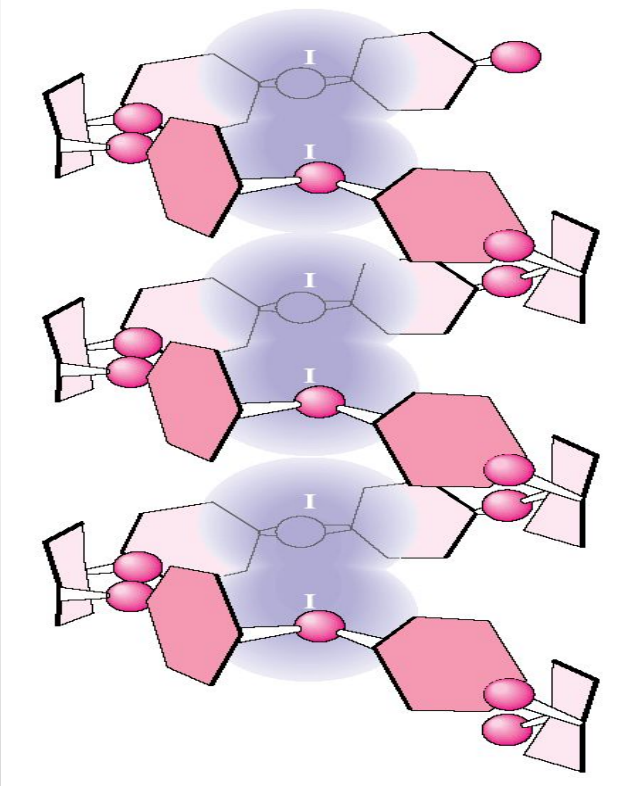
№ 15.
Олигосахариды
ПОЛИСАХАРИДЫ.



Олигосахариды – (греч. oligoς – несколько) соединения, построенные из нескольких остатков моносахаридов (от 2 до 10), связанных между собой гликозидной связью.

•Классификация олигосахаридов

•**По числу моносахаридных звеньев:**

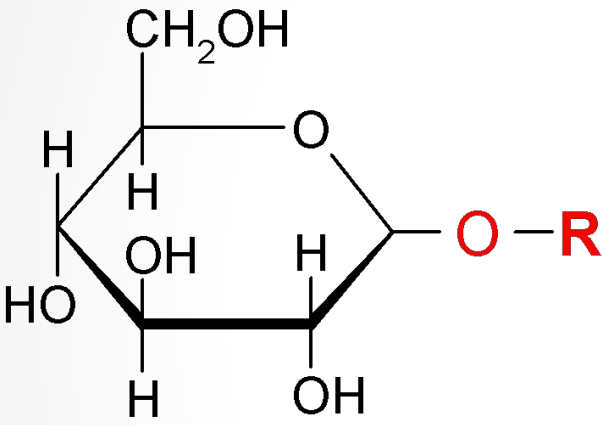
дисахариды, трисахариды, тетрасахариды, пентасахариды и т.д

•**По восстанавливающей способности**

восстанавливающие

невосстанавливающие

Структура дисахаридов



R = остаток моносахарида

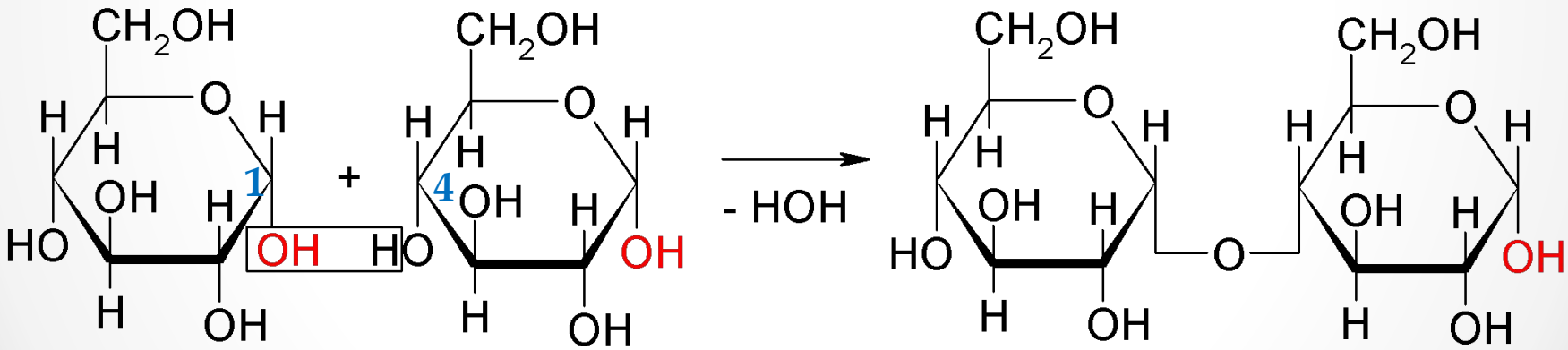
Два остатка моносахаридов связаны друг с другом гликозидной связью.

Отдельные дисахариды

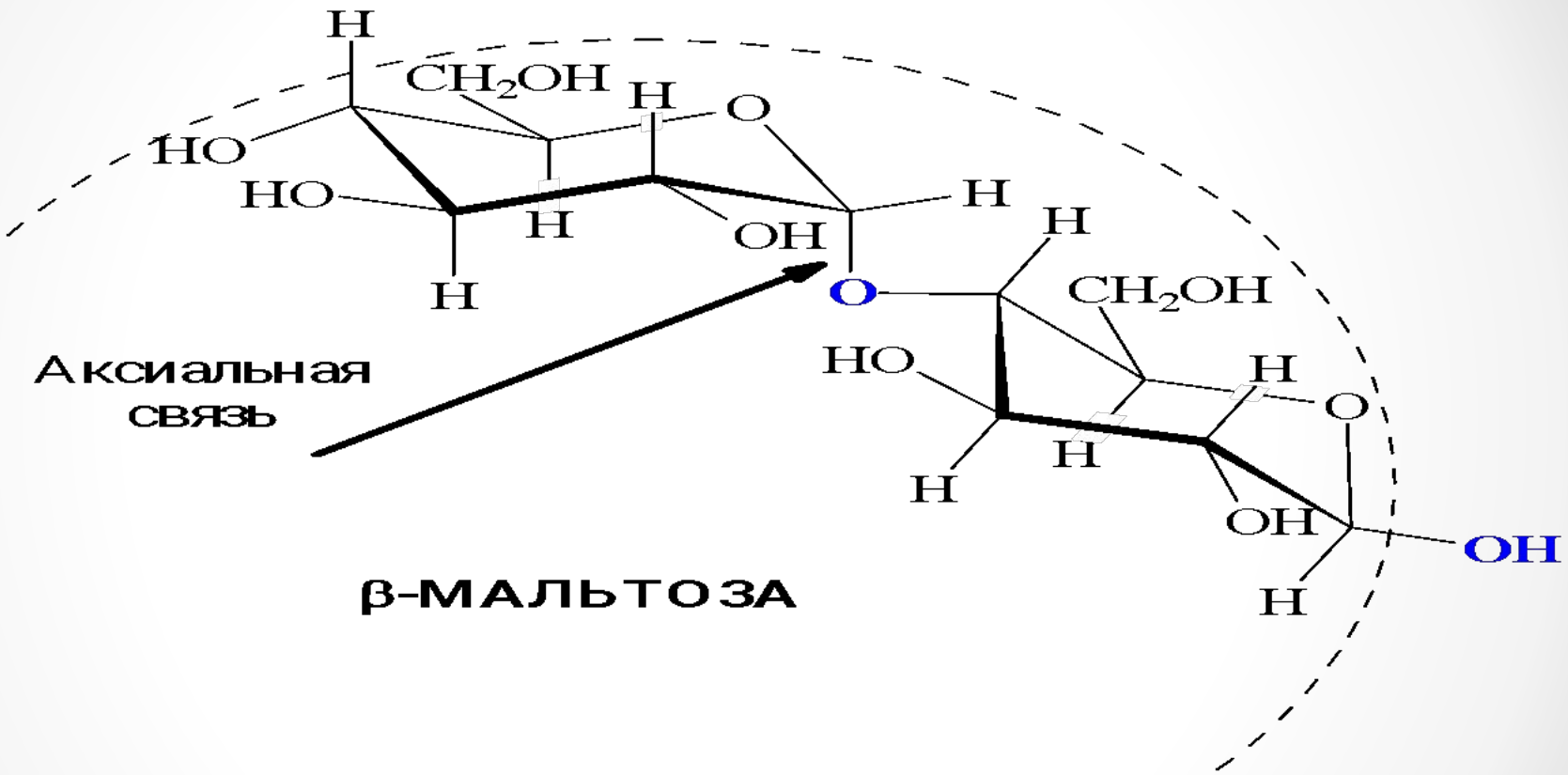
1.Мальтоза

α-1,4 *солодовый сахар,* **лат. malt - солод**

Восстанавливающий дисахарид



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

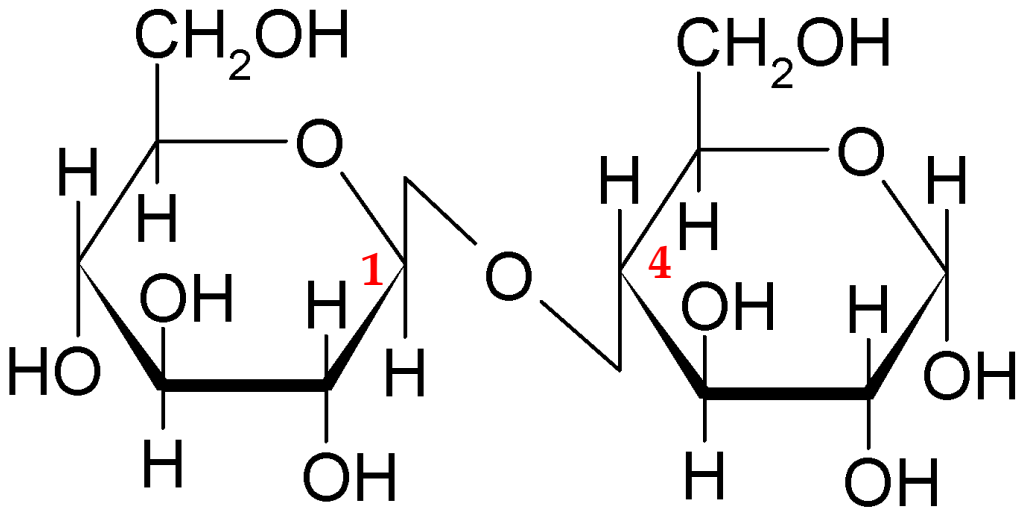

H
CH2OH
H
O
HO
HO
H
OH
H
H
O
H
CH2OH
HO
H
O
H
H
OH
OH
H
Аксиальная связь

β-МАЛЬТОЗА

2. Целлобиоза.

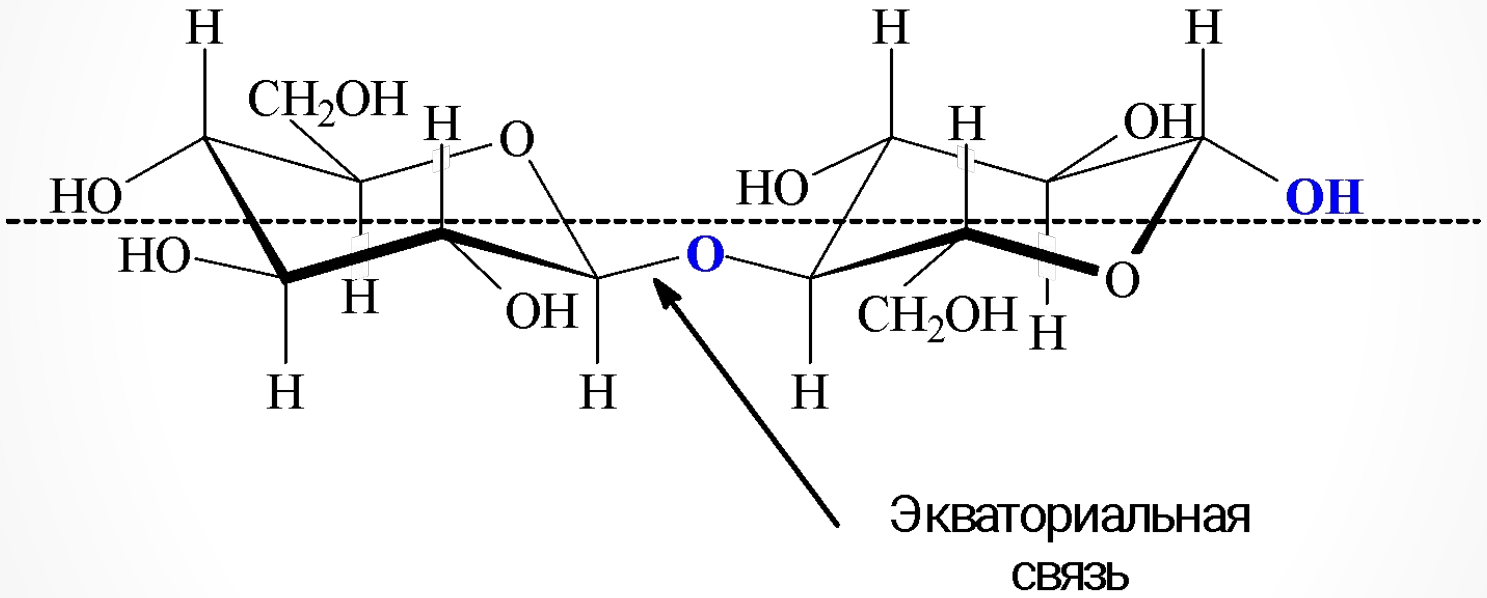
Восстанавливающий дисахарид

β-1,4



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

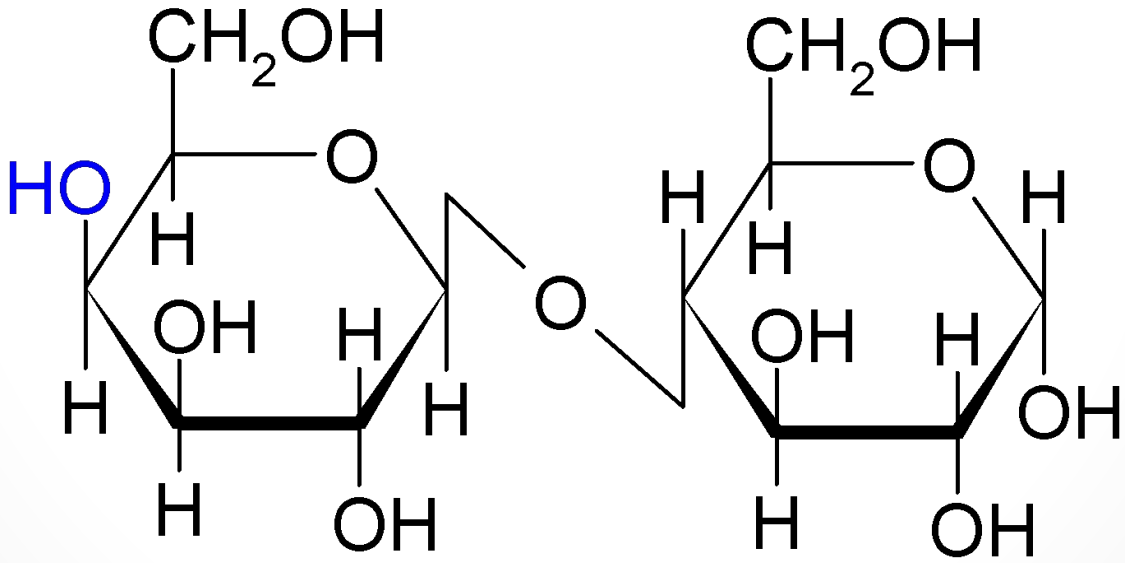
ДИСАХАРИДЫ.
Восстанавливающие дисахариды



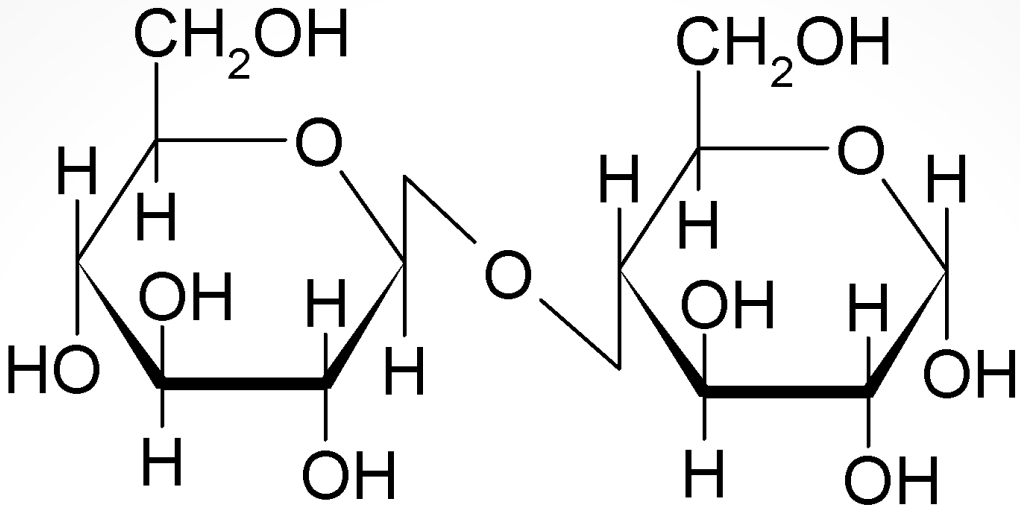
β-ЦЕЛЛОБИОЗА

- **3.Лактоза** (лат. lactis - молоко) – **молочный сахар.**

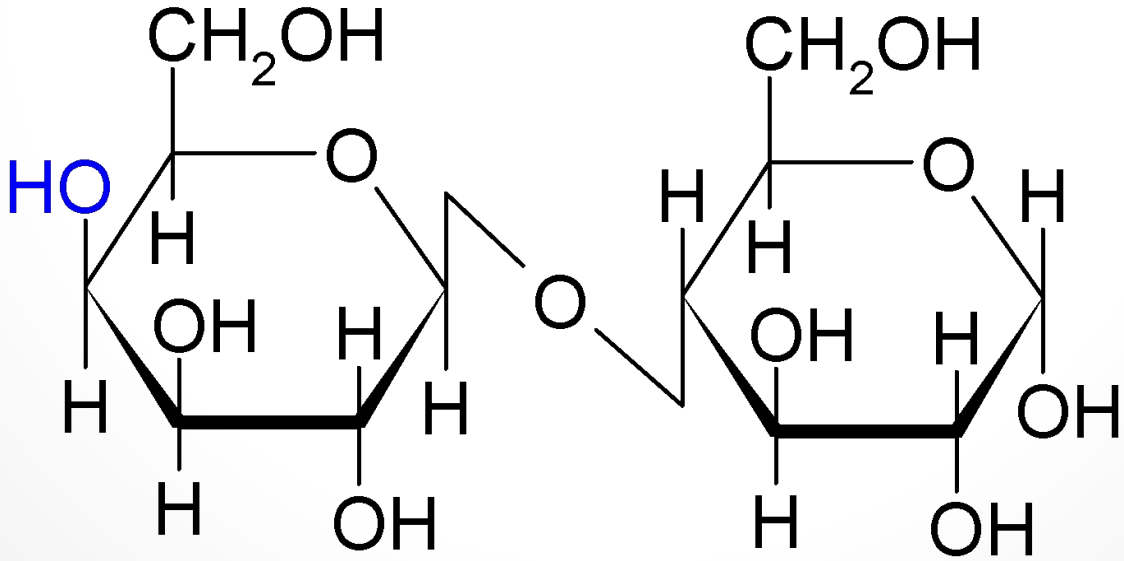
О-β-D-галактопиранозил-(1→4)- α -D-глюкопираноза.



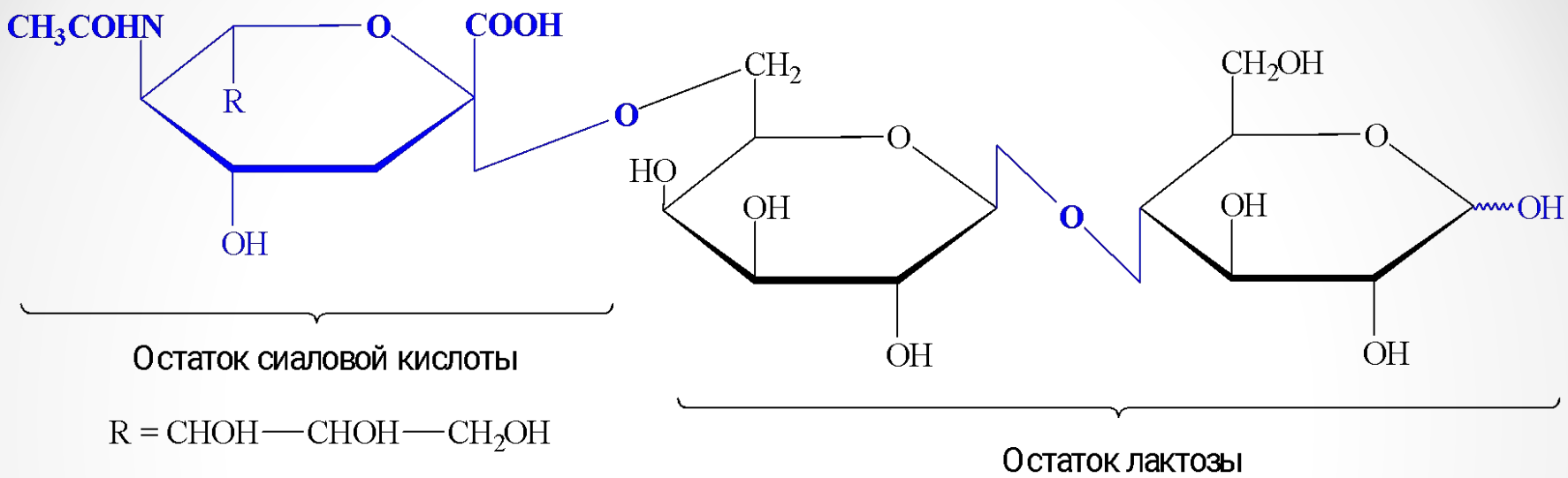
β-1,4



ЦЕЛЛОБИОЗА



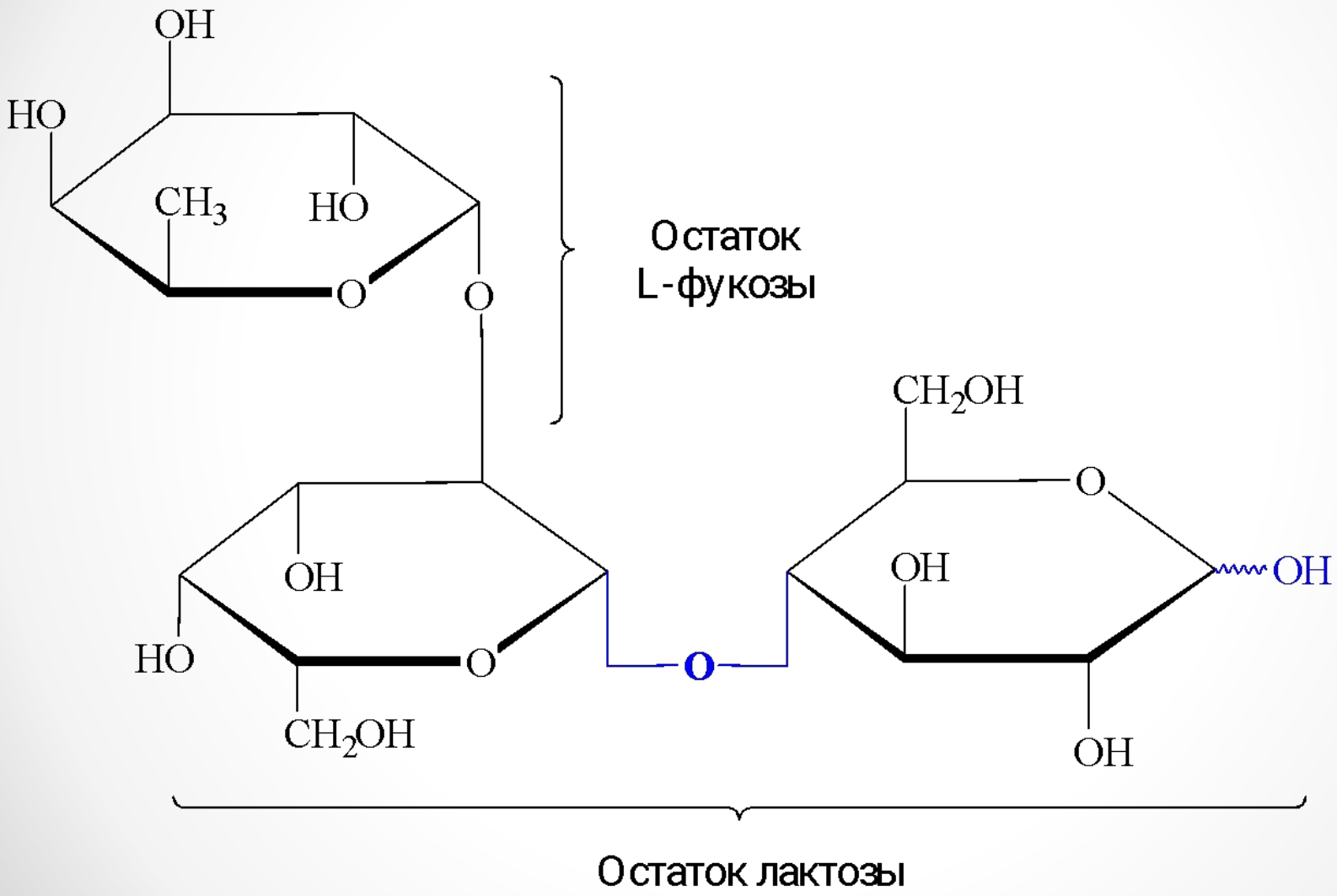
Лактоза



для формирования естественной непатогенной микрофлоры в желудочно-кишечном тракте грудных детей.

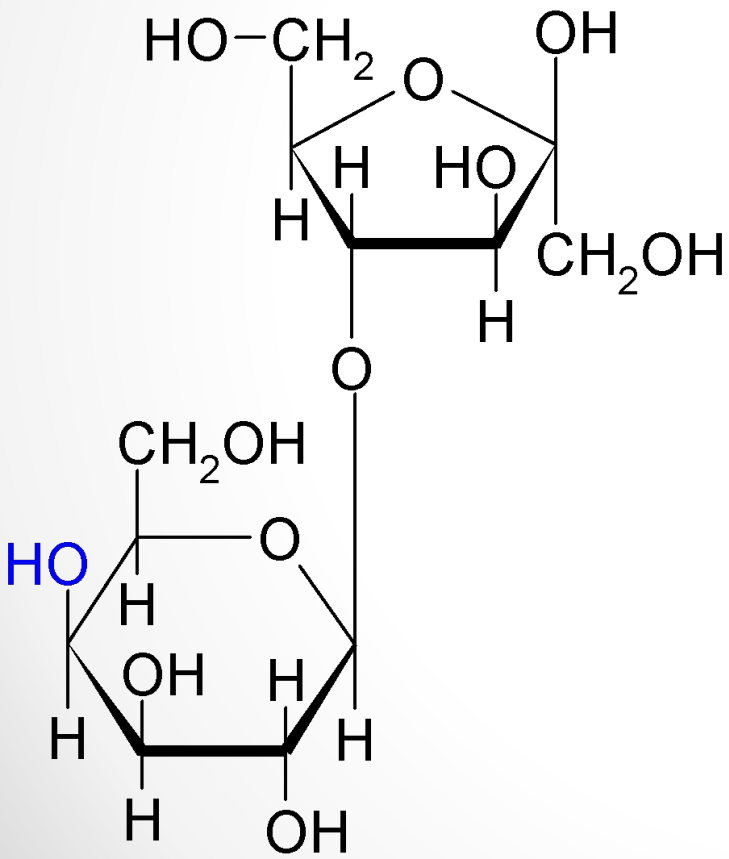
Гиполактазия – непереносимость лактозы

ДИСАХАРИДЫ.
Восстанавливающие дисахариды



Лактулоза

O-β-D-галактопиранозил-(1→4)-D-фруктофураноза



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.

Лактулоза используется в качестве осмотического слабительного лекарственного средства, стимулирующего перистальтику кишечника

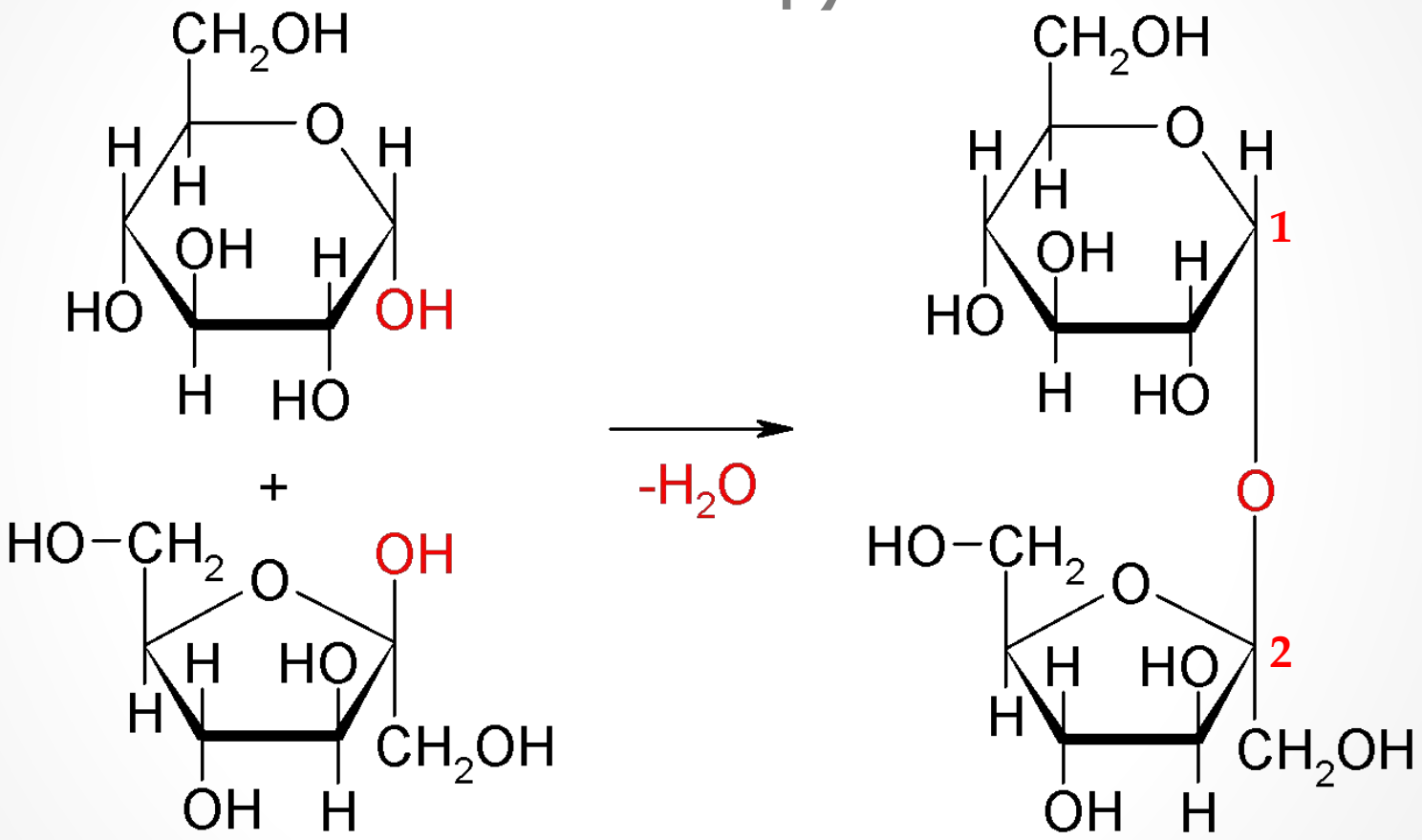
Первым природным веществом, выделенным человеком в чистом виде, была **4. сахароза.** Она была выделена из сахарного тростника в Китае еще в VIII ст.

На фото - сборка сахарного тростника

свекловичный (тростниковый) сахар, содержится в сахарной свекле (от 16 до 18 %), в сахарном тростнике (до 28 % от сухого вещества), соках

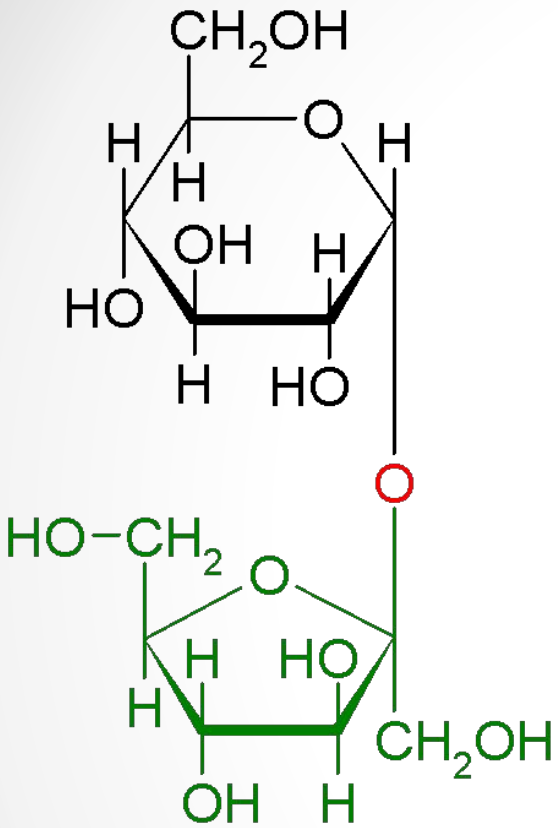
•Невосстанавливающие дисахариды

•Сахароза (тростниковый сахар, свекловичный сахар).

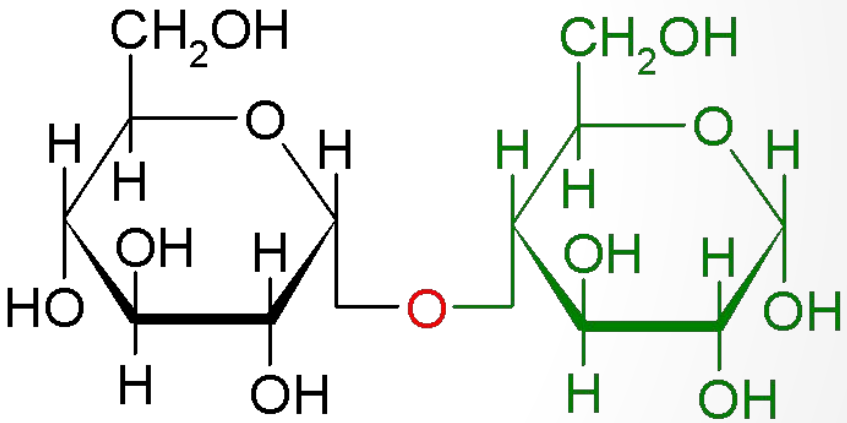


O-β -D-фруктофуранозил-(2-1)-α -D-глюкопиранозид

•Номенклатура дисахаридов



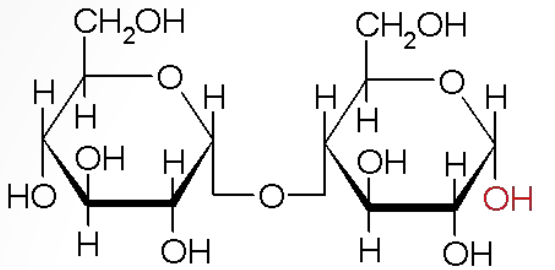
β-D-фруктофуранозил-(2–1)–α-D-глюкопиранозид



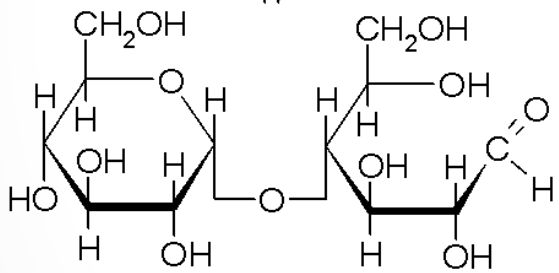
α-D-глюкопиранозил-(1→4)-α-D-глюкопираноза

•Химические свойства дисахаридов

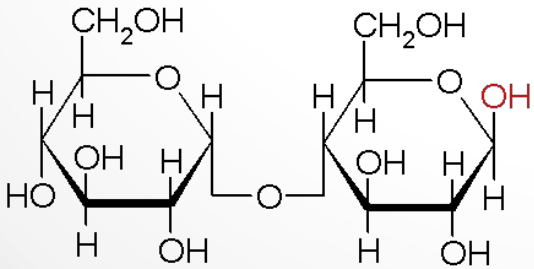
•Кольчато-цепная таутомерия. Мутаротация



α-мальтоза

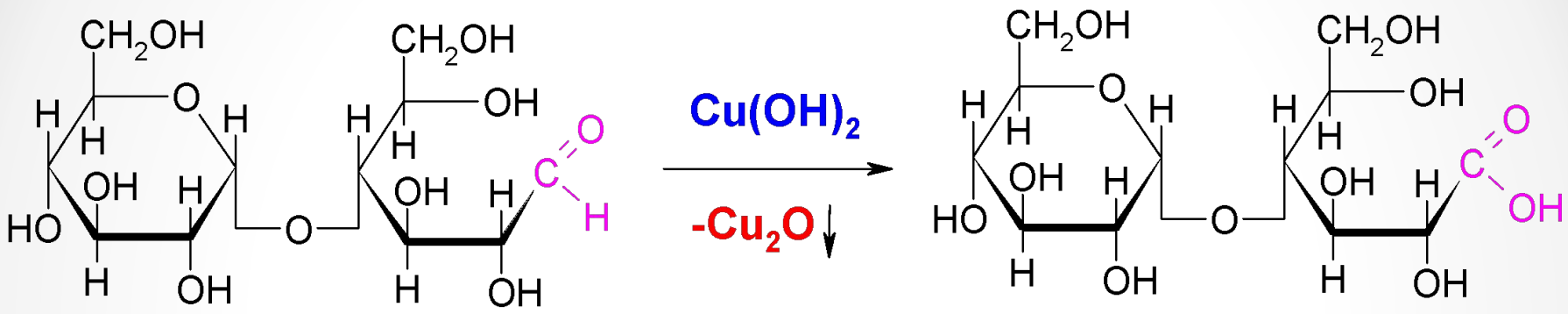


открытая форма мальтозы



β-мальтоза

Окисление дисахаридов

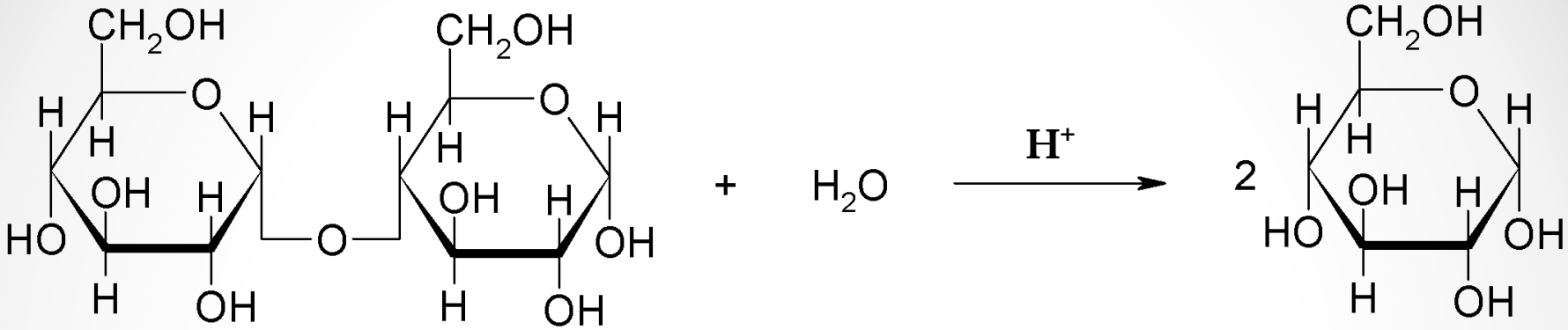


мальтоза *мальтобионовая кислота*

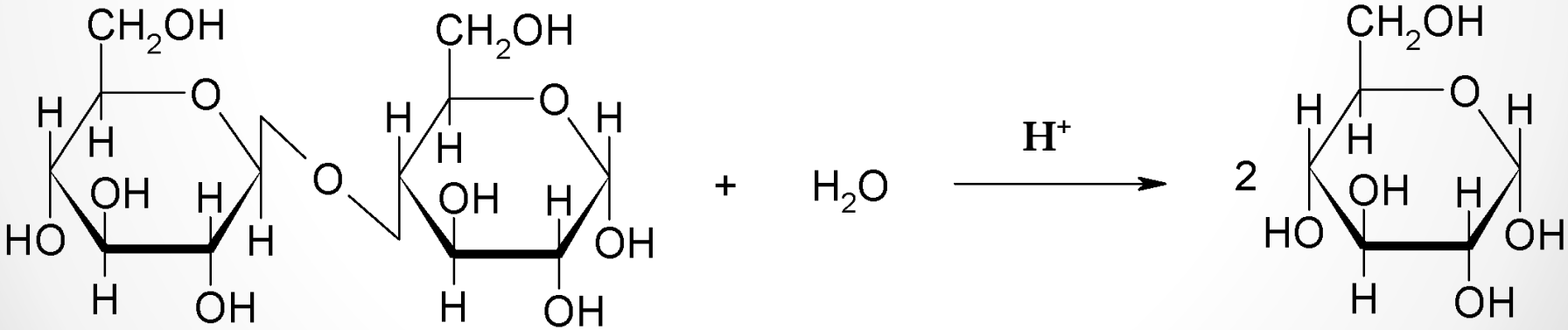
Окислители: Реактив Фелинга, реактив Толленса, бром и другие окислители, окисляющие альдегиды

Сахароза реактивом Фелинга не окисляется, ибо является невосстанавливающим дисахаридом

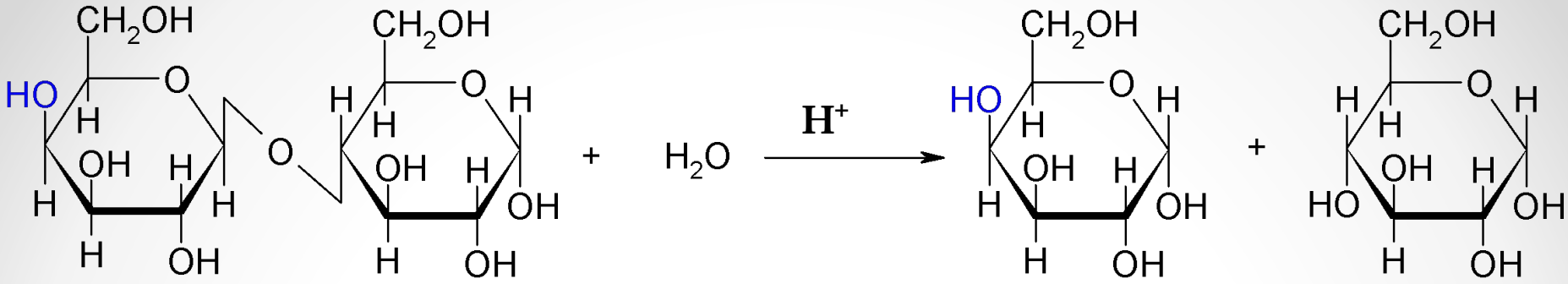
Гидролиз дисахаридов



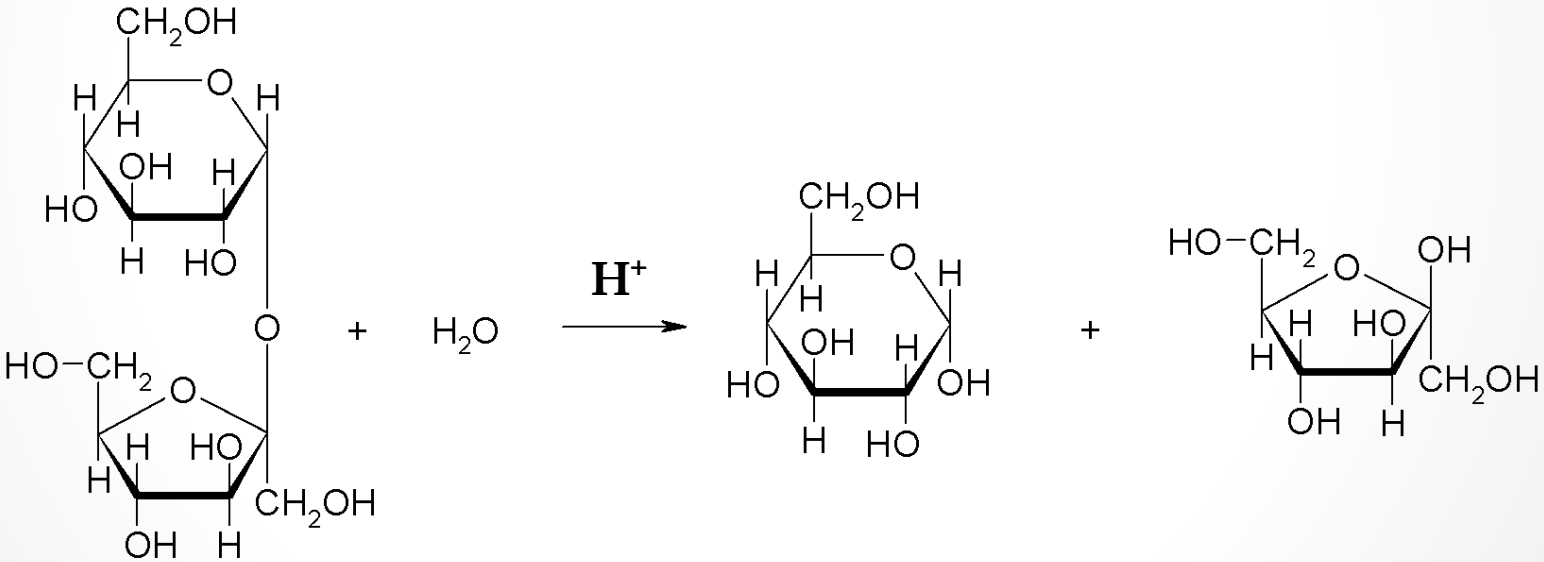
мальтоза *глюкоза*



целлобиоза *глюкоза*



лактоза *галактоза* *глюкоза*



сахароза *глюкоза* *фруктоза*

сахароза → глюкоза + фруктоза

+66,5° +52,5° −92,4°

-39,9°

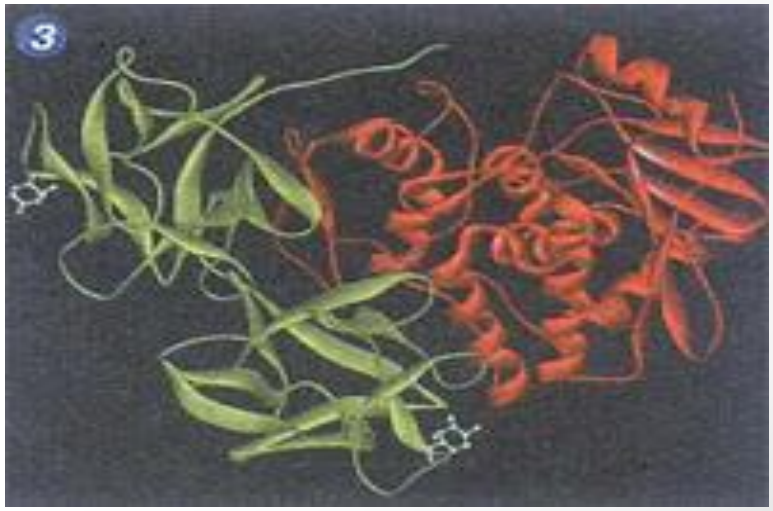
- Гидролиз сахарозы называется **инверсией сахарозы.**
- **Инверсия** (лат. inversio – перестановка) – это изменение какой-либо величины на обратную.

Инвертный сахар используется в кулинарии.

- Составная часть пчелиного меда.

Полисахариды

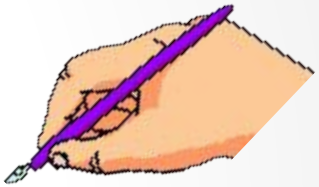
Важнейшие из полисахаридов - это крахмал, гликоген (животный крахмал), целлюлоза (клетчатка).



•Полисахариды (полиозы)

•Классификация полисахаридов

1. Гомополисахариды
2. Гетерополисахариды



Гомополисахариды также называются гликанами.

При фотосинтезе **крахмал** образуется в растениях и откладывается в корнях, клубнях, семенах, «картофельная мука».
Запасающая функция

ЗНАЧЕНИЕ КРАХМАЛА

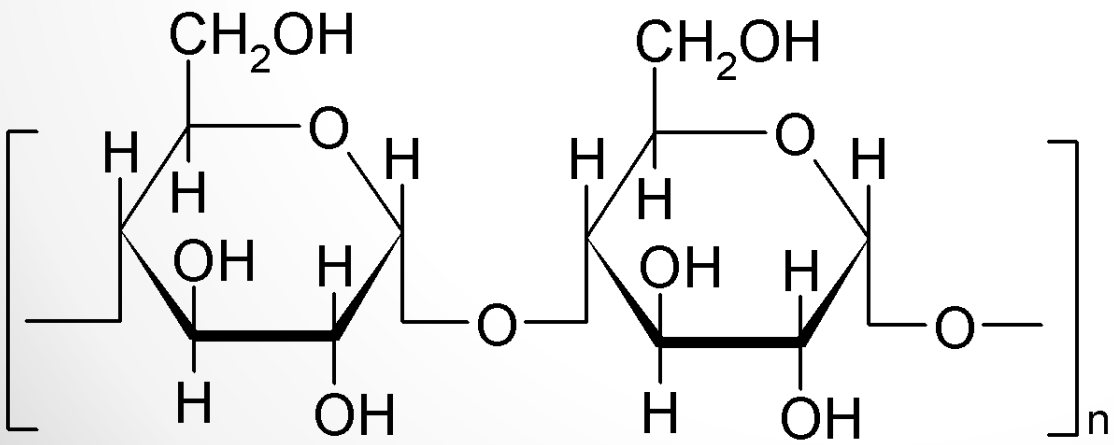
1). В качестве пищевого продукта (хлеб, картофель, крупы и т. д.)
2). Для изготовления канцелярского клея
3). В медицине и фармации для приготовления присыпок, паст (густых мазей), а также при производстве таблеток.

Крахмал представляет собой смесь двух полисахаридов – **амилозы и амилопектина**.

(20% амилозы и 80% амилопектина)

основной запасной гомополисахарид

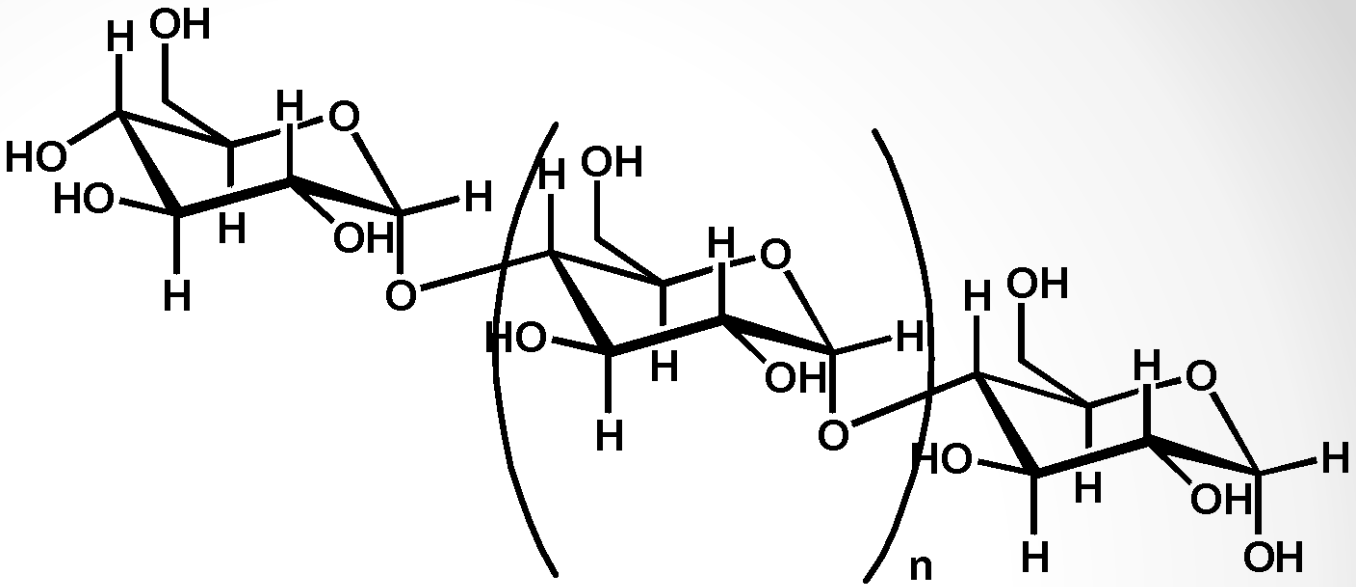
Фрагмент молекулы амилозы



n = 200-1000

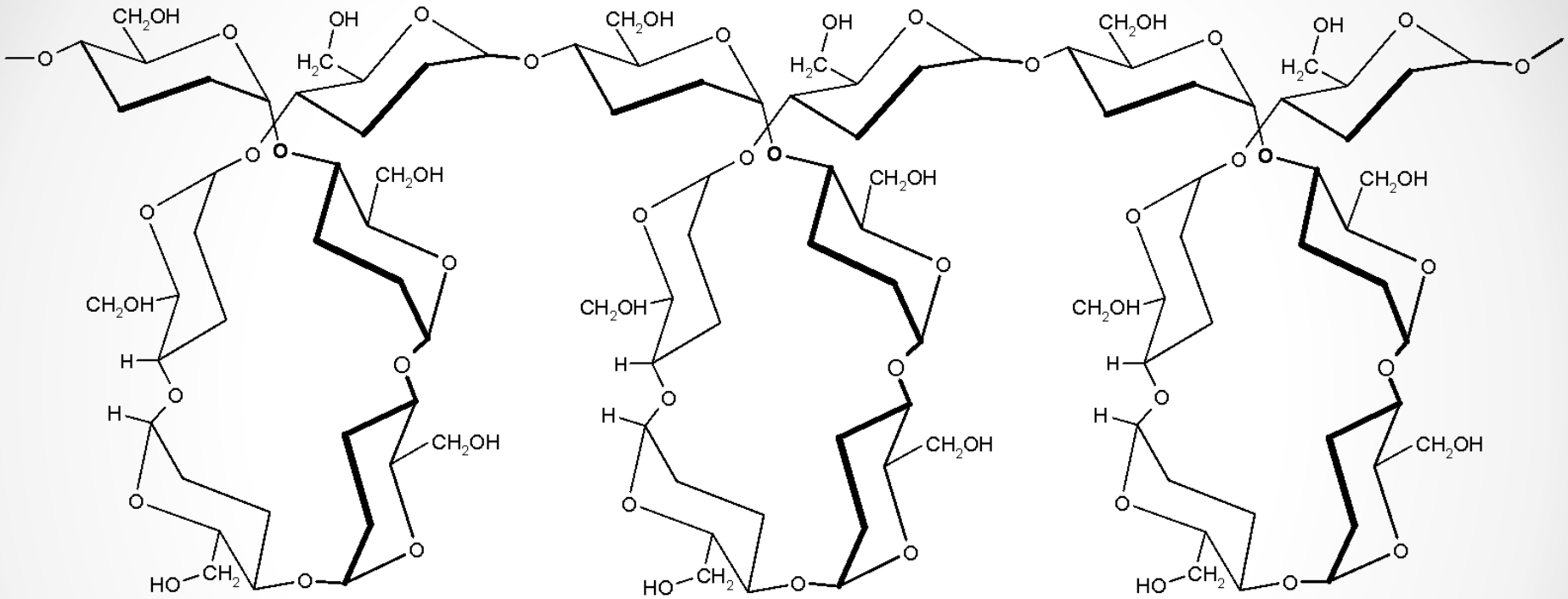
M = 40000-160000

Состоит из звеньев глюкозы, 1,4-сочленение альфа-гликозидной связью



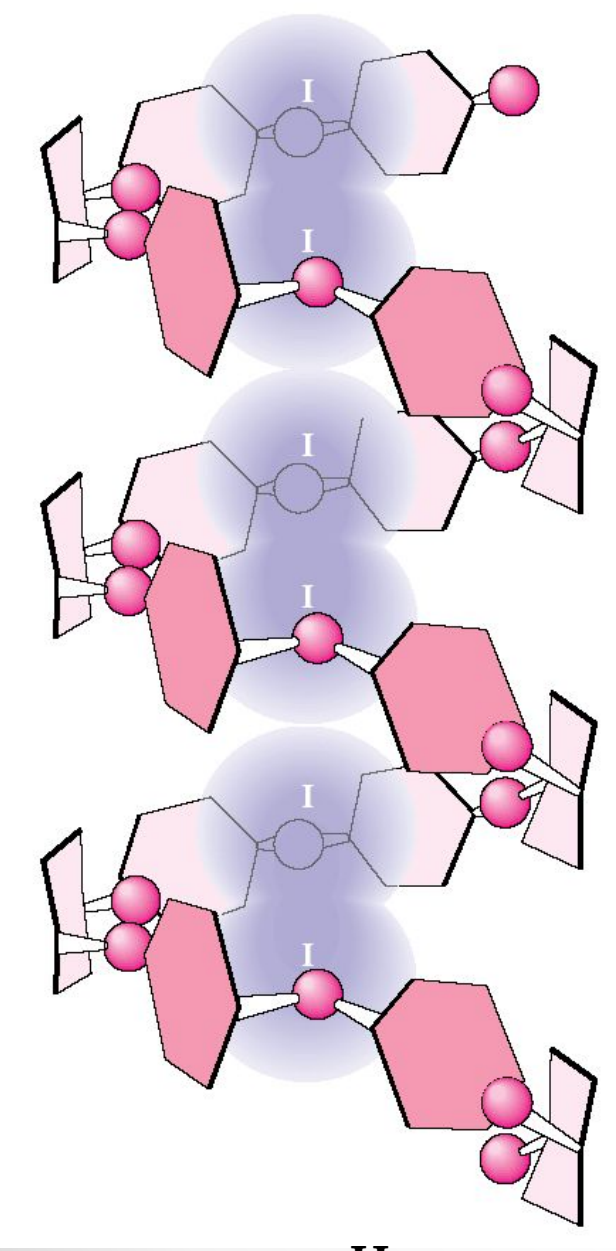
амилоза n ~ 200, M ~ 40 000

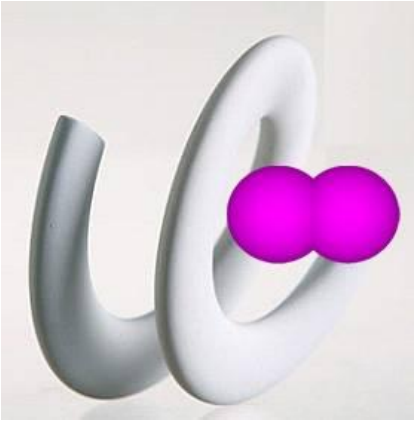
клейстер



*амилоза представляет собой макромолекулу,

* свёрнутую в спираль.

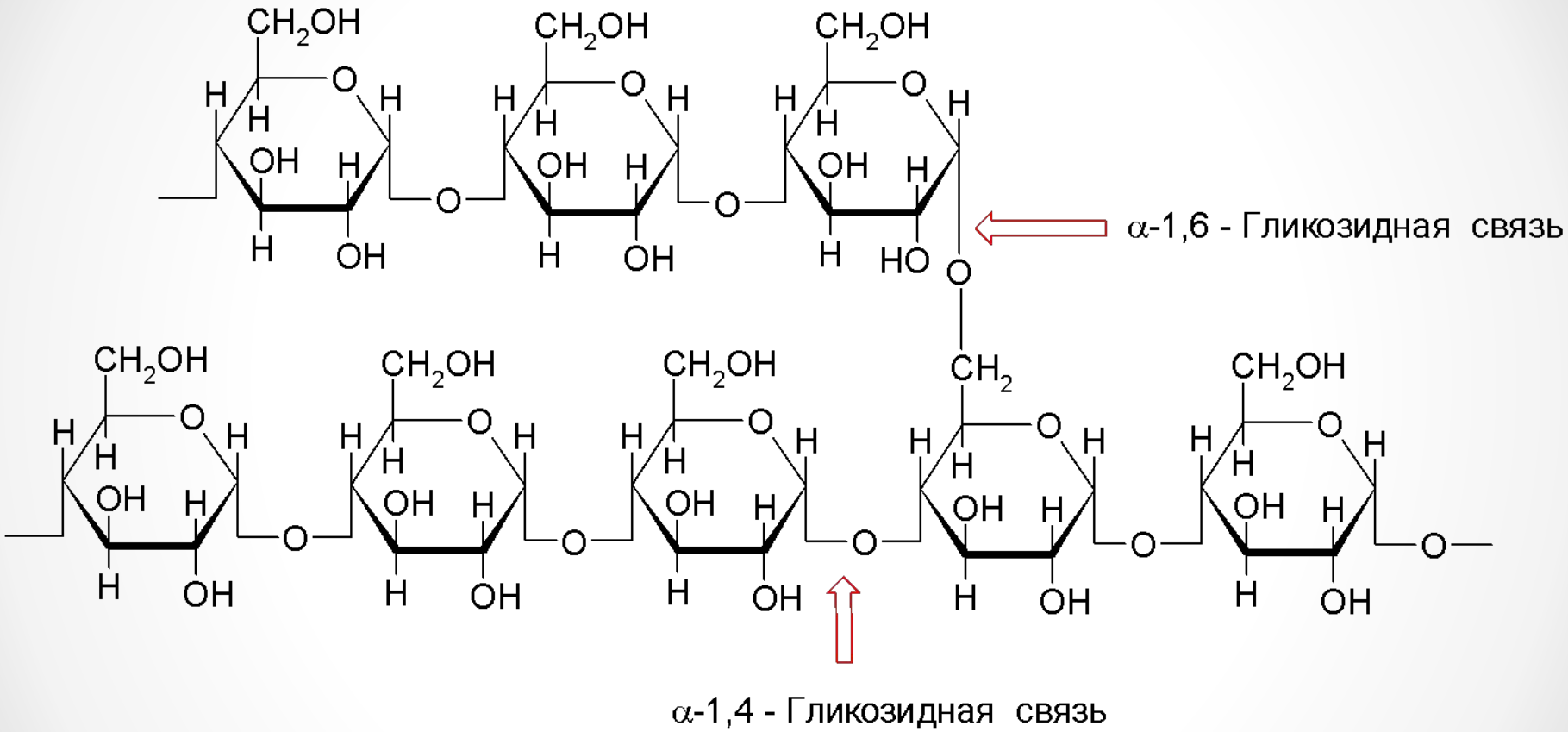




Структура комплекса амилозы и иода

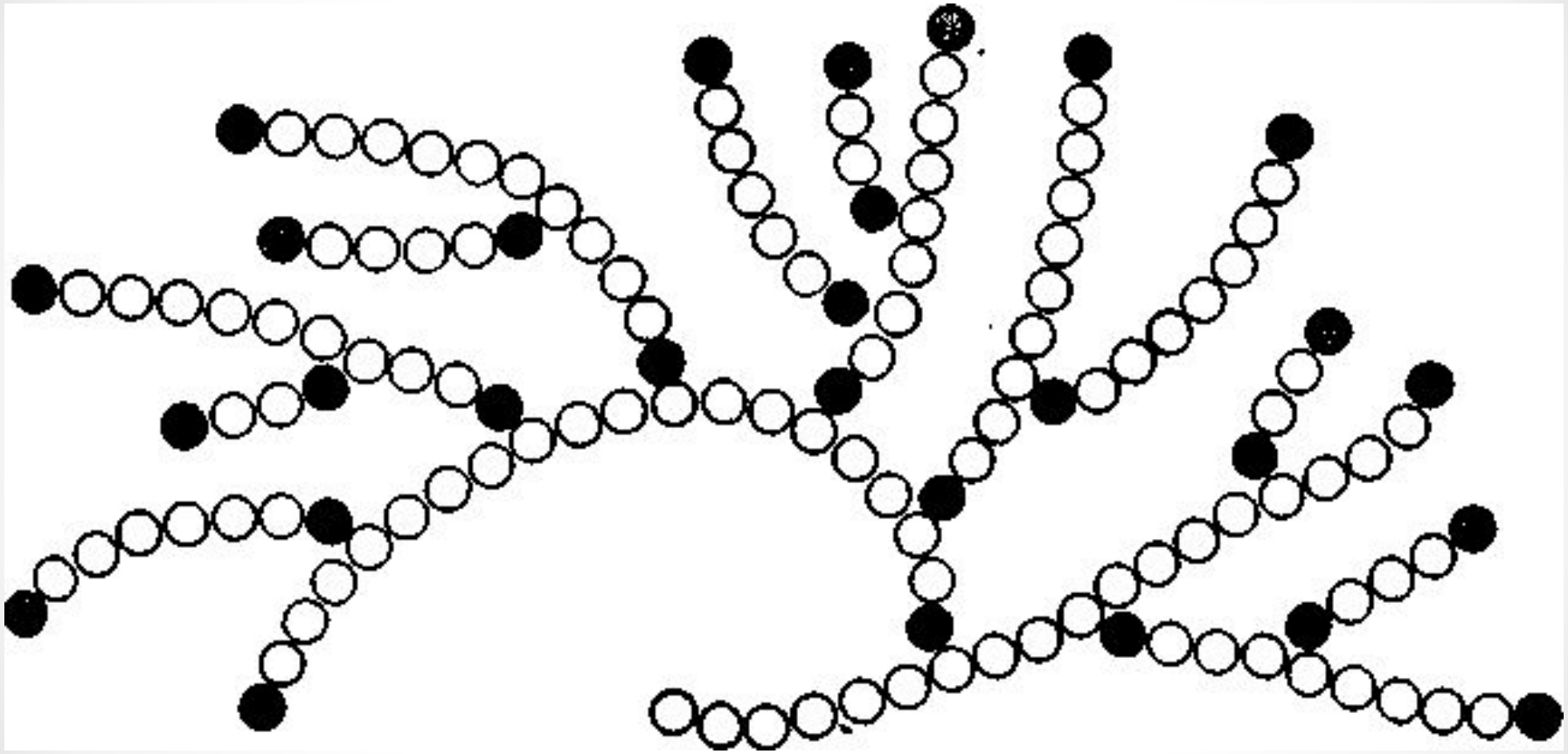
Реакция с иодом
(фиолетовое окрашивание)
СОЕДИНЕНИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

На один виток спирали приходится 6–7 остатков глюкозы



Молекулярная масса амилопектина 1-6 миллионов.

Амилопектин имеет разветвлённое строение.



Между точками ветвления располагается 20-25 глюкозных остатков

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

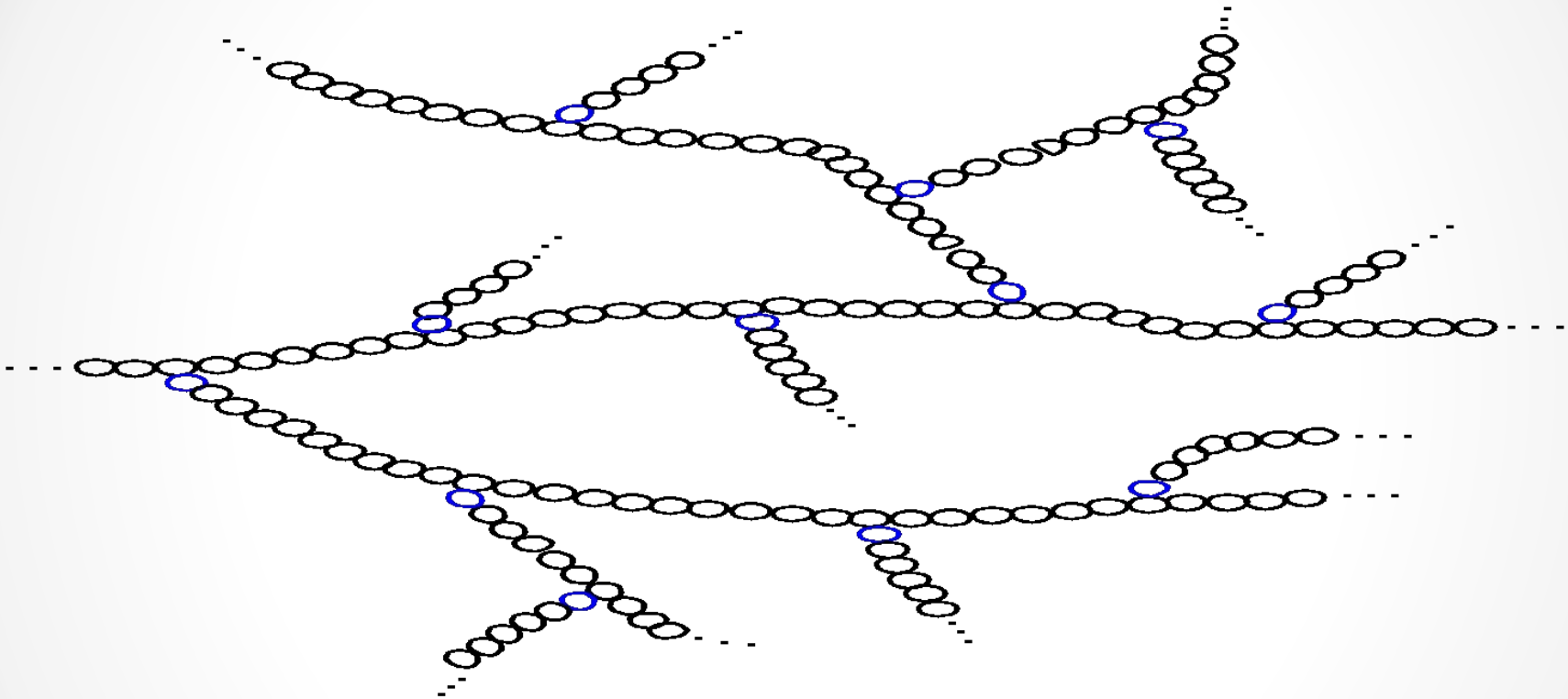
Гликоген – аналог амилопектина с более разветвленной цепью

В животном мире роль «запасного крахмала» играет родственный крахмалу полисахарид - гликоген. Гликоген содержится во всех животных тканях. Особенно много его в печени (до 20%) и в мышцах (4%).

Гликоген представляет собой белый аморфный порошок, хорошо растворимый даже в холодной воде. Молекула животного крахмала построена по типу молекул амилопектина, отличаясь лишь большей ветвистостью. Молекулярная масса гликогена исчисляется миллионами.

Гликоген (животный крахмал)

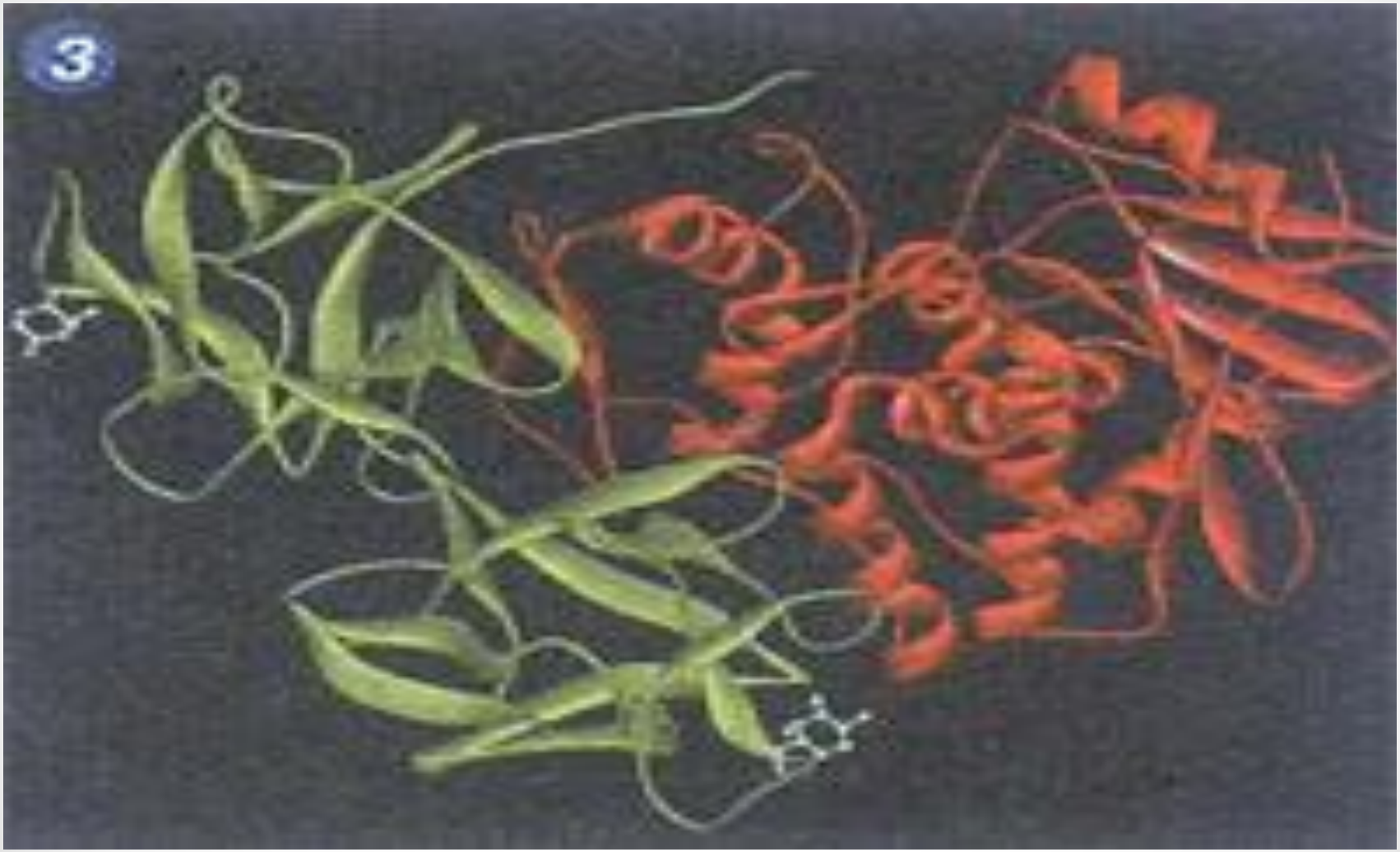
Компактная и сильноразветвленная структура



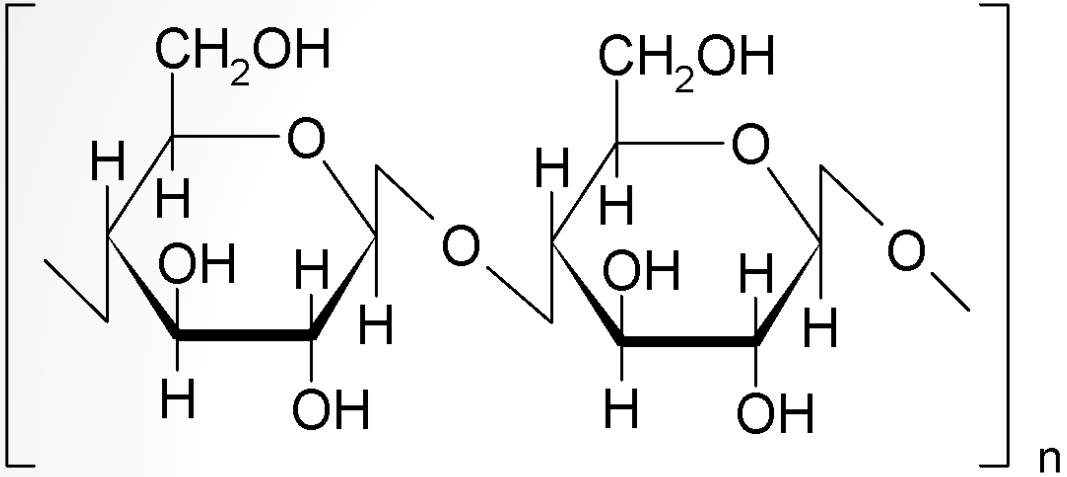
Между точками ветвления располагается 10-12 глюкозных остатков

Функции: запасающая и поддержание уровня глюкозы в крови

Гликоген

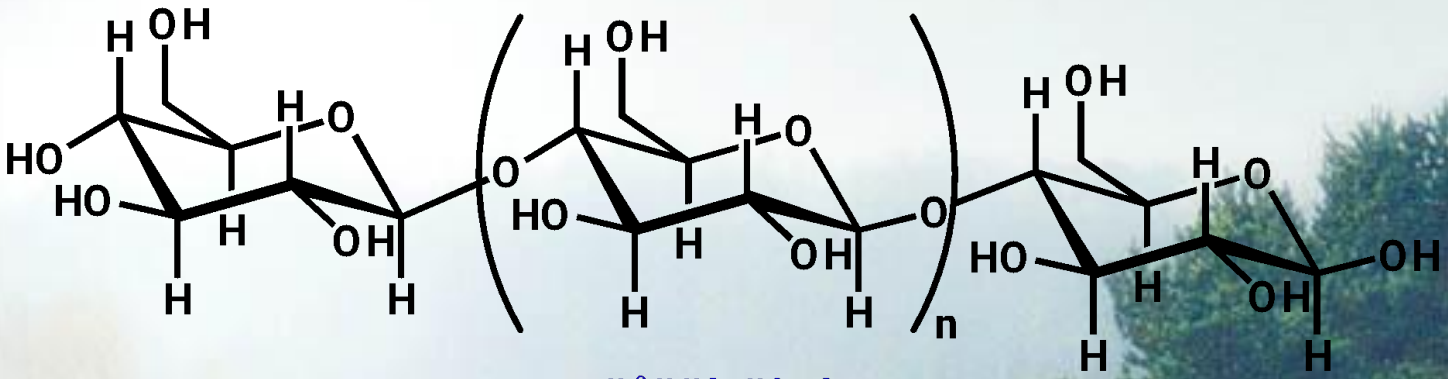


Целлюлоза (клетчатка) (лат. cellula - клетка)



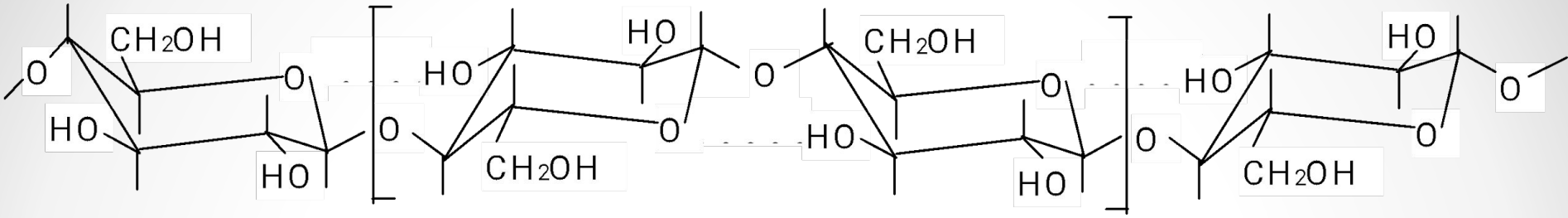
n = 2500-12000

M = 400000-2000000



öåëëþ ëî çà

Гомополимер, состоящий из глюкозных субъединиц, соединенных бета-гликозидной связью



Клетчатка **не расщепляется ферментами желудочно-кишечного тракта человека, но она должна быть обязательным компонентом пищи.** **Она выполняет следующие функции:**

-создает чувство насыщения;

-стимулирует перистальтику желудочно-кишечного тракта;

-является субстратом для бактерий желудочно-кишечного тракта, синтезирующих витамины группы В;

-участвует в формировании каловых масс;

- способствует адсорбции токсических веществ в толстом кишечнике и их выведению, что снижает риск развития злокачественных новообразований толстого кишечника.

Колониальная асцидия из рода *Botryllus*

Туники

Асцидии.

Бактериальная целлюлоза

«Kombucha

для ускорения процесса заживления ран

«Чайный гриб» – симбиоз дрожжеподобного гриба *Saccharomycodes ludwigii* и бактерий *Acetobacter xylinum*

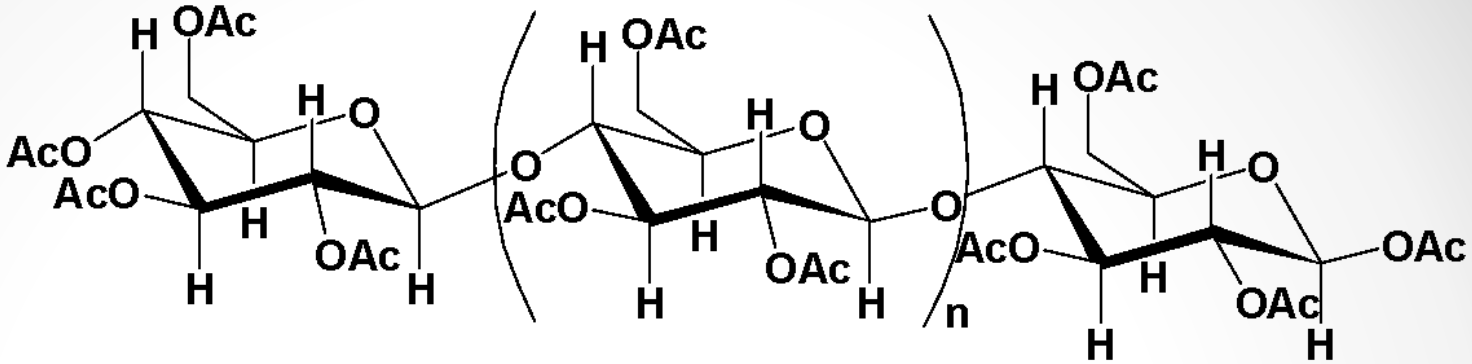
E400 — E499 Простые эфиры Стабилизаторы, загустители, эмульгаторы

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

Сложные эфиры целлюлозы

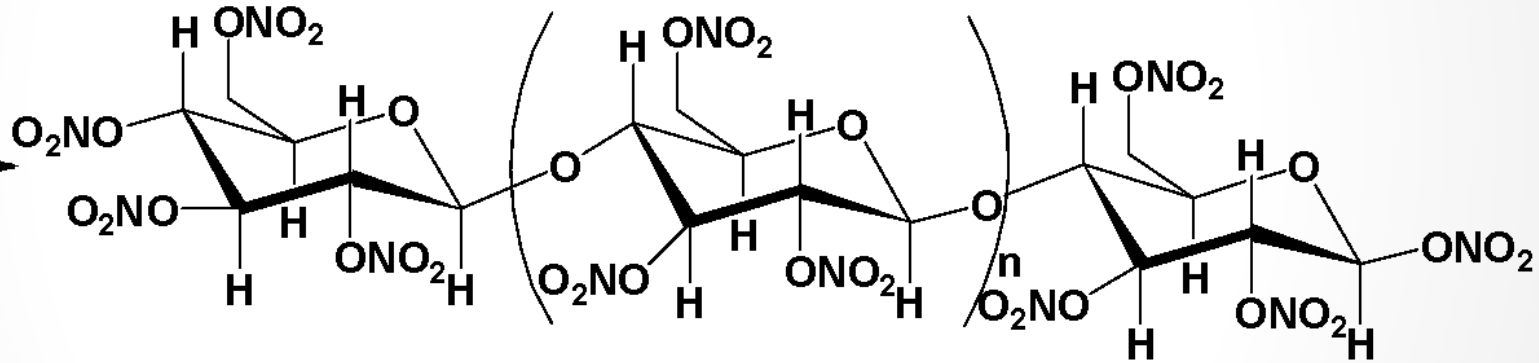
целлюлоза

Ac_2O



ацетатный шелк

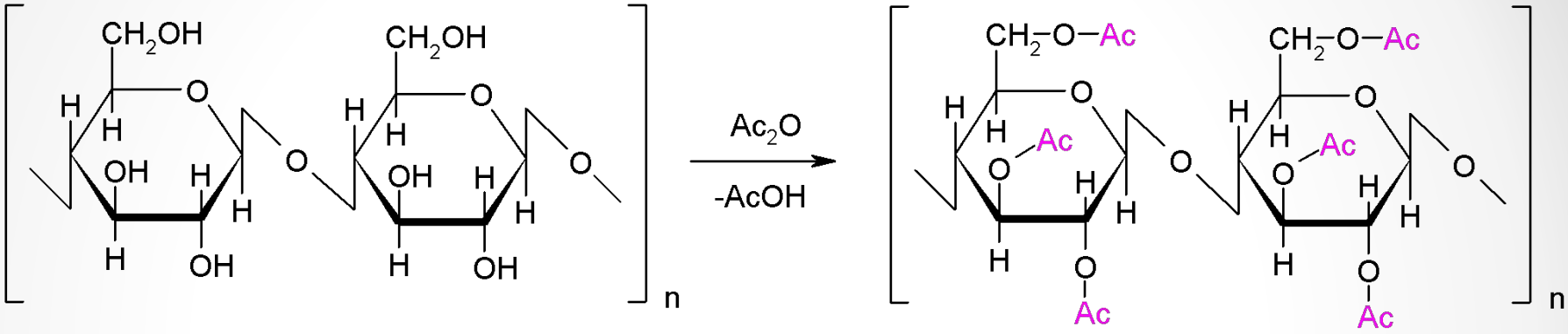
HNO_3
H_2SO_4



тринитрат целлюлозы (пироксилин, целлулоид)

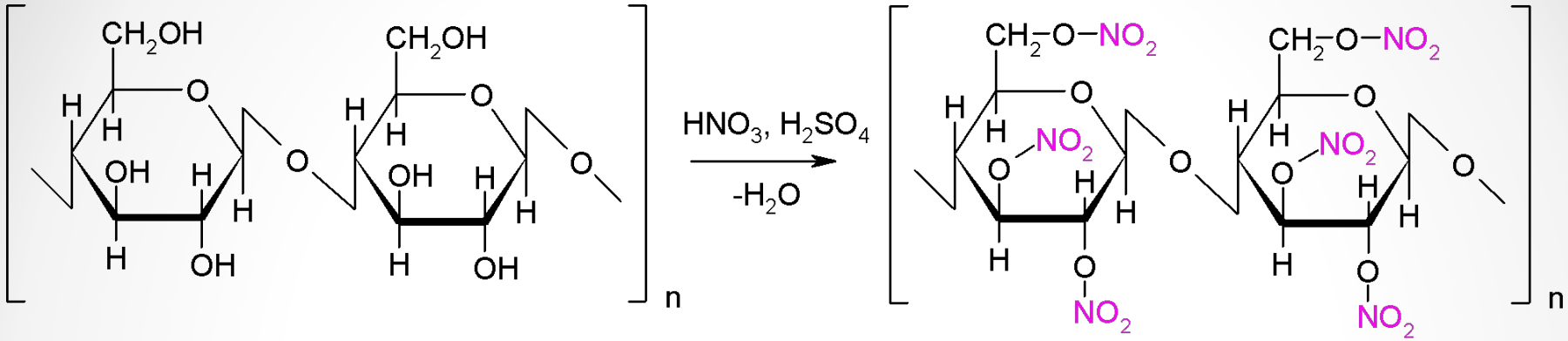
Сложные эфиры целлюлозы

Ацетат целлюлозы



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

*Нитроцеллюлоза.

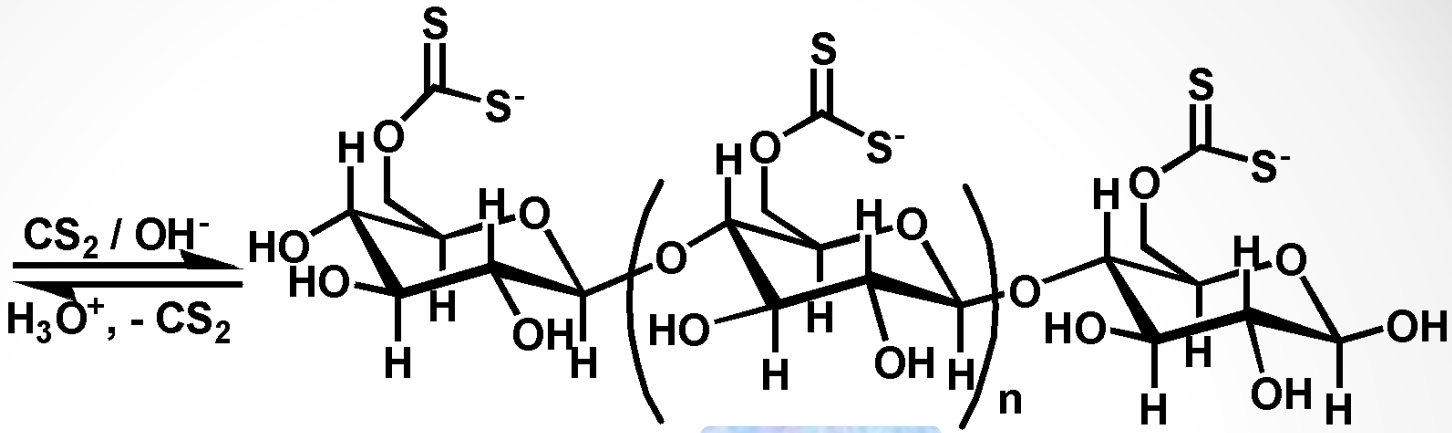


- с максимальным содержанием азота (12,5-13,5% N) **пироксилин** – бездымный порох.
- с меньшим количеством азота (10,5-12,3% N) хорошо растворима в спирте. Такой раствор называется **коллодий** - для герметизации ран.

Пластифицированная нитроцеллюлоза – **целлулоид** (пуговицы, расчёски, щётки и киноплёнка).

Ксантогенаты целлюлозы

целлюлоза



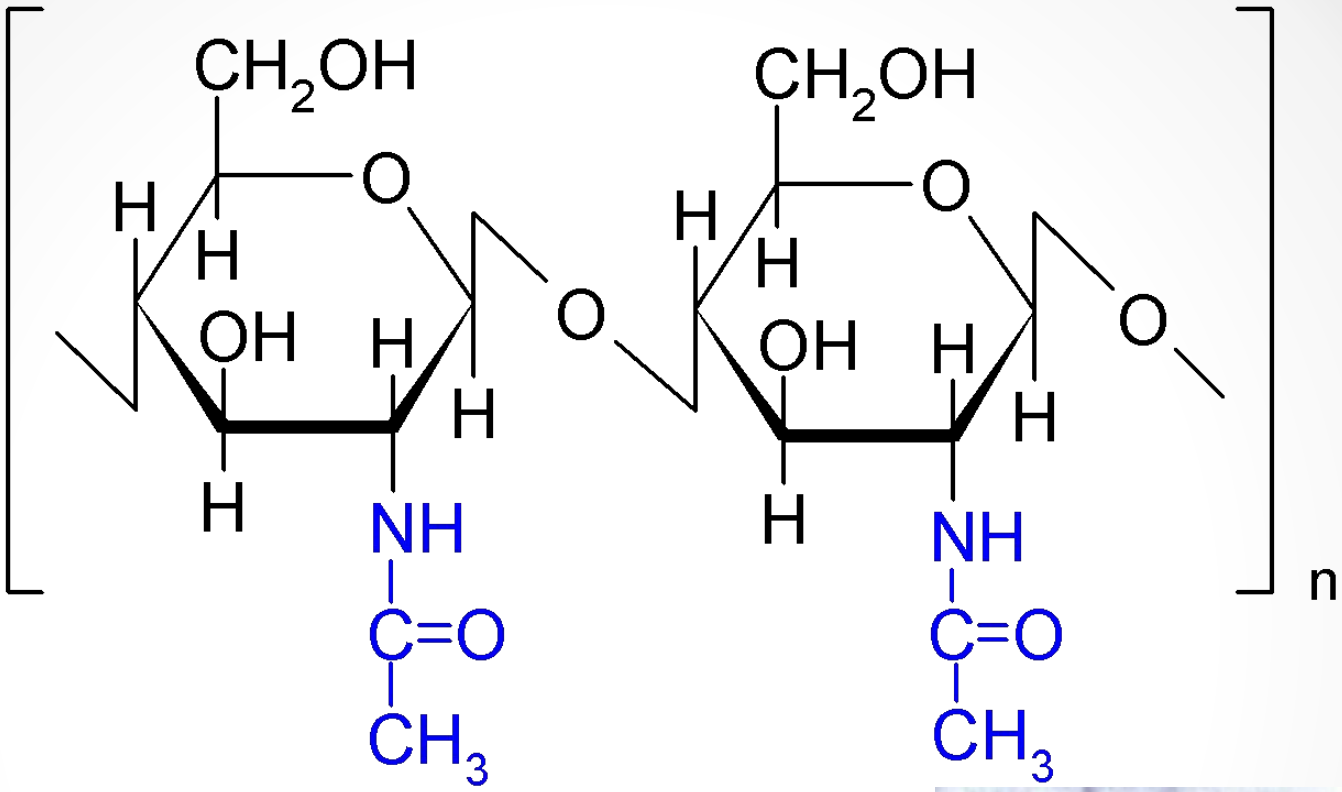
вискоза

(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)

кирзовые_сапоги _российского_солдата



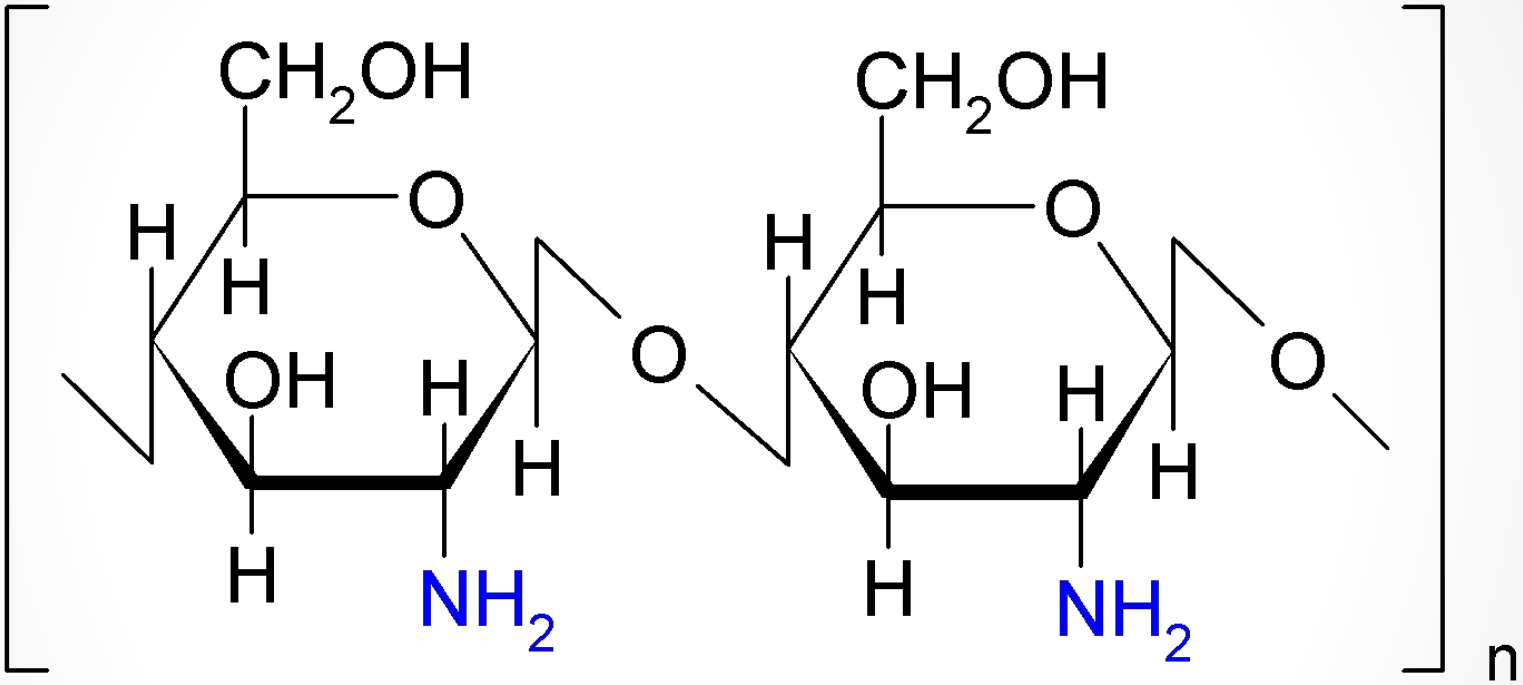
Хитин близок к целлюлозе; он встречается у некоторых форм грибов, а также как важный компонент наружного скелета некоторых насекомых, ракообразных и др. членистоногих. Функции : опорная, механическая.

медицина

в качестве средства борьбы с ожирением, связывания и выведения из организма холестерина, профилактики и лечения сердечно-сосудистых заболеваний, производства хирургических нитей, искусственной кожи, лекарственных форм антисклеротического, антикоагулянтного и антиартрозного действия, диагностики и лечения злокачественных опухолей и язвы желудка;

пищевая промышленность — как загуститель и структурообразователь для продуктов диетического питания.

Деацетилированный хитин – ХИТОЗАН.



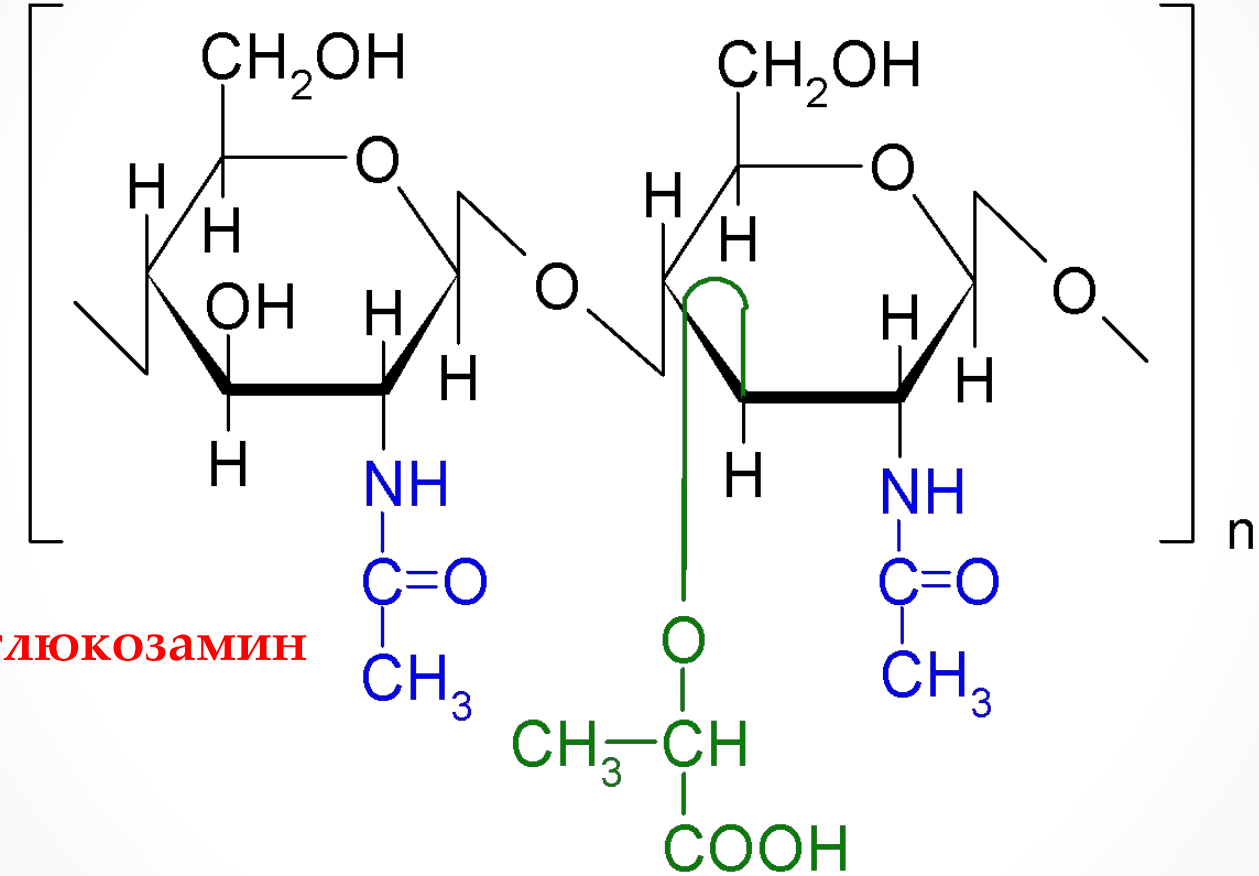
Хороший катионит,образует большое количество Н-связей. Может связывать большое количество токсинов , ионов металлов.Сорбирующий эффект.

Общероссийская общественная организация
Российское Хитиновое Общество
The Russian Chitin Society

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@ctru.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.

- **Мурамин - гетерополисахарид клеточной стенки бактерий**

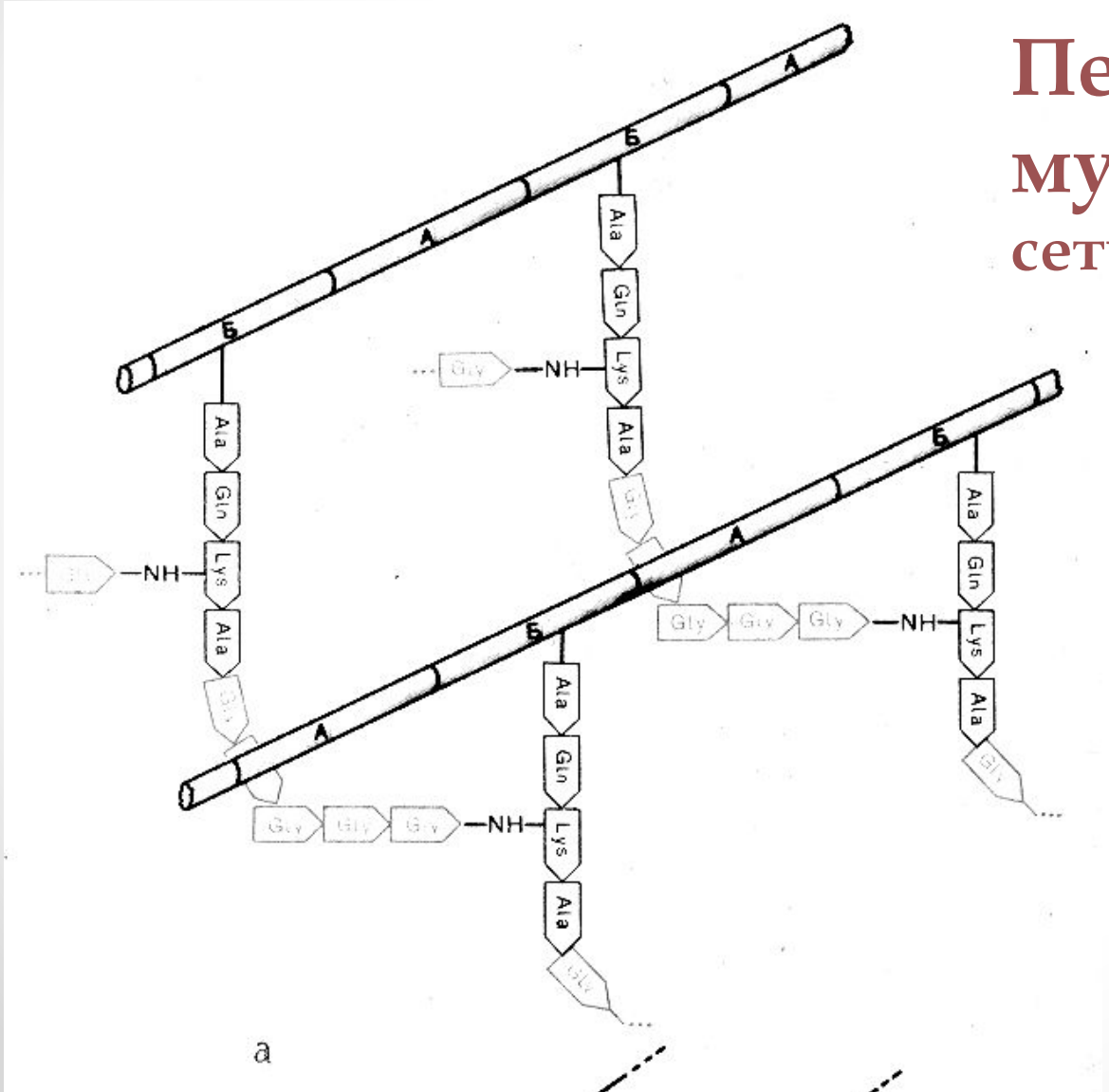


N-ацетилглюкозамин

N-ацетилмурамовая кислота

- механические функции,
- осмотическая защита клетки,
- антигенные функции.

ПОЛИСАХАРИДЫ. Гетерополисахариды
Пептидогликаны



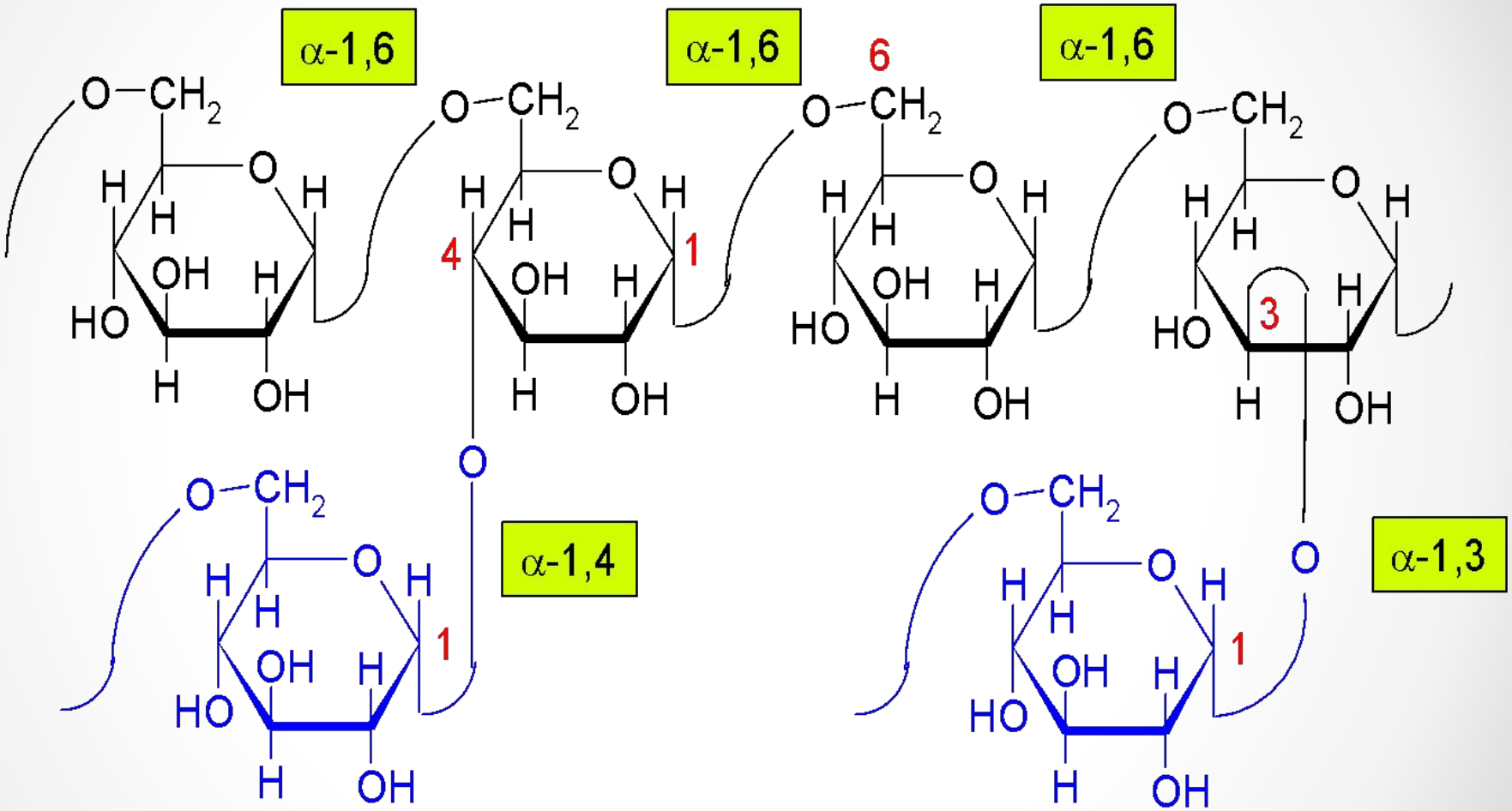
Пептидогликан муреин и его сетчатая структура

Важнейший компонент клеточной стенки бактерий, выполняющий механические функции, осмотической защиты клетки, выполняет антигенные функции.

муреин

Цепочки полисахарида сшиты поперечными химическими связями с пептидами и образуют сетчатую сверхмолекулу, обволакивающую всю клетку.

Декстраны - полисахариды бактериального происхождения



300.000-400.000

Сефадексы (гельфильтрация)

60.000-90.000

Плазмозаменяющий раствор – ПОЛИГЛЮКИН содержит частично гидролизованный декстран, полученный из Leuconostoc mesenteroides

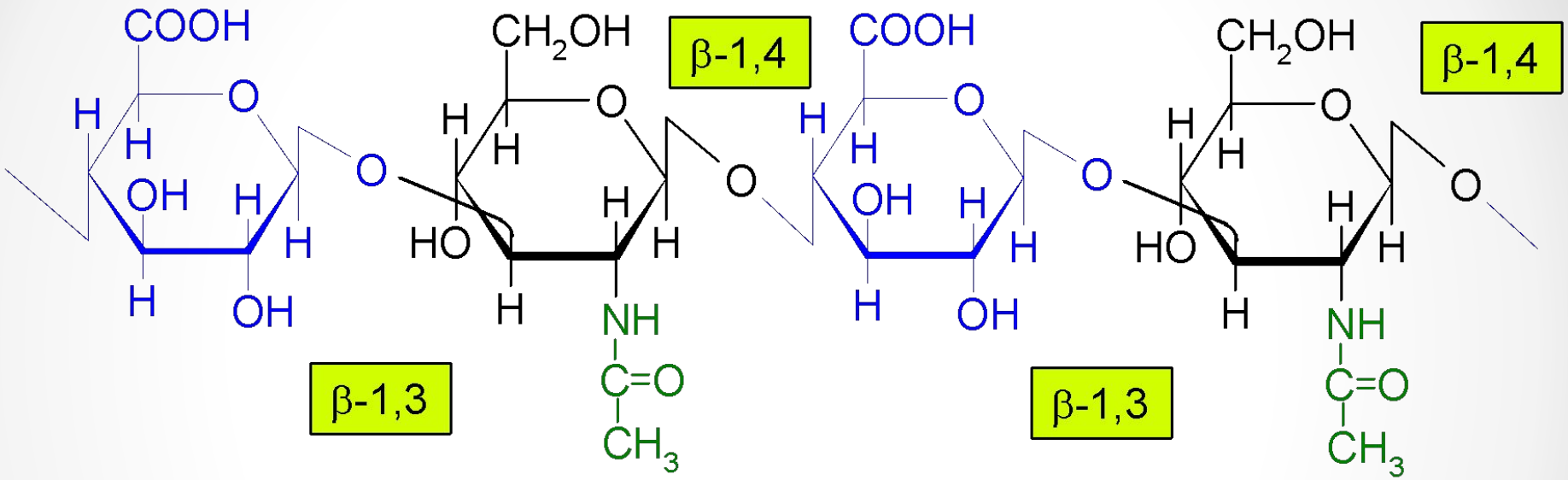
в изотоническом растворе NaCI (0,85%)

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

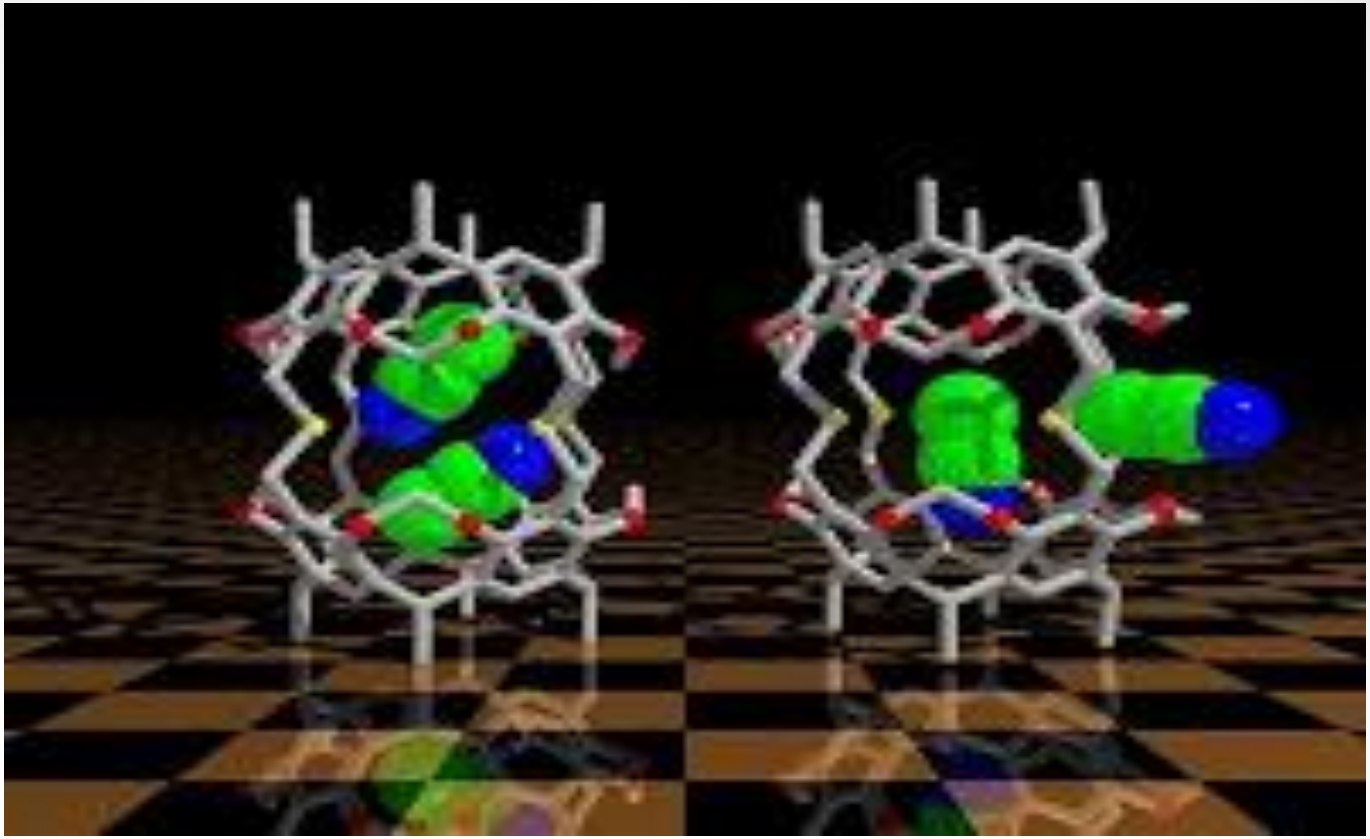
*Гиалуроновая кислота

β,D-глюкуроновая кислота



N-ацетил-β,D-глюкозамин

содержится в хрящах, сухожилиях, суставной жидкости, стекловидном теле глаза, пуповине и является не только смазкой и амортизатором в суставах конечностей, но, будучи протеогликаном, благодаря большому размеру молекул и наличию в них заряда, может функционировать в

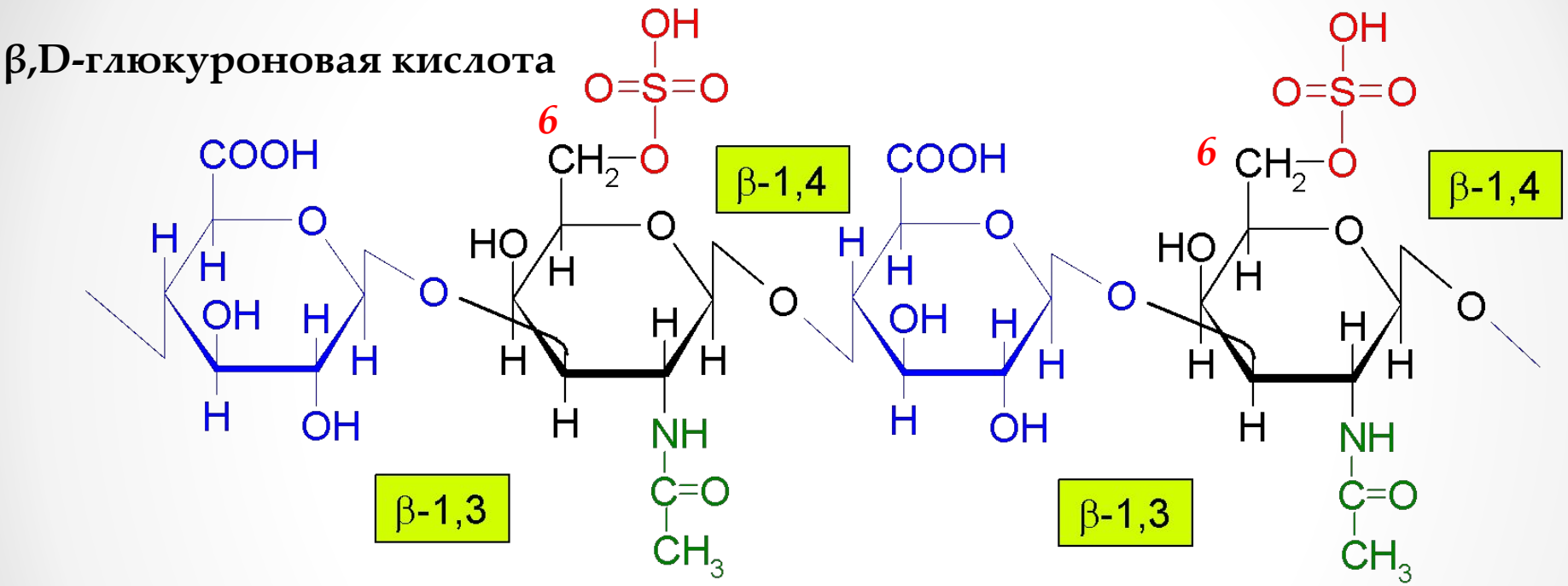


Благодаря сильной гидратации карбоксильных групп один объём этого вещества связывает 10 000 объёмов воды. Кстати, мы смотрим на мир сквозь гель, образованный гиалуроновой кислотой, — стекловидное тело глаза.

Протеогликаны

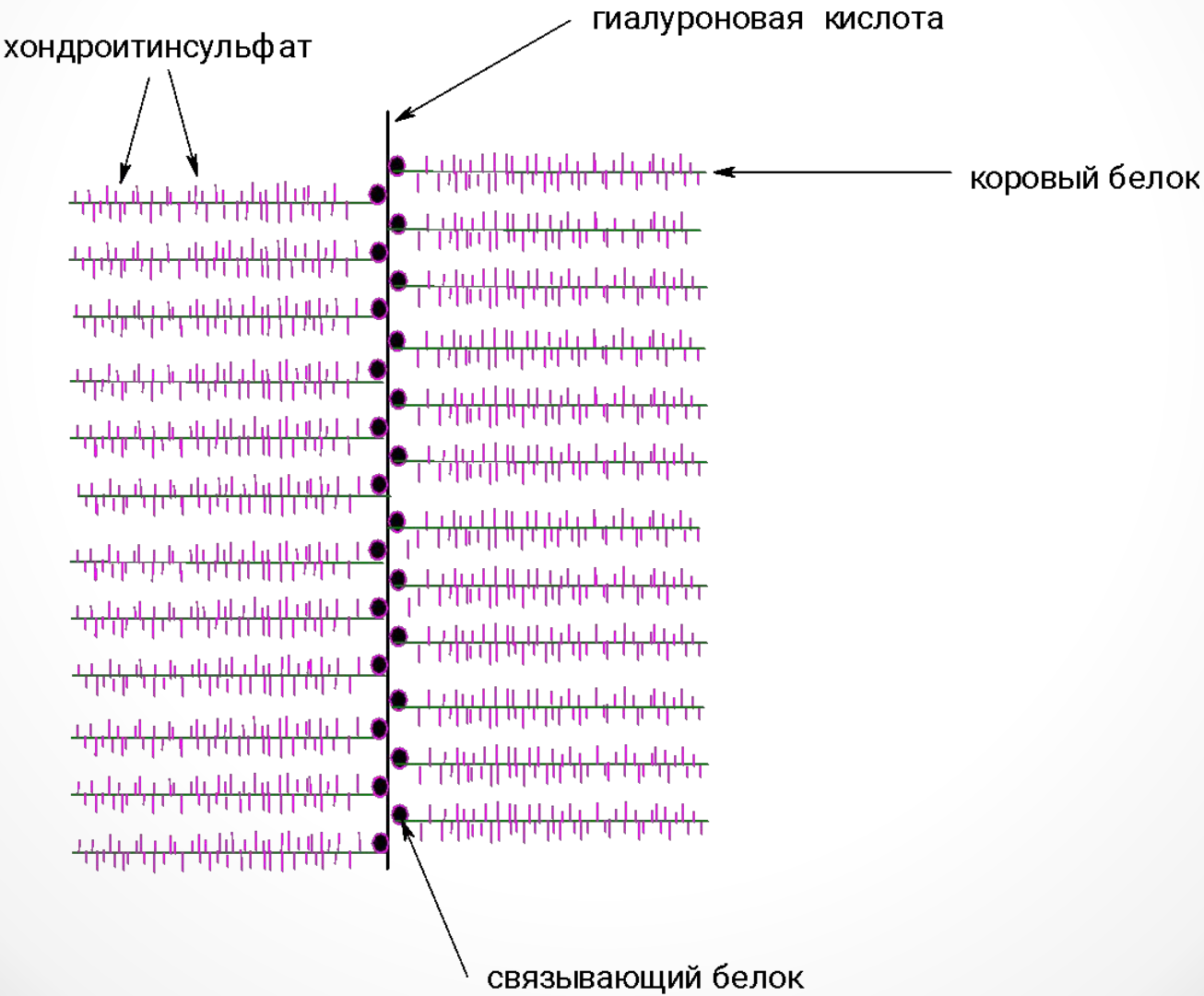
Хондроитинсульфаты

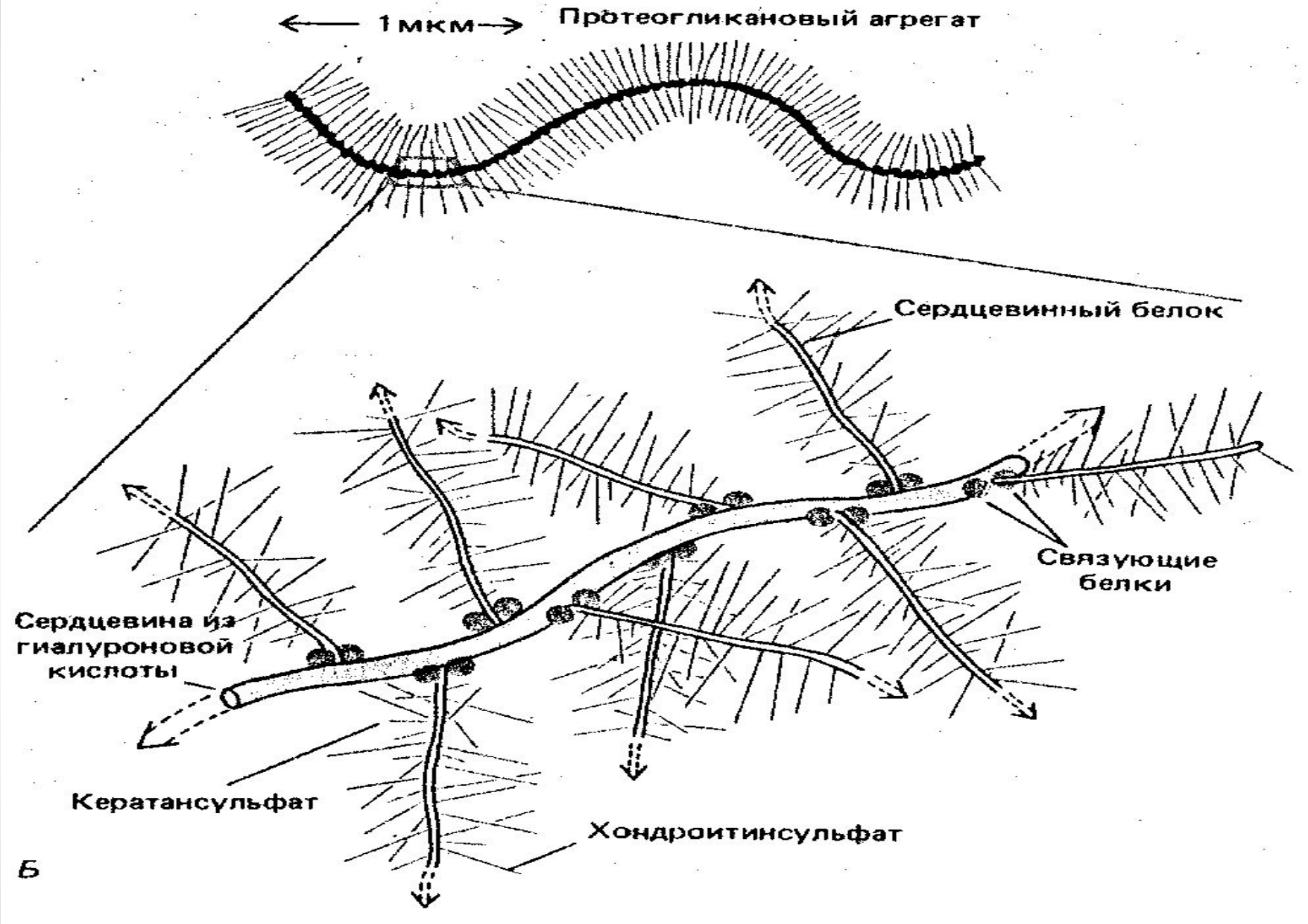
Хондроитин-6-сульфат



В хрящевой и соединительной ткани хондроитинсульфаты прочно связываются с гиалуроновой кислотой с помощью

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





Схематическое строение протеогликанового агрегата хрящевой ткани

- В составе таких структур – ершей- встречаются **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-идуроновой 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-идуроновая.
- **Дерматансульфат** по структуре напоминает и хондроитинсульфат и гепарансульфат. Его отличие от хондроитинсульфата состоит в том, что вместо D-глюкуроновой кислоты, он содержит L-идуроновую кислоту.
- Все эти полисахариды связаны с белковой частью, образуя **протеогликаны**.

Применение углеводов

Углеводы применяют в качестве:

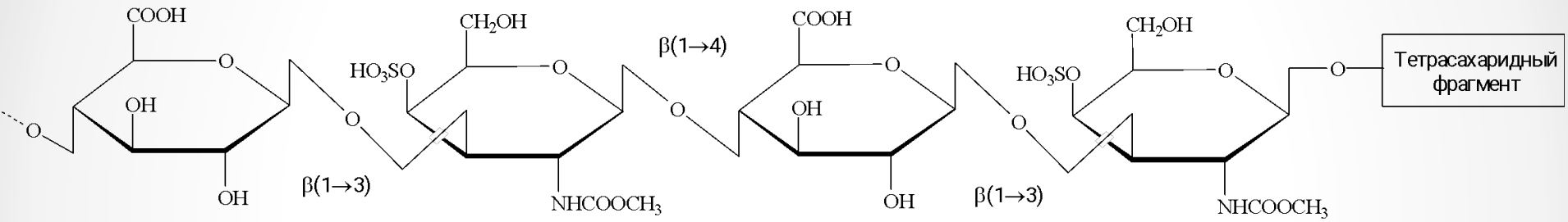
- лекарственных средств,
- для производства бездымного пороха (пироксилина), взрывчатых веществ,
- искусственных волокон (вискоза).
- огромное значение имеет целлюлоза как источник для получения этилового спирта (гидролизный), уксусной кислоты.

Спасибо за Ваше внимание!

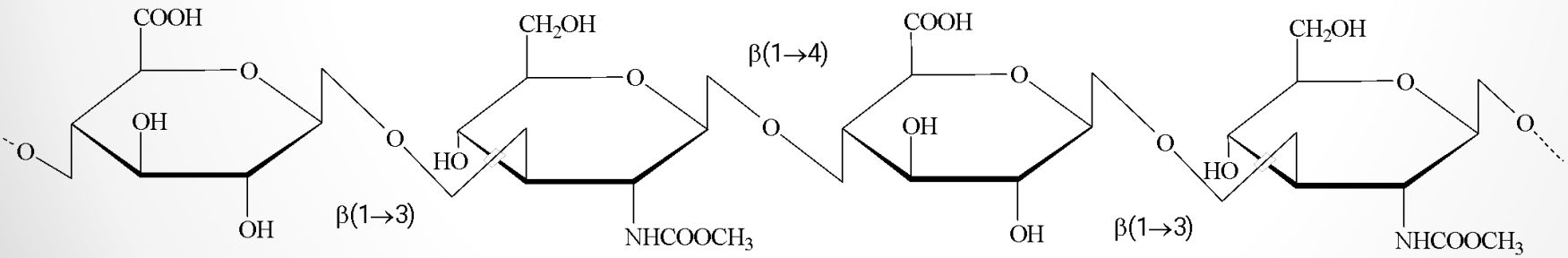
ПОЛИСАХАРИДЫ. Гетерополисахариды

Полисахариды соединительной ткани

Хондроитинсульфаты



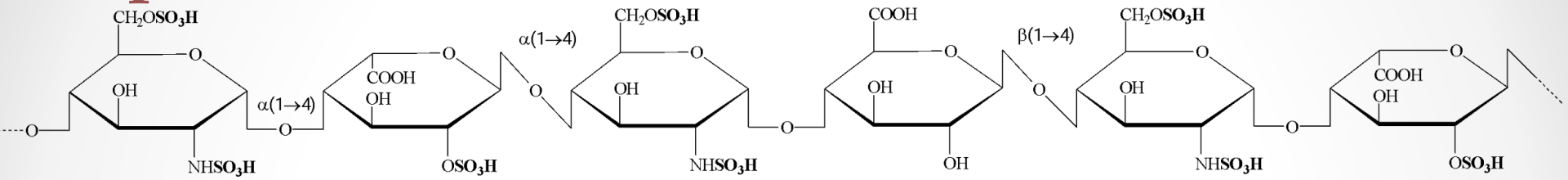
ХОНДРОИТИН-4-СУЛЬФАТ



ГИАЛУРОВАЯ КИСЛОТА

ПОЛИСАХАРИДЫ. Гетерополисахариды

Протеогликаны



Гликоген - содержится в тканях животных, человека, бактериях, цианобактериях; выполняет роль резервного полисахарида

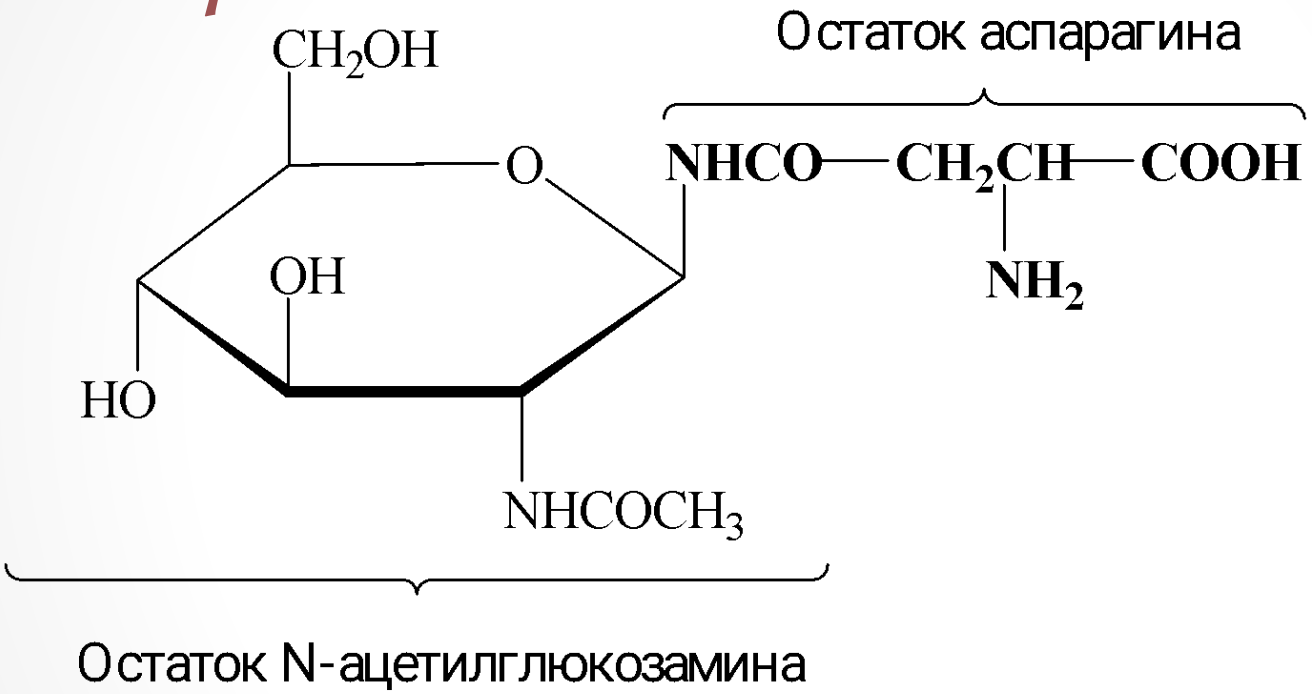
Целлюлоза **-** входит в состав клеточных стенок растительных клеток

Хитин **-** образует покровы тела членистоногих, компонент клеточной стенки грибов

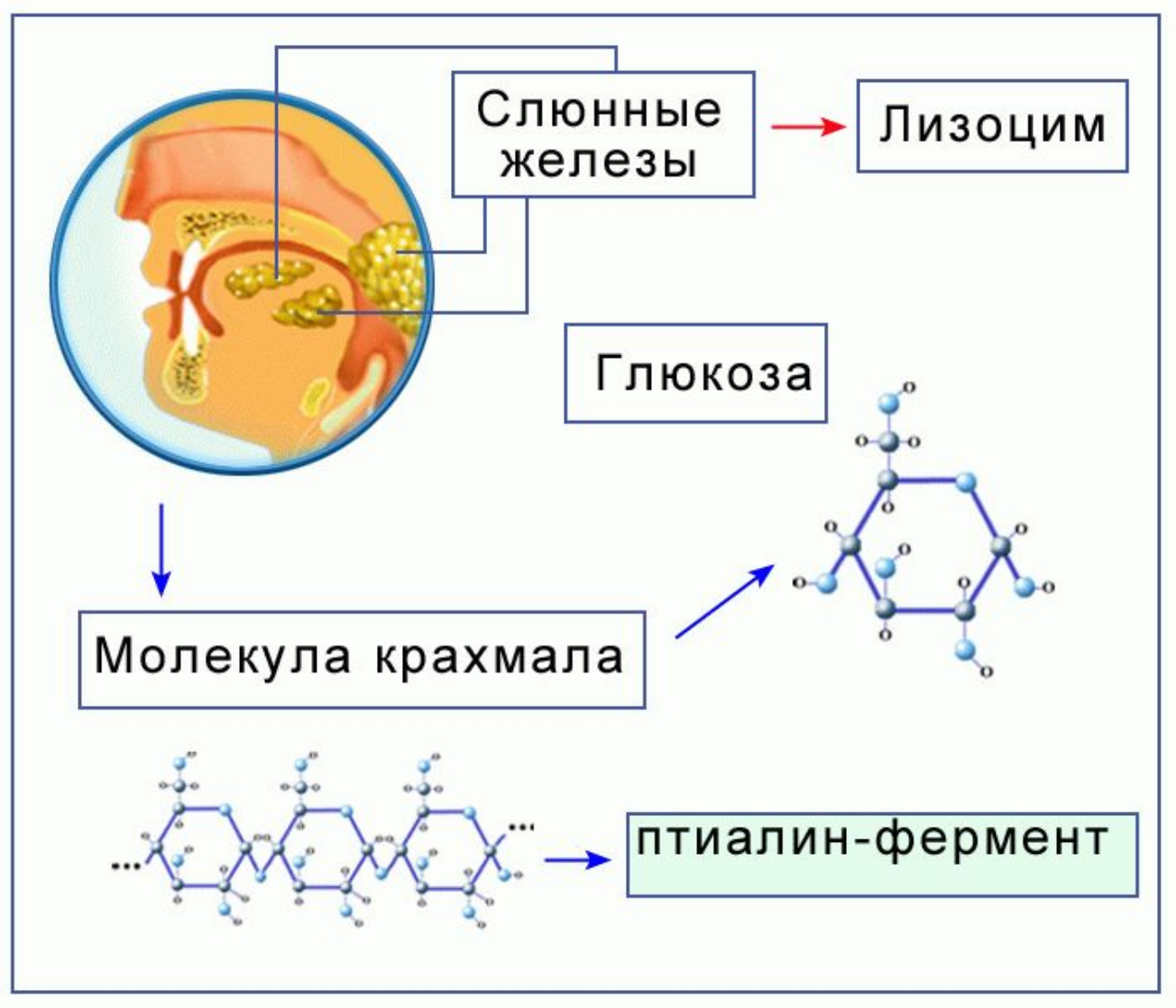
Муреин – входит в состав клеточной стенки бактерий

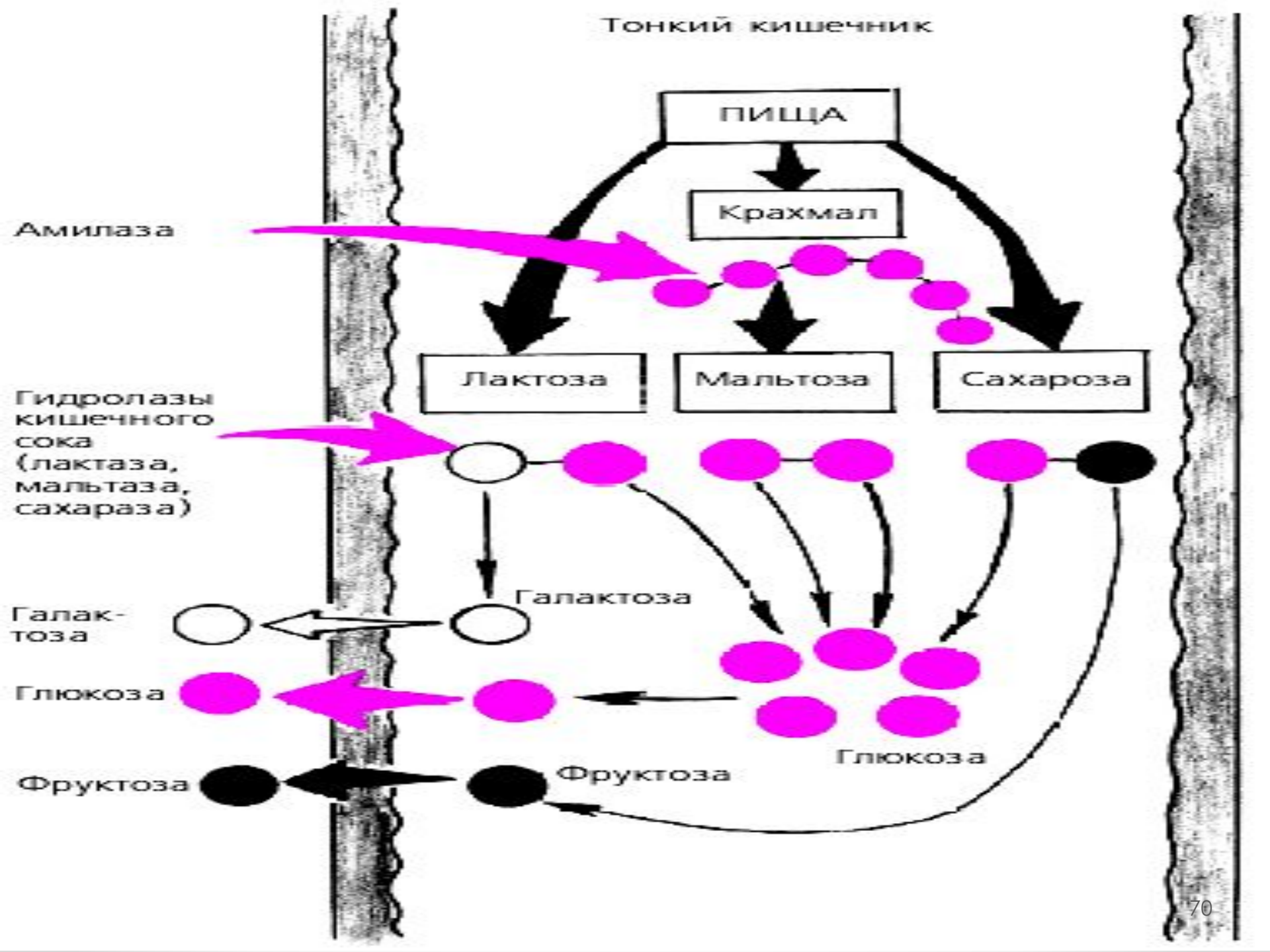
ПОЛИСАХАРИДЫ. Гетерополисахариды

Гликопротеины



Расщепление углеводов в полости рта




Тонкий кишечник
ПИЩА
Крахмал
Амилаза
Лактоза
Мальтоза
Сахароза
Гидролазы кишечного сока (лактаза, мальтаза, сахараза)
Галактоза
Галак-
тоза
Глюкоза
Глюкоза
Фруктоза
Фруктоза