

* ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лекция 16

1. Олигосахариды
2. Полисахариды

* 2. Олигосахариды

* Олигосахариды (греч. ολιγος - несколько) - углеводы, гидролизующиеся с образованием нескольких молекул моносахаридов (2-10).

* 2.1. Классификация олигосахаридов

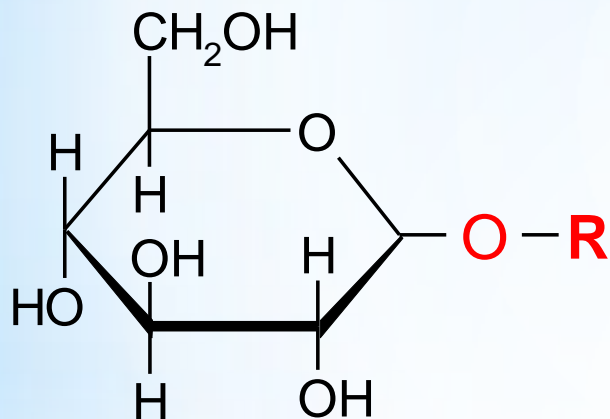
* 2.1.1. По числу моносахаридных звеньев: дисахариды, трисахариды, тетрасахариды, пентасахариды и т.д

* 2.1.2. По восстанавливающей способности

восстанавливающие

невосстанавливающие

*2.2. Структура дисахаридов

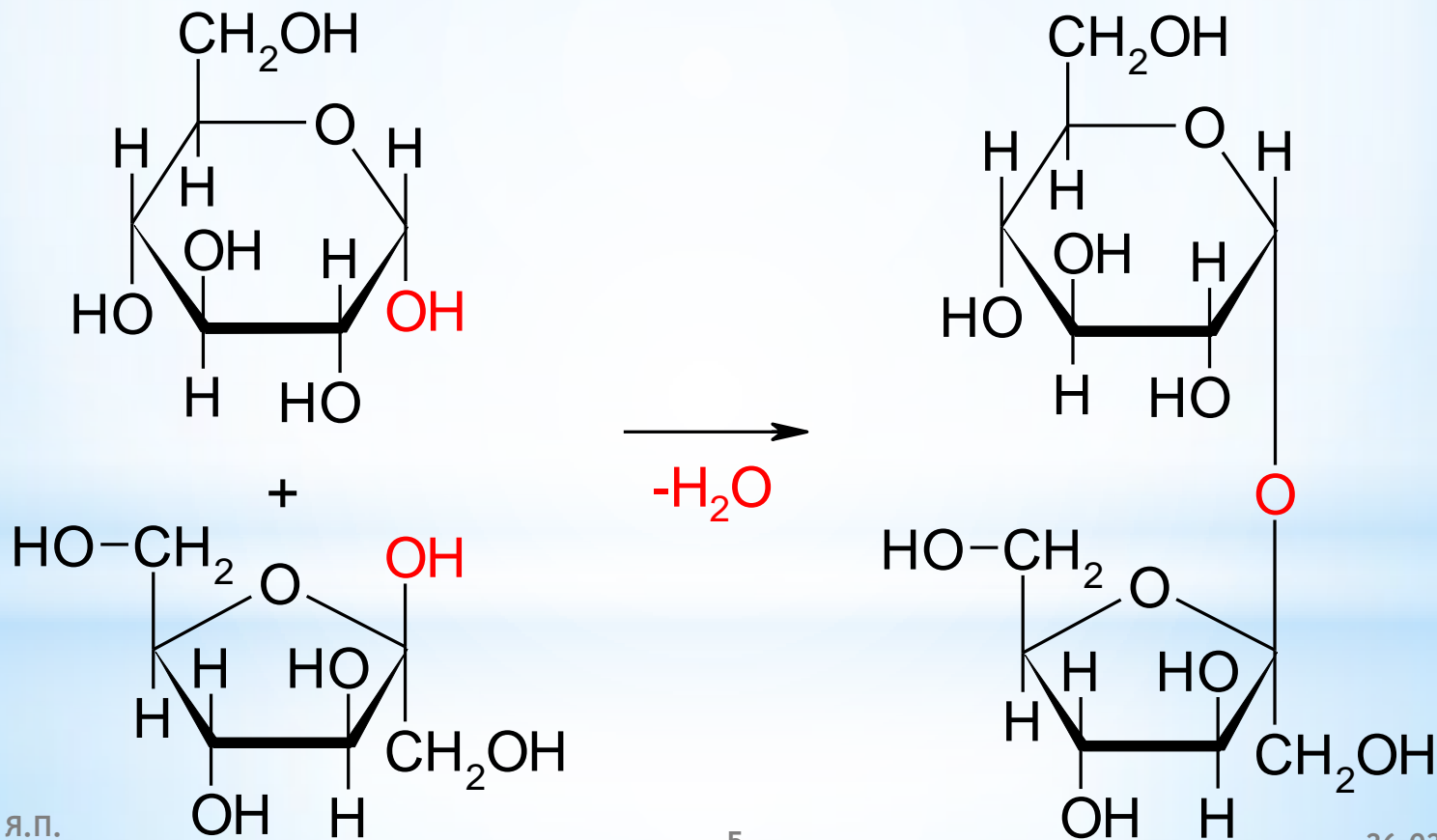


R = остаток моносахарида

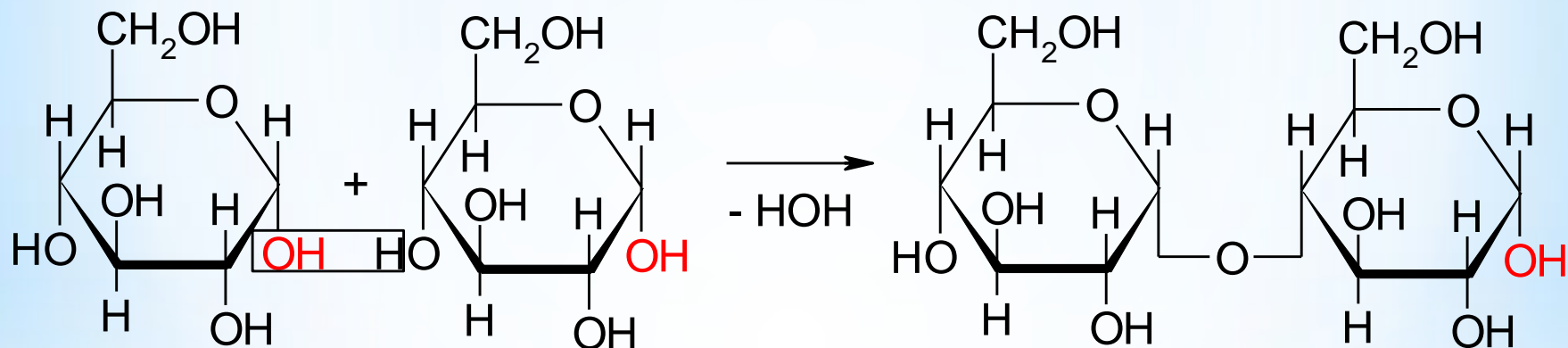
Два остатка моносахаридов связаны друг с другом гликозидной связью.

* 2.2.1. Отличия восстанавливающих дисахаридов от невосстанавливающих

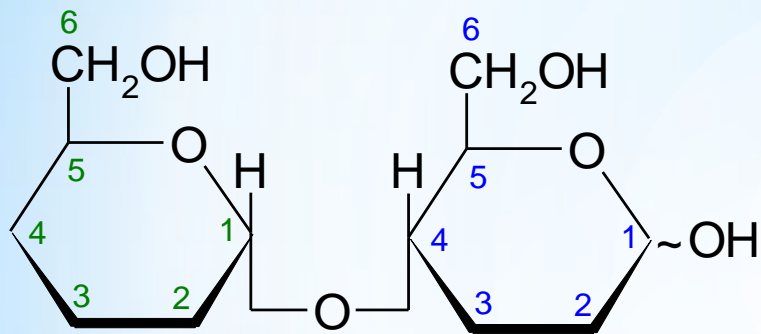
* Сахароза - дисахарид, построенный из остатков глюкозы и фруктозы. Гликозидная связь образуется за счёт полуацетальных гидроксильных групп и глюкозы и фруктозы



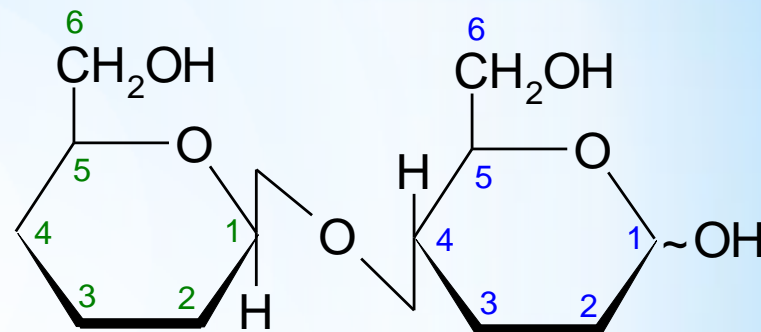
* Мальтоза - дисахарид, построенный из двух остатков глюкозы, которые связываются за счёт полуацетальной гидроксильной группы одной молекулы глюкозы и спиртовой OH-группы другой молекулы глюкозы



* 2.2.2. Тип гликозидной связи

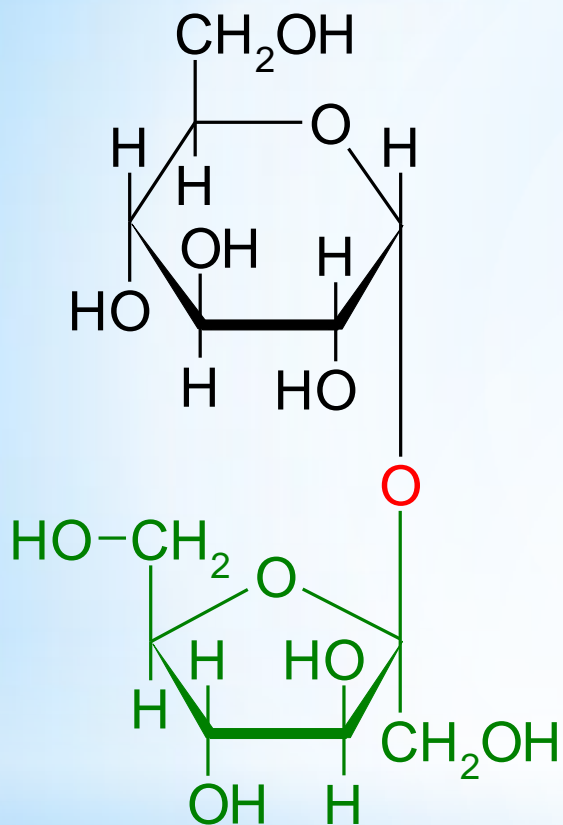


α -1,4

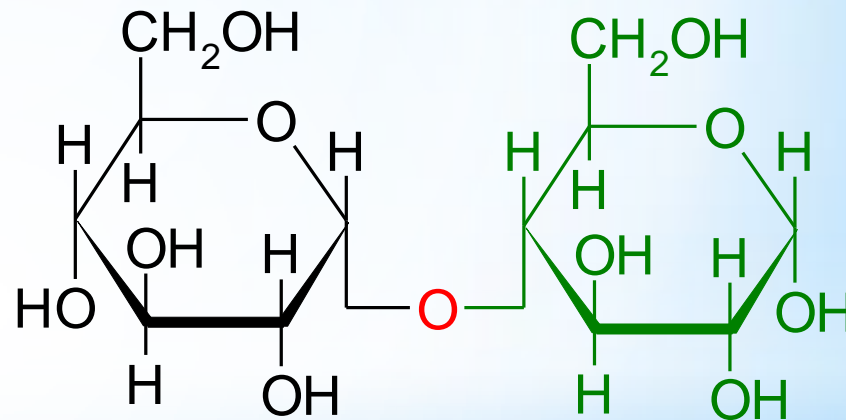


β -1,4

*2.3. Номенклатура дисахаридов



β -D-фруктофуранозил-
 α -D-глюкопиранозид



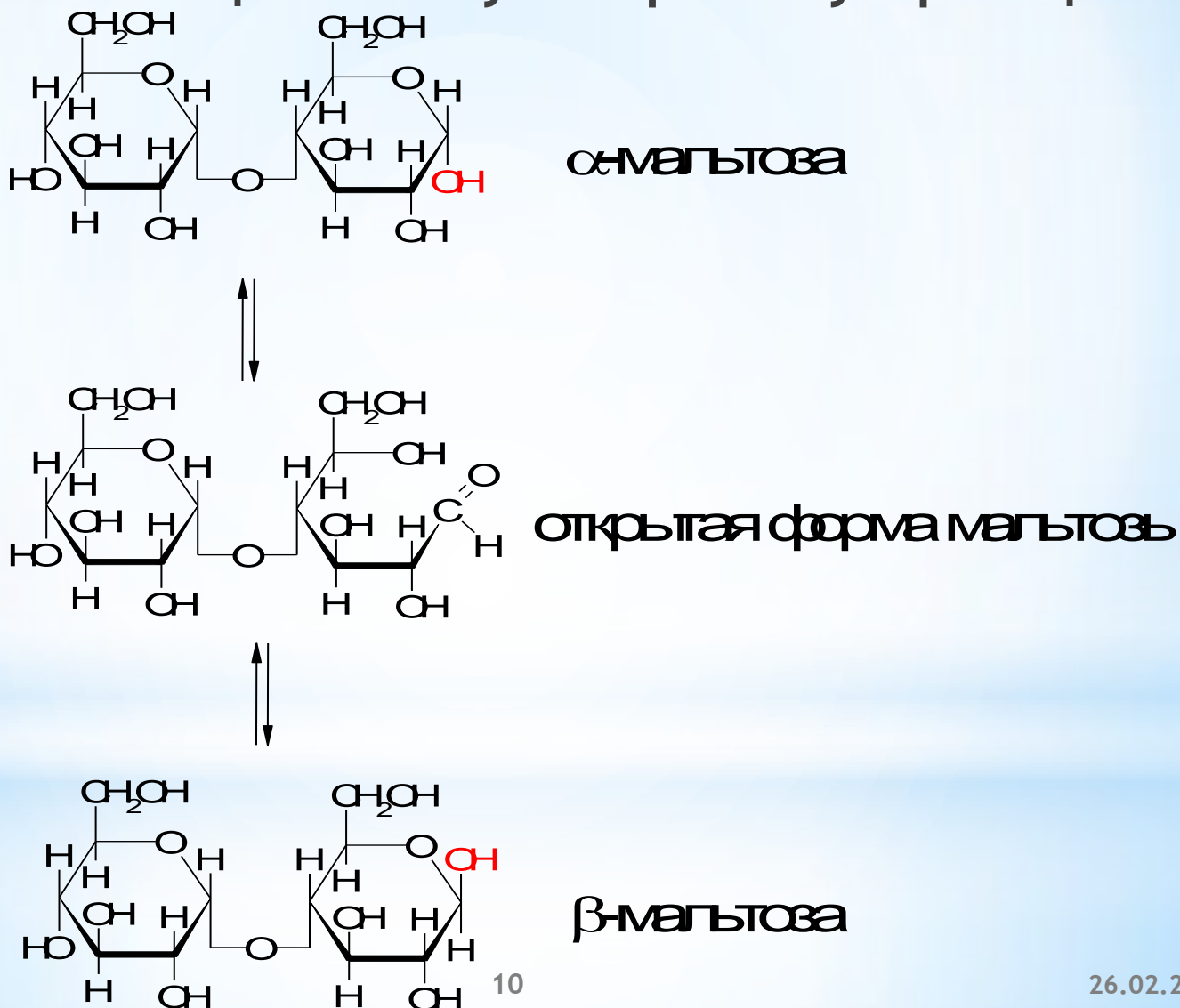
α -D-глюкопиранозил-(1→4)-
 α -D-глюкопираноза

2.4. Физические свойства дисахаридов

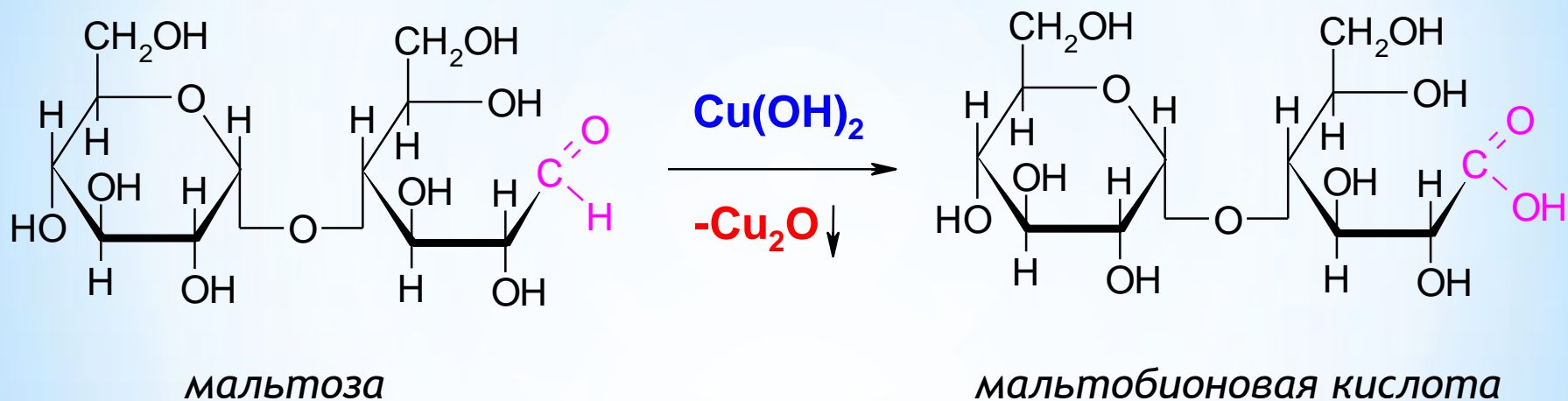
- * Физические свойства дисахаридов практически не отличаются от свойств моносахаридов.
- * Восстанавливающие дисахариды способны к мутаротации.

* 2.5. Химические свойства дисахаридов

* 2.5.1. Кольчато-цепная таутомерия. Мутаротация



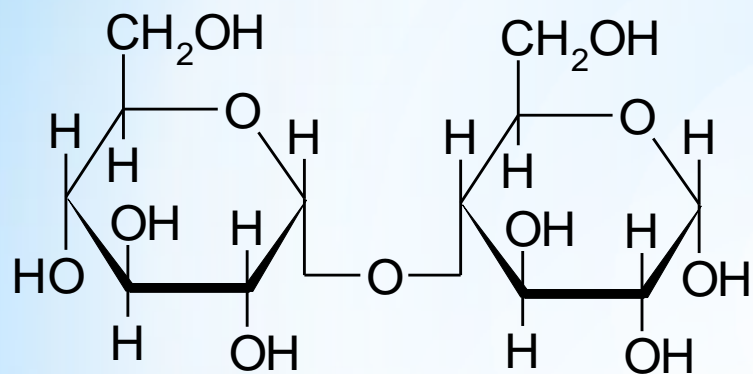
*2.5.2. Окисление дисахаридов



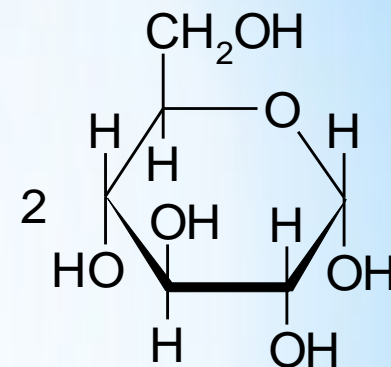
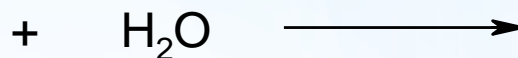
Окислители: Реактив Фелинга, реактив Толленса, бром и другие окислители, окисляющие альдегиды

Сахароза и трегалоза реактивом Фелинга не окисляются, ибо являются невозстановливающими дисахаридами

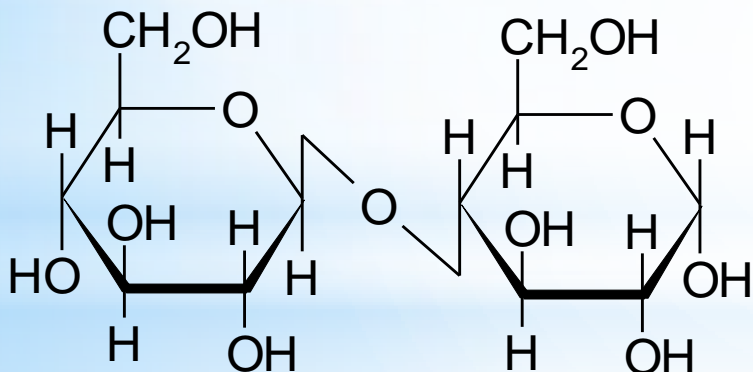
*2.5.3. Гидролиз дисахаридов



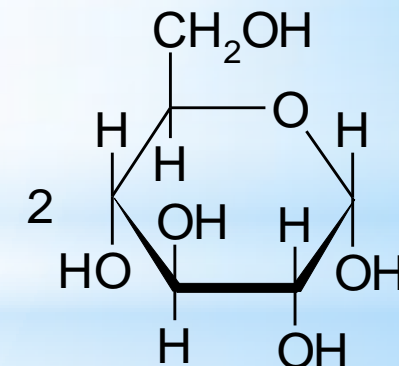
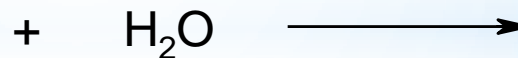
мальтоза



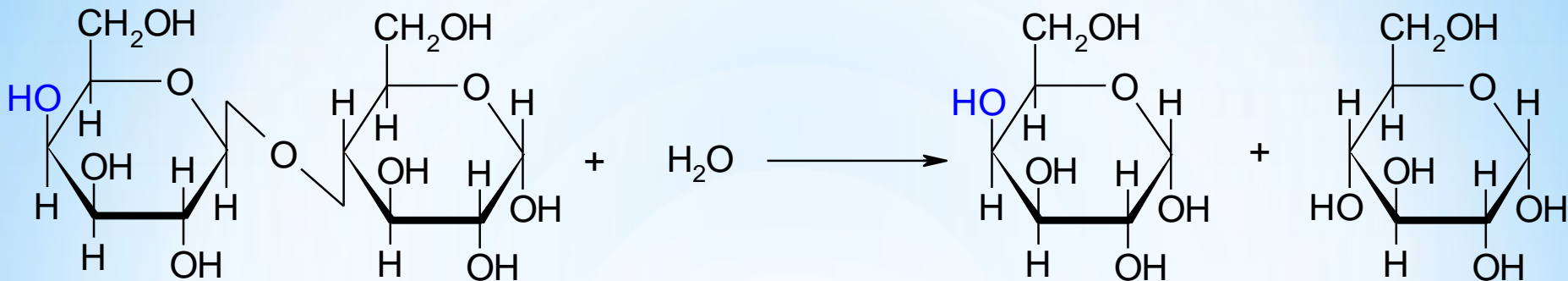
глюкоза



целлобиоза



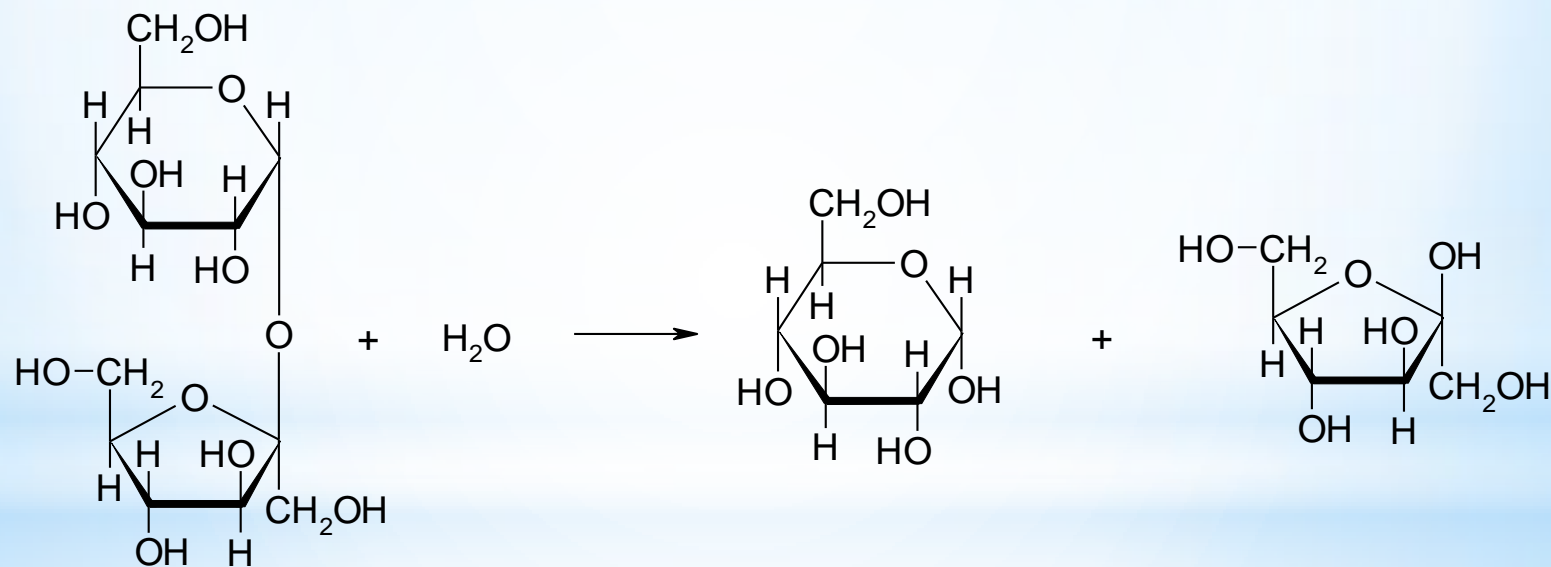
глюкоза



лактоза

галактоза

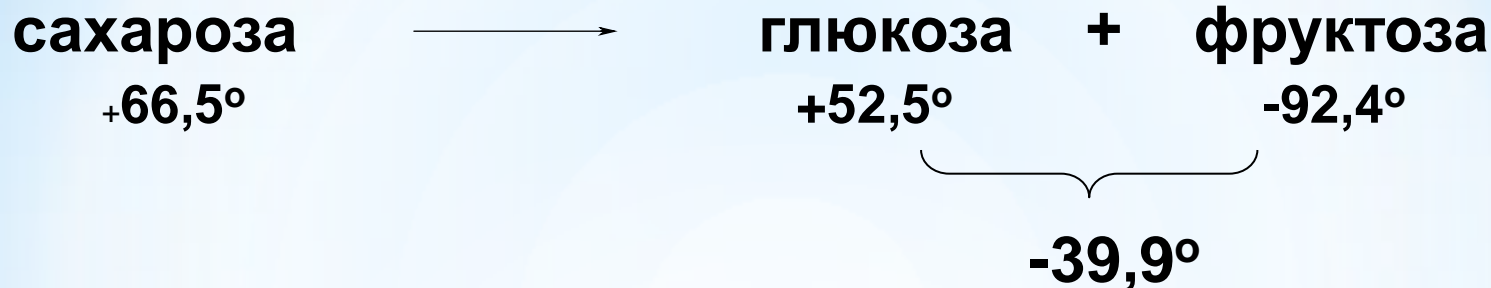
глюкоза



сахароза

глюкоза

фруктоза



- * Гидролиз сахарозы называется **инверсией сахарозы**. Инверсия (лат. *inversio* - перестановка) - это изменение какой-либо величины на обратную.
- * Инвертный сахар используется в кулинарии.

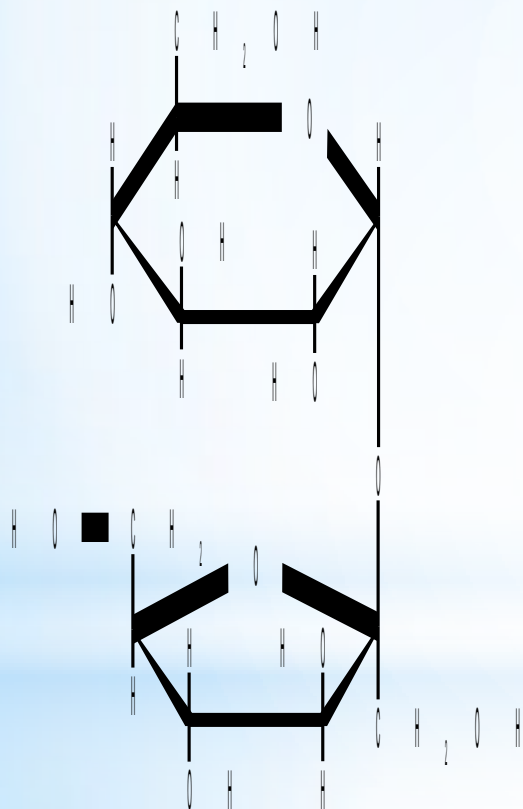
* 2.5.4. Образование гликозидов, простых и сложных эфиров и хелатных комплексных соединений с ионами меди(II)

* 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 ОН-группа.

*2.6. Отдельные дисахариды

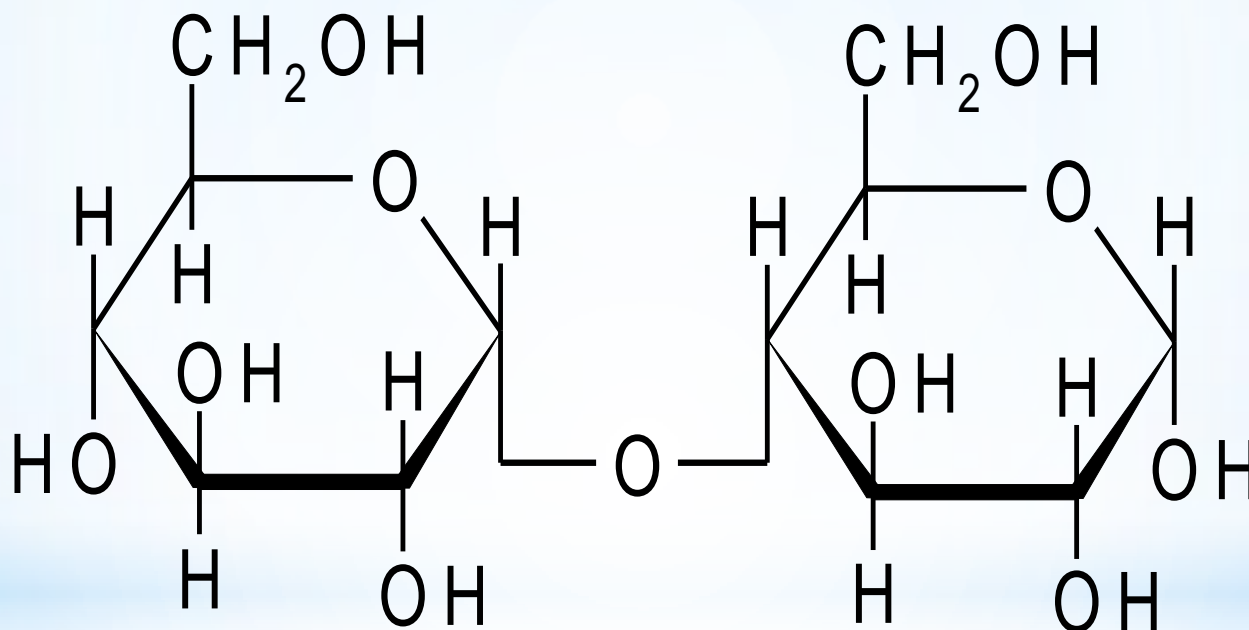
Сахароза (тростниковый сахар, свекловичный сахар).

β -D-фруктофуранозил- α -D-глюкопиранозид



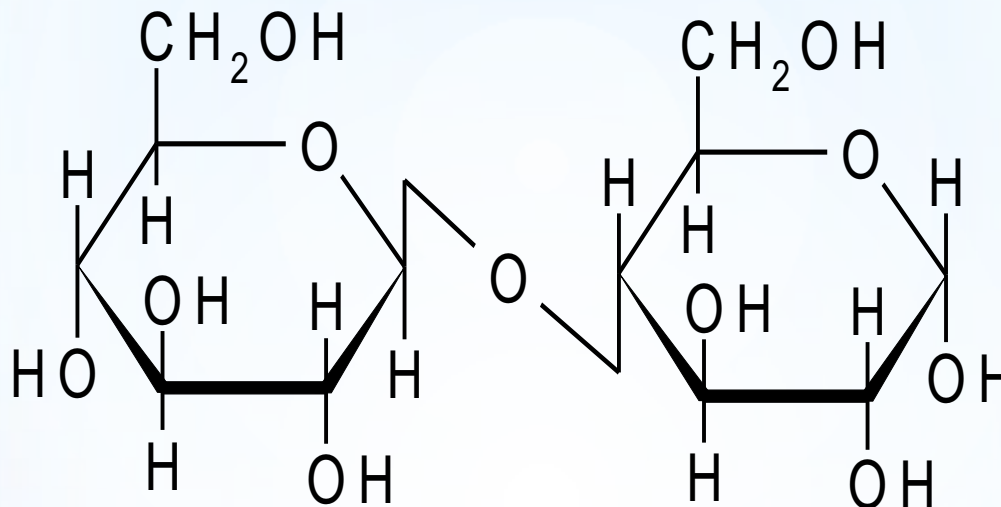
* Мальтоза (солодовый сахар, лат. malt - солод).

* α -D-глюкопиранозил-(1 \rightarrow 4)-D-глюкопираноза.

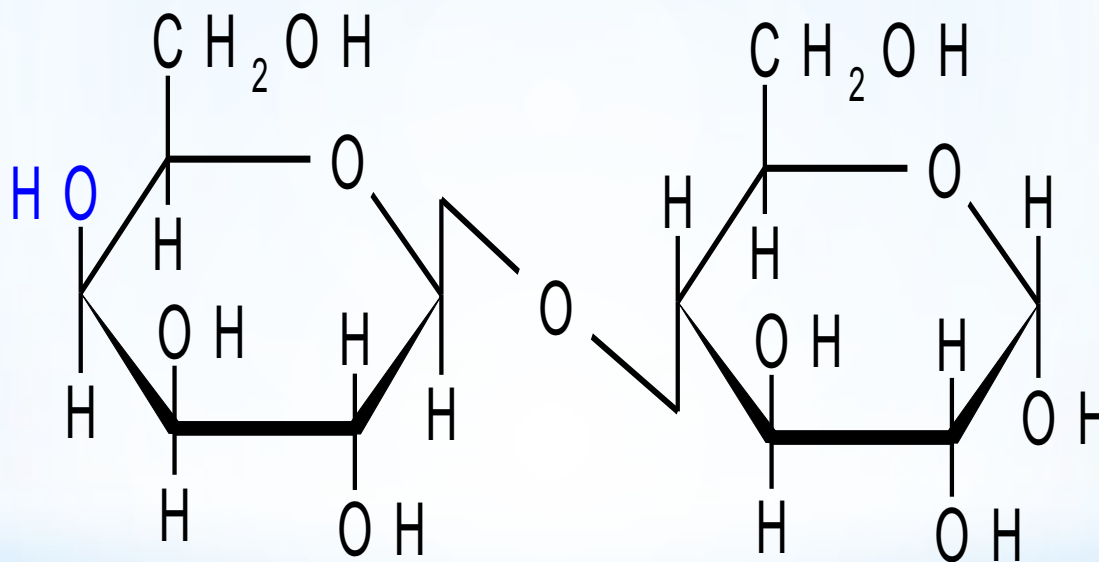


* Целлобиоза.

* β -D-глюкопиранозил-(1 \rightarrow 4)-D-глюкопираноза.

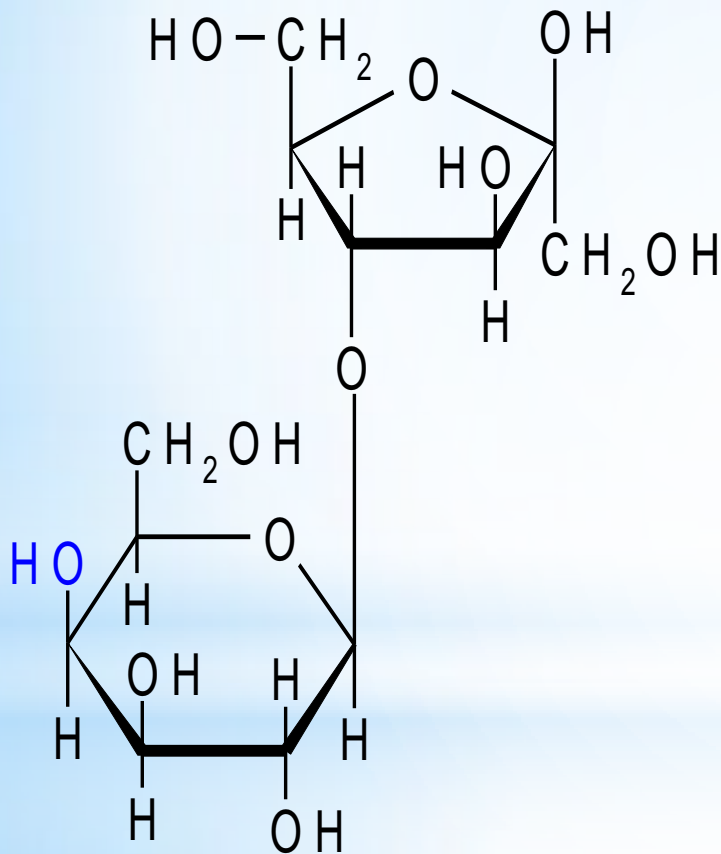


- * Лактоза (лат. lactis - молоко) - молочный сахар.
- * β -D-галактопиранозил-(1 \rightarrow 4)-D-глюкопираноза.



* Лактулоза

* β -D-галактопиранозил-(1 \rightarrow 4)-D-фруктоза



Торговые названия «Дюфалак», «Ливолюк», «Нормазе», «Порталак», «Ромфалак»

Применение:

Запор (в т.ч. хронический), печеночная энцефалопатия, включая кому и прекому (лечение и профилактика), нарушение флоры кишечника (в т.ч. при сальмонеллезах, шигеллезах и др.), синдром гнилостной диспепсии у детей раннего возраста, болевой синдром после удаления геморроидальных узлов.

<http://www.lib-med.ru/?article=1489>



<http://www.e-lekar.ru/art/58451/>



http://aptekaforte.ru/Netshop/catalogue/catalogue_3084.html



<http://irecommend.ru/content/lekarstvo-laktuloza-sirop>
 Нижник Я.П.
<http://norgchem.professorjournal.ru>



<http://medi.ru/doc/g04102.htm>

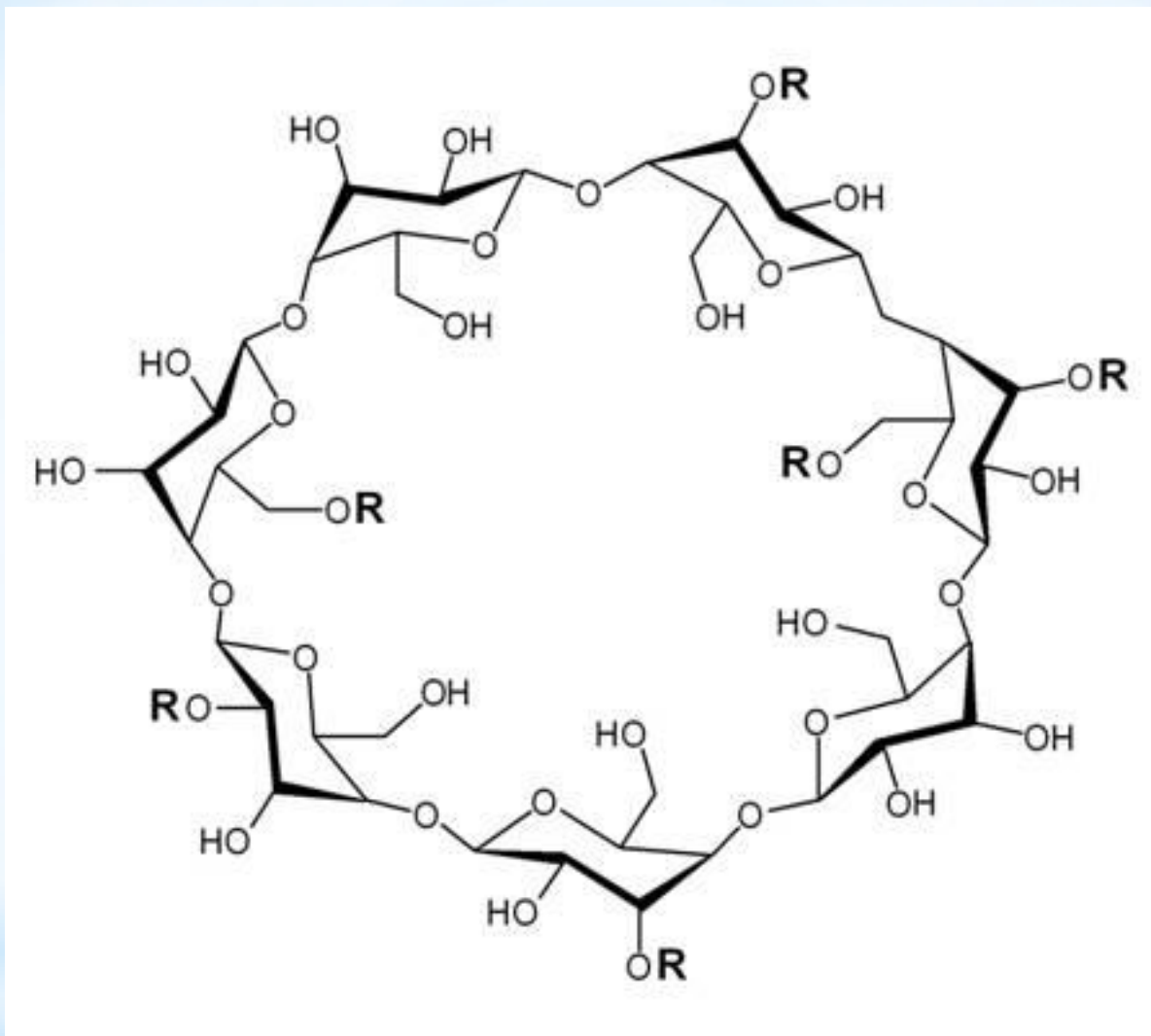
* **Трегалоза (грибной сахар).**

* α -D-глюкопиранозил- α -D-глюкопиранозид

* Трегалоза является основным углеводом гемолимфы насекомых, заменяющим глюкозу.

* **Трисахариды** встречаются довольно редко. Трисахарид **рафиноза**, состоящий из галактозы, глюкозы и фруктозы содержится в сахарной свекле. Является невосстанавливающим трисахаридом. Другие трисахариды (генцианоза, мелецитоза, маннинотриоза, целлотриоза, плантеоза) являются “экзотикой”.

* **Тетрасахарид стахиоза** состоит из двух остатков галактозы, одного остатка глюкозы и одного остатка фруктозы. Стахиоза содержится в корнях *Stachys*, в семенах люпина, сои, гороха и является невосстанавливающим тетрасахаридом.



<http://www.russian-chemistry.ru/reagents/2996>

β -циклодекстрин зарегистрирован в качестве пищевой добавки E459

*3. Полисахариды (полиозы)

*3.1. Классификация полисахаридов

1. Гомополисахариды

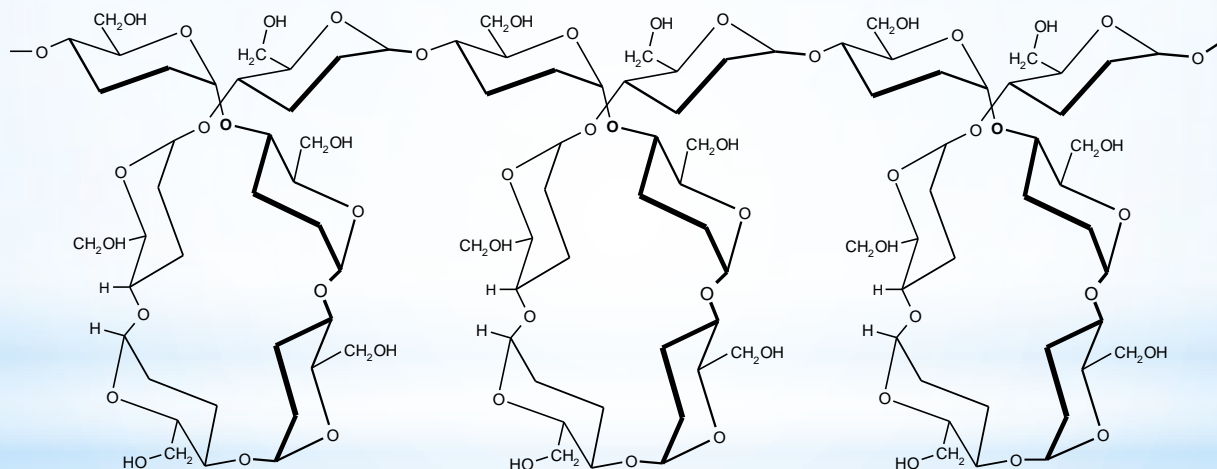
2. Гетерополисахариды

Гомополисахариды также называются гликанами.

Гликаны могут быть гексозанами или пентозанами

* 3.2. 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.



* 3.3. Физические свойства полисахаридов

- * Как правило, полисахариды в чистом виде представляют собой белые аморфные вещества. Высокомолекулярные полисахариды плохо растворимы в воде, а если растворимы, то образуют суспензии и мутные коллоидные растворы (раствор крахмала в воде - клейстер).

* 3.4. Химические свойства полисахаридов

* 3.4.1. Окисление

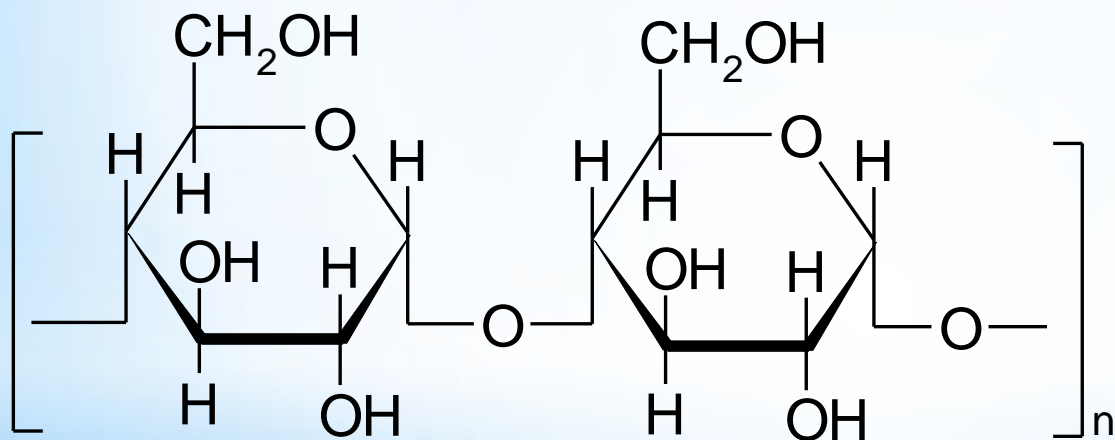
* 3.4.2. Образование простых и сложных эфиров

* 3.4.3. Гидролиз

* In vivo гидролиз полисахаридов гидролизуется ферментами: крахмал гидролизуется амилазами, целлюлоза - целлюлазами, гемицеллюлозы - гемицеллюлазами.

* 3.5. Крахмал

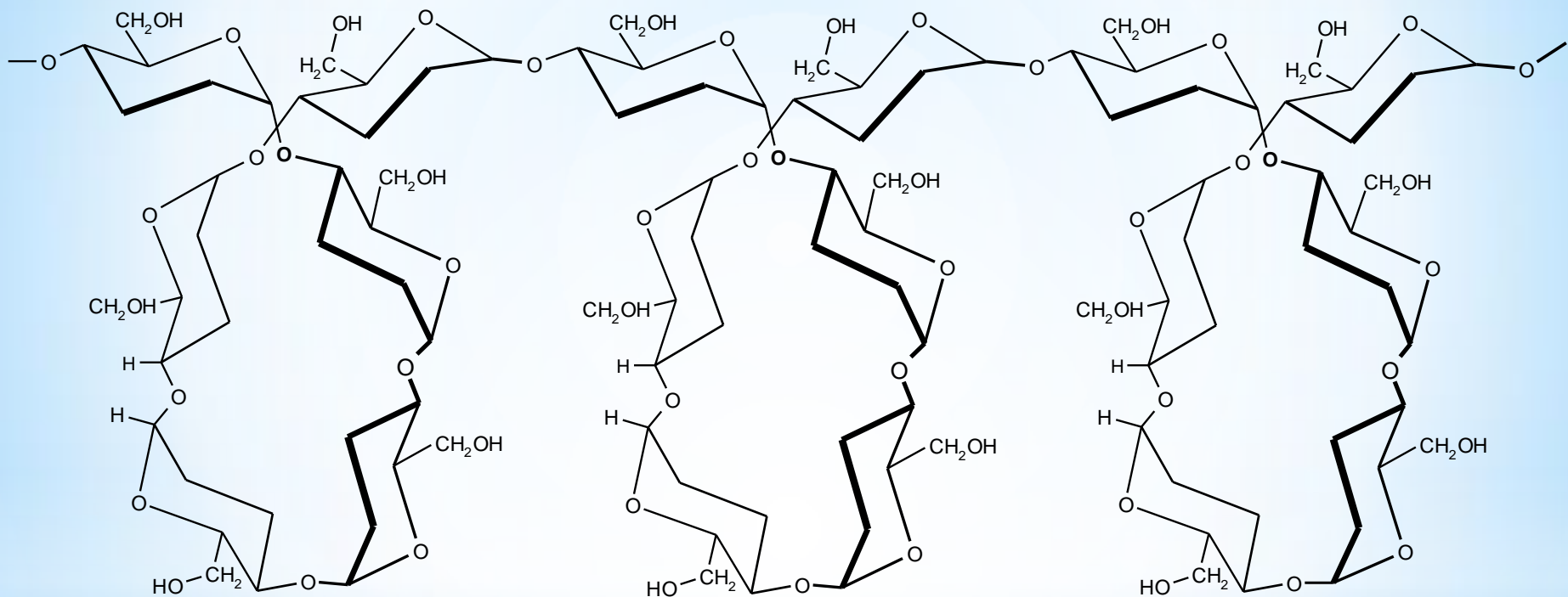
* Крахмал, как правило, представляет собой смесь двух полисахаридов - амилозы и амилопектина.



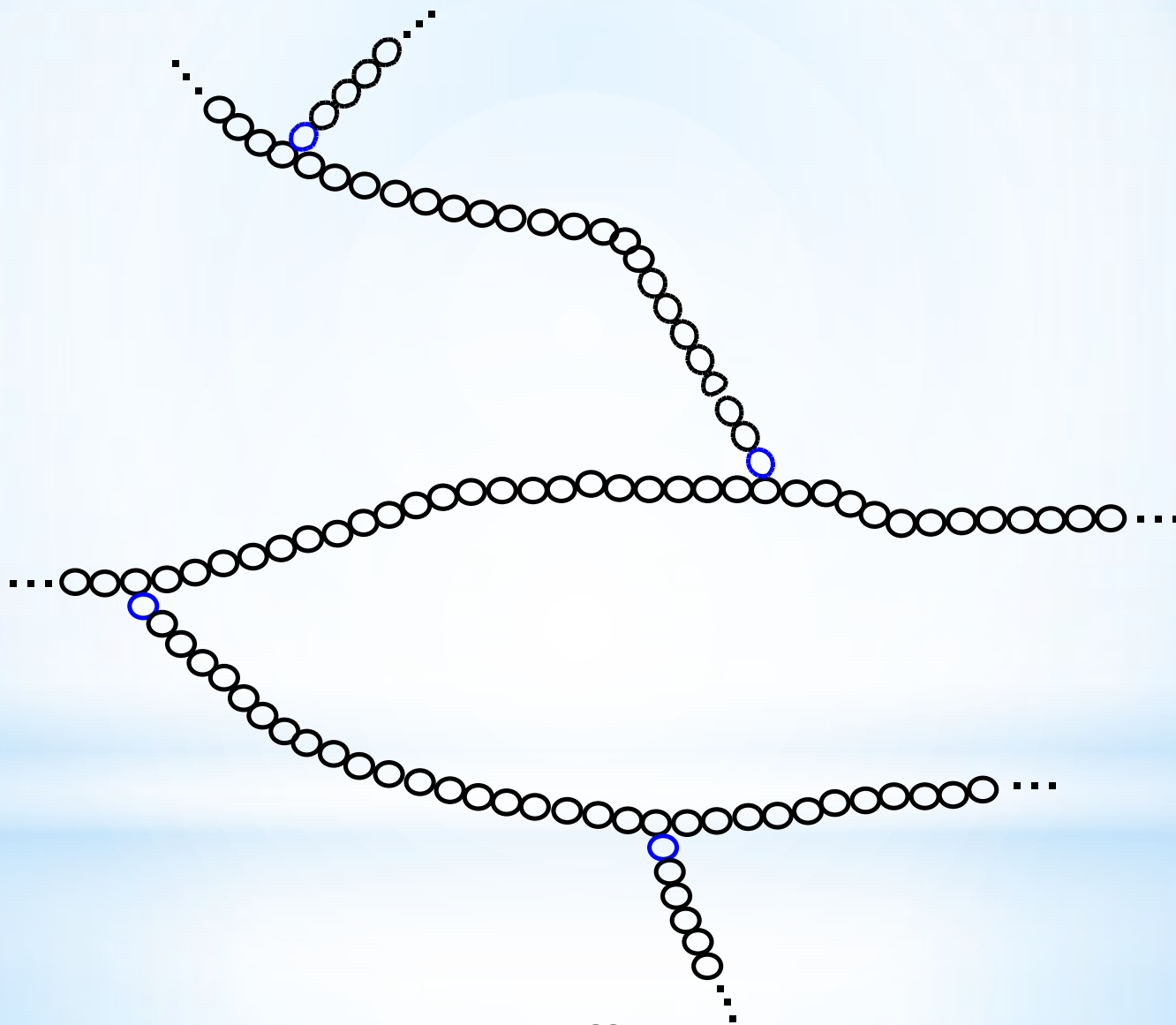
$$n = 200-1000$$

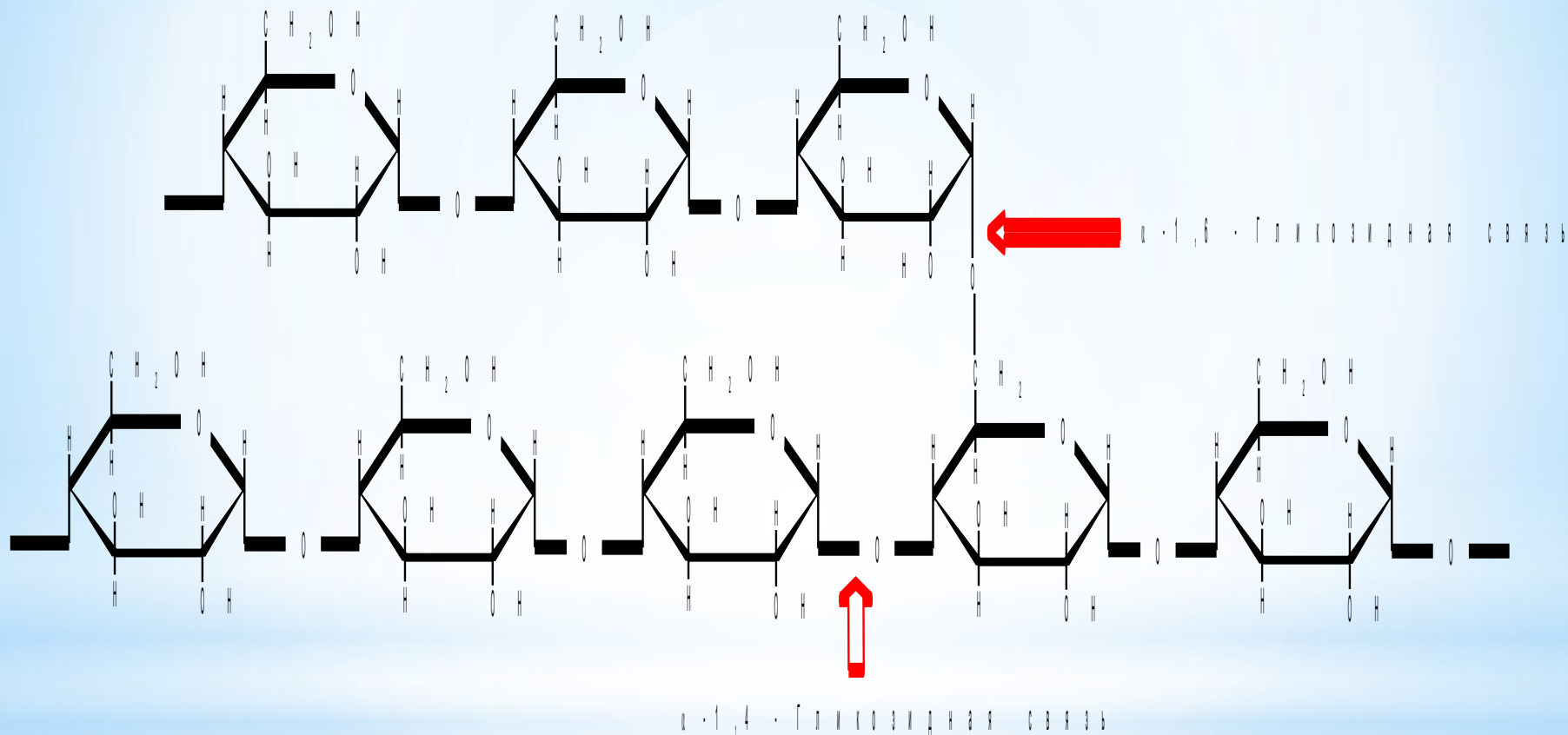
$$M = 40000-160000$$

Фрагмент молекулы амилозы



* Амилопектин имеет разветвлённое строение.





Молекулярная масса амилопектина 1-6 миллионов.

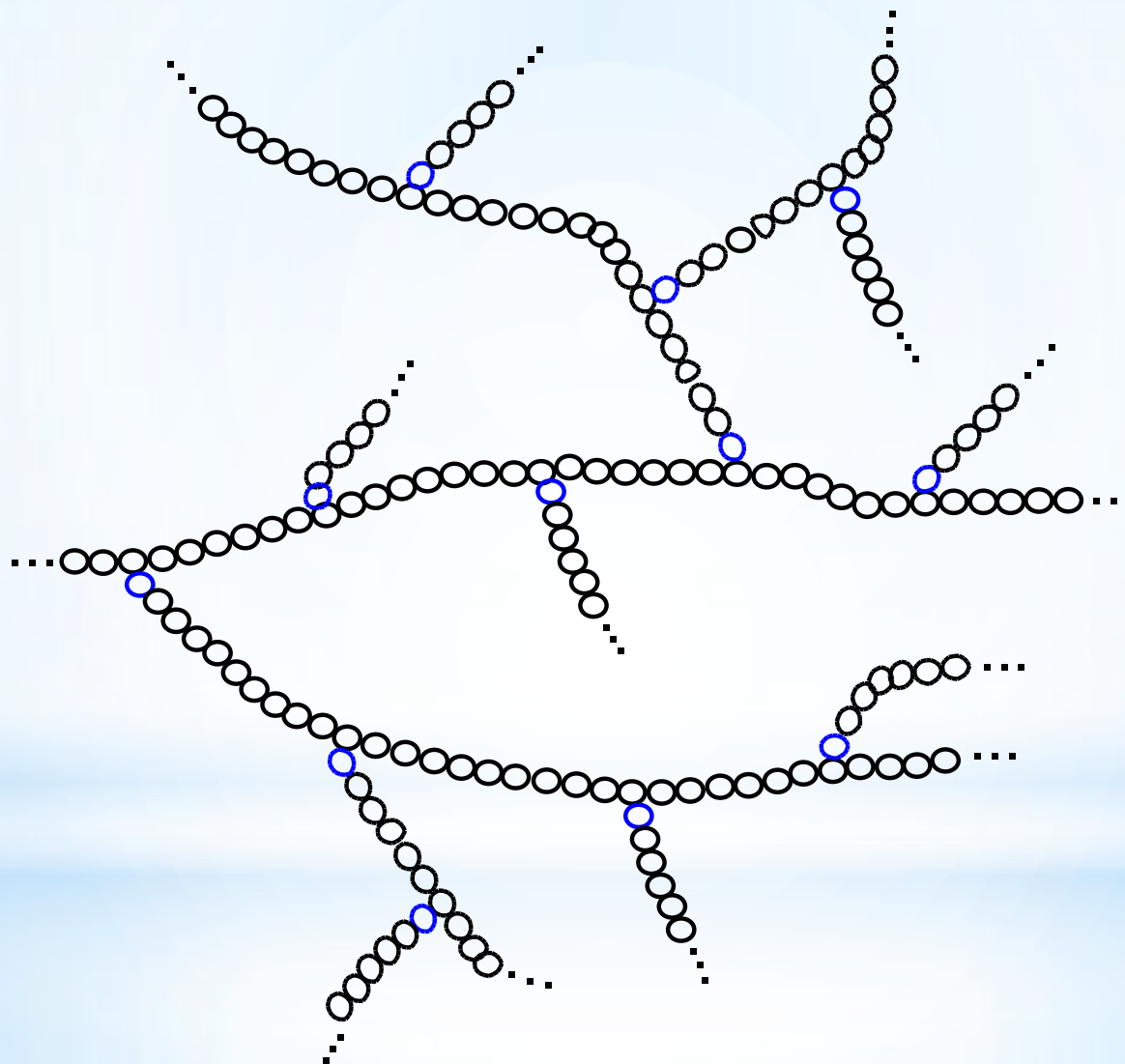
Таблица 1. Содержание амилозы и амилопектина в крахмале из различных источников.

| 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.

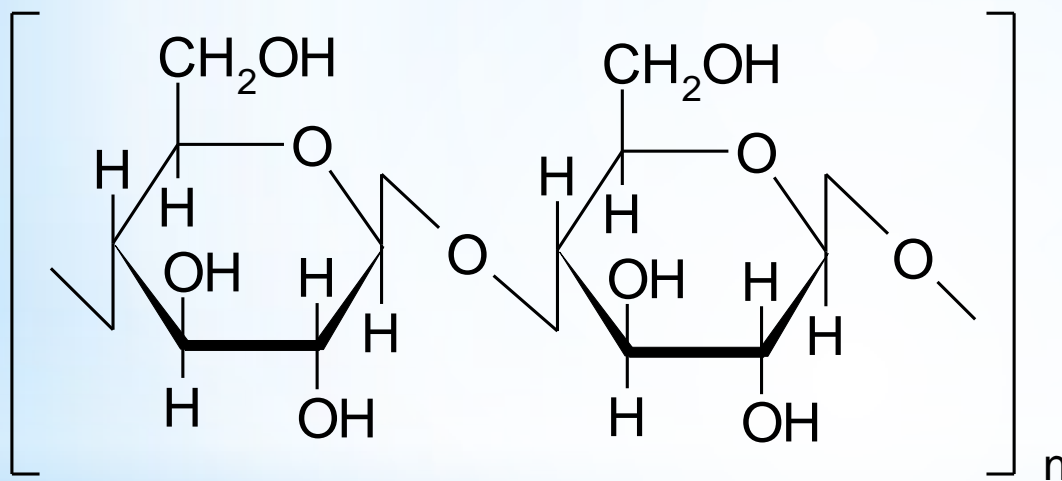
| | | |
|-------|---|--------------------------------------|
| E1400 | Декстрины, крахмал, обработанный термически, | стабилизатор, загуститель, связующее |
| E1401 | Крахмал, обработанный кислотой | стабилизатор, загуститель, связующее |
| E1402 | Крахмал, обработанный щелочью | стабилизатор, загуститель, связующее |
| E1403 | Крахмал отбеленный | стабилизатор, загуститель, связующее |
| E1404 | Окисленный крахмал | эмульгатор, загуститель, связующее |
| E1405 | Крахмал, обработанный ферментными препаратами | загуститель |

* 3.6. Гликоген (животный крахмал)



*3.7. Целлюлоза (клетчатка)

(лат. cellula - клетка)



$$n = 2500-12000$$

$$M = 400000-2000000$$



Колониальная асцидия из рода *Botryllus*

http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%B0%D0%B9%D0%BB:Botryllus_sp._%28Stolidobranche%29.jpg

Нижник Я.П.

<http://norgchem.professorjournal.ru>



Асцидии. Иллюстрация из книги «Kunstformen der Natur» Эрнста Геккеля (1904).

* Бактериальная целлюлоза



<http://blisstree.com/eat/drunk-on-kombucha-why-the-probiotic-mushroom-tea-is-missing-from-your-market/>



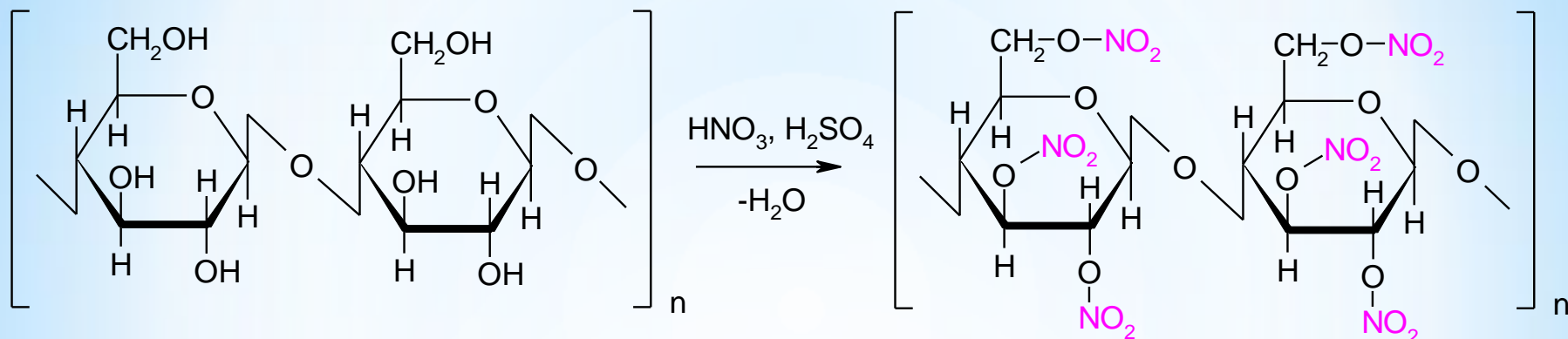
<http://www.liveinternet.ru/users/haritta/post153516378/>

Чайный гриб - симбиоз дрожжеподобного гриба *Saccharomyces ludwigii* и бактерий *Acetobacter xylinum*

E400 – E499 Стабилизаторы, загустители, эмульгаторы

| | | | |
|------|-------------------------|------|-------------------------------|
| E460 | Целлюлоза | E464 | Гидроксипропил метилцеллюлоза |
| E461 | Метилцеллюлоза | E465 | Метилэтилцеллюлоза |
| E462 | Этилцеллюлоза | E466 | Натрий-карбоксиметилцеллюлоза |
| E463 | Гидроксипропилцеллюлоза | E467 | Этилгидроксиэтилцеллюлоза |

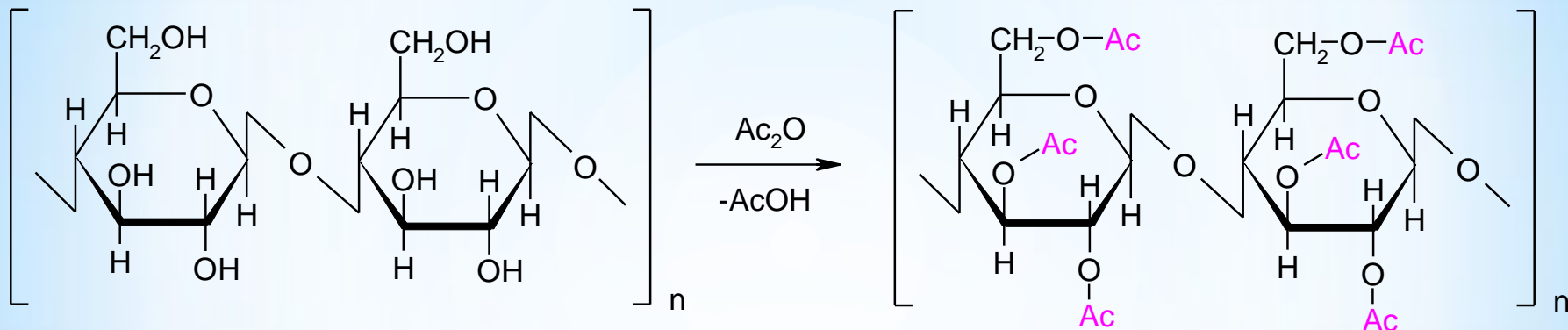
* 1. Нитроцеллюлоза.



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, расчёсок, щёток и киноплёнки.

*2. Ацетат целлюлозы



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

*3. Ксантогенаты целлюлозы

Ксантогенаты целлюлозы образуются при взаимодействии целлюлозы с щёлочью в сероуглероде (CS_2).

Образующийся ксантогенат растворим в воде с образованием коллоидного раствора. В этом растворе происходит отщепление ксантогенатных остатков с образованием целлюлозы - в результате вязкость раствора увеличивается, благодаря чему образующийся продукт получил название вискоза (лат. *viscosus* — вязкий).

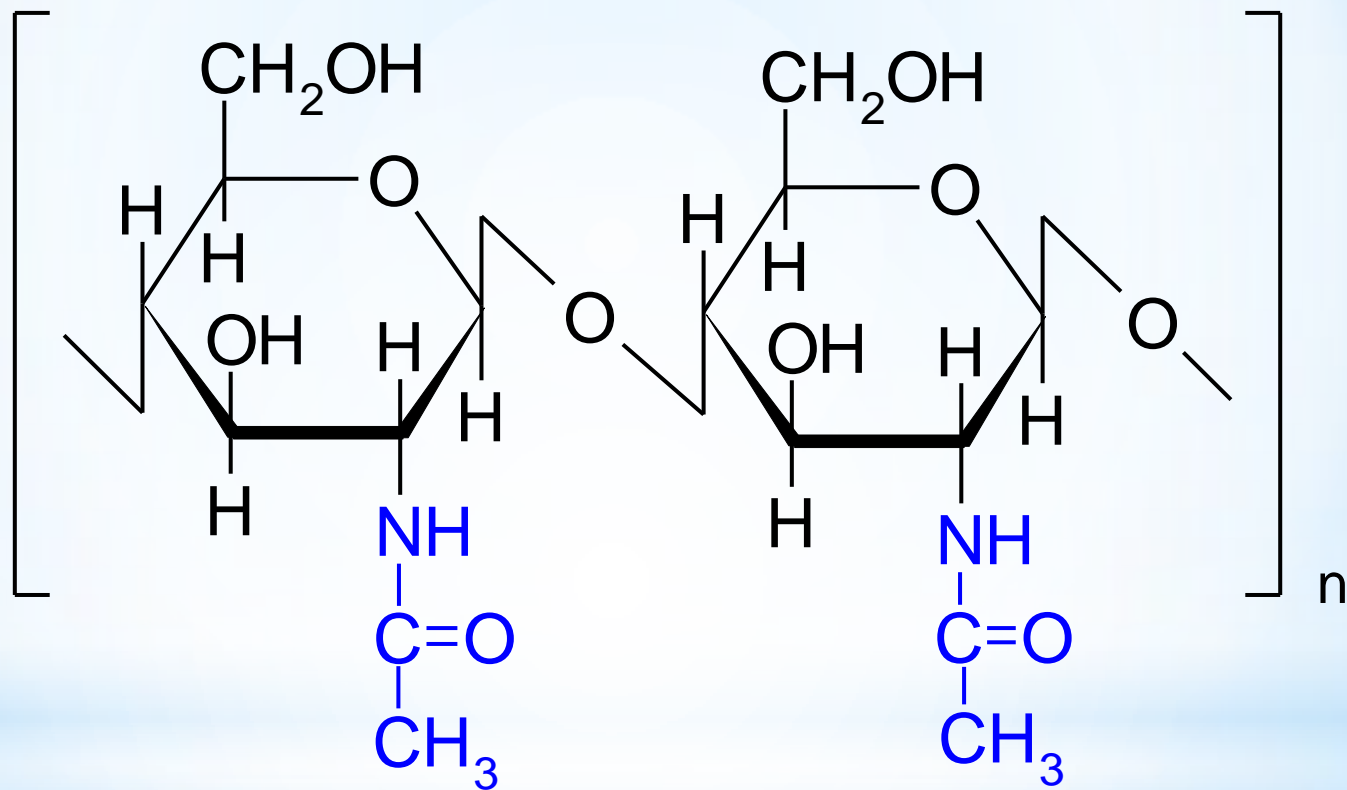
* Вискоза применяется для приготовления вискозного волокна, плёнки (целлофан) и искусственной кожи (кирза).



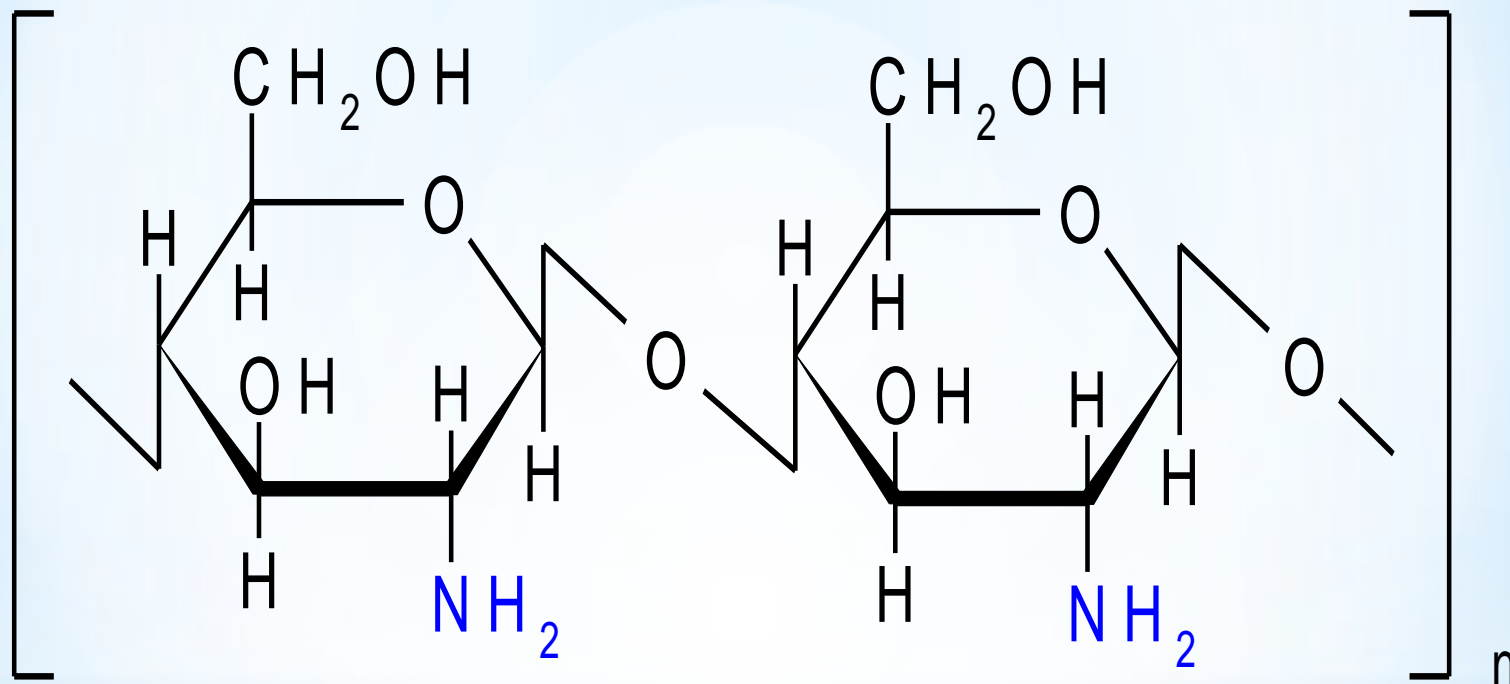
Кирза названа по месту первого массового производства — комбината «Искож» (кировский завод)

http://en.wikipedia.org/wiki/File:кирзовые_сапоги_российского_солдата_.jpg

* 3.8. ХИТИН



* Деацетилированный хитин - ХИТОЗАН.



Общероссийская общественная организация
Российское Хитиновое Общество
The Russian Chitin Society



<http://tienshimoscow.ru/xitozan/>

Не верьте сетевым
распространителям БАДов!!!



Cochrane Database Syst Rev. 2008 Jul 16;(3):CD003892.

Chitosan for overweight or obesity.

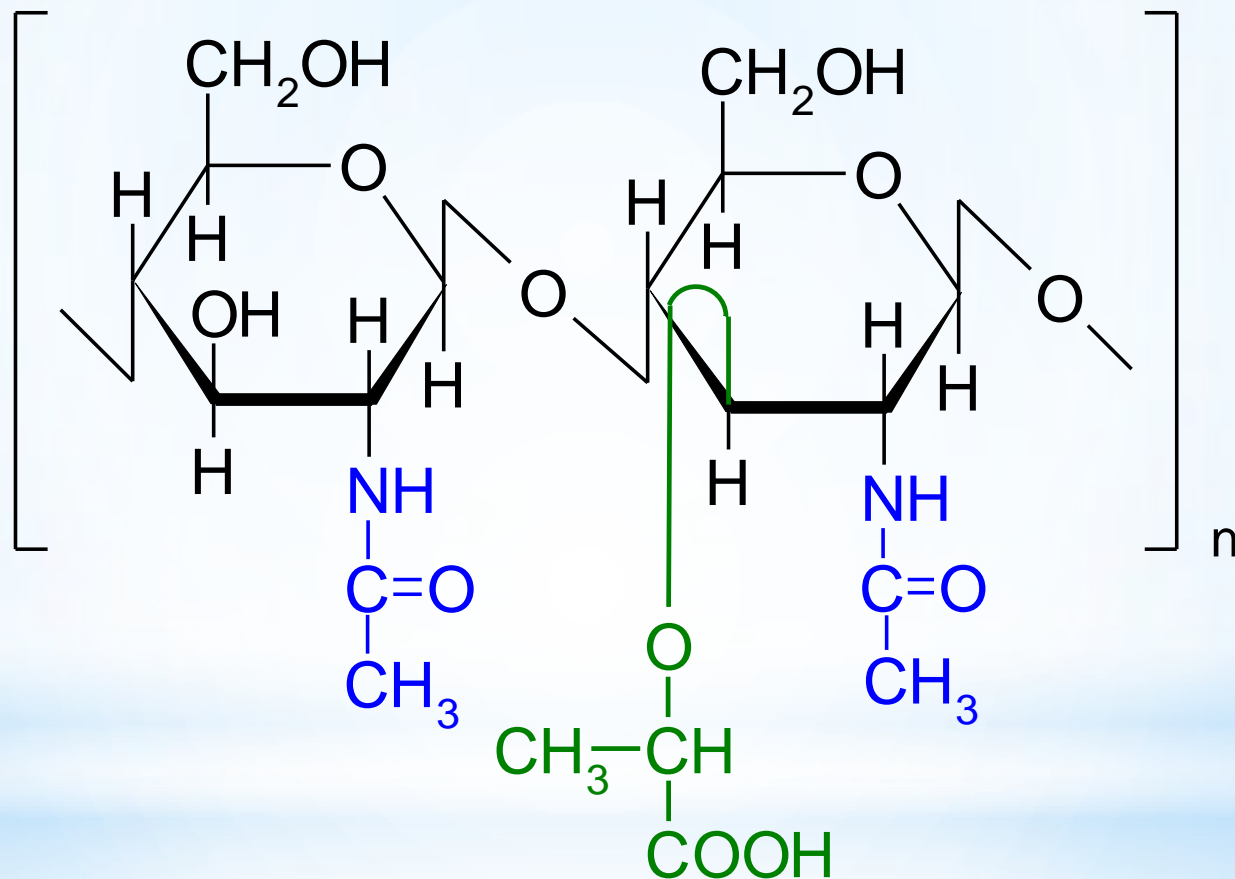
[Jull AB](#), [Ni Mhurchu C](#), [Bennett DA](#), [Dunshea-Mooij CA](#), [Rodgers A](#).
Auckland, New Zealand. a.jull@ctr.u.auckland.ac.nz

AUTHORS' CONCLUSIONS:

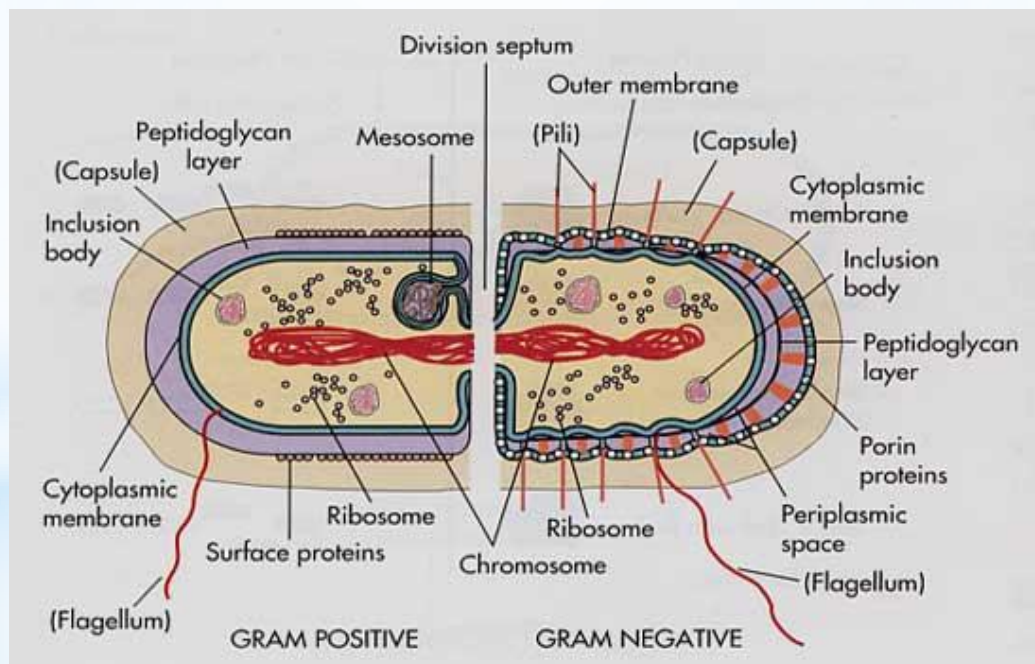
There is some evidence that chitosan is more effective than placebo in the short-term treatment of overweight and obesity. However, many trials to date have been of poor quality and results have been variable. Results obtained from high quality trials indicate that the effect of chitosan on body weight is minimal and unlikely to be of clinical significance.

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/>

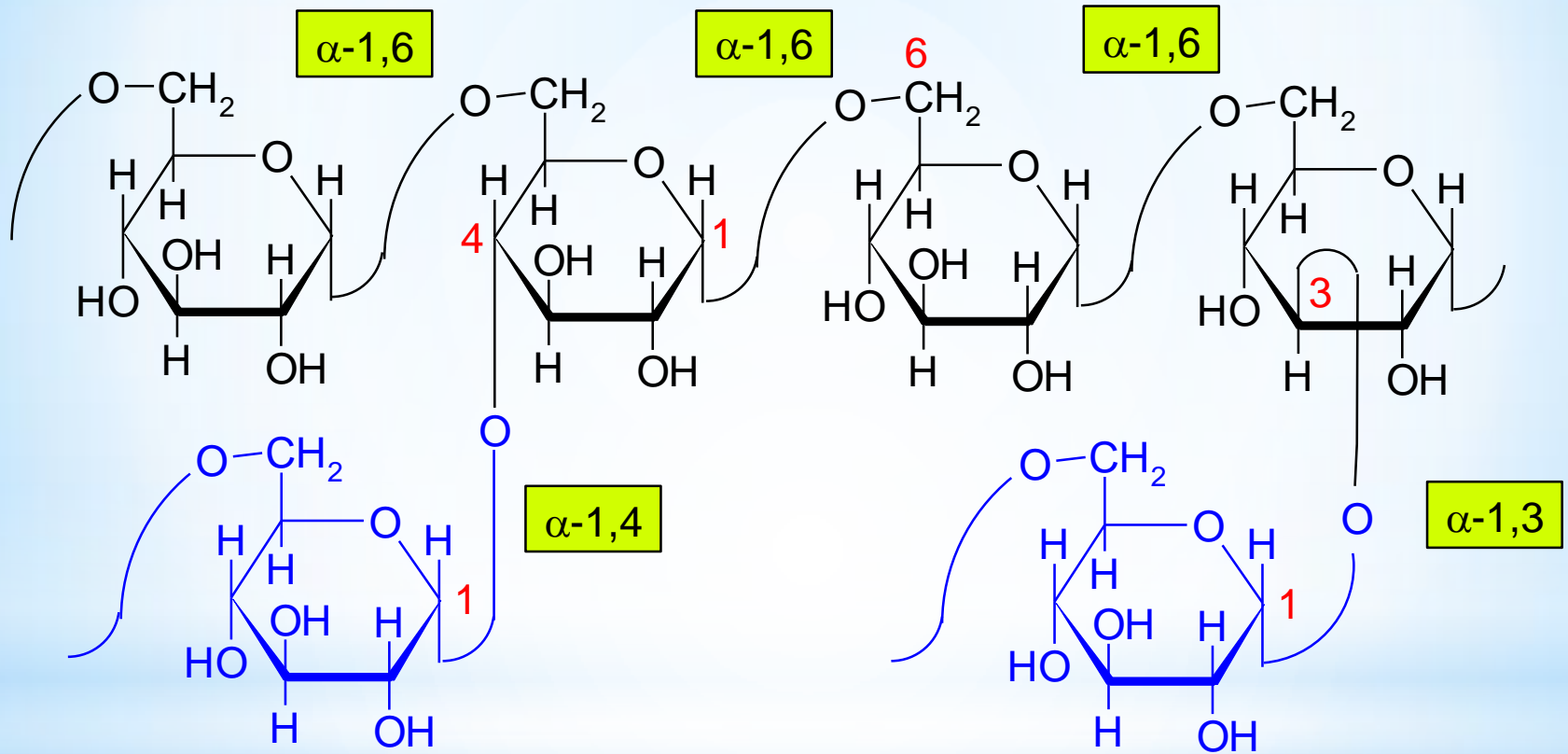
*3.9. Мурамин



- * Мурамин образует пептидогликан муреин из которого построены клеточные стенки бактерий.
- * Лизоци́м (мурамидаза) – фермент класса гидролаз, разрушающий клеточные стенки бактерий путём гидролиза пептидогликана клеточной стенки бактерий муреина.
- * В пищевой промышленности лизоцим зарегистрирован в качестве пищевой добавки E1105.



* 3.10. Декстраны





Плазмозаменяющий раствор - полиглюкин
содержит частично гидролизованный декстран,
полученный из *Leuconostoc mesenteroides*

* 3.11. Гемицеллюлозы

* Гемицеллюлозы (полуклетчатки) представляют собой полисахариды встречающиеся в одревесневших частях растений: древесине, соломе, ореховой скорлупе, кукурузных початках. Очень много гемицеллюлоз содержится в отрубях. Гемицеллюлозы состоят из остатков различных моносахаридов и имеют особые названия: маннаны, галактаны, ксиланы, арабаны.

* 3.12. Гумми (камеди) и слизи

* В эту группу полисахаридов входят углеводы образующие чрезвычайно вязкие и клейкие растворы. Типичными представителем камедей являются наплывы, выделяемые в местах повреждений деревьев семейства Розоцветные - вишнями, сливами, черёмухами и т.д. Слизь содержится в льняных семенах и зёрнах ржи.

* Гумми вишнёвого клея состоят из остатков галактозы, маннозы, арабинозы, D-глюкуроновой кислоты и незначительного количества ксилозы.

Гумми используются как клеи, стабилизаторы эмульсий и суспензий, для производства искусственного волокна и др.

Гуммиарабик (лат. *gummi* – камедь и *arabicus* – аравийский), вязкая жидкость, выделяемая акациями.

Водный раствор гуммиарабика используется как клей.

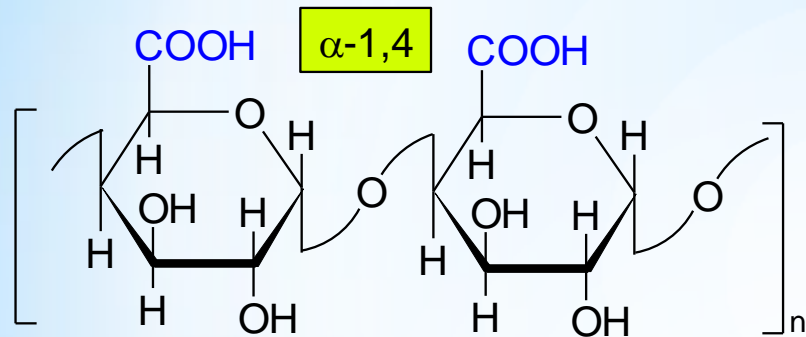
Гуммиарабик используется как пищевая добавка E414.

| | | | |
|------|--------------------------------|------|---------------------------|
| E410 | <u>Камедь рожкового дерева</u> | E415 | <u>Ксантановая камедь</u> |
| E411 | <u>Овсяная камедь</u> | E416 | <u>Камедь карайи</u> |
| E412 | <u>Гуаровая камедь</u> | E417 | <u>Камедь тары</u> |
| E413 | <u>Трагакантовая камедь</u> | E418 | <u>Геллановая камедь</u> |
| E414 | <u>Гуммиарабик</u> | E419 | <u>Камедь гхатти</u> |

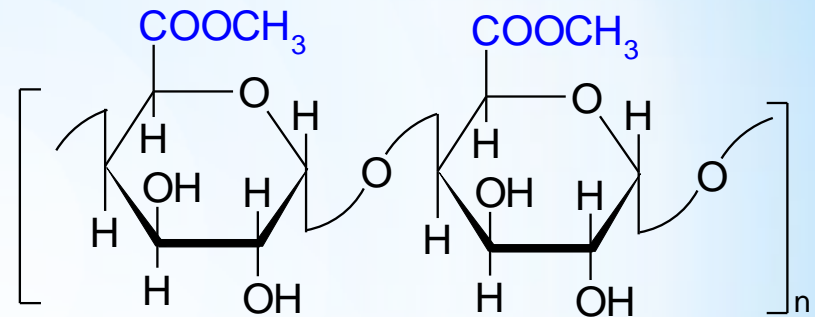
* Камеди используют в пищевой, бумажной и других отраслях промышленности в качестве клеев, стабилизаторов эмульсий и суспензий, в качестве растворов высокой вязкости. Как регуляторы вязкости и модификаторы структуры пищевых продуктов обычно подразделяются на загустители и гелеобразователи, однако чёткой границы между ними нет и некоторые камеди используются тем и другим способом. В медицине камеди применяются как слизи, которые уменьшают раздражение, вызываемое некоторыми лекарственными веществами, и понижают всасывание, а также для приготовления пилюль и эмульсий.

<http://ru.wikipedia.org/wiki/Камедь>

* 3.13. Пектиновые вещества



полигалактуроновая
кислота



метоксилированная полигалактуроновая
кислота

Пищевая добавка E440

* Пектин (E440) является гелеобразователем, стабилизатором, загустителем, влагоудерживающим агентом, осветлителем, веществом, облегчающим фильтрование и средством для капсулирования, зарегистрирован в качестве пищевой добавки E440. В пищевой промышленности пектин используют в производстве начинок для конфет, производстве фруктовых начинок, кондитерских жележных и пастильных изделий (например, зефир, пастила, мармелад), молочных продуктов, десертов, мороженого, спредов, майонеза, кетчупа, сокосодержащих напитков. В фармацевтической и медицинской промышленности пектин используют для капсулирования лекарств, а также для изготовления специальных лечебно-профилактических средств.

* http://ru.wikipedia.org/wiki/%Пектиновые_вещества

* 3.14. Полисахариды, выделяемые из водорослей

- * **Агар-агар** - высокомолекулярный полисахарид, содержащийся в красных водорослях (напр. в анфельции, произрастающей в Белом, Баренцевом и Балтийском морях).
- * В пищевой промышленности (**E406**) – агар-агар используется для производства кондитерских изделий (мармелад, зефир, жевательные конфеты, пастила, начинки, суфле), мороженого и т.д.
- * **Агароид** и **агароидин** содержатся в красной водоросли *Phallophora*.
- * **Альгиновая кислота** является составной частью клеточных стенок многих водорослей (напр. *Laminaria*, *Fucus*).
 - Альгиновая кислота** - пищевая добавка **E400** (загуститель)
 - Альгинаты** – соли альгиновой кислоты, в частности: альгинат натрия (E401), альгинат калия (E402), альгинат кальция (E404).

Каррагинан - сульфатированный полисахарид построенный из остатков галактозы. Получают из красных водорослей.

Пищевая добавка E407, добавляется в колбасу и т.д.



http://www.seaweed.ie/descriptions/chondrus_crispus.html 26.02.2019

Каррагинан может быть вредным, но это очень спорный вопрос.

Каррагинан вреден:

Tobacman JK. Review of harmful gastrointestinal effects of carrageenan in animal experiments. // Environ Health Perspect. 2001 Oct;109(10):983-94.

College of Medicine, University of Iowa, USA. joanne-tobacman@uiowa.edu

Каррагинан не вреден:

Carthew P. Safety of carrageenan in foods // Environ Health Perspect. 2002 Apr;110(4):A176

Unilever Safety and Environmental Assurance Centre, Sharnbrook, Bedfordshire, United Kingdom, Philip.Carthew@unilever.com

* 3.15. Лихенин - полисахарид лишайников



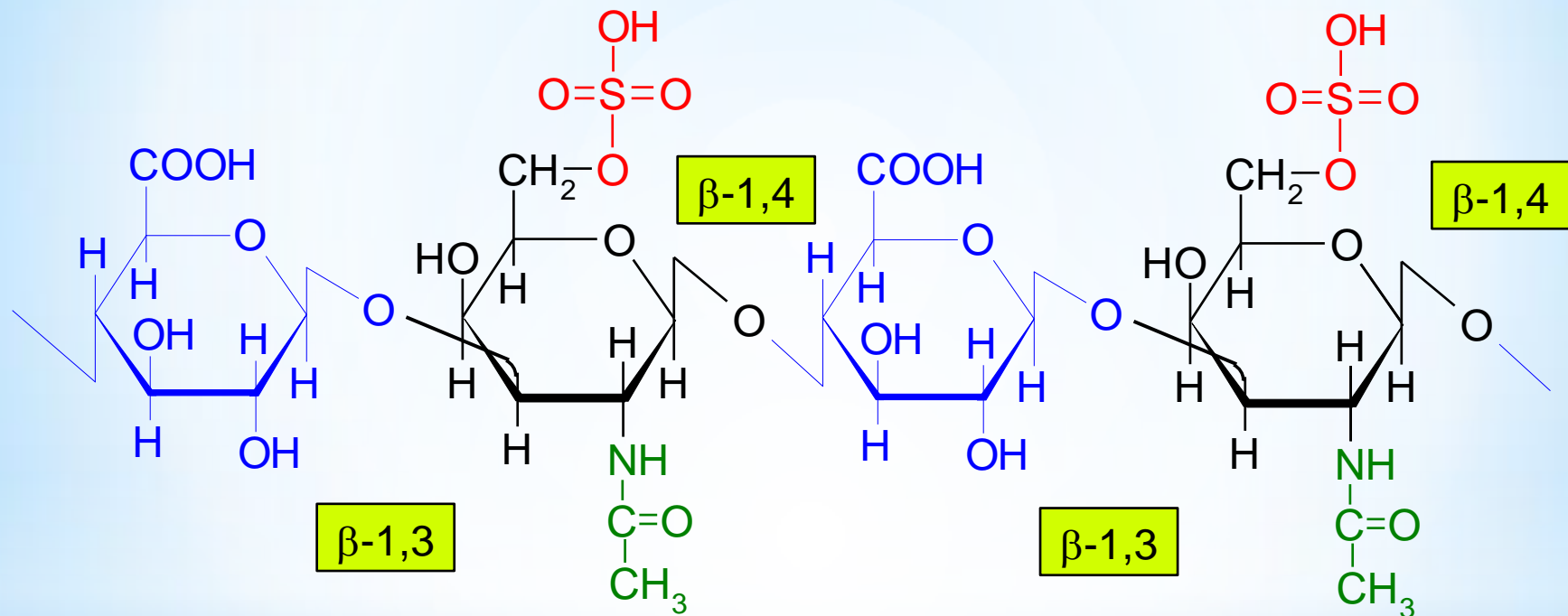
Особенно много лихенина в исландском мхе (*Cetraria islandica*) - содержание лихенина доходит до 50% на сухое вещество.

<http://todoplantas.blogspot.com/2010/05/liquen-de-islandia.html>

* 3.16. Полисахариды соединительной ткани (мукополисахариды)

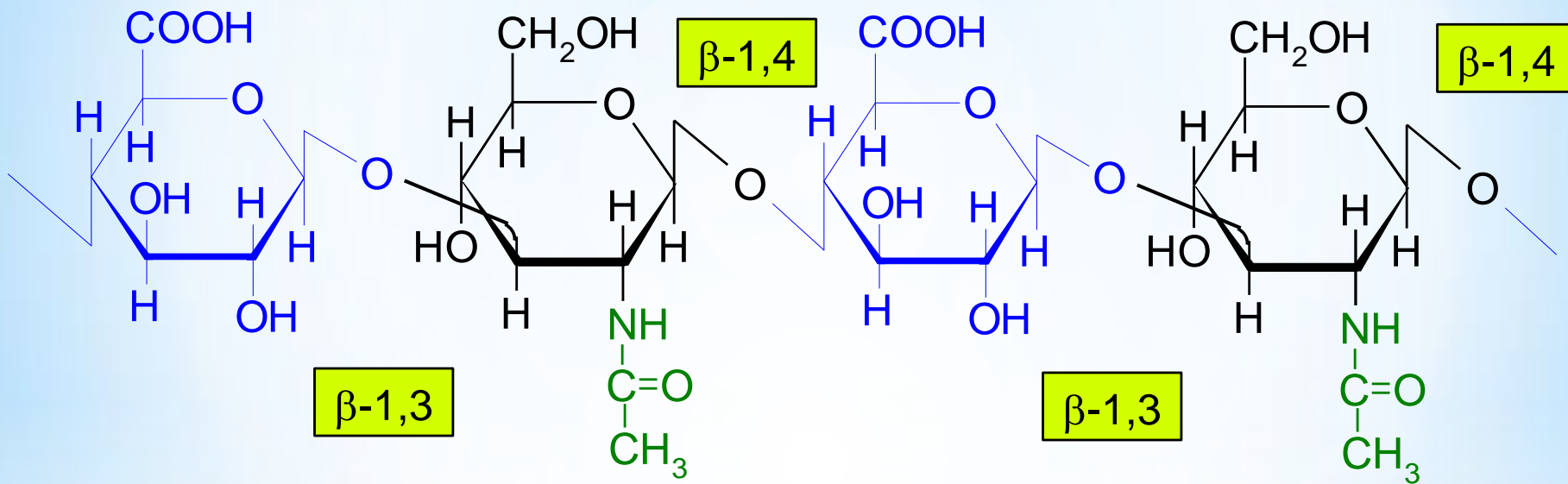
* Соединительная ткань выполняет опорную, трофическую (питательную) и защитную функции. К соединительной ткани относят подкожную клетчатку, сухожилия, связки, кости, хрящи, стенки крупных кровеносных сосудов, роговицу. К соединительной ткани относят также кровь и лимфу.

Хондроитинсульфаты

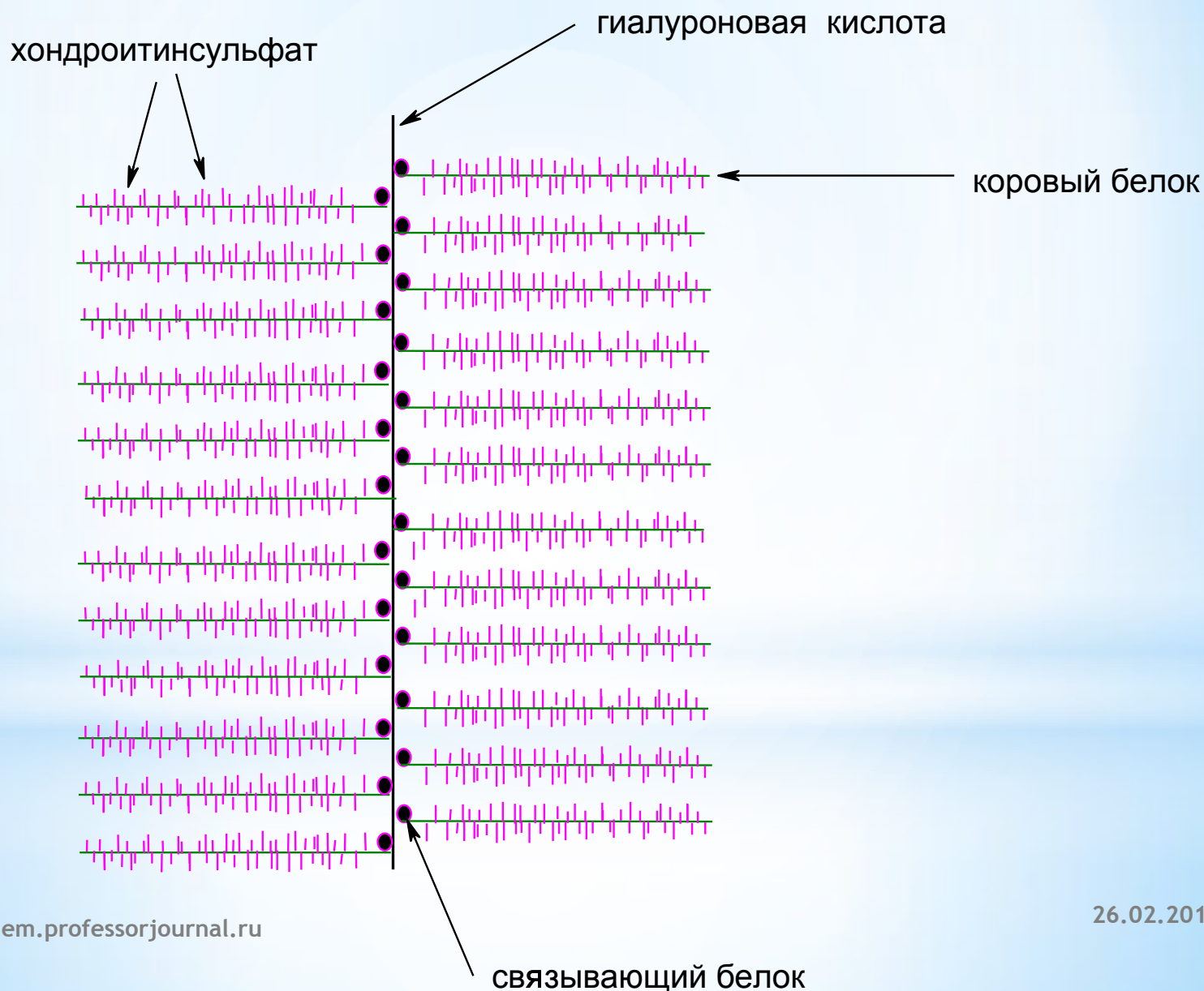


Хондроитин-6-сульфат

*Гиалуроновая кислота



* Гиалуроновая кислота вместе с хондроитинсульфатом образуют очень сложные агрегаты, напоминающие ёрш для мытья бутылок.



- * В составе таких структур - ершей- встречается кератансульфаты I и II, состоящие из повторяющихся звеньев {D-Галактоза - N-ацетил-D-глюкозамин} и содержащие сульфатные остатки.
- * Гепарин (лат. hepar - печень) содержит остатки ацетилированного или сульфированного D-глюкозамина, D-глюкуроновой и L-идуруновой кислот. Гепарин содержится в клеточных стенках кровеносных сосудов, выполняя антикоагулянтную функцию.
- * Гепарансульфат состоит из остатков тех же моносахаридных производных. Однако в составе гепарина преобладающей уроновой кислотой является D-глюкуроновая, а в гепарансульфате L-идуруновая.
- * Дерматансульфат по структуре напоминает и хондроитинсульфат и гепарансульфат. Его отличие от хондроитинсульфата состоит в том, что вместо D-глюкуроновой кислоты, он содержит L-идуруновую кислоту.
- * Все эти полисахариды связаны с белковой частью, образуя протеогликаны.

**Спасибо
за
Ваше внимание!**