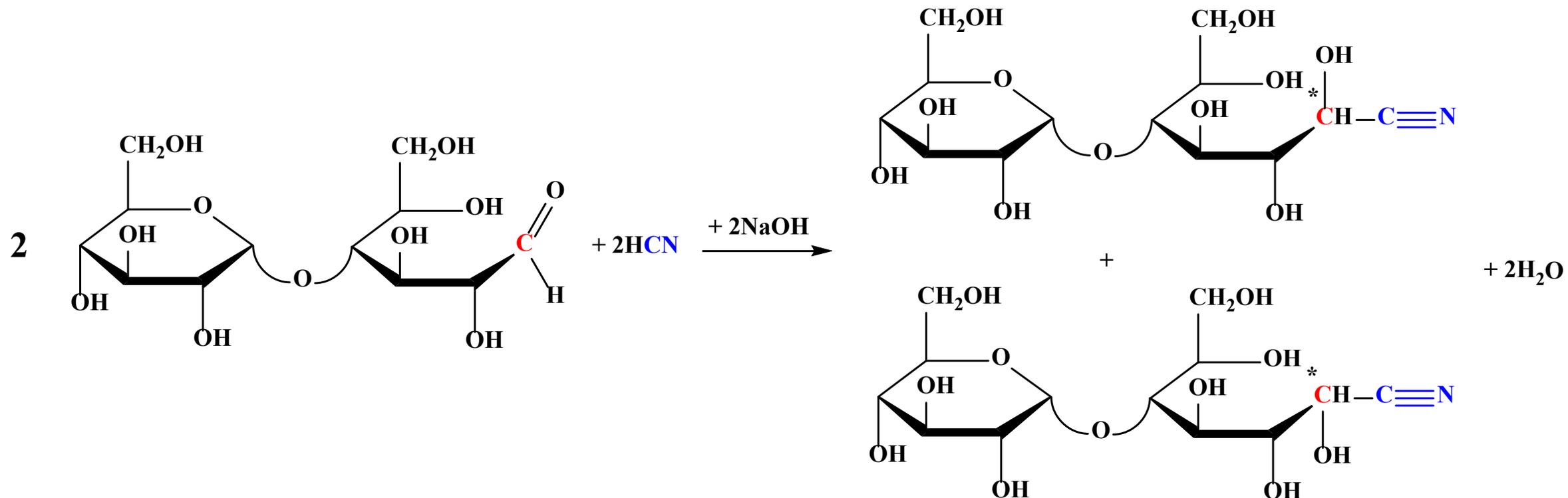


В щелочной среде гидролиз не протекает

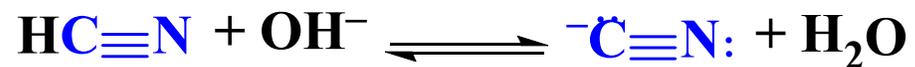
V. Реакции дисахаридов как многоатомных спиртов



VI. Реакции открытых форм дисахаридов

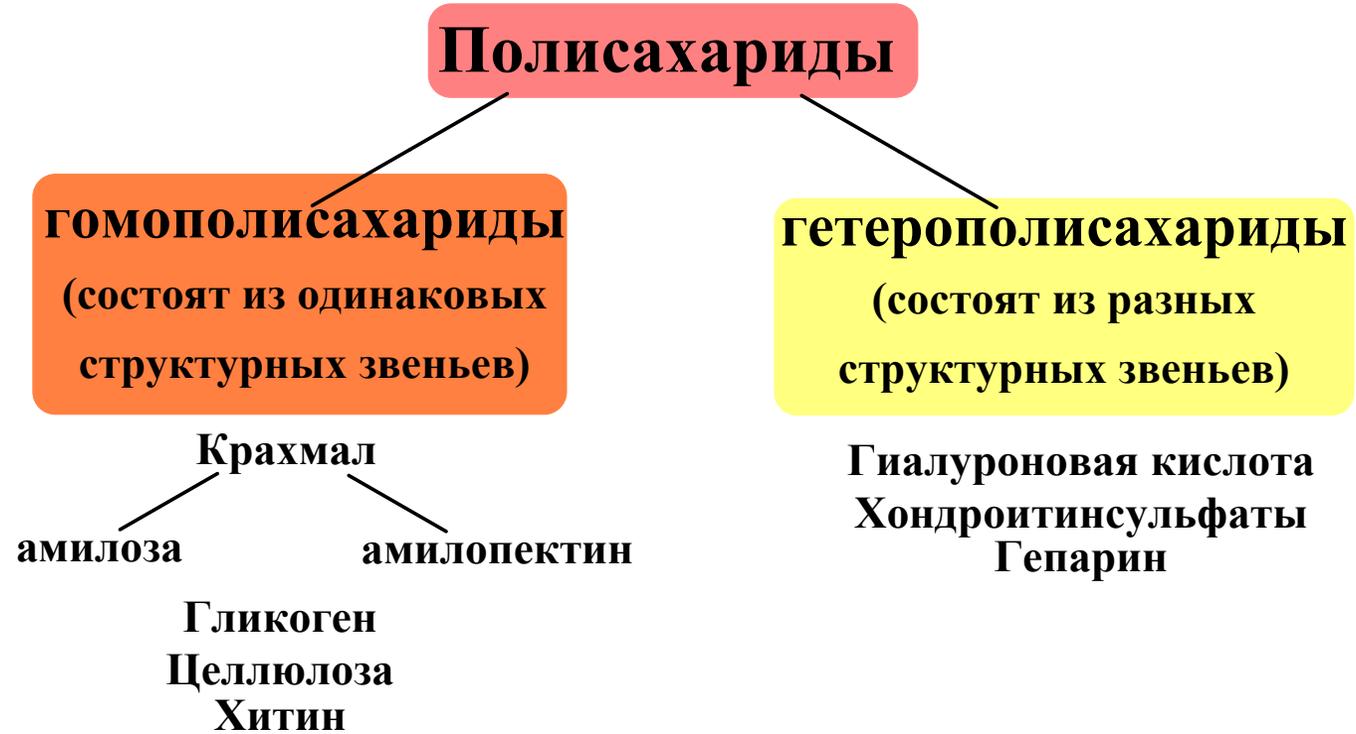


Механизм реакции (A_N)



Гидроксид натрия необходим для генерации сильного нуклеофила (CN^-)

Классификация полисахаридов



Молекулы полисахаридов — **полимеры моносахаридов**, представляют собой длинные **линейные** или **разветвлённые** цепочки моносахаридных остатков, соединённых гликозидной связью.

Функции полисахаридов

Энергетическая. Основной источник энергии. При расщеплении 1 г углеводов выделяется 17,6 кДж (4,2 ккал) энергии.

Структурная. Выполняют опорную функцию, входят в состав клеточной мембраны и клеточной стенки растений.

Запасаящая. Запасаются в тканях растений (**крахмал**) и животных (**гликоген**). Расходуются при возникновении потребности в энергии.

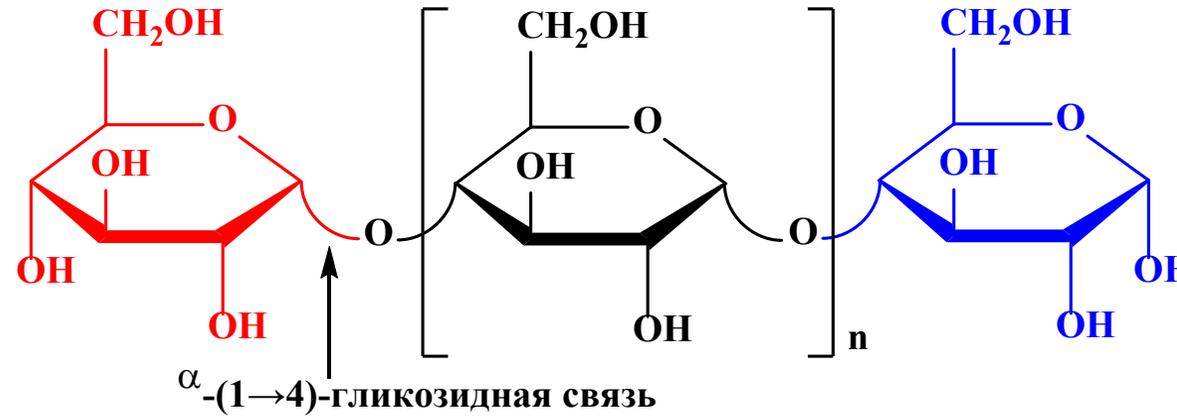
Защитная. Секреты, выделяющиеся разными железами, обогащены углеводами, защищающими стенки полых органов от механических повреждений, проникновения бактерий и вирусов.

Крахмал

1. Амилоза

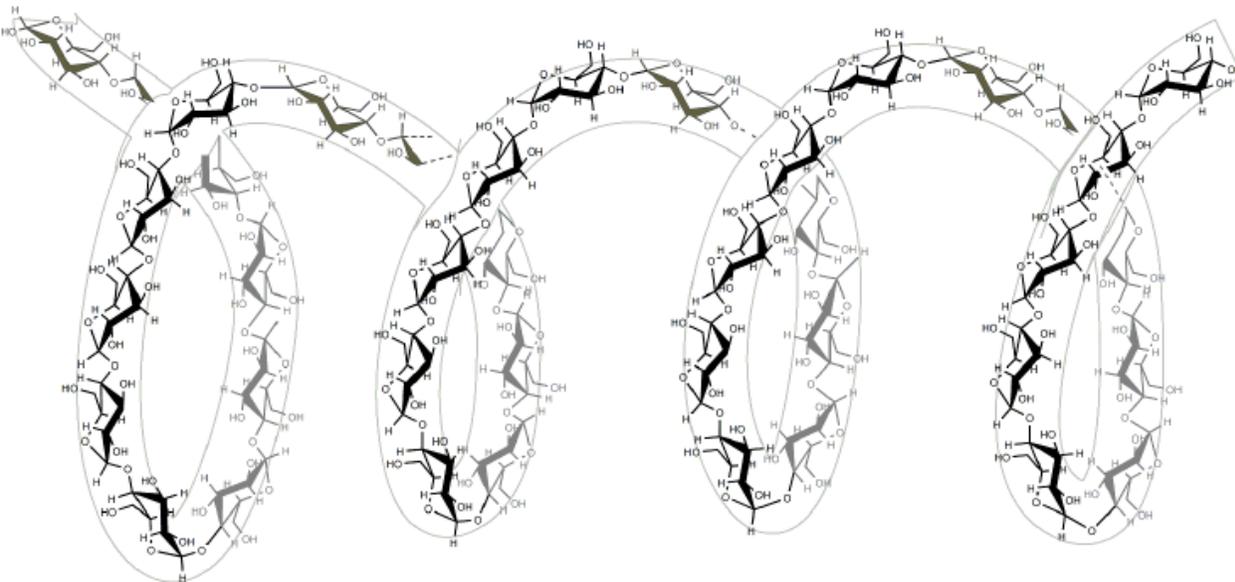
невосстанавливающий конец

восстанавливающий конец



амилоза
(10–20 % крахмала)

Молекулярная масса \approx 160 тыс.

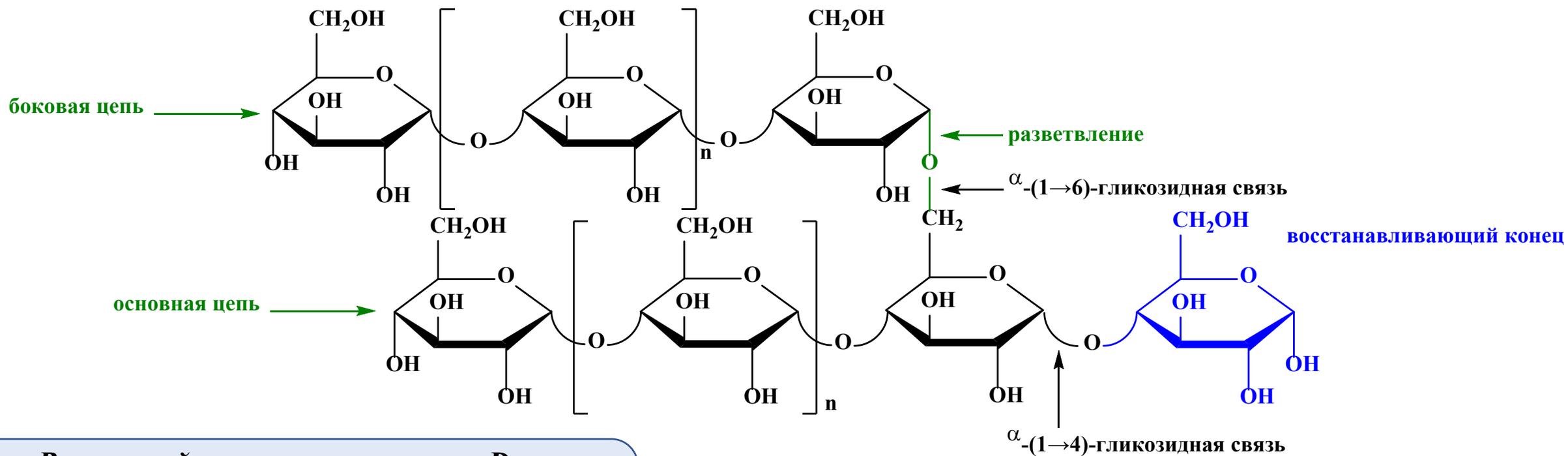


В амилозе D-глюкопиранозные остатки связаны α (1→4)-гликозидными связями, то есть дисахаридным фрагментом амилозы является мальтоза

*Макромолекула амилозы свёрнута в спираль, на каждый виток которой приходится **шесть моносакхаридных звеньев***

Крахмал

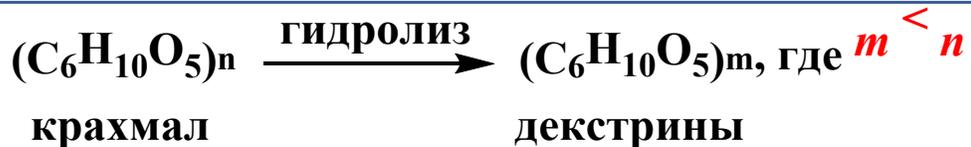
2. Амилопектин



амилопектин
(80–90 % крахмала)

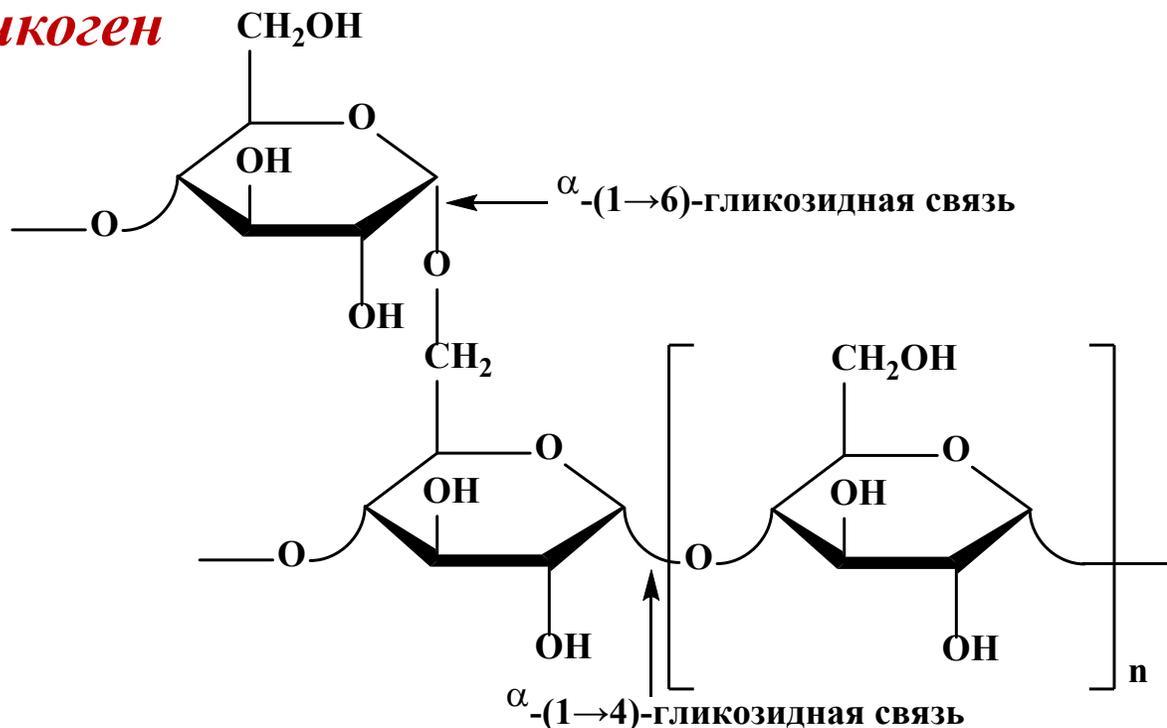
Молекулярная масса до 6 млн

В основной цепи амилопектина D-
 глюкопиранозные остатки связаны $\alpha(1\rightarrow4)$ -
 гликозидными связями, а в точках разветвления
 — $\alpha(1\rightarrow6)$ -гликозидными связями

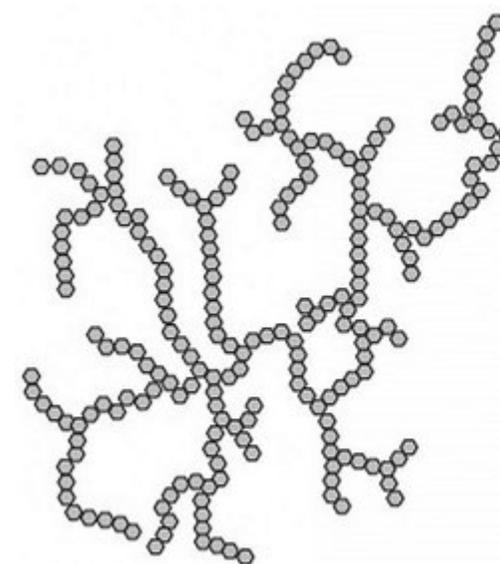


При гидролизе крахмала образуются более растворимые в воде
 декстрины

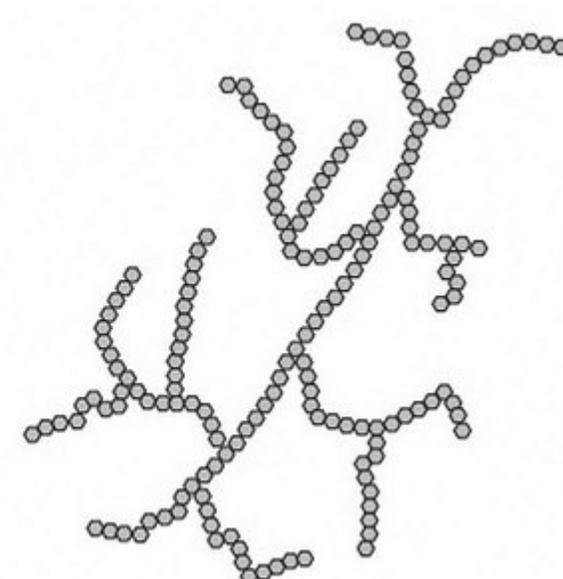
Гликоген



Молекулярная масса до 3 млн



Гликоген



Амилопектин

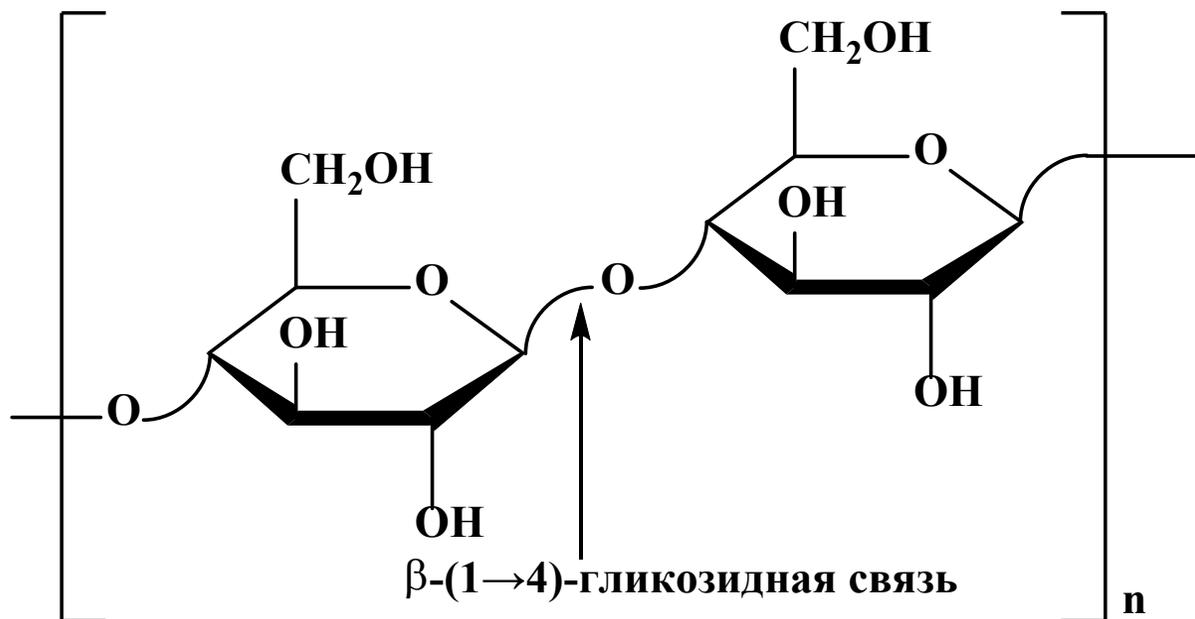
Гликоген подобен амилопектину, но имеет **более разветвлённую структуру**

- Гликоген образует **энергетический резерв**, который может быть быстро мобилизован при необходимости восполнить **внезапный недостаток глюкозы**. Общая масса гликогена в печени может достигать **150 граммов** у взрослых.
- В качестве запасного углевода гликоген присутствует также в **клетках грибов**.
- Он содержится во всех клетках и тканях организма животного в двух формах: **стабильный гликоген**, прочно связанный в комплексе с белками, и **лабильный гликоген** в виде гранул в цитоплазме.

Сравнение резервных полисахаридов

	Фракции крахмала		Гликоген
	Амилоза	Амилопектин	
Биологическая роль	Резервный полисахарид растений		Резервный полисахарид животных
Нахождение	Запасается в семенах, клубнях, корнях и листьях		Запасается в печени и мышцах
Строение	Линейный полимер α ,D-глюкопиранозы	Разветвлённый полимер α ,D-глюкопиранозы	
Частота разветвлений	Нет разветвлений	Редкие разветвления	Частые разветвления
Средняя молекулярная масса	160 тыс.	300 тыс.	1 млн
Растворимость в воде	Низкая растворимость, склонность к образованию меж- и внутримолекулярных водородных связей	Высокая растворимость, не склонны к образованию упорядоченных структур	

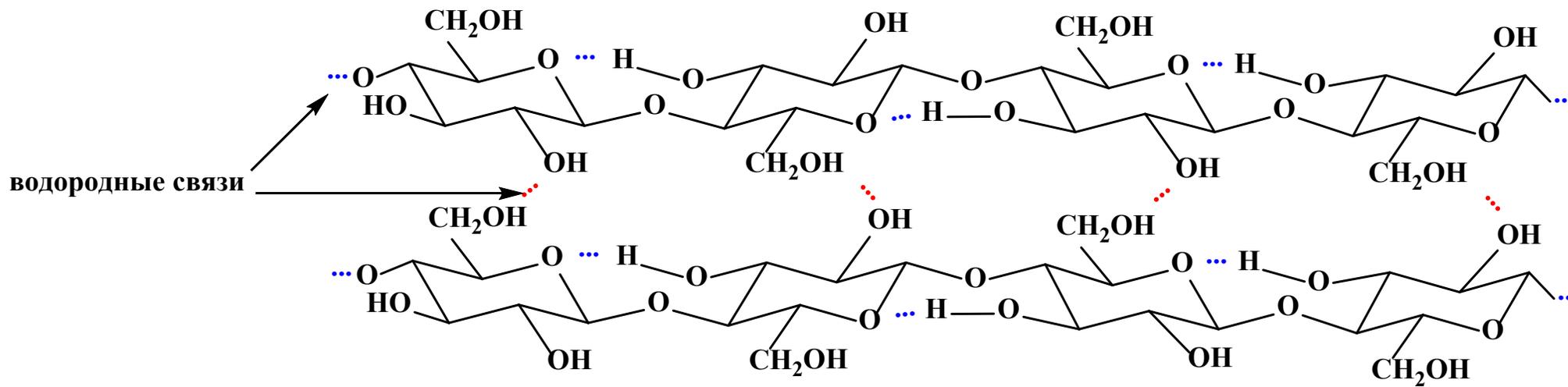
Целлюлоза



Целлюлоза построена из остатков β ,D-глюкопиранозы, звенья которой в полисахаридной цепи связаны β (1 \rightarrow 4)-гликозидными связями

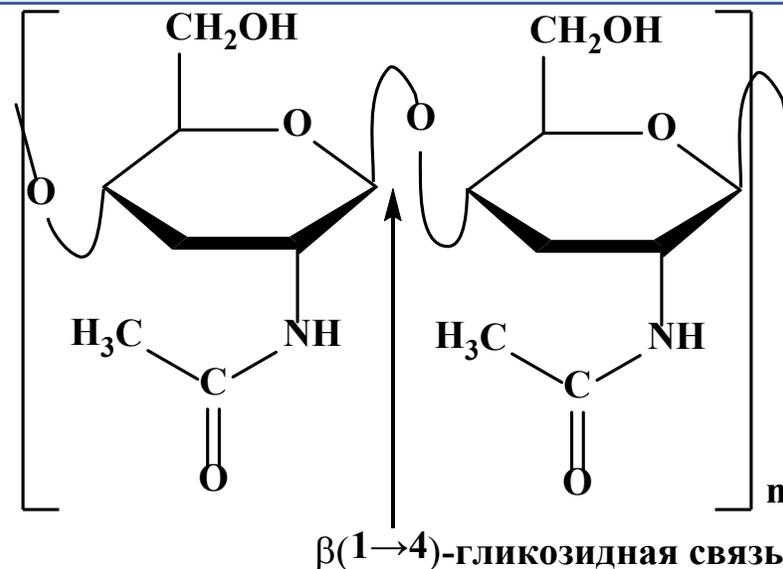
Линейное строение способствует образованию меж- и внутримолекулярных водородных связей

Молекулярная масса до 2 млн



Хитин

Хитин построен из остатков *N*-ацетил-*D*-глюкозамина, связанных между собой $\beta(1\rightarrow4)$ -гликозидными связями

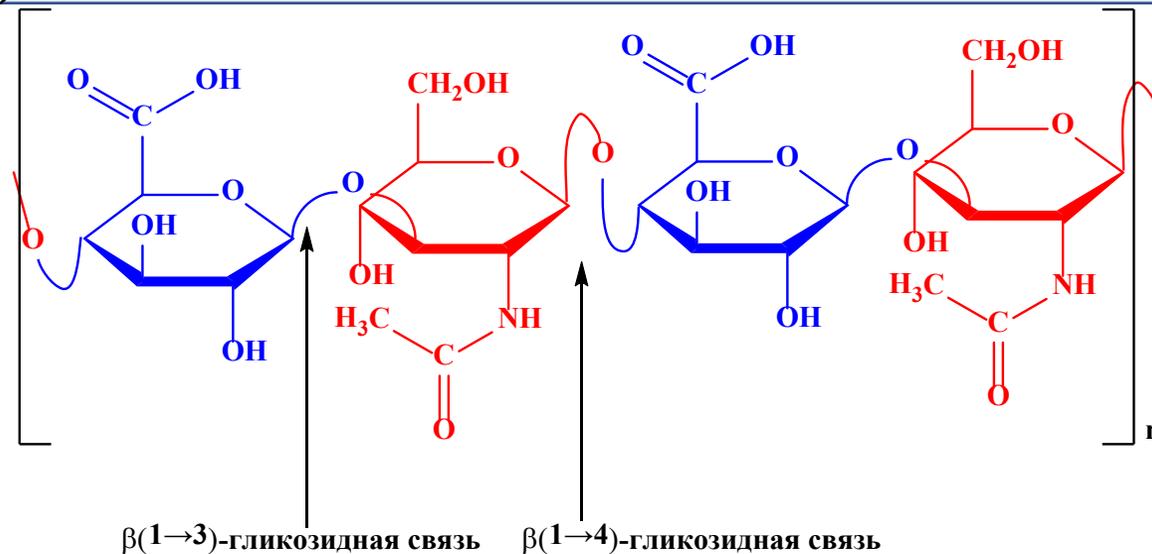


Молекулярная масса ≈ 250 тыс.

- Выполняет **защитную** и **опорную функции**, обеспечивая жёсткость клеток — содержится в **клеточных стенках грибов**.
- Главный компонент **экзоскелета членистоногих**.
- Образуется в организмах многих других животных — **червей, кишечнополостных**.
- Во всех организмах, вырабатывающих и использующих хитин, он находится не в чистом виде, а в **комплексе с другими полисахаридами**, и очень часто **ассоциирован с белками**.

Гиалуроновая кислота

Дисахаридный фрагмент гиалуроновой кислоты состоит из остатков *D*-глюкуроновой кислоты и *N*-ацетил-*D*-глюкозамина, связанных $\beta(1\rightarrow3)$ -гликозидной связью

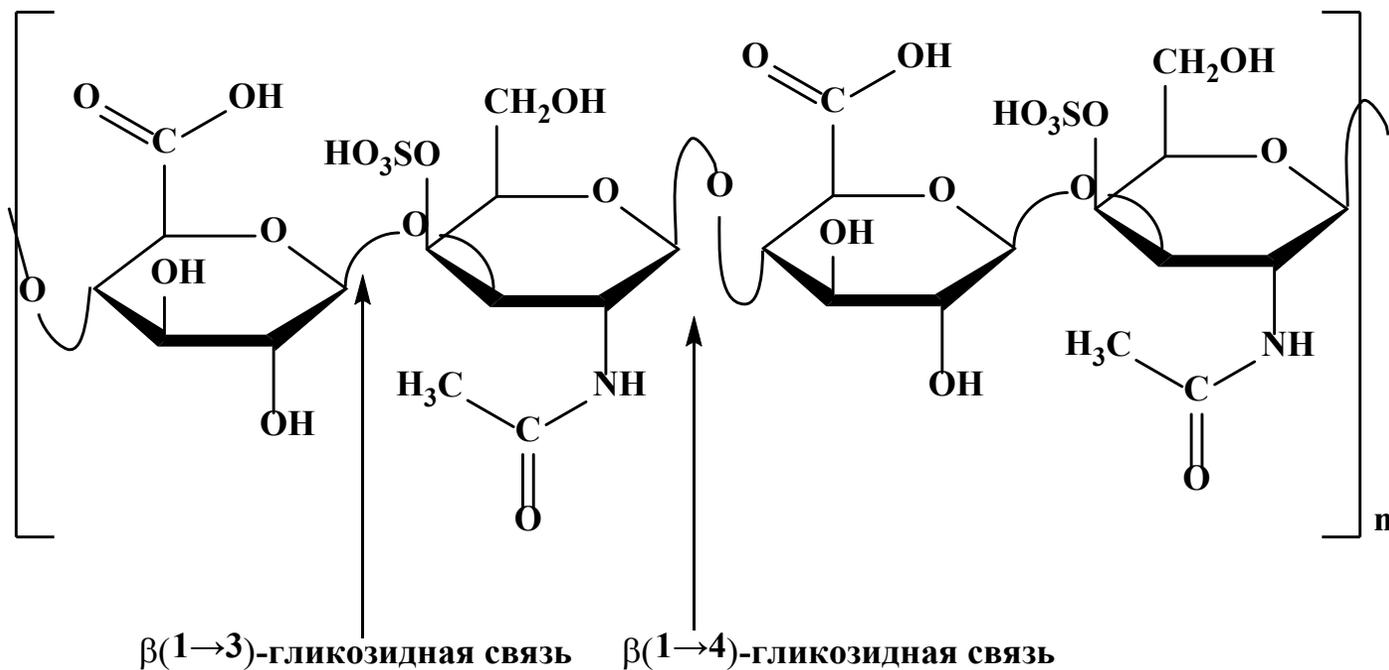


Молекулярная масса до 20 млн

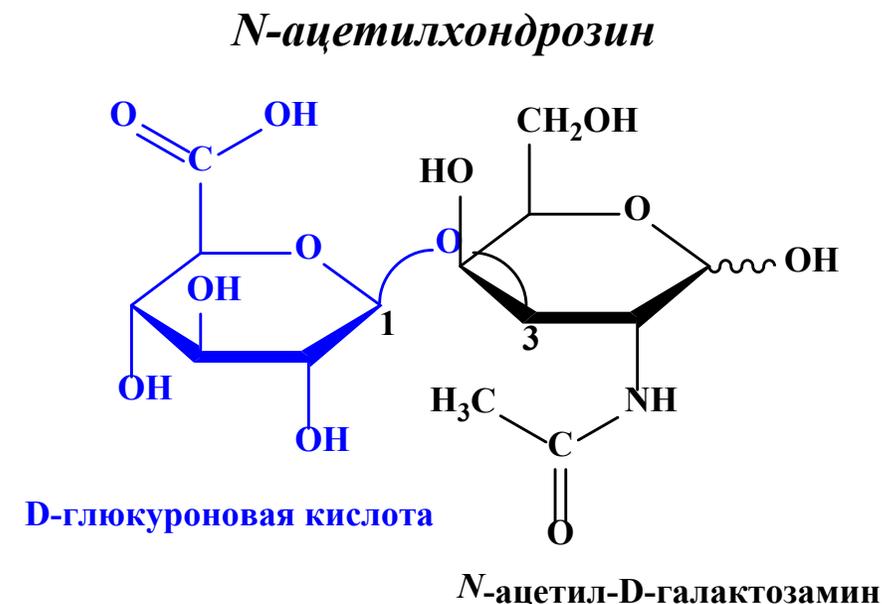
- Гиалуроновая кислота является главным компонентом *синовиальной жидкости*, отвечающим за её вязкость.
- Важный компонент *суставного хряща*, в котором присутствует в виде оболочки каждой клетке (*хондроцита*). Молекулярная масса (длина цепи) гиалуроновой кислоты в хряще *уменьшается с возрастом организма*, при этом общее её *содержание увеличивается*.
- Входит в *состав кожи*, где участвует в регенерации ткани. При чрезмерном воздействии на кожу ультрафиолета происходит её воспаление (*солнечный ожог*), при этом в клетках дермы прекращается синтез гиалуроновой кислоты и увеличивается скорость её распада.

Хондроитинсульфаты

Хондроитинсульфаты состоят из дисахаридных остатков *N*-ацетилированного хондрозина, соединённых $\beta(1\rightarrow4)$ -гликозидными связями



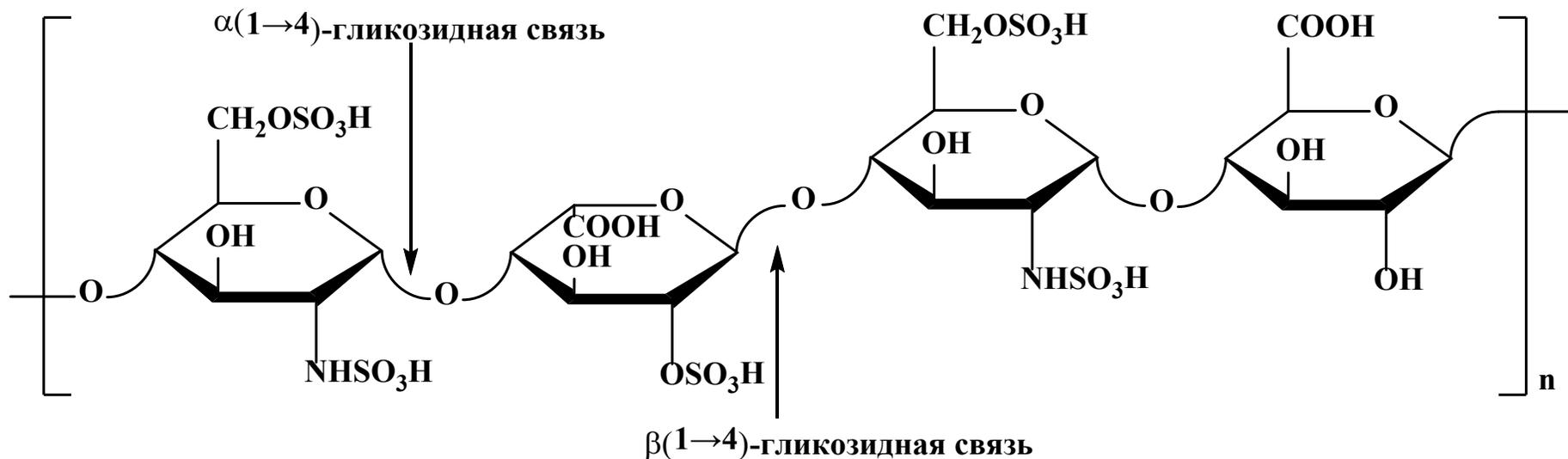
Молекулярная масса $\approx 200\text{--}300$ тыс.



- Хондроитинсульфаты инициируют процесс фиксации серы в процессе синтеза хондроитин-серной кислоты, что, в свою очередь, *способствует накоплению ионов кальция в костях*.
- Стимулируют *синтез гиалуроновой кислоты*, укрепляя соединительнотканые структуры: *хряща, сухожилий, связок*.

Гепарин

В гепарине в состав повторяющихся дисахаридных единиц входят остатки *D*-глюкозамина и двух уроновых кислот (*D*-глюкуроновой и *L*-идуроновой)

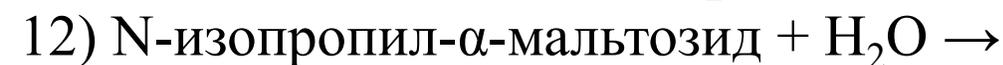
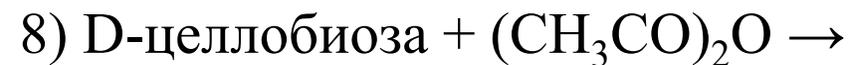
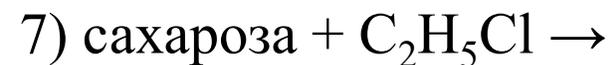
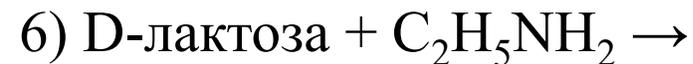


- Гепарин содержится в *крови, печени, лёгких* и *мышцах*.
- Является **антикоагулянтом крови**, легко связывает белок-фермент и затрудняет образование **тромбина**, вызывающего *свёртывание крови*.

Контроль усвоения темы

1. Выпишите и выучите формулы следующих веществ: D-лактоза, D-мальтоза, D-целлобиоза, D-сахароза, крахмал (две фракции), гликоген, целлюлоза, хитин, гиалуроновая кислота, хондроитинсульфаты. В случае ди- и полисахаридов укажите характер связей между структурными звеньями. Укажите условия гидролиза полисахаридов. Рассмотрите роль полисахаридов в организме человека.

2. Напишите уравнения следующих реакций, указав условия их протекания, назовите продукты:





Тюкавкина, Н. А. Биоорганическая химия: учебник для вузов / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков, — 4-е изд., стереотип. — М.: Дрофа, 2005. — 542 с.

Страницы 400 — 420