

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА ИМЕНИ  
МИРЗО УЛУГБЕКА

БИОЛОГО-ПОЧВЕННЫЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА БИОХИМИИ

**Реферат**  
по биохимии на тему:

**ПОЛИСАХАРИДЫ**

Выполнила:  
Каюмова Ф.  
Студ-ка II курса  
Биолого-почвенного фак-та

Ташкент 2012 г.

**План:**

- 1. Введение**
- 2. Полисахариды в природе**
- 3. Свойства**
- 4. Представители**
- 5. Химические свойства**
- 6. Гомополисахариды**
- 7. Гетерополисахариды**
- 8. Биологические ф-ции.**

**ПОЛИСАХАРИДЫ** (гликаны), полимерные углеводы, молекулы которых построены из моносахаридных остатков, соединенных гликозидными связями. По современным представлениям полисахариды составляют 10—20% сырой и до 90% сухой массы растений. Кроме тексоз и пентоз, в природе встречаются дезоксисахара (рамноза, фукоза), аминсахара, уроновые кислоты, гликопротеиды; некоторые гомополисахариды (целлюлоза) не растворяются в воде, другие, более сложные (гликоген, декстраны), растворяются в воде или склонны к образованию гелей.

Степень полимеризации полисахаридов составляет от 10-20 до несколько тысяч остатков. Каждый моносахаридный остаток в составе пол. может находиться в пиранозной или фуранозной форме и иметь α- или β-конфигурацию гликозидного центра. Моносахаридный остаток способен образовывать одну гликозидную связь с соседним моносахаридом, но может предоставить несколько гидроксильных групп для присоединения др. моносахаридов. В соответствии с этим, как и в случае олигосахаридов, молекулы пол. могут быть линейными или разветвленными. Линейные пол. имеют один невосстанавливающий и один восстанавливающий конец; в разветвленных пол. также может быть только один восстанавливающий конец, тогда как число невосстанавливающих концевых моносахаридных остатков на 1 превышает число разветвлений. Благодаря гликозидной гидроксигруппе восстанавливающего конца молекулы пол. могут присоединяться к молекулам неуглеводной природы, например к белкам и пептидам с образованием гликопротеинов и протеогликанов, к липидам с образованием липополисахаридов и гликолипидов и т.д.; в сравнительно редких случаях наблюдается образование циклических пол.

Гидрокси-, карбокси- и аминогруппы моносахаридных остатков, входящих в состав пол., в свою очередь могут служить местами присоединения неуглеводных группировок, таких, как остатки органического и неорганического кислот (с образованием ацетатов, сульфатов, фосфатов и др.), пировиноградной кислоты (образующей циклический ацетали), метанола (образующего сложные эфиры с уроновыми кислотами) и т.д.

**В природе** составляют главную массу органического вещества, находящегося в биосфере Земли. Они выполняют в живых организмах три важнейших типа биологич. функций, выступая в роли энергетич. резерва, структурных компонентов клеток и тканей или же защитных веществ.

Хорошо известными резервными пол. являются крахмал, гликоген, фруктаны, галактоманнаны и некоторые β-глюканы. Эти пол. способны быстро гидролизироваться имеющимися в клетках ферментами, и их содержание сильно зависит от условий существования и стадии развития организма.

Структурные пол. можно разделить на два класса. К первому относят нерастворимые в воде полимеры, образующие волокнистые структуры и служащие армирующим материалом клеточной стенки (целлюлоза высших растений и некоторых водорослей, хитин грибов,  $\beta$ -D-ксиланы и  $\beta$ -D-маннаны некоторых водорослей и высших растений). Ко второму классу относят гелеобразующие пол., обеспечивающие эластичность клеточных стенок и адгезию клеток в тканях. Характерными представителями этого класса являются сульфатир. гликозаминогликаны (мукополисахариды) соединит. ткани животных, сульфатир. галактаны красных водорослей, альгиновые кислоты, пектины и некоторые гемицеллюлозы высших растений.

К защитным пол. относят камеди высших растений (гетерополисахариды сложного состава и строения), образующиеся в ответ на повреждение растит. тканей, и многочисленные внеклеточные пол. микроорганизмов и водорослей.

Большинство пол.-бесцв. аморфные порошки, разлагающиеся при нагревании выше 200 °С. Пол., молекулы которых обладают разветвленной структурой или имеют полианионный характер благодаря карбоксильным или сульфатным группам, как правило, достаточно легко растворим в воде, несмотря на высокие молекулярной массы, тогда как линейные пол., обладающие жесткими вытянутыми молекулами (целлюлоза, хитин), образуют прочные упорядоченные надмолекулярные ассоциаты, в результате чего практически не растворим в воде.

Растворимые пол. можно осадить из водных растворов смешивающимися с водой органич. растворителями (например, этанолом, метанолом, ацетоном). Растворимость конкретного пол. определяет методику выделения его из природные объекта. Так, целлюлозу и хитин получают, отмывая подходящими реагентами все сопутствующие вещества, тогда как прочие полисахариды вначале переводят в раствор и выделяют затем фракционным осаждением растворителями, с помощью образования нерастворимых комплексов или солей, ионообменной хроматографией и т.д.

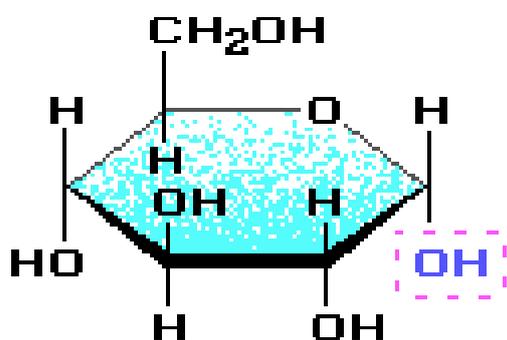
Солюбилизация сложных надмолекулярных комплексов (например, клеточных стенок) требует подчас достаточно жестких условий, не исключающих расщепления некоторых химических связей. Выделенные полисахаридные препараты обычно представляют собой смеси полимергомологичных молекул; в случае нерегулярных дополнительной фактором неоднородности служит так называемой микрогетерогенность-различия отдельных молекул друг от друга по степени протекания постполимеризац. модификаций.

Основные представители полисахаридов – **крахмал** и **целлюлоза**. – построены из остатков одного моносахарида – **глюкозы**.

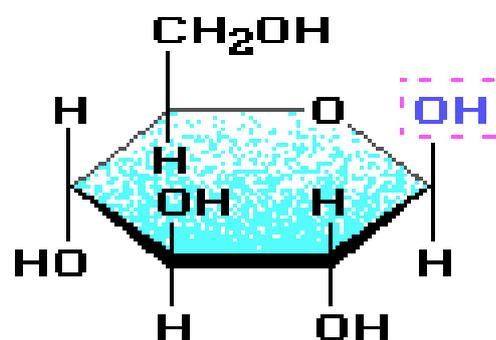
Крахмал и целлюлоза имеют одинаковую молекулярную формулу:



но совершенно различные свойства. Это объясняется особенностями их пространственного строения. Крахмал состоит из остатков  $\alpha$ -глюкозы, а целлюлоза – из  $\beta$ -глюкозы, которые являются пространственными изомерами и отличаются лишь положением одной гидроксильной группы (выделена цветом):

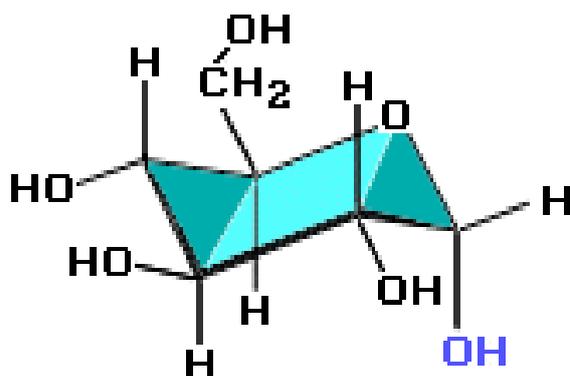


$\alpha$ -глюкоза

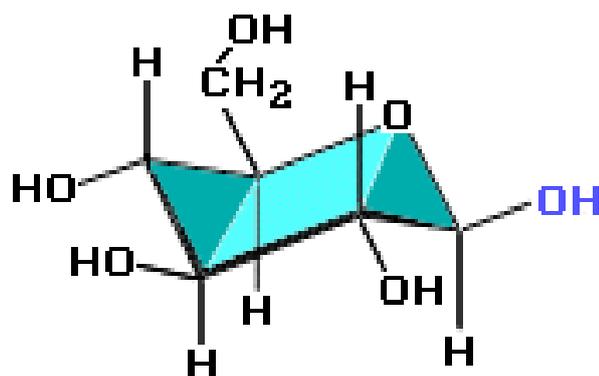


$\beta$ -глюкоза

С учетом пространственного строения шестичленного цикла формулы этих изомеров имеют вид:



$\alpha$ -глюкоза



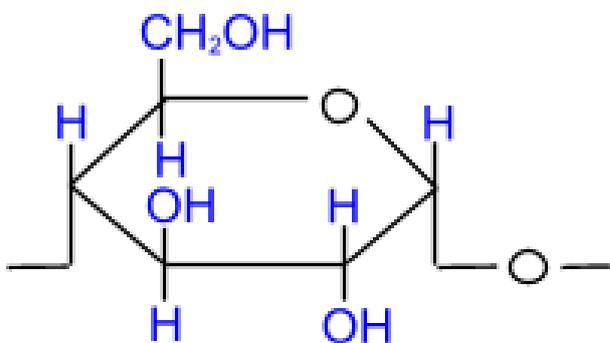
$\beta$ -глюкоза

# Крахмал

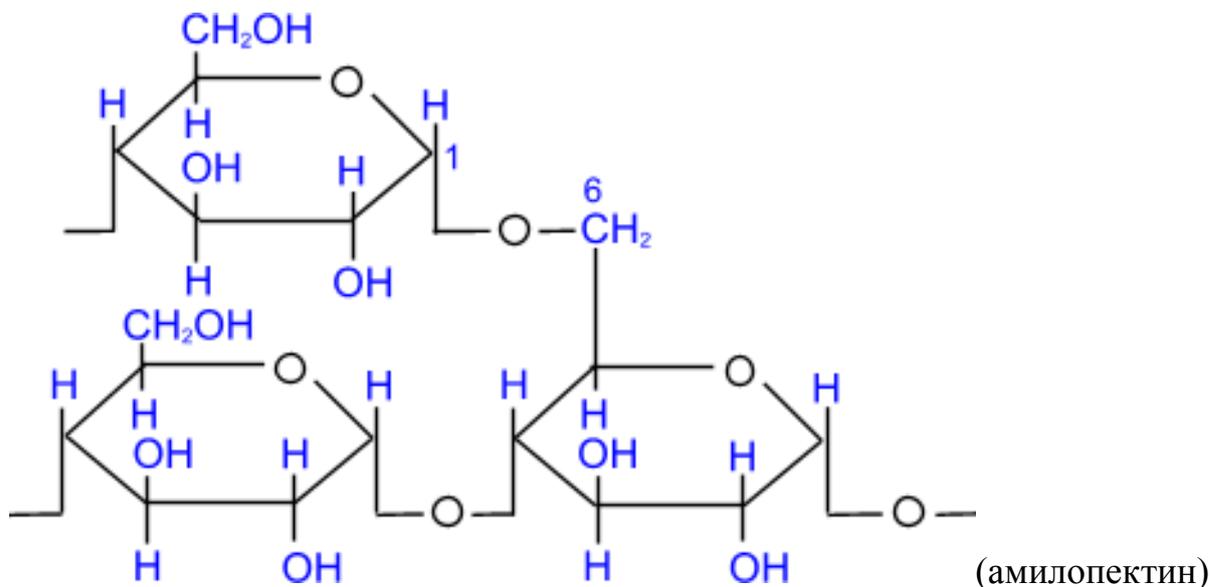
Крахмал представляет собой смесь двух полисахаридов, построенных из  $\alpha$ , D- глюкопиранозных звеньев: **амилозы** (10-20%) и **амилопектина** (80-90%). Крахмал образуется в растениях при фотосинтезе и откладывается в виде "резервного" углевода в корнях, клубнях и семенах. зерна риса, пшеницы, ржи и других злаков содержат 60-80% крахмала, клубни картофеля – 15-20%. Родственную роль в животном мире выполняет полисахарид гликоген, "запасющийся", 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**, и фракцию, лишь набухающую в теплой воде с образованием клейстера и состоящую из полисахарида **амилопектина**.

Амилоза имеет линейное строение,  $\alpha$ , D- глюкопиранозные остатки связаны (1–4) -гликозидными связями. Элементарная ячейка амилозы (и крахмала вообще) представляется следующим образом:



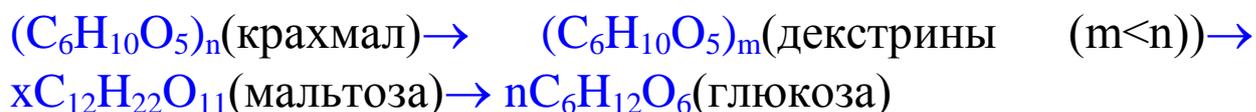
Молекула амилопектина построена подобным образом, однако имеет в цепи разветвления, что создает пространственную структуру. В точках разветвления остатки моносахаридов связаны (1–6) -гликозидными связями. Между точками разветвления располагаются обычно 20-25 глюкозных остатков.



Крахмал легко подвергается гидролизу: при нагревании в присутствии серной кислоты образуется глюкоза.



В зависимости от условий проведения реакции гидролиз может осуществляться ступенчато с образованием промежуточных продуктов.



Качественной реакцией на крахмал является его взаимодействие с йодом – наблюдается интенсивное синее окрашивание. Такое окрашивание появляется, если на срез картофеля или ломтик белого хлеба поместить каплю раствора йода.

Крахмал не вступает в реакцию "серебряного зеркала".

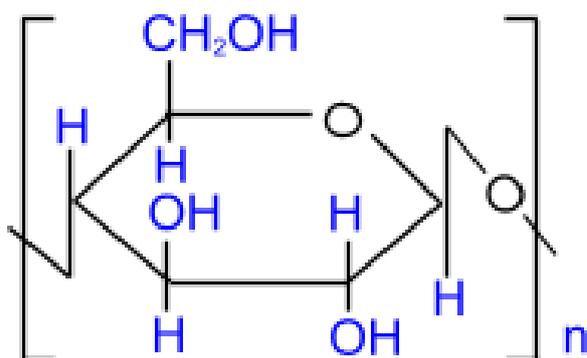
Крахмал является ценным пищевым продуктом. Для облегчения его усвоения продукты, содержащие крахмал, подвергают термообработке, т.е. картофель и крупы варят, хлеб пекут. Процессы декстринизации (образование декстринов), осуществляемые при этом, способствуют лучшему усвоению организмом крахмала и последующему гидролизу до глюкозы.

В пищевой промышленности крахмал используется при производстве колбасных, кондитерских и кулинарных изделий. Применяется также для получения глюкозы, при изготовлении бумаги, текстильных изделий, клеев, лекарственных средств и т.д.

## Целлюлоза (клетчатка)

Целлюлоза – наиболее распространенный растительный полисахарид. Она обладает большой механической прочностью и исполняет роль опорного материала растений. Древесина содержит 50-70% целлюлозы, хлопок представляет собой почти чистую целлюлозу.

Как и у крахмала, структурной единицей целлюлозы является D-глюкопираноза, звенья которой связаны (1-4) -гликозидными связями. Однако, от крахмала целлюлоза отличается  $\beta$ - конфигурацией гликозидных связей между циклами и строго линейным строением.



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

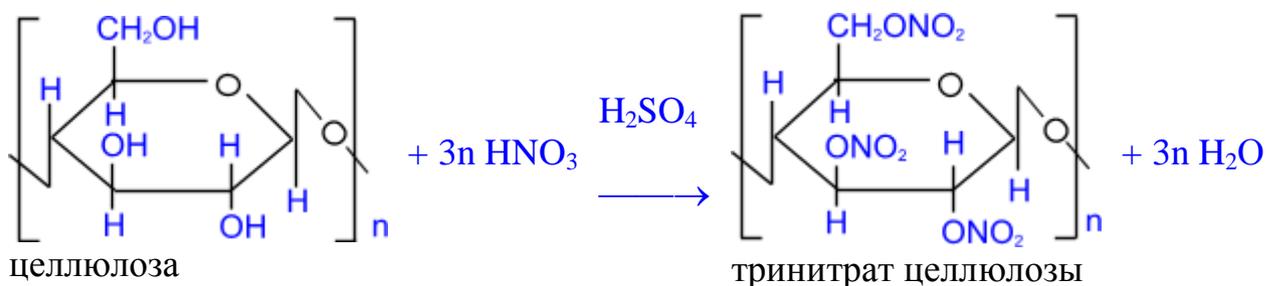
и химическую инертность, что делает целлюлозу идеальным материалом для построения клеточных стенок.

$\beta$ - Гликозидная связь не разрушается пищеварительными ферментами человека, поэтому целлюлоза не может служить ему пищей, хотя в определенном количестве является необходимым для нормального питания балластным веществом. В желудках жвачных животных имеются ферменты, расщепляющие целлюлозу, поэтому такие животные используют клетчатку в качестве компонента пищи.

Несмотря на нерастворимость целлюлозы в воде и обычных органических растворителях, она растворима в реактиве Швейцера (раствор гидроксида меди в аммиаке), а также в концентрированном растворе хлористого цинка и в концентрированной серной кислоте.

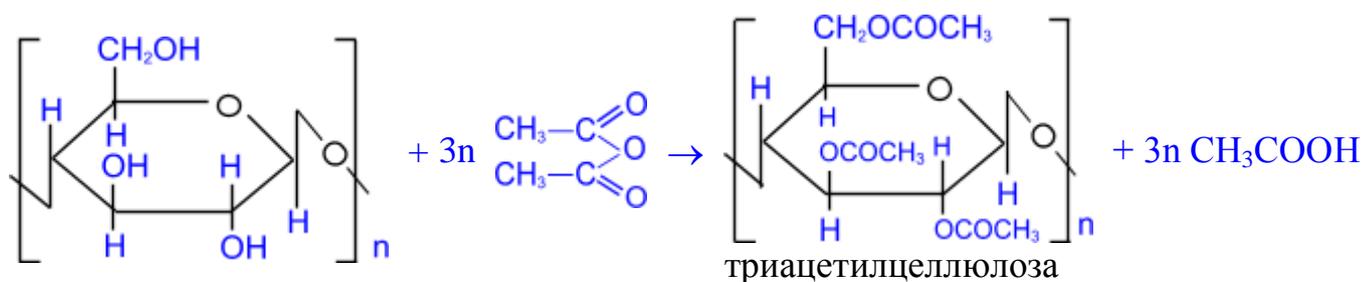
Как и крахмал, целлюлоза при кислотном гидролизе дает глюкозу.

Целлюлоза – многоатомный спирт, на элементную ячейку полимера приходится три гидроксильных группы. В связи с этим, для целлюлозы характерны реакции этерификации (образование сложных эфиров). Наибольшее практическое значение имеют реакции с азотной кислотой и уксусным ангидридом.



Полностью этерифицированная клетчатка известна под названием пироксилин, который после соответствующей обработки превращается в бездымный порох. В зависимости от условий нитрования можно получить динитрат целлюлозы, который в технике называется коллоксилином. Он так же используется при изготовлении пороха и твердых ракетных топлив. Кроме того, на основе коллоксилина изготавливают целлулоид.

При взаимодействии целлюлозы с уксусным ангидридом в присутствии уксусной и серной кислот образуется триацетилцеллюлоза.



Триацетилцеллюлоза (или ацетилцеллюлоза) является ценным продуктом для изготовления негорючей киноплёнки и ацетатного шелка. Для этого ацетилцеллюлозу растворяют в смеси дихлорметана и этанола и этот раствор продавливают через фильеры в поток теплого воздуха. Растворитель испаряется и струйки раствора превращаются в тончайшие нити ацетатного шелка.

Целлюлоза не дает реакции "серебряного зеркала".

Из **химических свойств** полисахаридов наибольшее значение имеют *реакции гидролиза* и *образование производных* за счёт реакций макромолекул по спиртовым ОН-группам.

- Гидролиз полисахаридов происходит в разбавленных растворах минеральных кислот (или под действием ферментов). При этом в макромолекулах разрываются связи, соединяющие моносахаридные звенья - *гликозидные связи* (аналогично гидролизу дисахаридов). Реакция гидролиза полисахаридов является обратной процессу их образования из моносахаридов. Полный гидролиз полисахаридов приводит к образованию моносахаридов (целлюлоза, крахмал и гликоген гидролизуются до глюкозы)

При неполном гидролизе образуются олигосахариды (в том числе, дисахариды).

Способность полисахаридов к гидролизу увеличивается в ряду:

*целлюлоза < крахмал < гликоген*

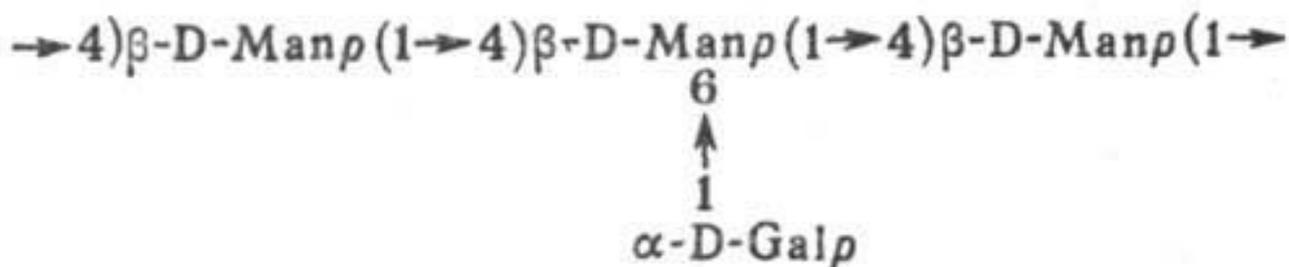
Гидролиз крахмала и целлюлозы до глюкозы ("осахаривание") и ее брожение используются в производстве этанола, молочной, масляной и лимонной кислот, ацетона, бутанола.

Образование производных (главным образом, сложных и простых эфиров) полисахаридов происходит в результате реакций по *спиртовым ОН-группам*, содержащимся в каждом структурном звене (3 группы ОН на одно моносахаридное звено):  $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ .

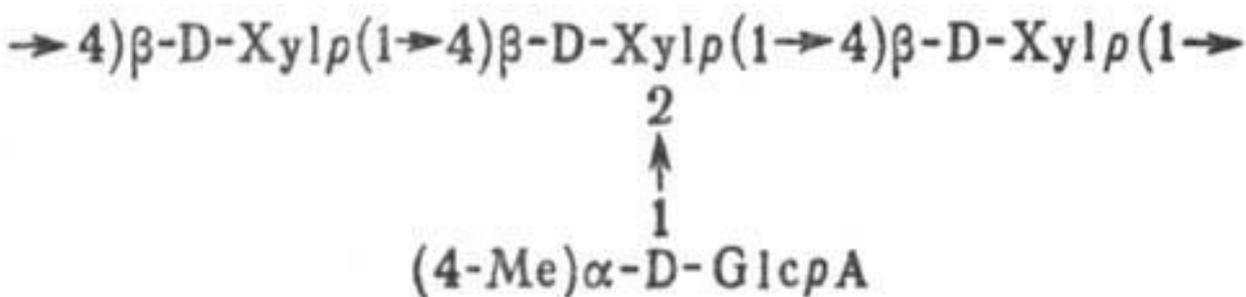
Такая химическая модификация полимеров не сопровождается существенным изменением степени полимеризации макромолекул.

Полисахариды, построенные из остатков только одного моносахарида, наз. гомополисахаридами (гомогликанами); в соответствии с природой этого моносахарида различают глюканы, маннаны, галактаны, ксиланы, арабинаны и др. Полное название полисахарида должно содержать информацию об абс. конфигурации входящих в его состав моносахаридных остатков, размере циклов, положении связей и конфигурации гликозидных центров; в соответствии с этими требованиями строгим назв., напр., целлюлозы будет поли(1 : 4)- $\beta$ -D-глюкопиранан.

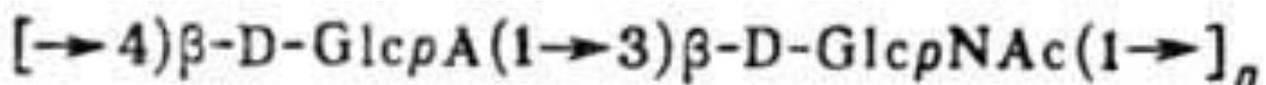
Полисахариды, построенные из остатков двух и более моносахаридов, наз. гетерополисахаридами (гетерогликанами). К ним относятся глюкоманнаны, арабиногалактаны, араби-ноксиланы и др. Строгие назв. гетерогликанов (а также и гомополисахаридов, содержащих разветвления или неск. типов связей) громоздки и неудобны в употреблении; обычно пользуются широко распространенными тривиальными назв. (напр., гепарин, гликоген, инулин, ламтаран, хитин), а для изображения структурных ф-л часто применяют сокращенную запись):



Галактоманнан;  $\alpha$ -D-галактопирано- $\beta$ -D-маннопиранан (Man<sub>p</sub> и Gal<sub>p</sub>-соотв. остатки маннозы и галактозы в пиранозной форме)



4-O-Метилглюкуроноксилян; (4-O-метил)- $\alpha$ -D-глюкопиран-уроно- $\beta$ -D-ксилопиранан (Xyl<sub>p</sub> и Glc<sub>p</sub>A-соотв. остатки ксилозы и глюкуроновой к-ты в пиранозной форме, Me = CH<sub>3</sub>)



Гиалуриновая к-та, глюкозаминоглюкуроногликан; 2-ацет-амидо-2-дезоксид-β-D-глюкопирано-β-D-глюкопирануроно-гликан [Ac = CH<sub>3</sub>C(O)].

Биологические функции полисахаридов разнообразны. Крахмал, гликоген, некоторые слизи составляют энергетический резерв клеток растений, целлюлоза и гемицеллюлозы — опорные полисахариды. Полисахариды винограда и вина представлены водорастворимыми полисахаридами, полиуронидами, пектиновыми веществами, гемицеллюлозами А и Б и целлюлозой. Общее содержание полисахаридов и его различных фракций в винограде вида *Vitis vinifera* в период технической зрелости обусловлено сортовыми особенностями и экологическими условиями его выращивания и составляет от 8 до 21 г/кг, в т.ч. водорастворимых полисахаридов от 1 до 3,0 г/кг, полиуронидов от 1 до 2 г/кг, гемицеллюлозы А — от 1,5 до 5 г/кг, гемицеллюлозы Б — от 1 до 2,5 г/кг, целлюлозы — от 2 до 8 г/кг ягод. Водорастворимые полисахариды построены из семи нейтральных сахаров (D-галактозы, D-глюкозы, D-маннозы, L-арабинозы, D-ксилозы, L-рамнозы и, по-видимому, L-фукозы) и двух урановых кислот (D-галактуроновой и D-глюкуроновой). В их составе преобладают разветвленные углеводные полимеры с молекулярной массой 7800—113900. Содержание водорастворимых полисахаридов в сусле-самотеке составляет от 300 до 4400 мг/дм<sup>3</sup>, в сусле прессовых фракций — от 450 до 8500 мг/дм<sup>3</sup>. Содержание полисахаридов в молодом виноматериале зависит от исходного количества их в сусле, температуры брожения, используемой расы дрожжей, продолжительности выдержки виноматериала на дрожжевом осадке и составляет: в белых столовых — от 400 до 1700 мг/дм<sup>3</sup>; в красных столовых — от 1200 до 2800 мг/дм<sup>3</sup>; крепких типа портвейна белого — 600—2800 мг/дм<sup>3</sup>; десертных белых — 200—1500 мг/дм<sup>3</sup>.

Полисахаридный комплекс белых и красных столовых вин представлен полисахаридами винограда и полисахаридами дрожжевого и бактериального происхождения. Полисахариды винограда и вина, продукты их гидролиза и превращения имеют большое значение в технологии виноделия, т.к. оказывают влияние на вкус, букет вина и его стабильность к помутнениям, особенно коллоидного характера. Конечные продукты гидролиза полисахаридов могут оказывать как прямое, так и косвенное влияние на вкусовые качества и букет вина. Так, увеличение количества низкомолекулярных углеводов за счет гидролиза полисахаридов ягод винограда повышает экстрактивность сусла, а впоследствии и вина. Сахара, в т.ч. и пентозы, смягчают вкус сухих столовых вин. Установлено положительное влияние продуктов взаимодействия и превращения сахаров на качество крепленых вин. В процессе перегонки виноматериалов в

результате дегидратации пентоз образуется фурфурол, который участвует в сложении качества коньяка и придает ему тона выдержки. Полисахариды коньячных виноматериалов, гидролизуясь в процессе перегонки под действием естественной кислотности до моносахаридов, являются дополнительным источником обогащения коньячных спиртов высококипящими летучими компонентами. Установлено, что виноградный пектин обладает защитными свойствами против помутнения вин. Вместе с тем, полисахариды могут отрицательно влиять на качество вин и на выполнение отдельных технологических операций, т.к. пектиновые вещества, образуя растворы повышенной вязкости, препятствуют сокоотдаче, осветлению сусла, вин, соков и затрудняют проведение оклеек, фильтрацию вина и соков. Пектиновые вещества при повышенном содержании участвуют в формировании коллоидных помутнений вин. Косвенно они могут влиять и на образование кристаллических помутнений вин.