



**ФГБОУ ВО Новосибирский государственный
медицинский университет Минздрава России
Кафедра медицинской химии**

**Лекция №
по дисциплине «Химия»
для студентов 1 курса медико-профилактического факультета.**

**Моно- и олигосахариды. Строение, классификация, свойства,
биологическая роль. Сахарозаменители. Аскорбиновая кислота
как производное углевода, ее роль в организме человека.**

Сахар – друг или враг?



**Лектор - старш. препод., канд. биол. наук,
Шехирева Татьяна Викторовна,
каб. 452, e-mail: tatiana_sheh@mail.ru. 1**

Цель лекции.

Изучить строение, классификацию, свойства основных биологически важных моно- и олиго- углеводов. Изучить их влияние на организм человека. Виды основных сахарозаменителей, их строение, применение.

Актуальность темы.

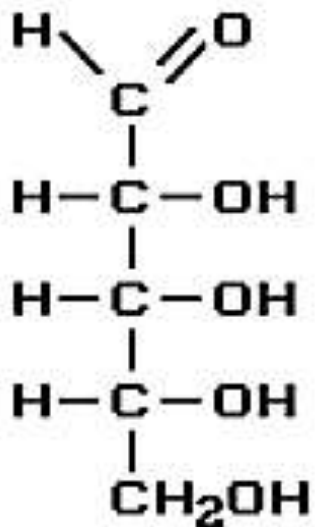
Углеводы, липиды и белки – основные компоненты живых организмов. Углеводы составляют основную часть пищевого рациона, примерно 75% массы и более 50% необходимых калорий суточной нормы. Неправильное питание, переедание сладкого способствует развитию ожирения, сахарного диабета.

План лекции:

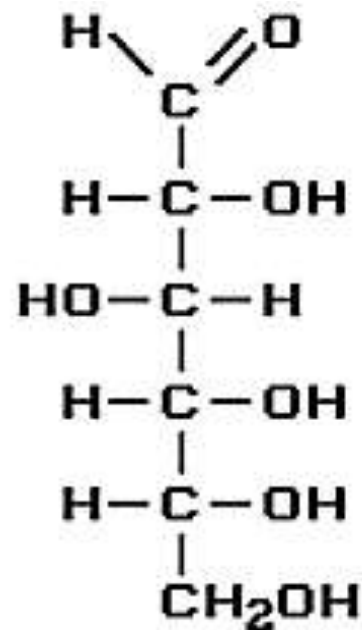
- 1. Понятие.**
- 2. Биологическая роль углеводов.**
- 3. Классификация моносахаров.**
- 4. Химические свойства моносахаридов.**
- 5. Олигосахариды.**
- 6. Химические свойства олигосахаридов.**
- 7. Аскорбиновая кислота как производное L-гулозы**
- 7. Сахарозаменители.**
- 5. Сравнение основных сахарозаменителей, их плюсы и минусы.**
- 7. Задания для самостоятельной работы.**

Что такое углеводы?

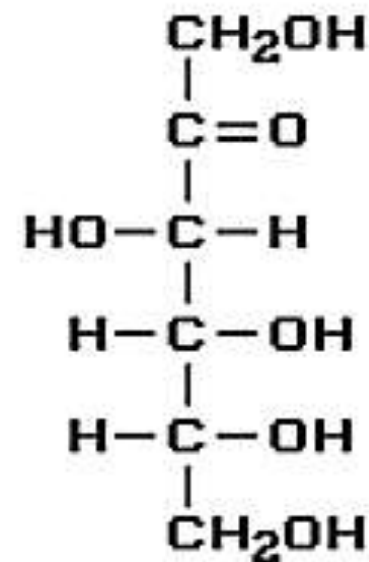
Углеводы — это соединения, являющиеся многоатомными спиртами с альдегидной или кетонной группой.



Рибоза



Глюкоза



Фруктоза

$C_n(H_2O)_m$ - общая формула углеводов,

где $n=t$ – простейшие сахара или моносахара,

$n>t$ – сложные сахара, олиго- или полисахариды.

Биологические функции углеводов:

- 1. Энергетическая.** При окислении 1 г легкоусвояемых углеводов в организме выделяется 17,2 кДж (4,1 ккал). Гликоген печени - основное «хранилище» глюкозы в организме.
- 2. Структурная.** Гликозамингликаны (гиалуроновая кислота, хондроитинсульфаты и др.) входят в состав соединительной ткани.
- 3. Компоненты нуклеотидов (мономеров РНК и ДНК).** Рибоза, дезоксирибоза.
- 4. Превращаться в организме в жир** При избыточном поступлении в организм углеводов продукты окисления глюкозы (ацетил-коэнзим А, НАДФН₂ идет на синтез ВЖК и жиров).
- 5. Защитная.** Гликопротеины защищают слизистые от бактерий и механических повреждений.

Классификация:

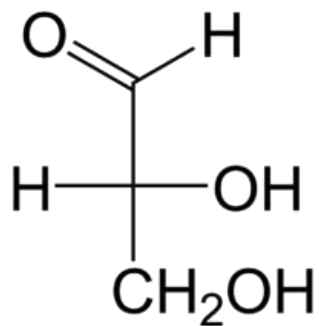
I. По количеству мономеров (простых сахаров):

- 1) **Моносахариды** - в зависимости от функциональной группы делятся на **альдозы** с альдегидной группой (например, глюкоза, галактоза) и **кетозы** с кето-группой (например, фруктоза и рибулоза);
- 2) **Олигосахариды** - содержат от 2 до 10 моносахаридов (например, мальтоза, изомальтоза, сахароза, лактоза, - 2 моносахарида);
- 3) **Полисахариды** - делятся на **гомополисахариды**, состоящие из остатков моносахарида одного типа (напр., крахмал, гликоген) и **гетерополисахариды**, содержащие два или более типов мономерных звеньев (напр., гиалуроновая кислота, гепарин).

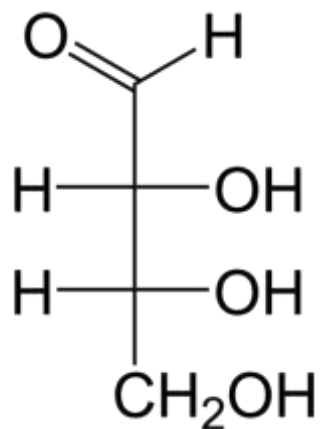
Классификация моносахаридов

- I. По числу атомов углерода в цепи;
- II. По природе карбонильной групп (альдозы и кетозы);
- III. По положению асимметричного атома углерода (C*), наиболее удаленного от карбонильной группы (**L– и D – изомеры**);
- IV. По положению гидроксигруппы полуацетального атома углерода в циклической форме (**α– и β– аномеры**).

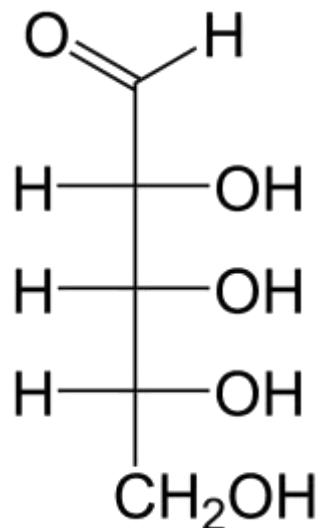
I. Моносахариды в зависимости от количества атомов углерода бывают триозы, тетрозы, пентозы, гексозы, гептозы...



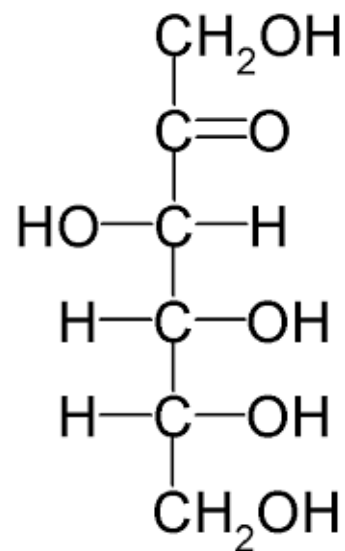
Альдотриоза –
D-глицеральдегид



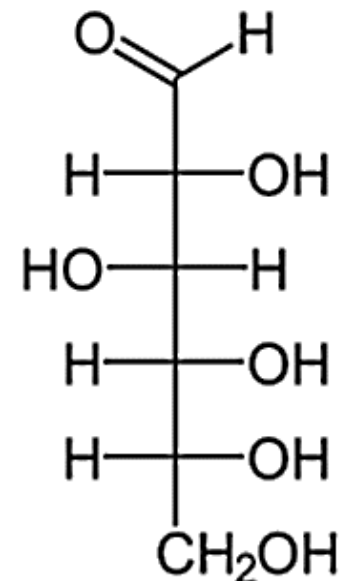
Альдотетроза –
D-эритроза



Альдопентоза –
D-рибоза



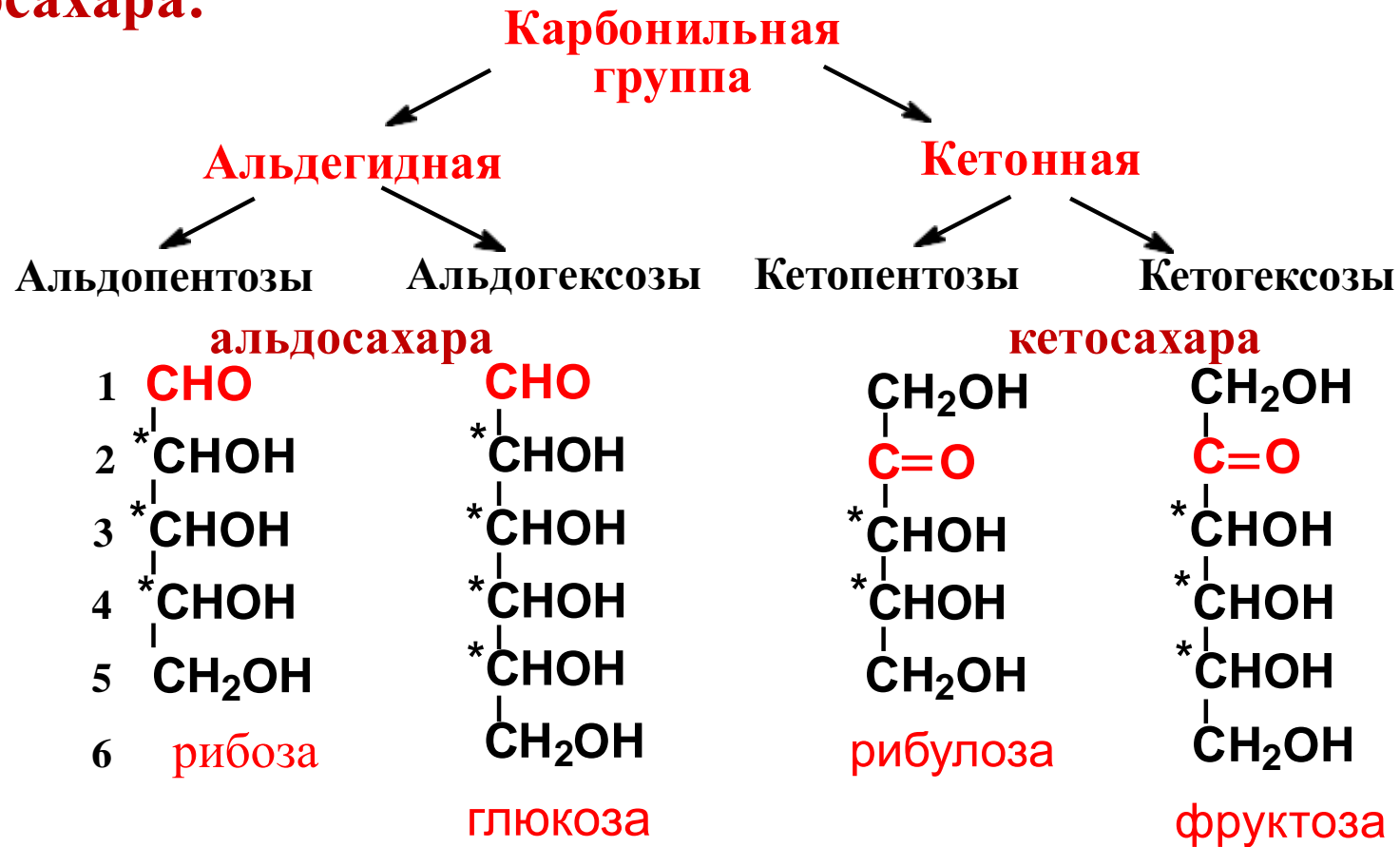
Кетогексоза –
D-фруктоза



Альдогексоза –
D-глюкоза

Классификация моносахаридов

II. На основании природы карбонильной группы моносахариды делятся на альдо- и кетосахара:

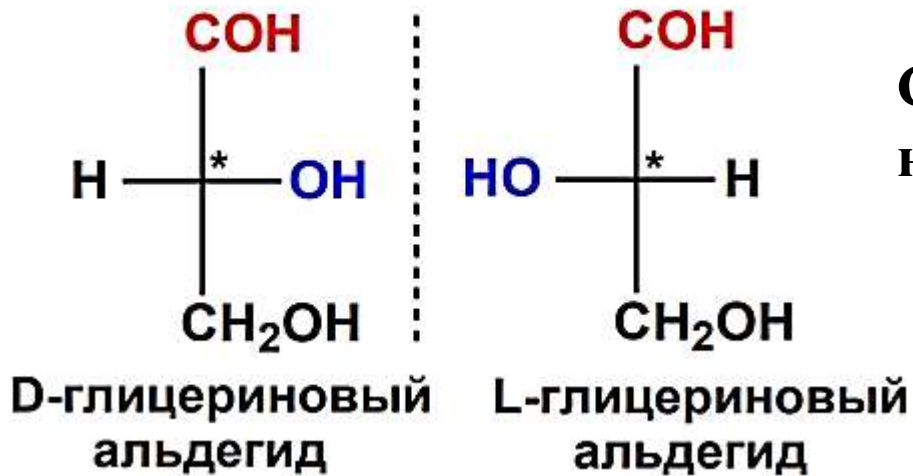


Классификация моносахаридов

III. По конфигурации асимметричного атома углерода (C*), наиболее удаленного от карбонильной группы:

на стереоизомеры L- (ОН-группа слева от зеркальной плоскости)– и D- (ОН-группа справа от зеркальной плоскости) –формы.

В организме человека почти все сахара находятся в D-форме.



Структура глицеральдегида служит стандартом в номенклатуре оптической изомерии углеводов.

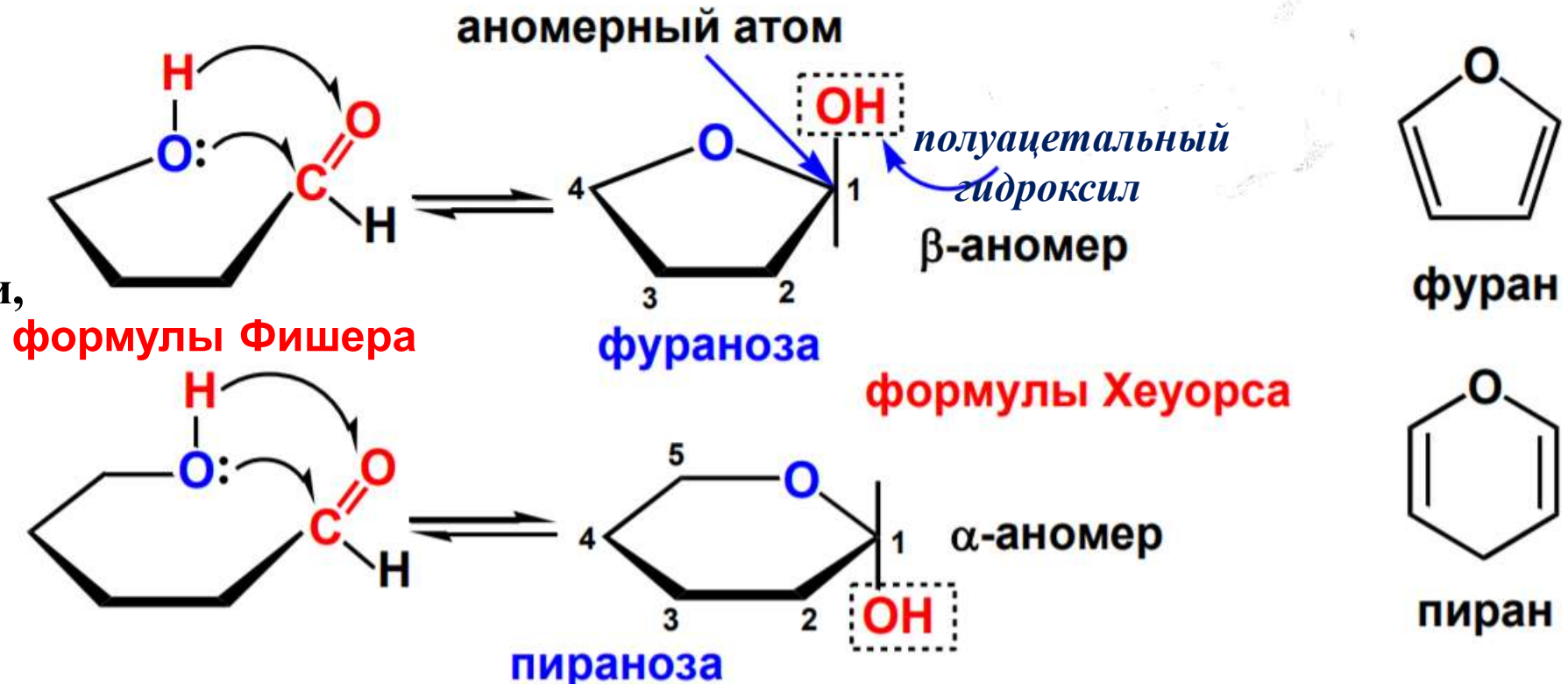
Классификация моносахаридов

IV. По положению гидроксила полуацетального атома углерода:

Моносахариды существуют в циклической и линейной форме.

Начиная с пентоз происходит внутримолекулярная конденсация одной из гидроксильных групп и карбонильной группы с образованием термодинамически более устойчивых пятичленных (**фуранозных**) и шестичленных (**пиранозных**) колец:

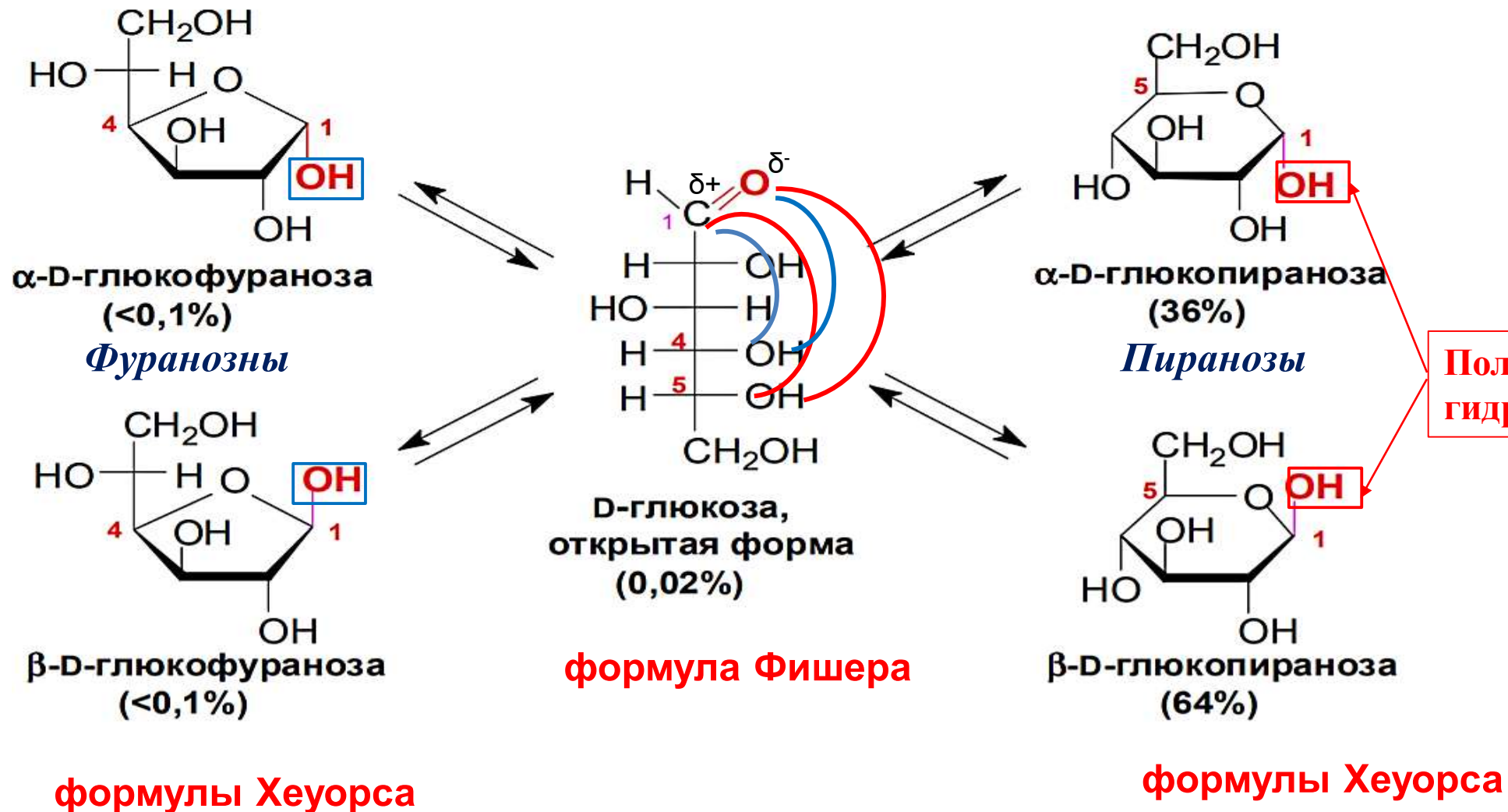
ОН-группа, появившаяся в процессе циклизации, называется **полуацетальной** или **гликозидным** гидроксидом.



Аномеры - в зависимости от положения гидроксигруппы полуацетального атома углерода в циклической форме: на β -аномеры (**над плоскостью**) и α -аномеры (**под плоскостью**).

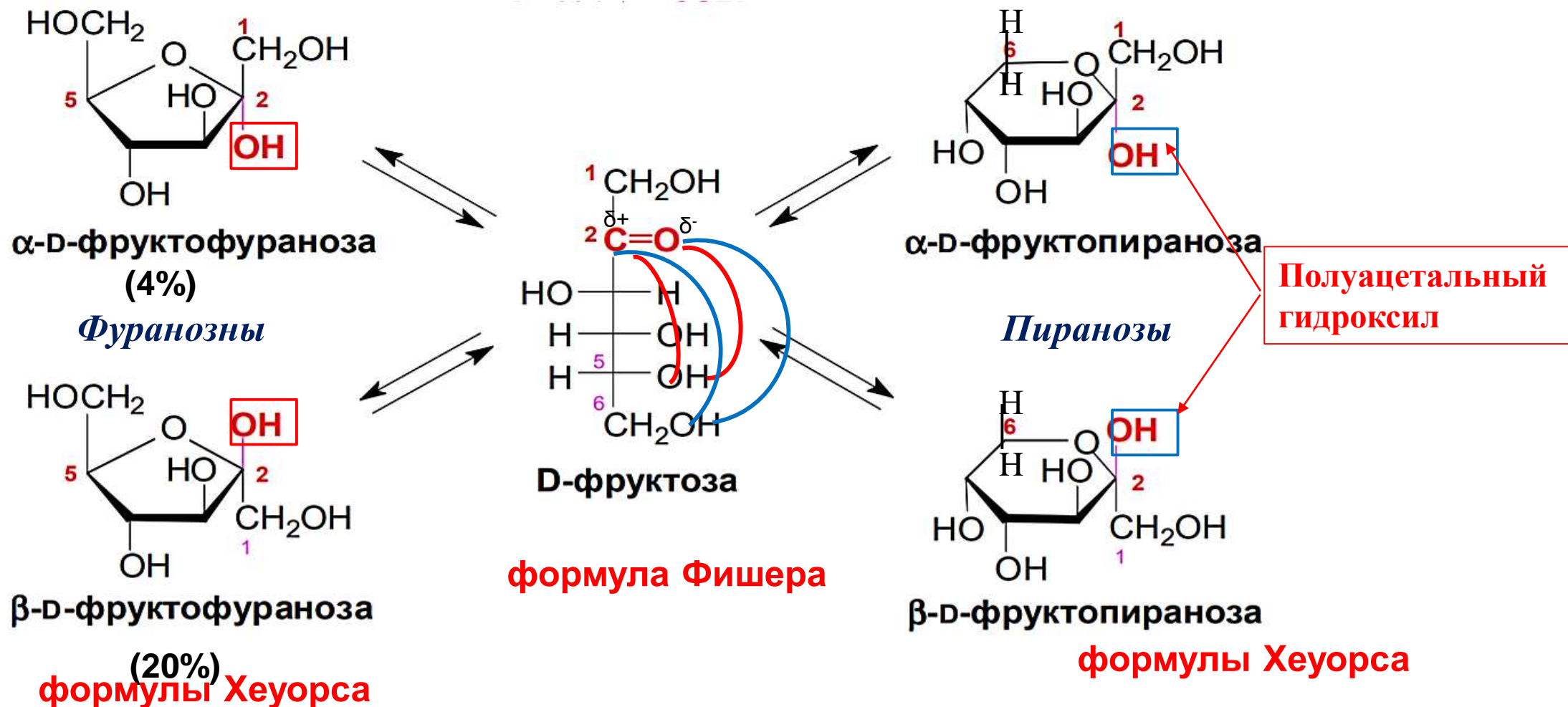
Классификация моносахаридов

IV. Пример таутомерного превращения открытой формы D-глюкозы по Фишеру в циклические формы по Хеуорсу

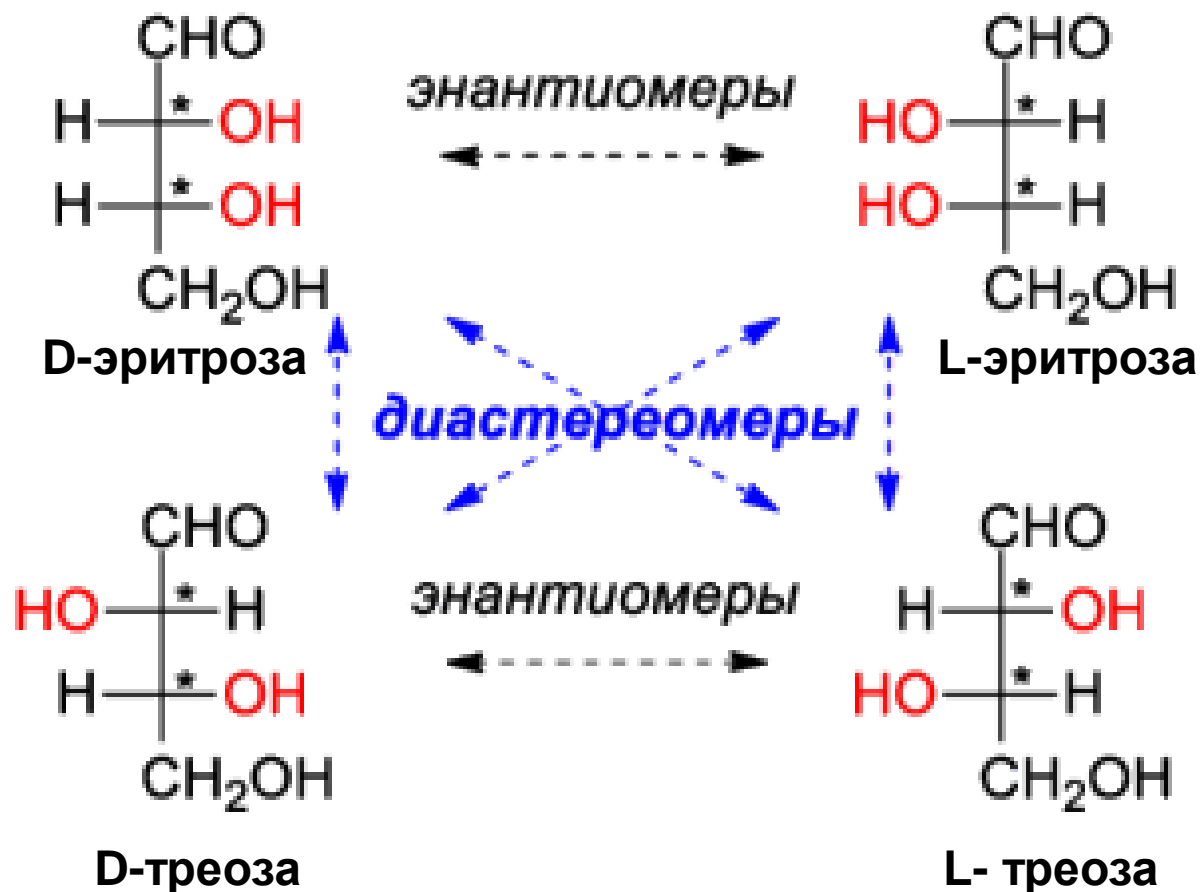


Классификация моносахаридов

IV. Пример таутомерного превращения открытой формы D-фруктозы по Фишеру в циклические формы по Хеуорсу



Диастереомеры - стереоизомеры, не являющиеся зеркальными отражениями друг друга (возникает, когда соединение имеет несколько асимметричных атомов углерода).

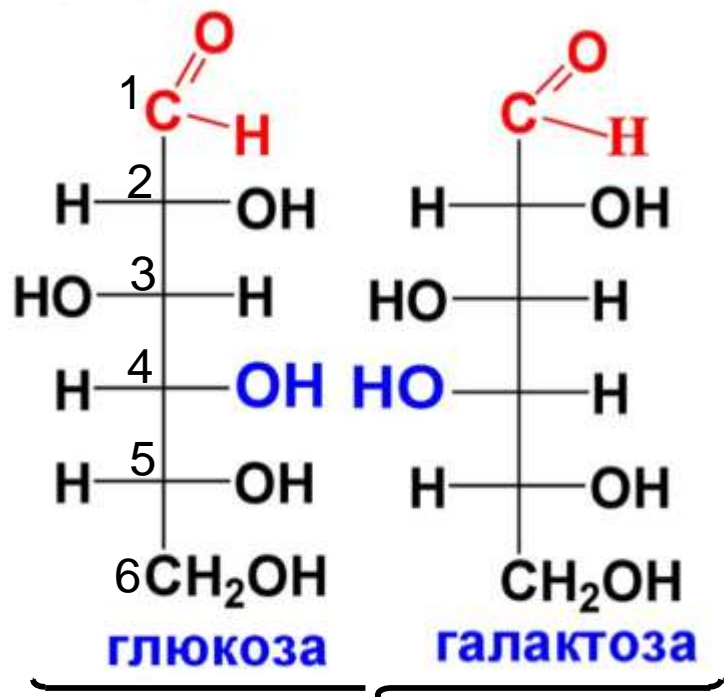


Количество диастереомеров рассчитывается по формуле

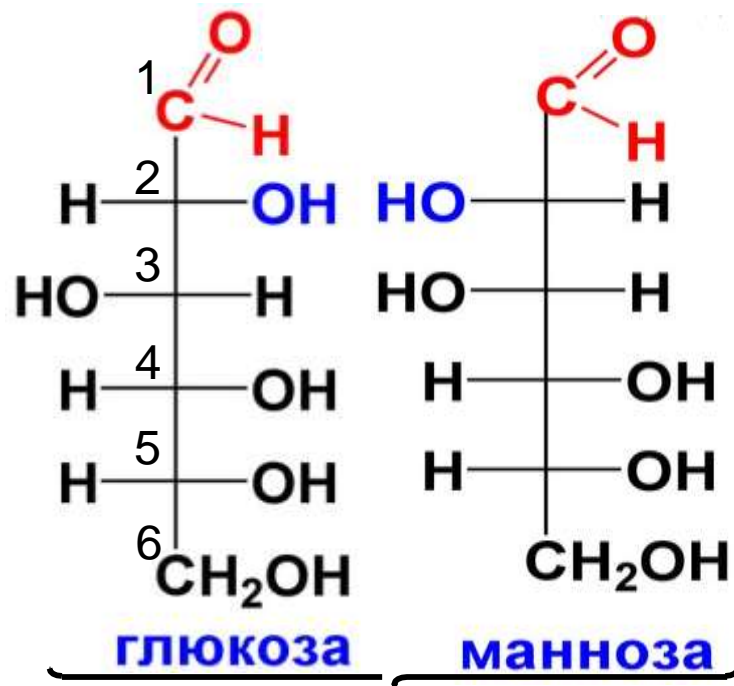
$$N=2^n \text{ где } n - \text{число } C^*$$

Отличаются по физическим и химическим свойствам.

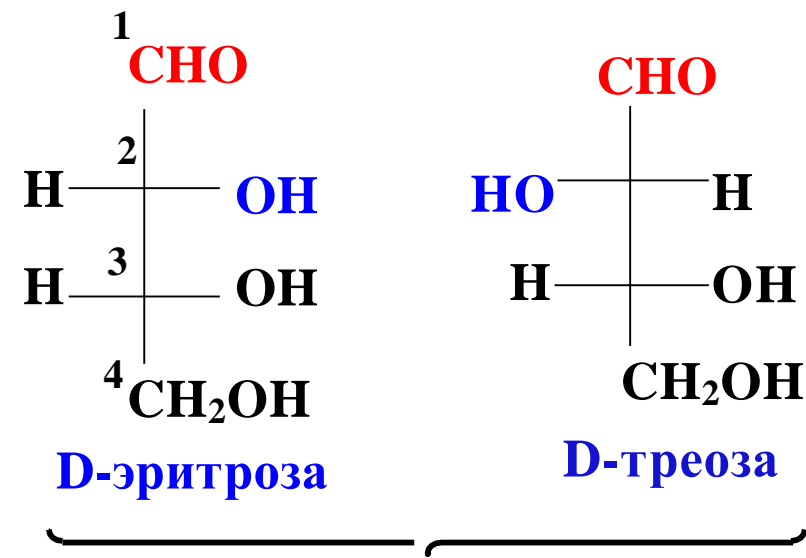
Эпимеры - это диастереомеры, которые отличаются по конфигурации только одним хиральным центром.



Эпимеры по C⁴



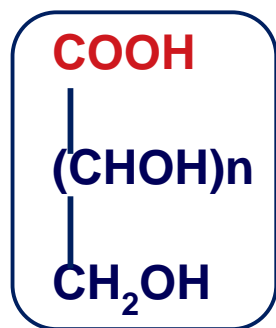
Эпимеры по C²



Эпимеры по C²

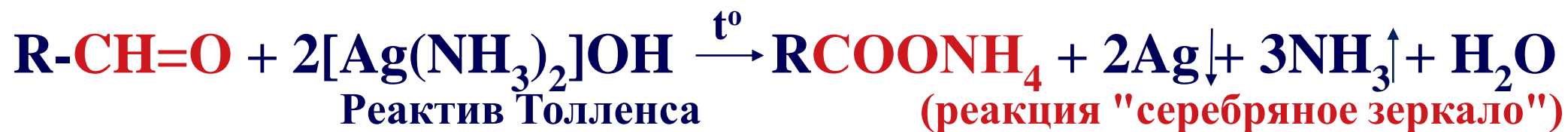
Химические свойства моносахаров:

1) Окисление альдегидной группы альдоз с образованием гликоновых (альдоновых) кислот (окисляется только альдегидная группа и образуются из глюкозы - глюконовая кислота или из галактозы - галактоновая):



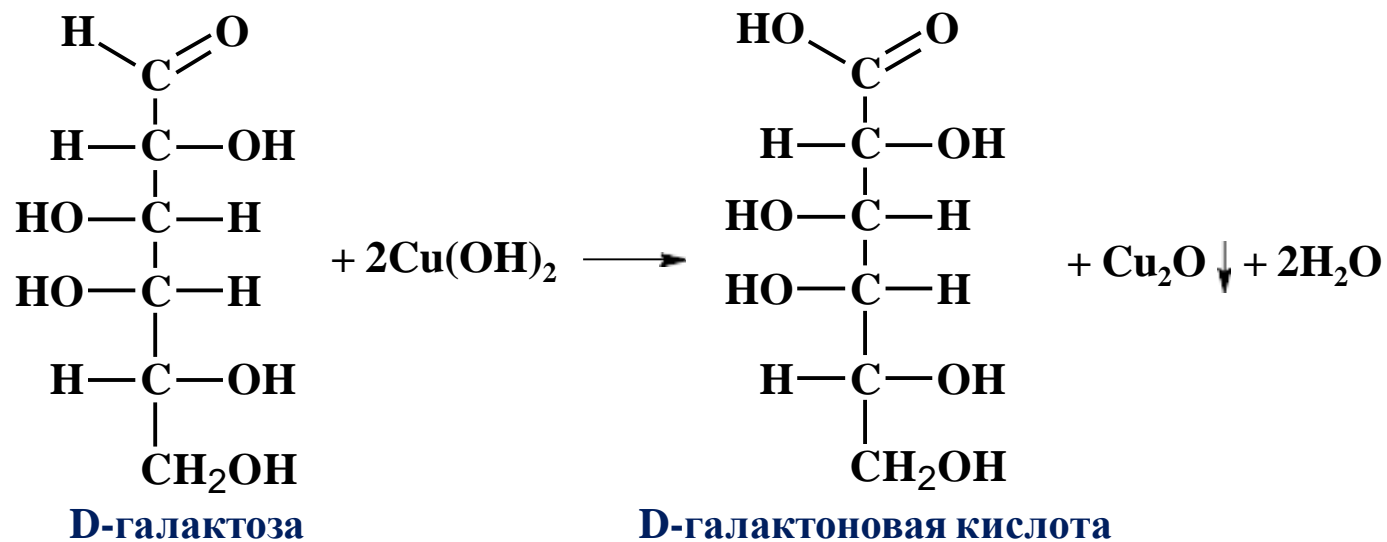
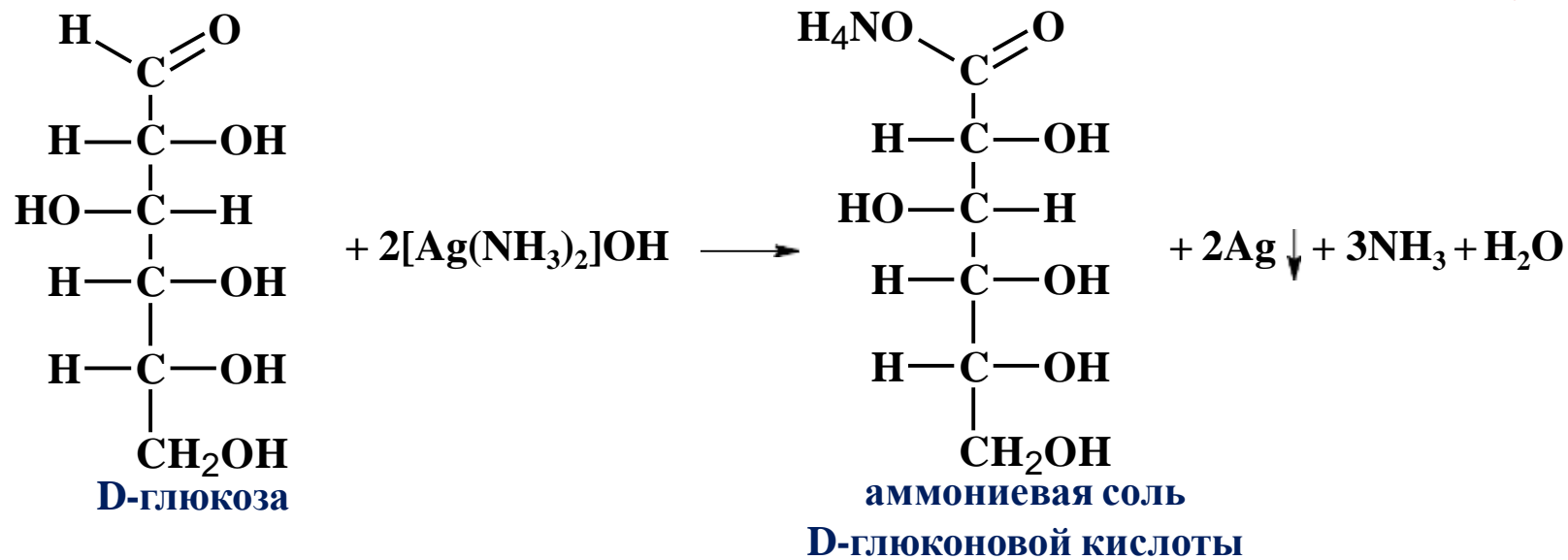
Общая
форма
гликоновых
кислот

Окислители: реактив Толленса (гидроксид диамминсеребра) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, гидроксид меди (II).



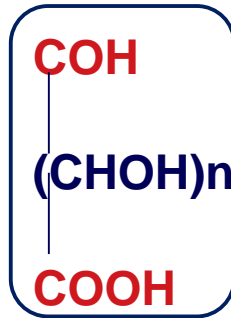
Фруктоза не восстанавливает Ag (нет реакции «серебряного зеркала»)

Все моносахариды с альдегидной группой - восстанавливающие сахара. Для них характерны реакция «серебряного зеркала» и взаимодействие с гидроксидом меди. Эти реакции являются качественными на альдегидную группу.

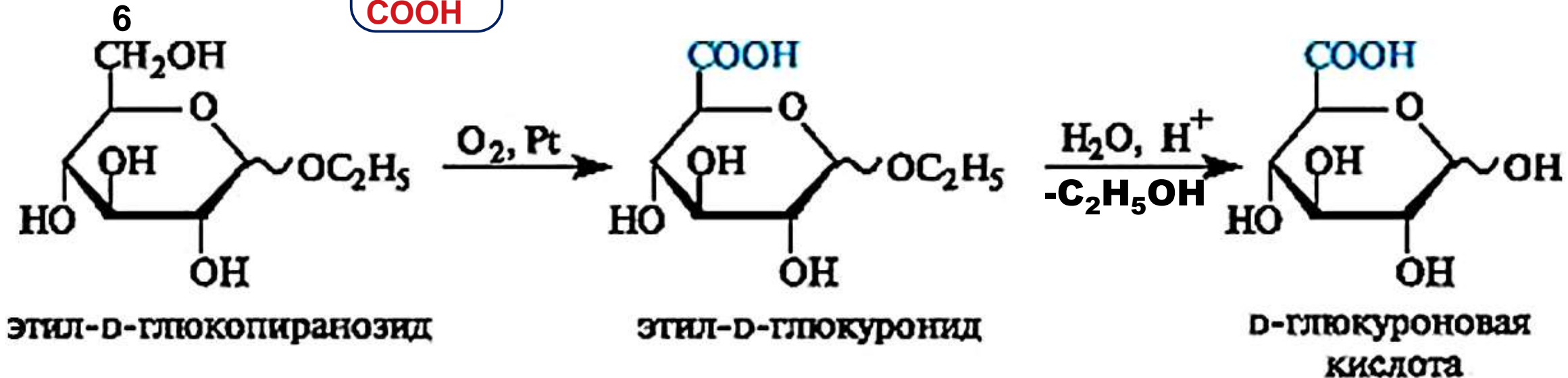


Химические свойства моносахаров

2) Окисление первичной спиртовой группы у последнего атома углерода альдогексоз без затрагивания альдегидной группы (путем ее защиты переводом в гликозид) с образованием **уроновых кислот**.

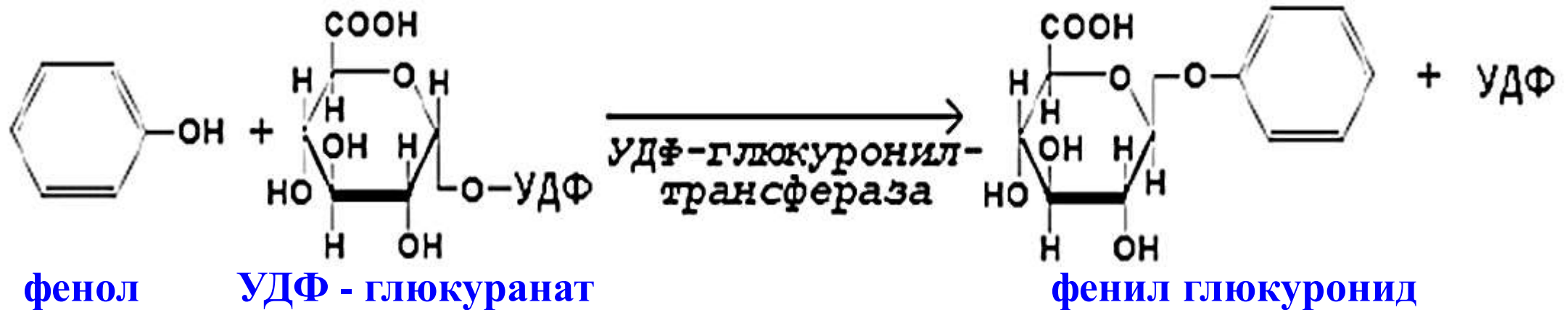


Общая формула уроновых кислот (в 6 положении гексоз карбоксильная группа, из глюкозы - глюкуроновая, из галактозы - галактуроновая)



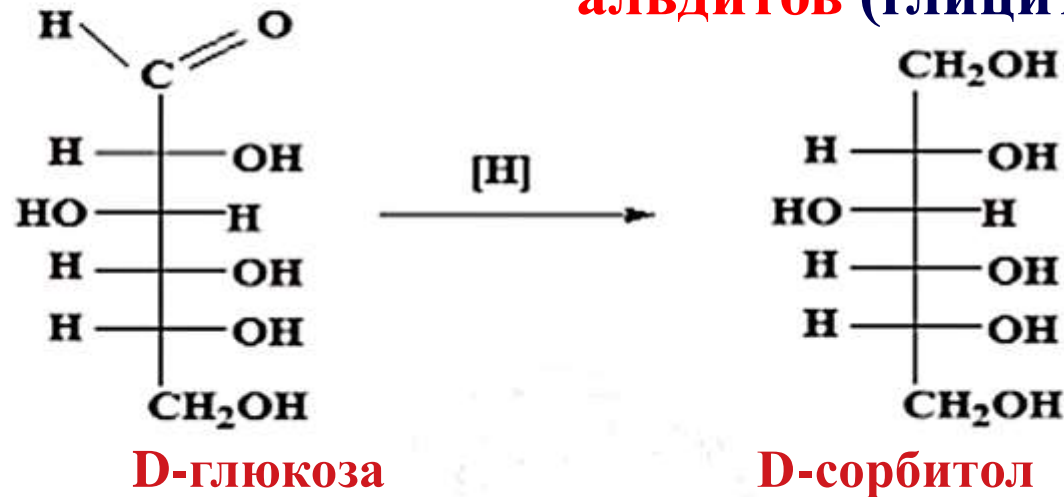
Уроновые кислоты (**глюкуроновая, галактуроновая**) входят в состав гетерополисахаридов (гиалуроновая кислота, хондроитинсульфаты) соединительной ткани и выводят из организма токсичные вещества, ксенобиотики в виде гликозидов (фенолы, лекарственные вещества).

Конъюгация фенола с глюкуроновой кислотой



Химические свойства моносахаров

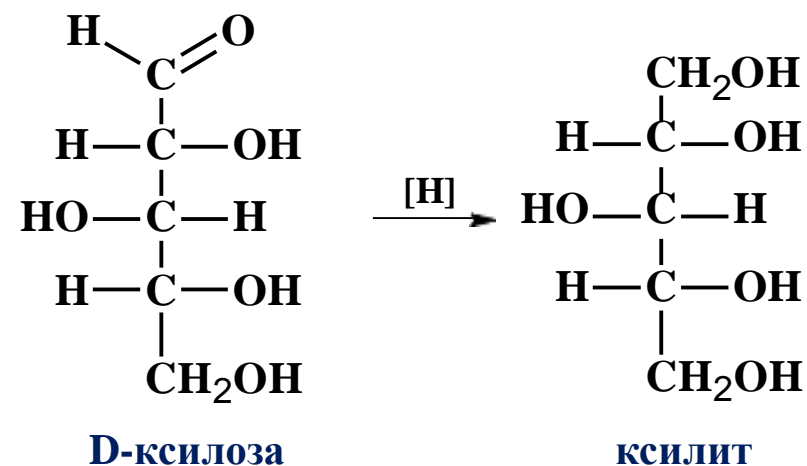
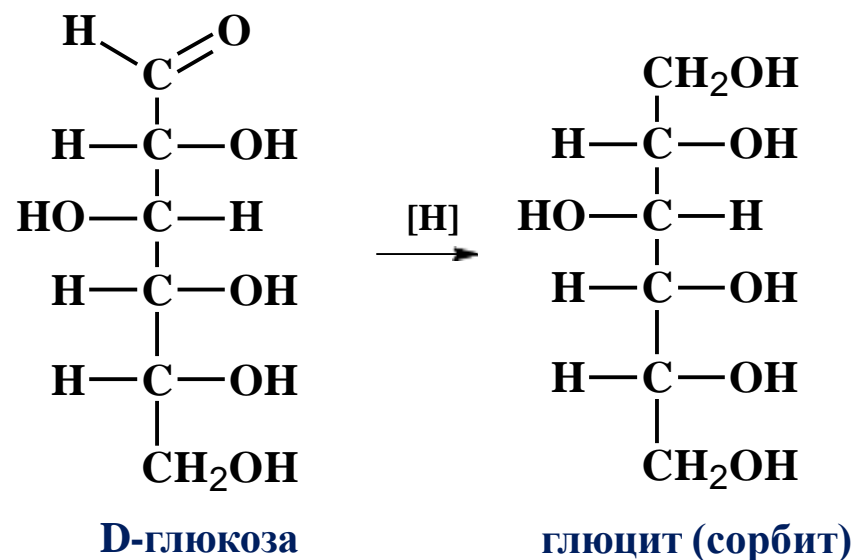
3) Восстановление моносахаридов с образованием многоатомных спиртов – **альдитов (глицитов)**.



Восстановители: H₂ , Na[BH₄]
(тетрагидридоборат натрия).

При восстановлении глюкозы образуется сорбитол, галактозы – галактитол (дутьцит), маннозы – маннитол, ксилозы – ксилитол, рибозы – рибитол (адонит).

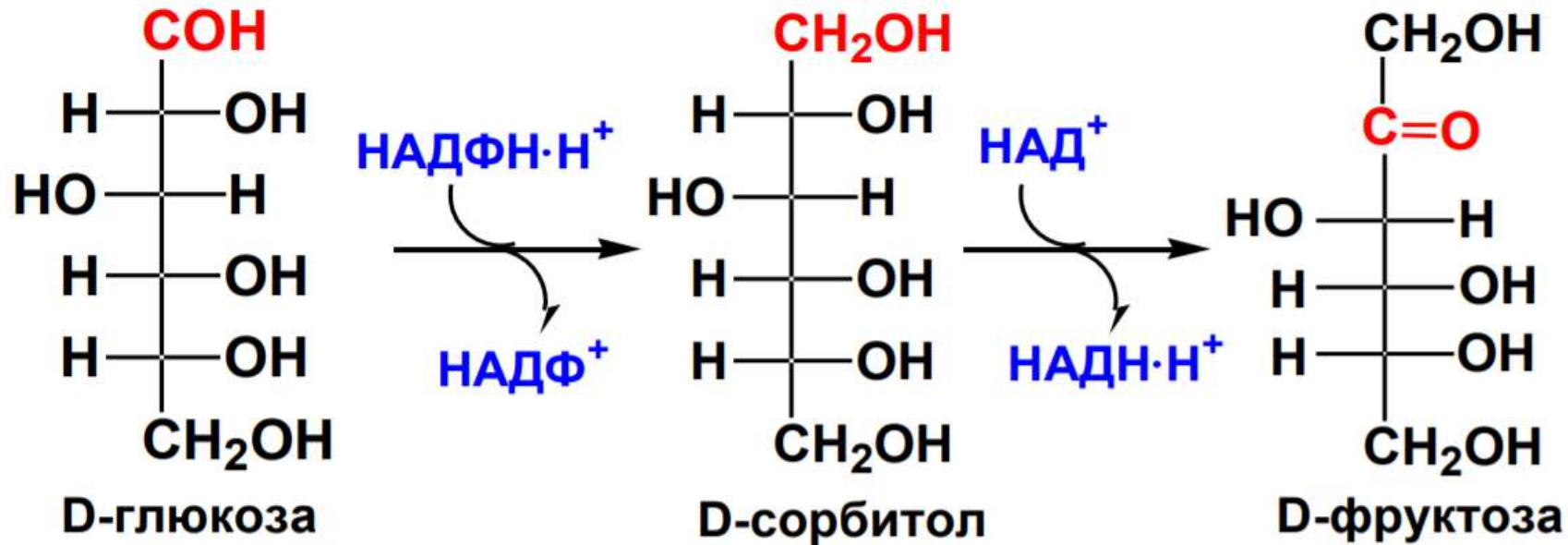
Эти кристаллические, легко растворимые в воде вещества **обладают сладким вкусом и часто используются как заменители сахара (ксилит (E961), сорбит (E420)).**



Сорбит часто встречается в различных фруктах, ягодах: **в рябине, сливах, абрикосах, вишнях и др.** **Дульцит** содержится во многих растениях, выделяется на поверхности коры деревьев. **Манит** содержится в бурых водорослях, плодах **(ананас), овощах (морковке, луке).**

Химические свойства углеводов

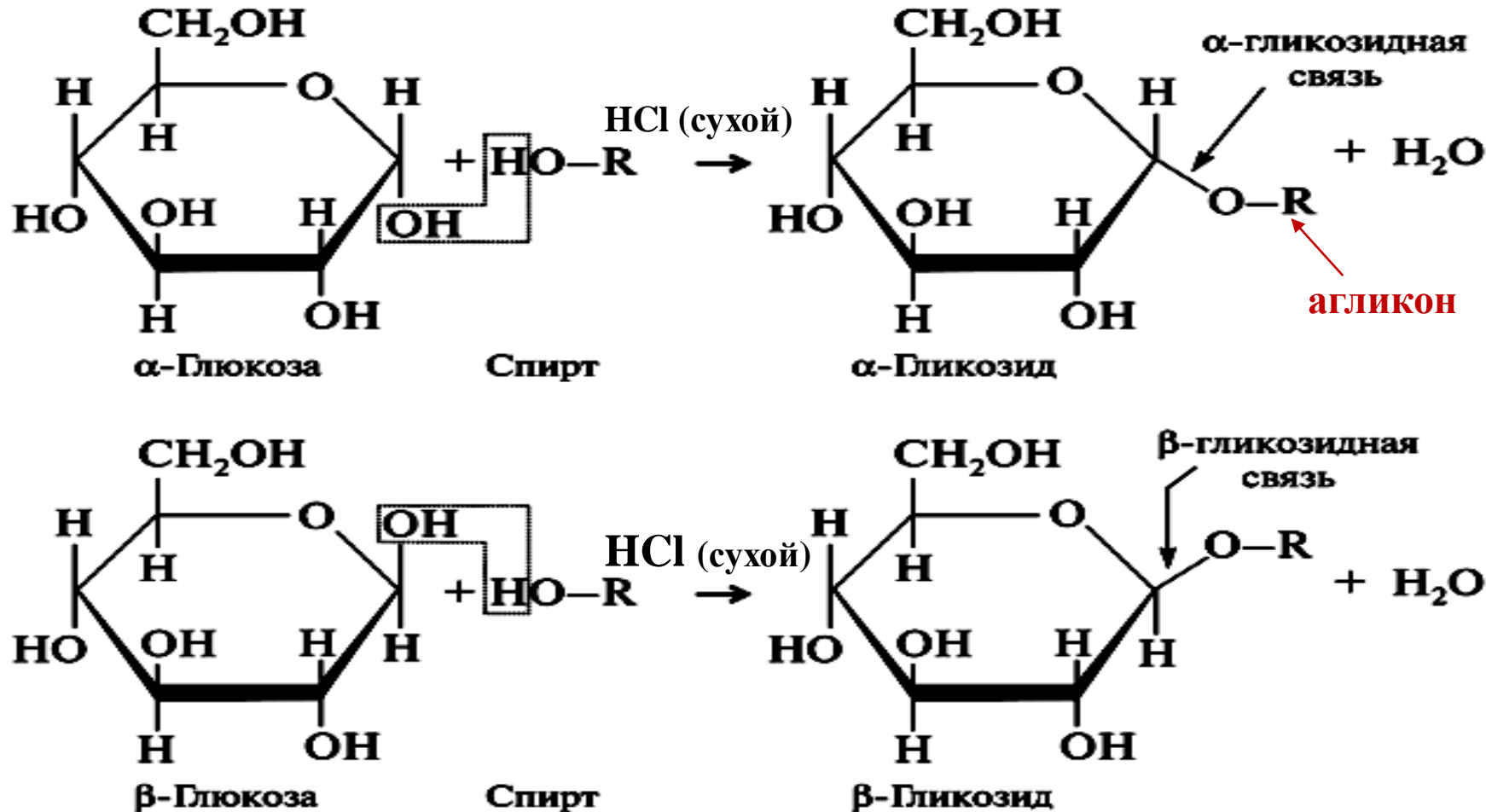
3) Восстановление моносахаридов в организме:



В тканях глюкоза и галактоза восстанавливаются ферментом *альдозоредуктазой* до спиртов (сорбита и галактитола соответственно), которые хорошо удерживают воду. При их накоплении происходит увеличение содержания воды в стекловидном теле глаза, что ведет к развитию катаракты (позднее осложнение сахарного диабета). Сорбит затем окисляется *сорбитолдегидрогеназой* до фруктозы.

Химические свойства моносахаров

4) Взаимодействие полуацетального гидроксила моносахаридов с низшими спиртами (кислый катализ), тиолами, нуклеиновыми основаниями, **синтез ГЛИКОЗИДОВ.**



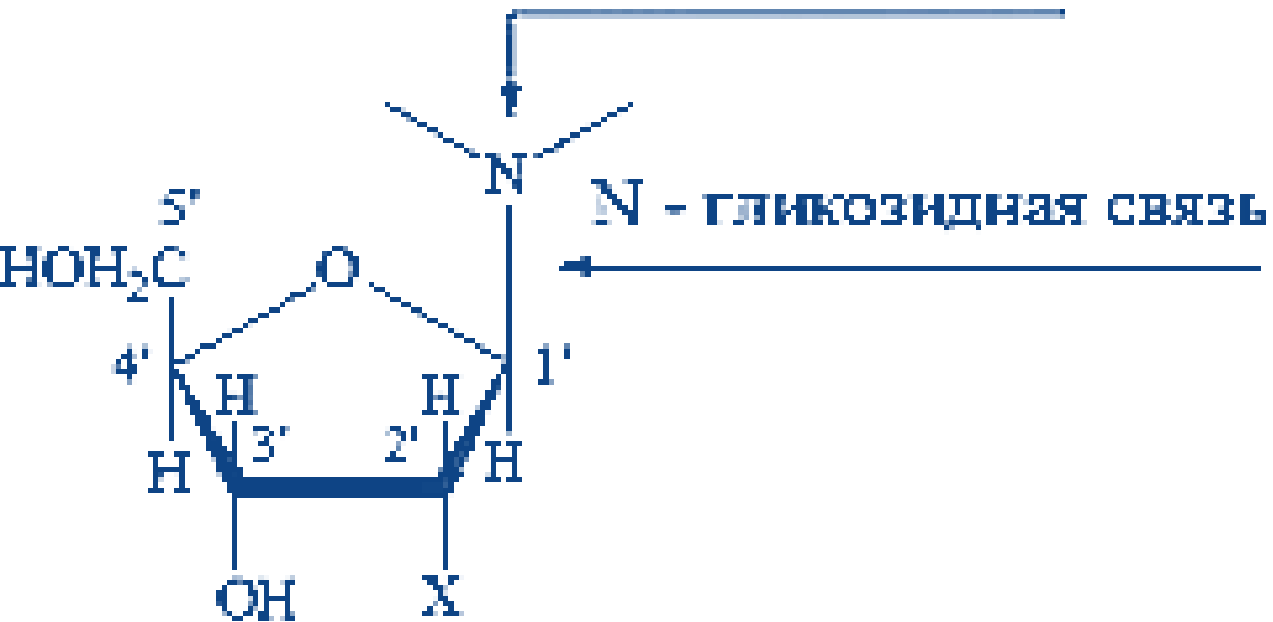
Связь алкила с углеродом (через кислородный мостик) называют **гликозидной связью!**

O-гликозидная связь образуется при образовании ди-, олиго- и полисахаридов

Химические свойства углеводов

Гликозиды, у которых углеводный и агликоновой компоненты связаны через атом азота, называются **N-гликозидами**.

Гетероциклическое
основание



$X = \text{OH}$

рибонуклеозид

$X = \text{H}$

дезоксирибонуклеозид

N-гликозиды являются
мономером нуклеиновых
кислот, входят в состав
коферментов, макроэргических
соединений.

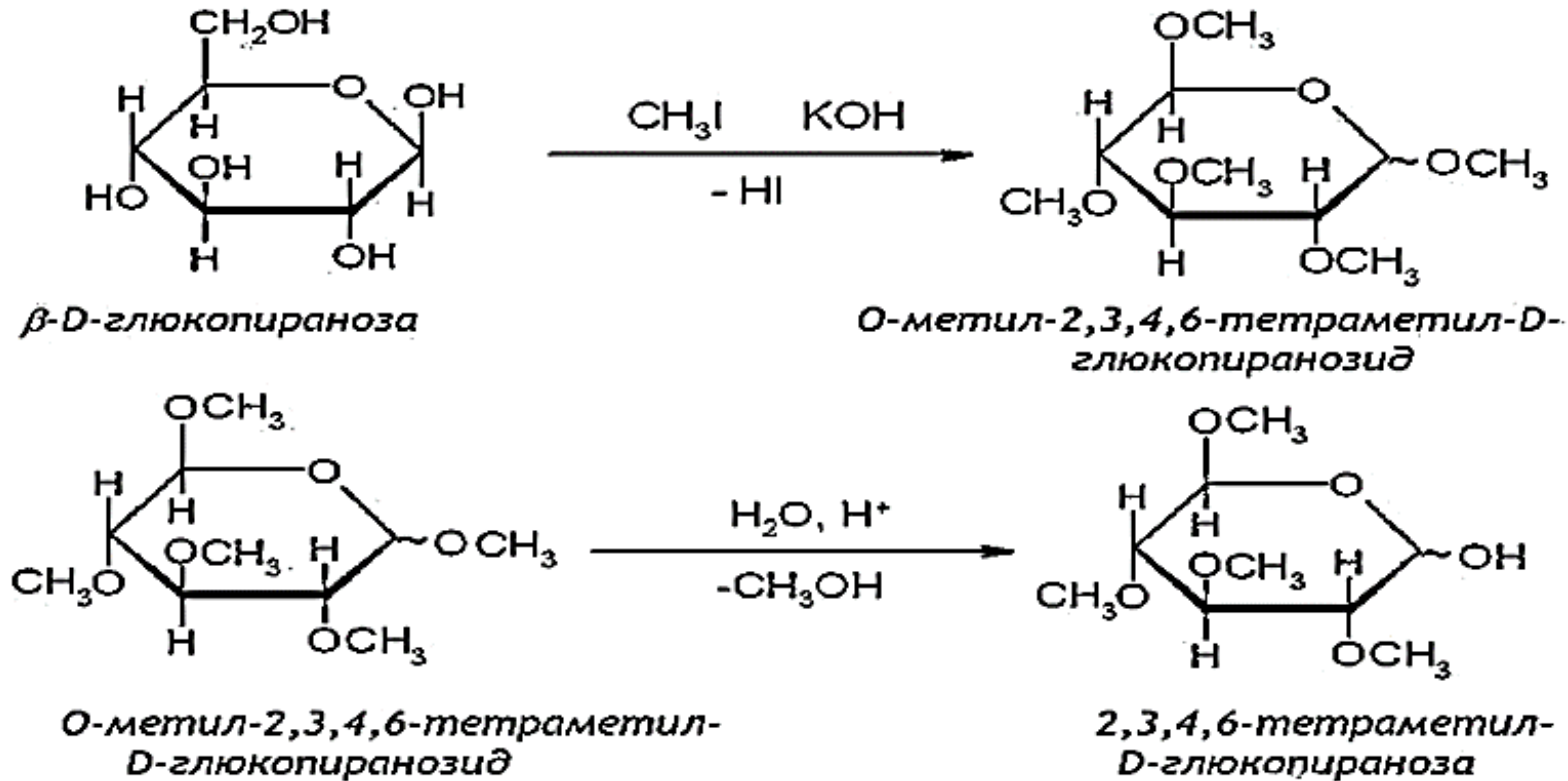
Гликозиды
гидролизуются кислотами и
устойчивы в щелочной среде!

Химические свойства углеводов

5) Образование простых эфиров:

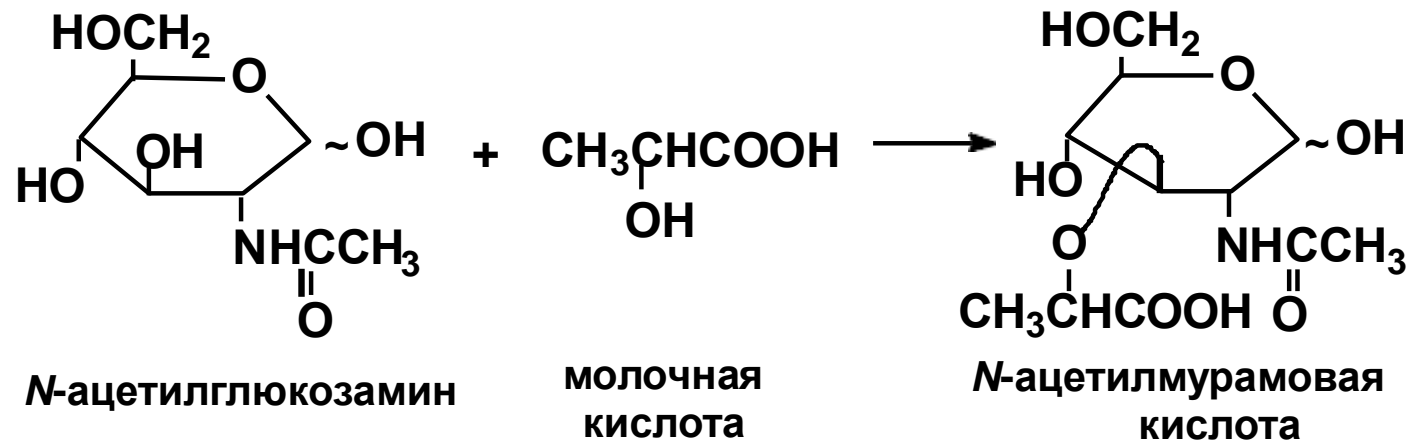
- алкилирование:

взаимодействие спиртовых OH-групп с алкилгалогенидами:



Действие алкилирующих агентов на моносахариды приводит к образованию **неполных и полных простых эфиров**. При этом наиболее активно взаимодействует полуацетальный гидроксил. В результате образуется простой эфир — **гликозид** (в случае глюкозы — глюкозид).

5) Пример образования простых эфиров.



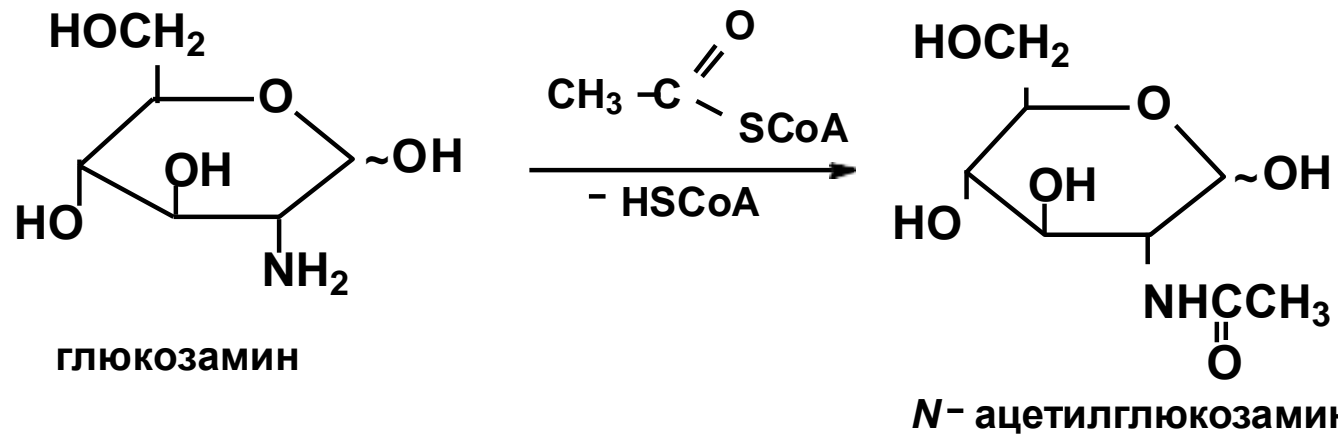
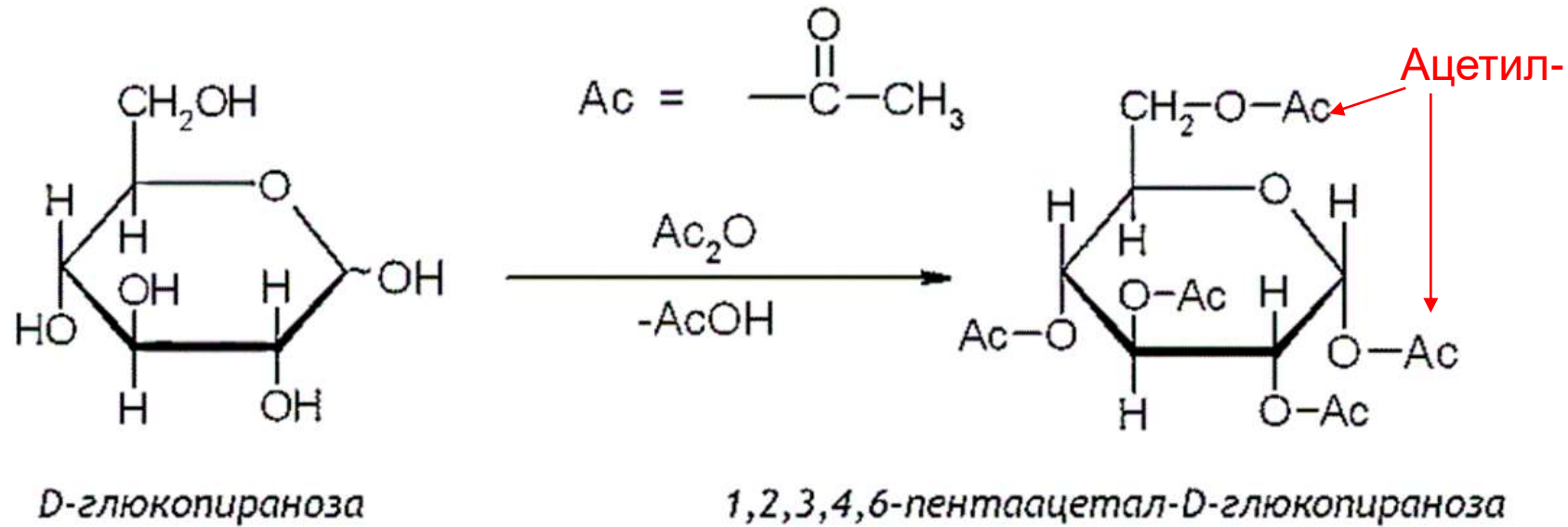
**входит в состав клеточной
стенки бактерий**

**(простой эфир
N-ацетилглюкозамина и
молочной кислоты)**

Химические свойства углеводов

б) Образование сложных эфиров -

- Ацилирование (ацетилирование) –



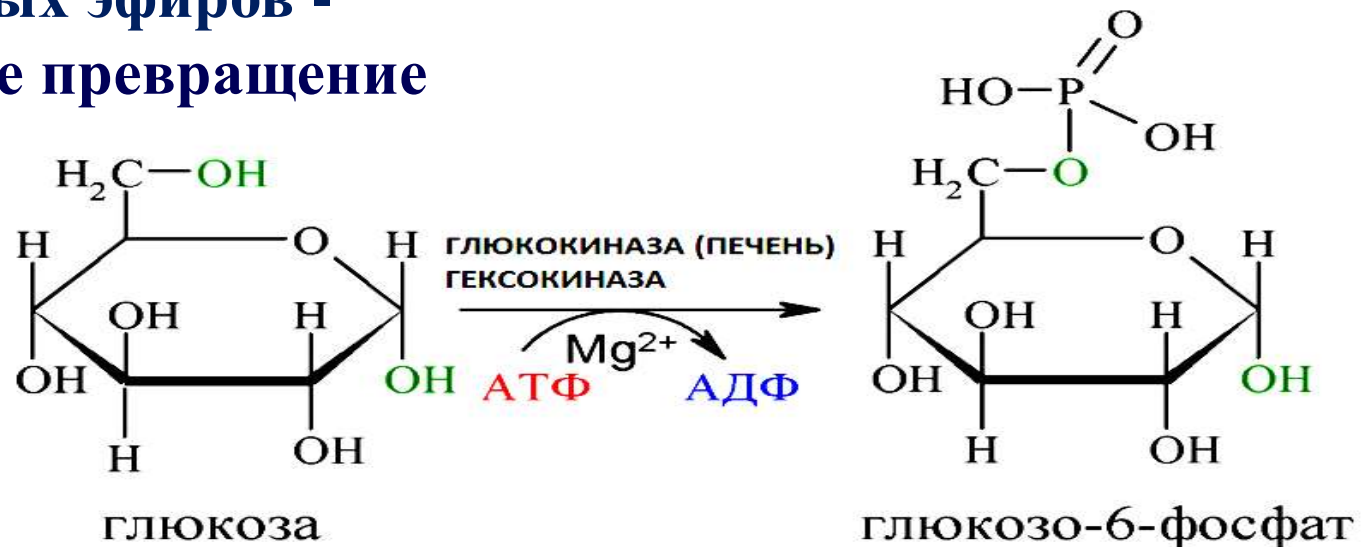
Входит в состав
гетерополисахаридов
(гиалуроновой кислоты,
хондроитинсульфатов))

Ацетилирование свободной аминогруппы с образованием амидной группы

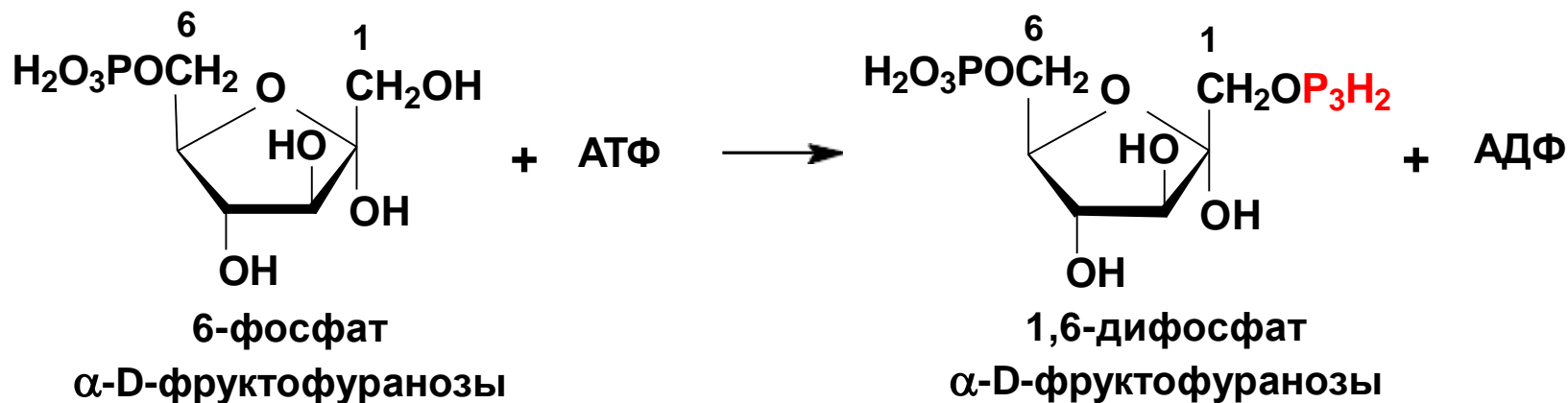
Химические свойства углеводов

6) Примеры образования сложных эфиров -

- Фосфорилирование – главное превращение глюкозы в клетке:



Фосфорилированная глюкоза не проходит через плазматическую мембрану, используется в клетке практически во всех путях обмена глюкозы.

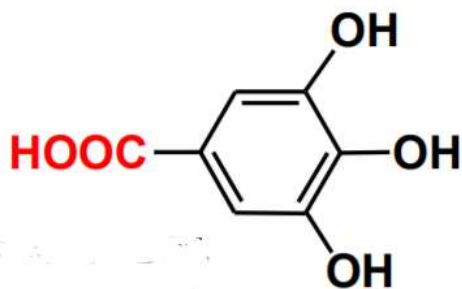


*Фосфорилирование
фруктозо-6-фосфата до 1,6-
дифосфата
— пусковая реакция в
процессе гликолиза.*

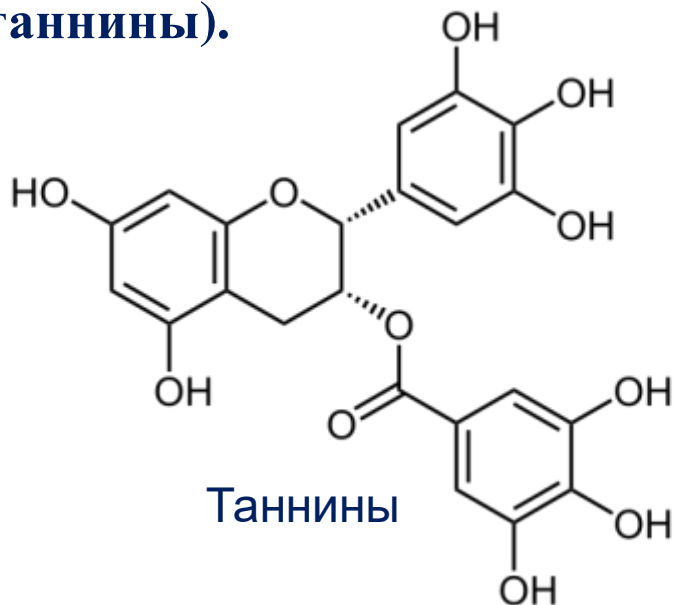
Химические свойства углеводов

Сложные эфиры

В природе широко распространены **танины** – сложные эфиры глюкозы и галловой кислоты (галлотаннины).



Галловая кислота



Таннины

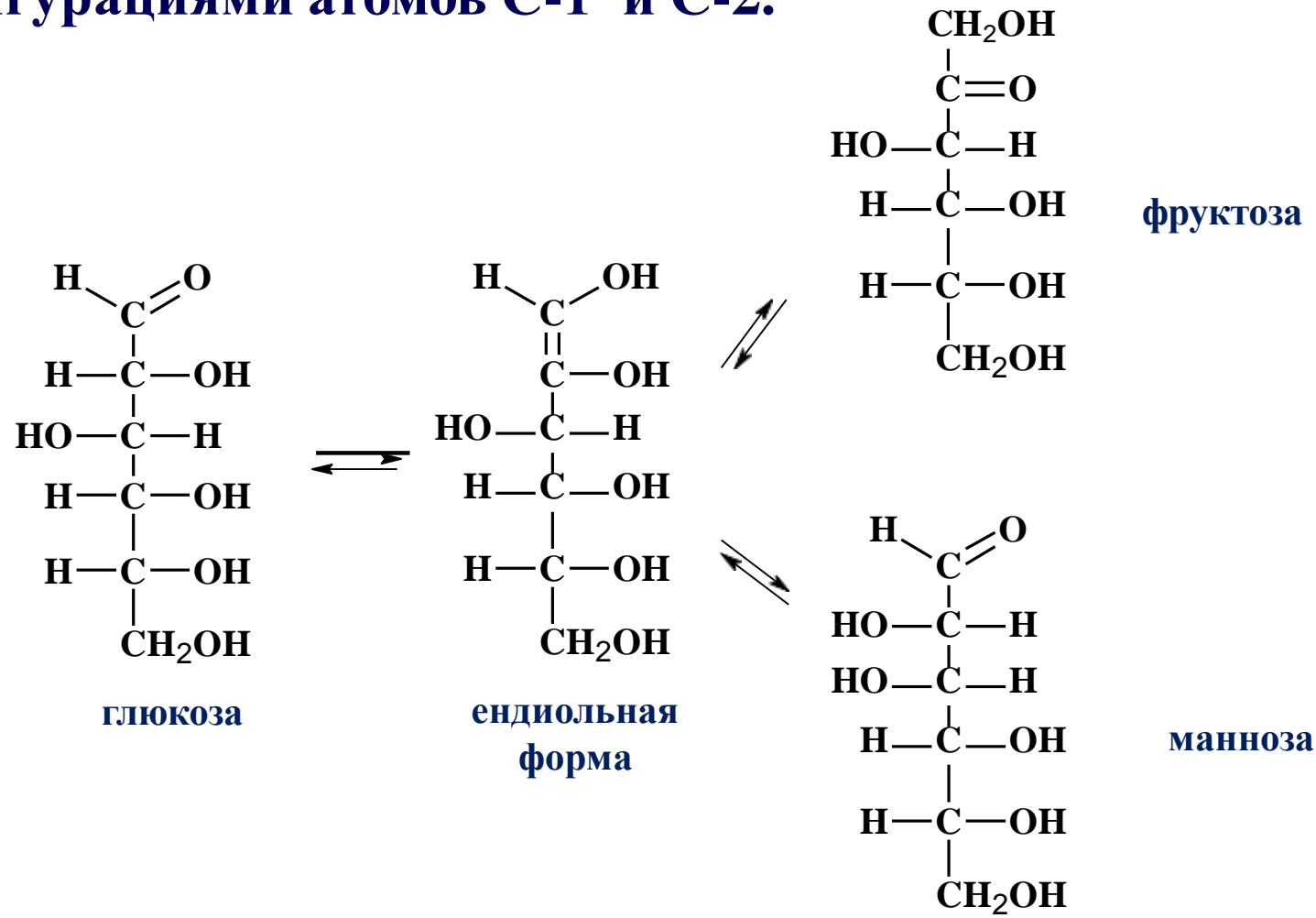
- содержится в составе дубовых бочек, в которых выдерживается вино.



- Танины -**
- группа фенольных соединений растительного происхождения, содержащих большое количество ОН-групп. Танины обладают дубильными свойствами и характерным вяжущим вкусом. Дубящее действие танинов основано на их способности образовывать прочные водородные связи с белками, полисахаридами и другими биополимерами.
- в медицине находят применение как вяжущие лекарственные средства, противоядия (при отравлении солями свинца, ртути и др.), противодиарейные, кровоостанавливающие и противогеморроидальные средства.
- используются хирургами для дубления кожи рук перед выполнением операции.

Химические свойства углеводов

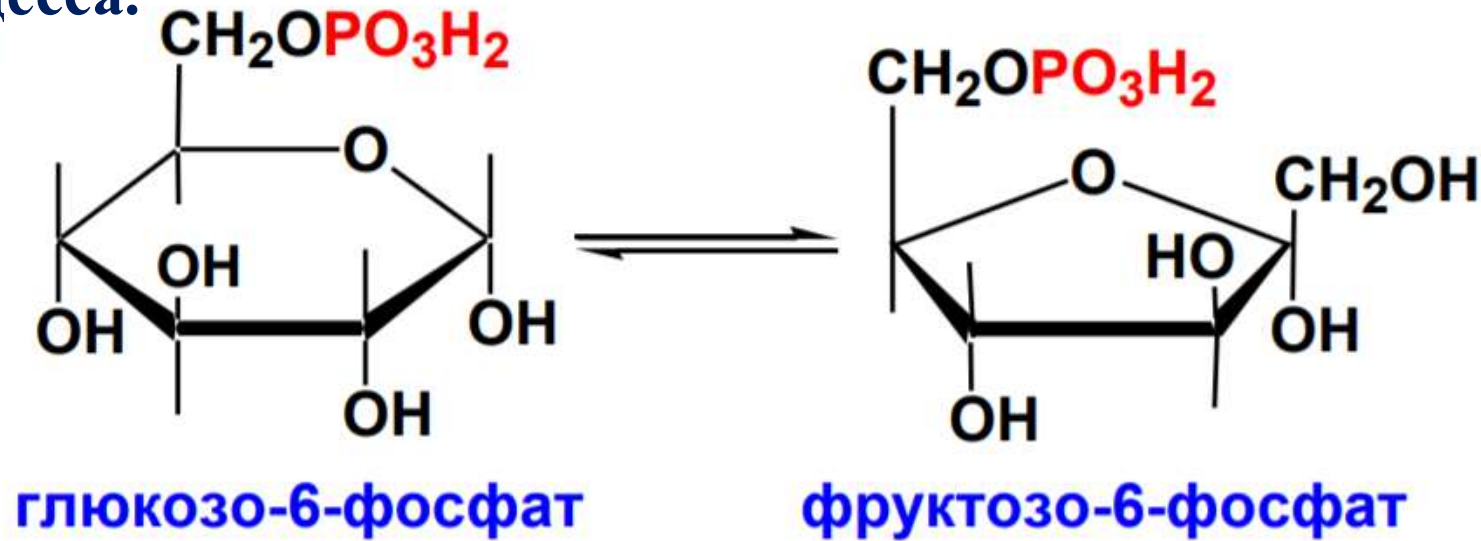
7) Изомеризация - в разбавленных растворах щелочей при комнатной температуре происходит изомеризация моносахаридов, т. е. получение из одного моносахарида равновесной смеси моносахаридов, различающихся конфигурациями атомов С-1 и С-2.



Химические свойства углеводов

7) Изомеризация

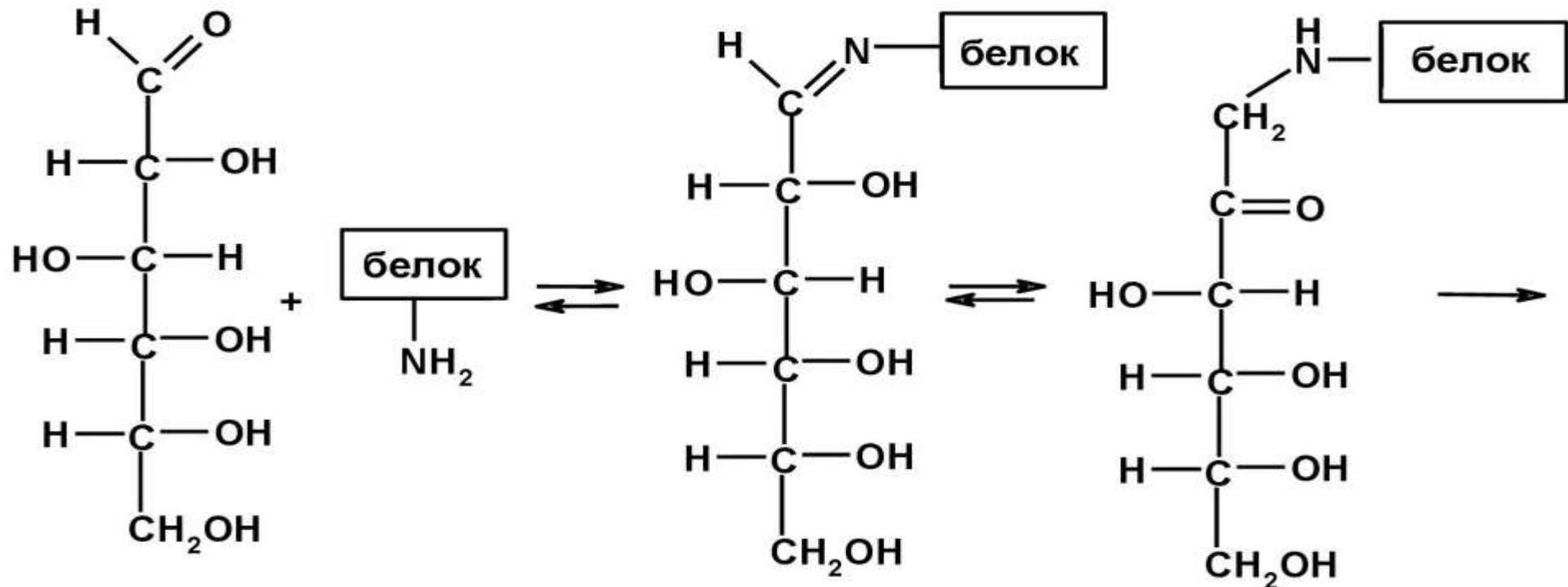
В разбавленных щелочных растворах **альдозы** частично превращаются в изомерные им **кетозы** и свои **эпимеры**. Соотношение изомеров зависит от условий проведения процесса.



В организме процесс изомеризации протекает под действием ферментов **изомераз**.

Химические свойства углеводов

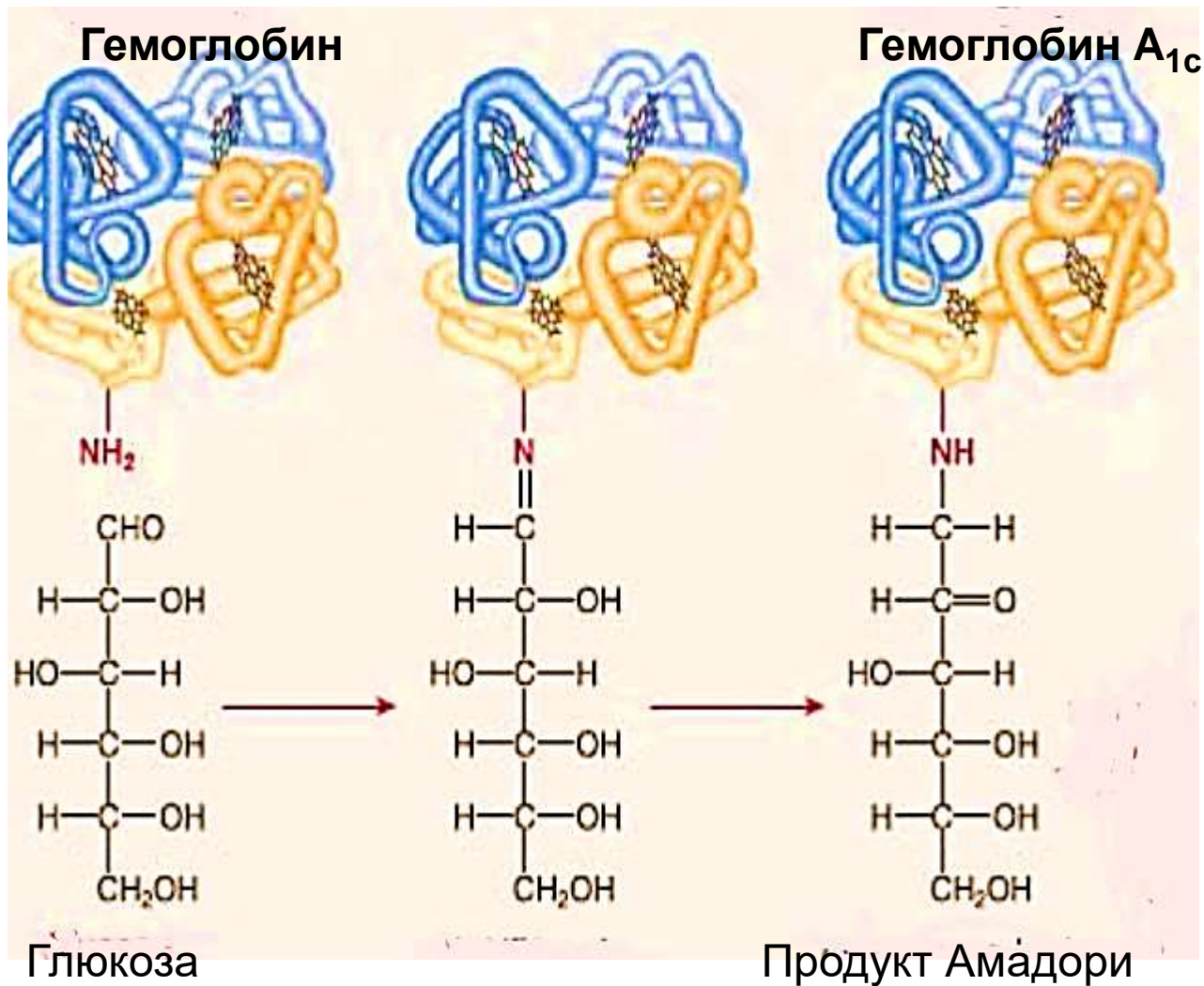
8) Неферментативное гликозилирование (реакция присоединения восстанавливающих моносахаридов к свободным аминок группам белков.



Основание Шиффа Продукт Амадори

При повышении сахара в крови (например - сахарный диабет) накапливаются продукты гликозилирования, способные вызвать многочисленные нарушения.

Гликозилированный гемоглобин -



Время жизни эритроцитов, которые содержат гемоглобин, составляет в среднем 120—125 суток.

Тест на HbA_{1c} (гликозилированный гемоглобин) является объективным и надежным не только для определения уровня гликемии, но также для оценки рисков возникновения осложнений СД и эффективности назначаемой терапии.

При сахарном диабете страдают все системы организма:

увеличивается гликозилирование белков:

- 1) базальной мембраны почечных клубочков, что приводит к нарушению фильтрации;**
- 2) в стекловидном теле, сетчатке глаза, хрусталика, что вызывает отек сетчатки, помутнение хрусталика и катаракту;**
- 3) коллагена базальных мембран, вызывает повреждение эндотелия мелких сосудов, возникновению микроангиопатий и провоцирует развитие нефро-, ретино-, нейропатий;**
- 4) гемоглобина в эритроцитах, образование патологического гемоглобина HbA_{1c};**
- 5) белков свертывающей системы, что увеличивает вязкость крови и ухудшает ее текучесть;**
- 6) белков ЛПВП* (липопротеины высокой плотности) и ЛПНП* (липопротеины низкой плотности), что увеличивает холестерин в крови, что приводит к развитию атеросклероза и вызывает повреждение сосудов мозга, сердца, почек, конечностей.**

Сужение просвета сосуда



Атеросклеротическая
бляшка

ЛПВП* - переносят холестерин из крови в печень «хороший холестерин»

ЛПНП* - переносят холестерин с кровеносным руслом в ткани «плохой холестерин»

Химические свойства углеводов

9) **Брожение моносахаридов** - расщепление моносахаридов под действием ферментов, вырабатываемых микроорганизмами.

Сбраживанию подвергаются D-глюкоза, D-фруктоза, D-манноза, D-галактоза, на другие гексозы, в том числе L-изомеры, на пентозы дрожжи не действуют.

а) **Спиртовое брожение** – осуществляется дрожжами, используют в пивоварении, виноделии, для приготовления дрожжевого теста.



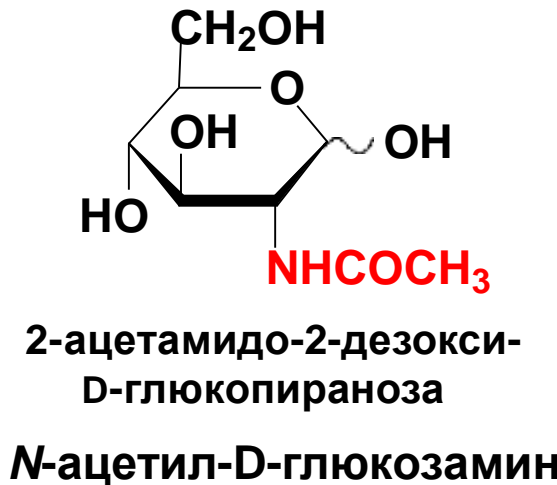
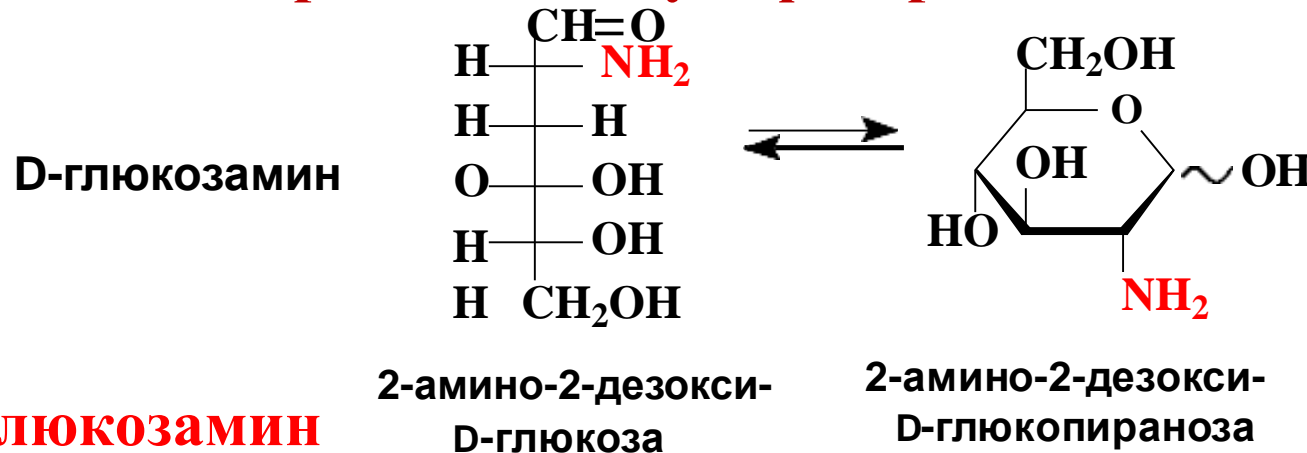
б) **Молочнокислое брожение** – вызывают молочнокислые бактерии, протекает в тканях при отсутствии кислорода, применяется в производстве молочнокислых продуктов, кваса, хлебных заквасок, квашении капусты, огурцов.



Производные моносахаридов

I. Аминосахара – моносахариды, содержащие аминогруппу.

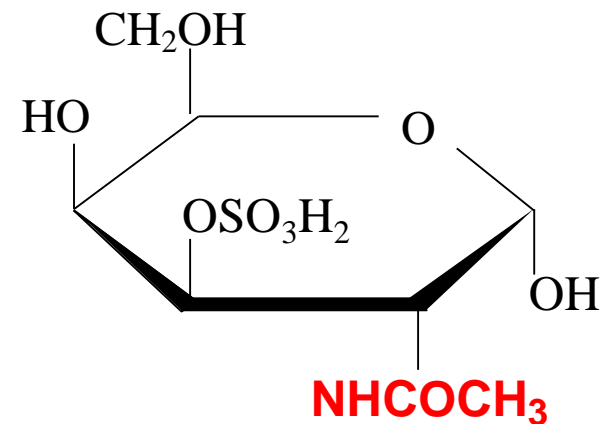
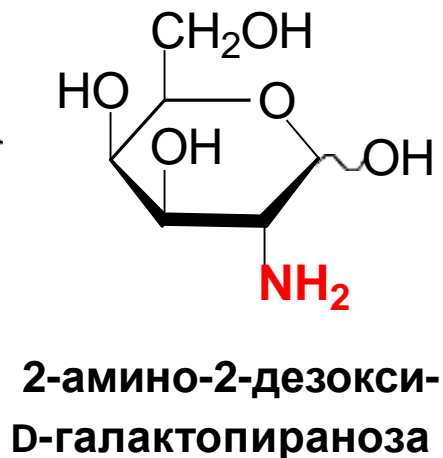
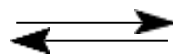
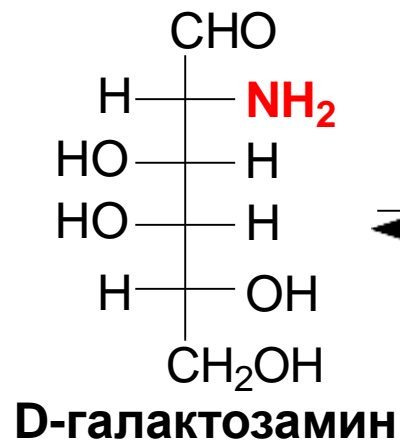
В природных аminosахарах аминогруппа часто ацетилирована (ацилирована), алкилирована или сульфатирована.



Глюкозамин

- включается в гетерополисахариды (аминогруппа может быть ацетилирована или сульфатирована) – основа соединительной ткани;
- *входит в состав гепарина* (большинство остатков глюкозамина сульфатировано по аминогруппе и группе OH в положении 6) - предотвращающего свертывание крови
- вырабатывается хрящевой тканью суставов;
- используется в медицине как N-ацетиламино- в качестве нестероидного, противовоспалительного препарата;
- входит в состав синовиальной жидкости;

Аминосакхара



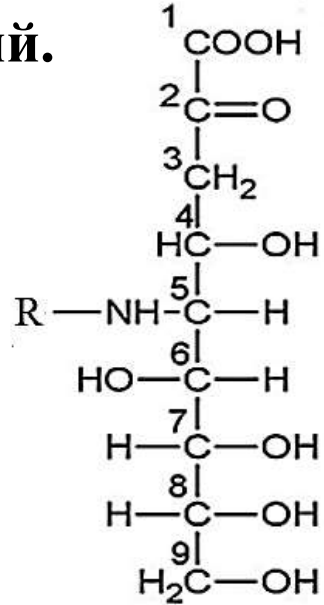
2-ацетамидо-2-дезокси-
 α -D-галактопираноза - 4- сульфат

N-ацетил- α -D-галактозамин - 4- сульфат

Галактозамин

- **ВХОДИТ В СОСТАВ** гетерополисахаридов в виде N-ацетилгалактозамина, также сульфо группа в положениях 4 или 6; (хондроитинсульфаты) – основа соединительной ткани;
- вырабатывается хрящевой тканью суставов;
- **ВХОДИТ В СОСТАВ** синовиальной жидкости;
- используется как лекарственный препарат для коррекции метаболизма костной и хрящевой ткани.

II. Сиаловые кислоты (от греч. сиалон «слюна») – девятиуглеродные моносахариды, общее название N-ацетилпроизводных нейраминовой кислоты (ацилирование происходит ацетильным или гидроксиацетильным остатком). Встречаются у животных, растений, бактерий.



R = H – нейраминовая кислота;

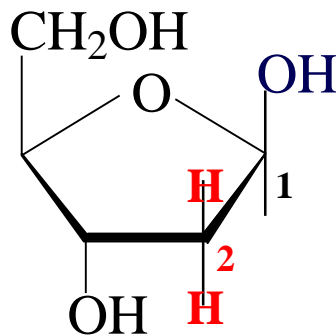
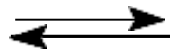
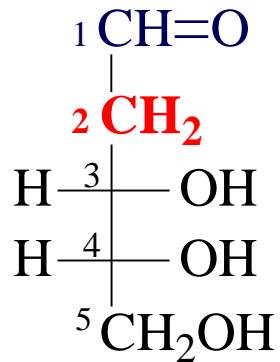
R = CH₃CO- – N-ацетилнейраминовая кислота

R = HOCH₂CO- – N-гликолилнейраминовая кислота

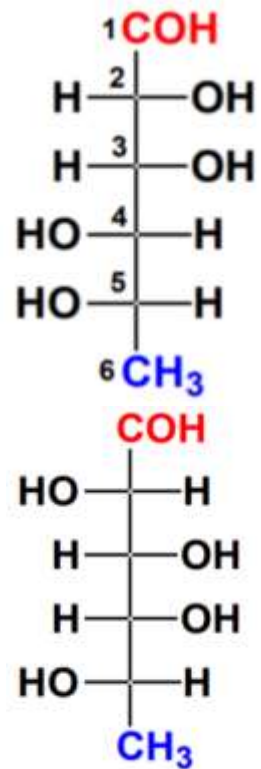
Наибольшее значение имеет N-ацетилнейраминовая кислота.

- Содержатся в свободном состоянии в **спинномозговой жидкости, в секретах слюнных желез, слизи.**
- Входят в состав **гликопротеинов белков крови, гликолипидов (ганглиозиды мозга), олигосахаридов молока,** придают оболочкам клеток отрицательный заряд.
- Обеспечивает **защиту слизистых оболочек** от механических и химических повреждений. Повышение концентрации сиаловых кислот в крови наблюдается **при воспалительных процессах** (ревматоидный артрит), что используется в диагностике.

III. Дезоксисахара – моносахариды, содержащие в молекуле один или несколько атомов водорода вместо гидроксильных групп.



2-дезоксi-β-D-рибоза – структурный компонент ДНК.



6-дезоксi-манноза (L-рамноза)

Входит в состав растительных гликозидов, бактериальных и растительных полисахаридов (**камеди, гемицеллюлозы**).

6-дезоксi-L-галактоза (L-фукоза)

Компонент бактериальных и растительных полисахаридов.

Входит в состав гликопротеидов крови и тканей, олигосахаридов **молока**, содержится в **слюне**.

Олигосахариды – содержат в своем составе от 2 до 10 остатков моносахаридов, соединенных **О-гликозидными связями**.

В зависимости от количества моносахаридных остатков в молекуле олигосахарида различают:

дисахариды (мальтоза, изомальтоза, лактоза, сахароза, целлобиоза);

трисахариды (рафиноза, мальтотриоза);

тетрасахариды (стахиноза).



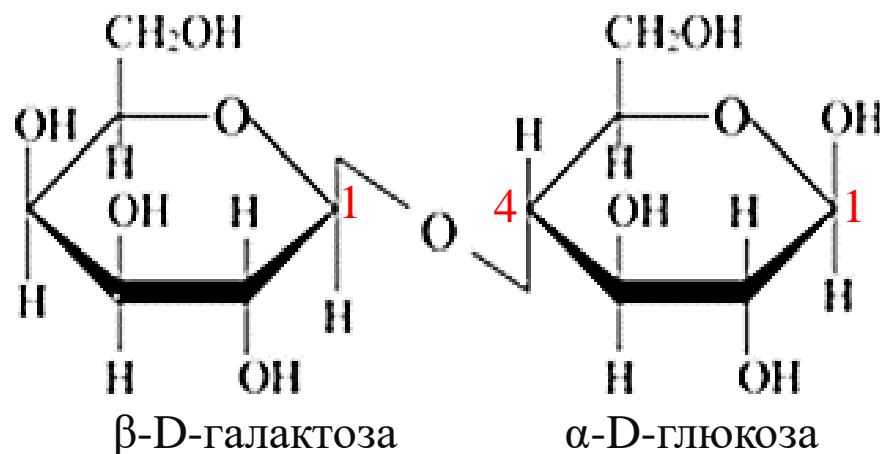
Гликозидная связь образуется в результате взаимодействия между полуацетальным гидроксилом сахара и гидроксильной группой органического соединения!

Наиболее биологически важные олигосахариды

Восстанавливающие дисахариды – в образовании О-гликозидной связи принимают участие полуацетальный гидроксил одного углевода и спиртовый гидроксил второго; **имеется свободный полуацетальный гидроксил**. Взаимодействуют с окислителями.

Лактоза (молочный сахар) – восстанавливающий природный дисахарид (β -D-галактозы и α -D-глюкоза, соединённые β -1,4-О-гликозидной связью):

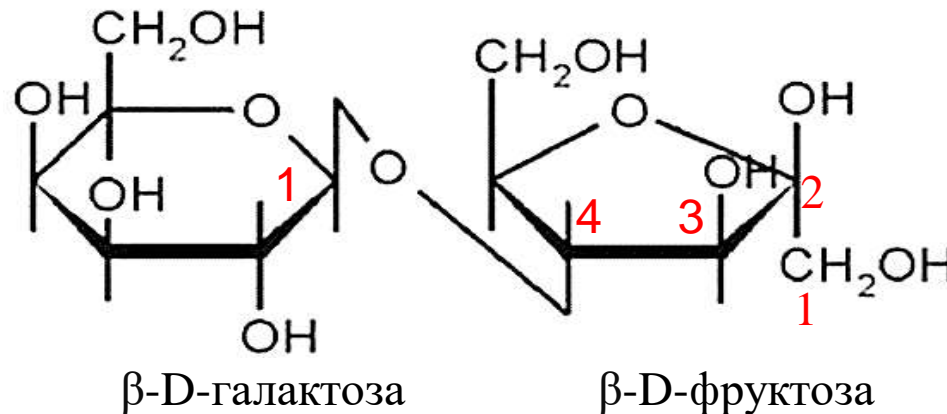
- содержится в молоке и молочных продуктах;
- менее сладкая, чем сахароза;
- применяется для изготовления детского питания, таблеток (напр., пенициллина)



Наиболее биологически важные олигосахариды

Лактулоза - восстанавливающий **синтетический** дисахарид (β -D-галактоза и β -D-фруктоза, соединённые β -1,4-О-гликозидной связью):

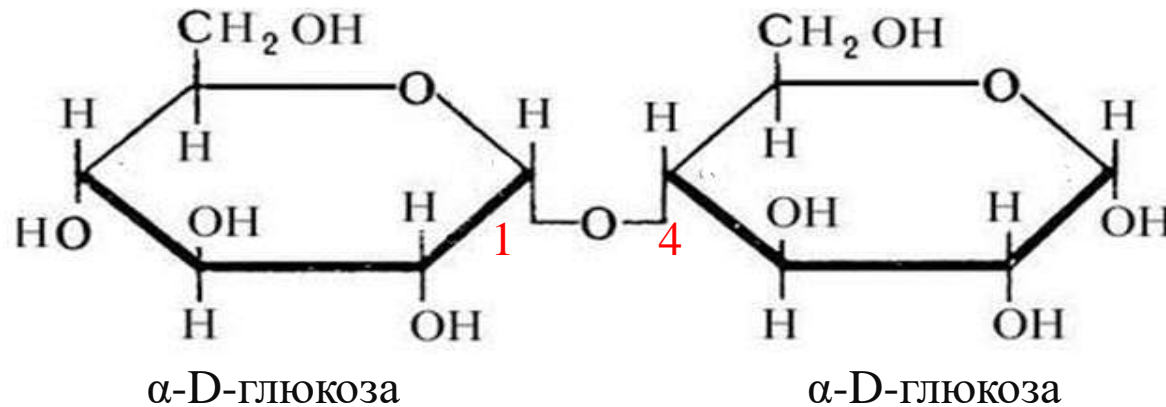
- получают изомеризацией лактозы в щелочной среде;
- используется как осмотическое слабительное, при дисбактериозе;
- в двенадцатиперстной кишке человека нет ферментов, расщепляющих лактулозу, она расщепляется лишь микрофлорой толстого кишечника;
- входит в состав слабительных средств (**расщепляется кишечной флорой толстой кишки на низкомолекулярные органические кислоты, что приводит к понижению pH и повышению осмотического давления**);
- активирует лактобактерии и бифидобактерии кишечника, увеличивает их концентрацию, уменьшает количество вредных бактерий и продуктов гниения аммиака, скатола, индола и др. токсинов.



Наиболее биологически важные олигосахариды

Мальтоза (лат. *maltum* – солод)- восстанавливающий природный дисахарид (две α -D-глюкозы, соединённые α -1,4-О-гликозидной связью):

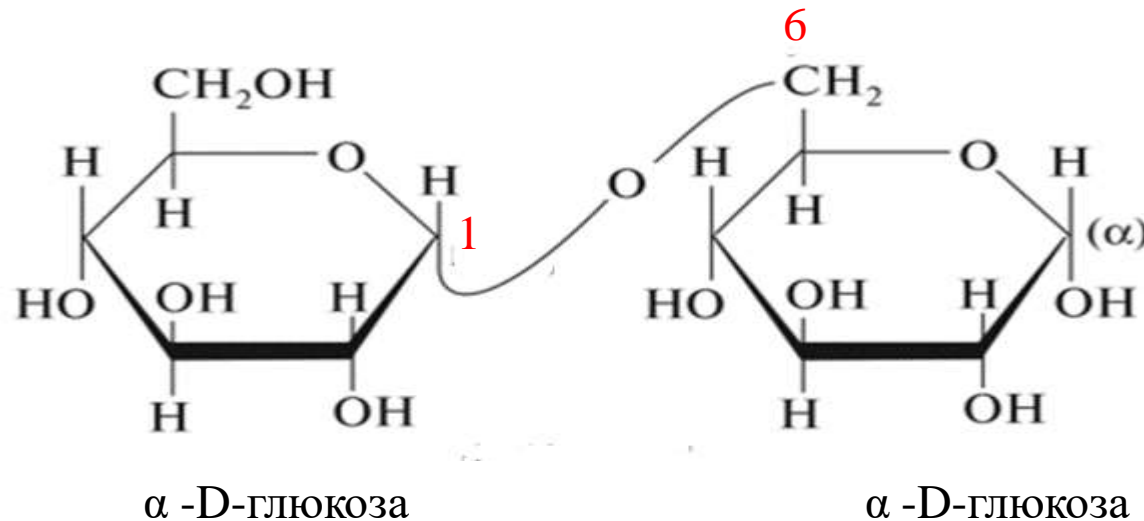
- содержится в солоде, является результатом естественного брожения солодовых культур;
- образуется при неполном гидролизе крахмала;
- менее сладкая, чем сахароза (~ в 3 раза).



Наиболее биологически важные олигосахариды

Изомальтоза - восстанавливающий природный дисахарид (две α -D-глюкозы, соединённые α -1,6-О-гликозидной связью):

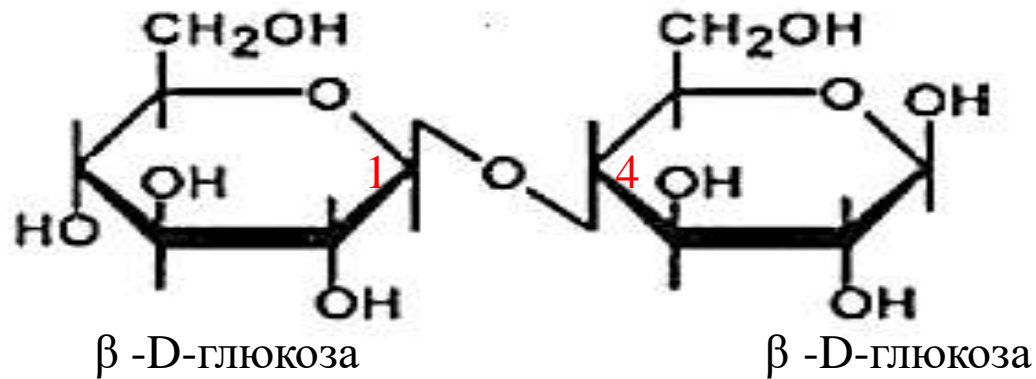
- промежуточный продукт, образующийся при расщеплении крахмала в кишечнике;
- обнаружена в многих растениях в небольших количествах.



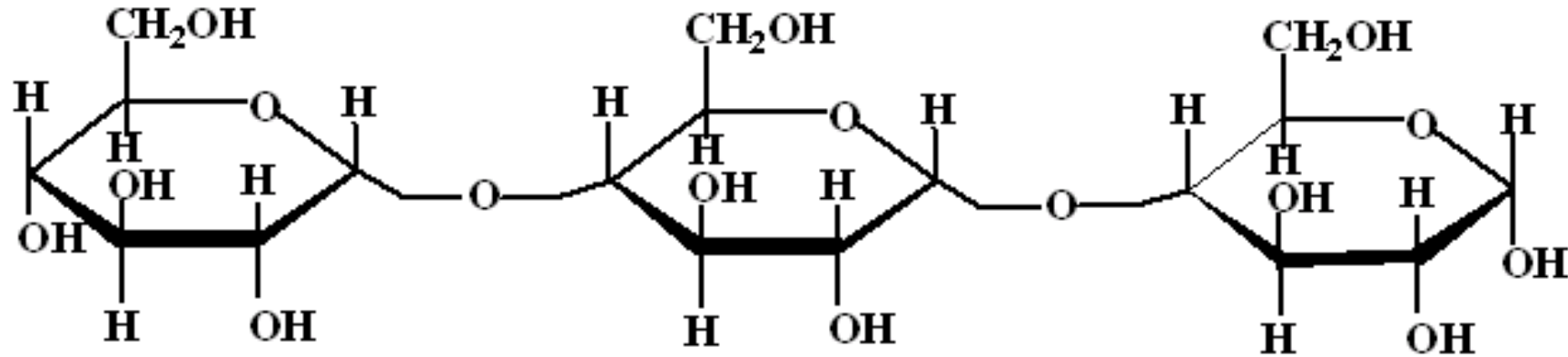
Наиболее биологически важные олигосахариды

Целлобиоза - восстанавливающий дисахарид (две β -D-глюкозы, соединённые β -1,4-О-гликозидной связью):

- образуется при неполном гидролизе целлюлозы;
- не расщепляется в ЖКТ человека;
- в свободном виде содержится в соке некоторых деревьев.



Мальтотриоза – восстанавливающий трисахарид, состоящий из 3-х молекул α -D-глюкоз, соединенных α -1,4-О-гликозидными связями:

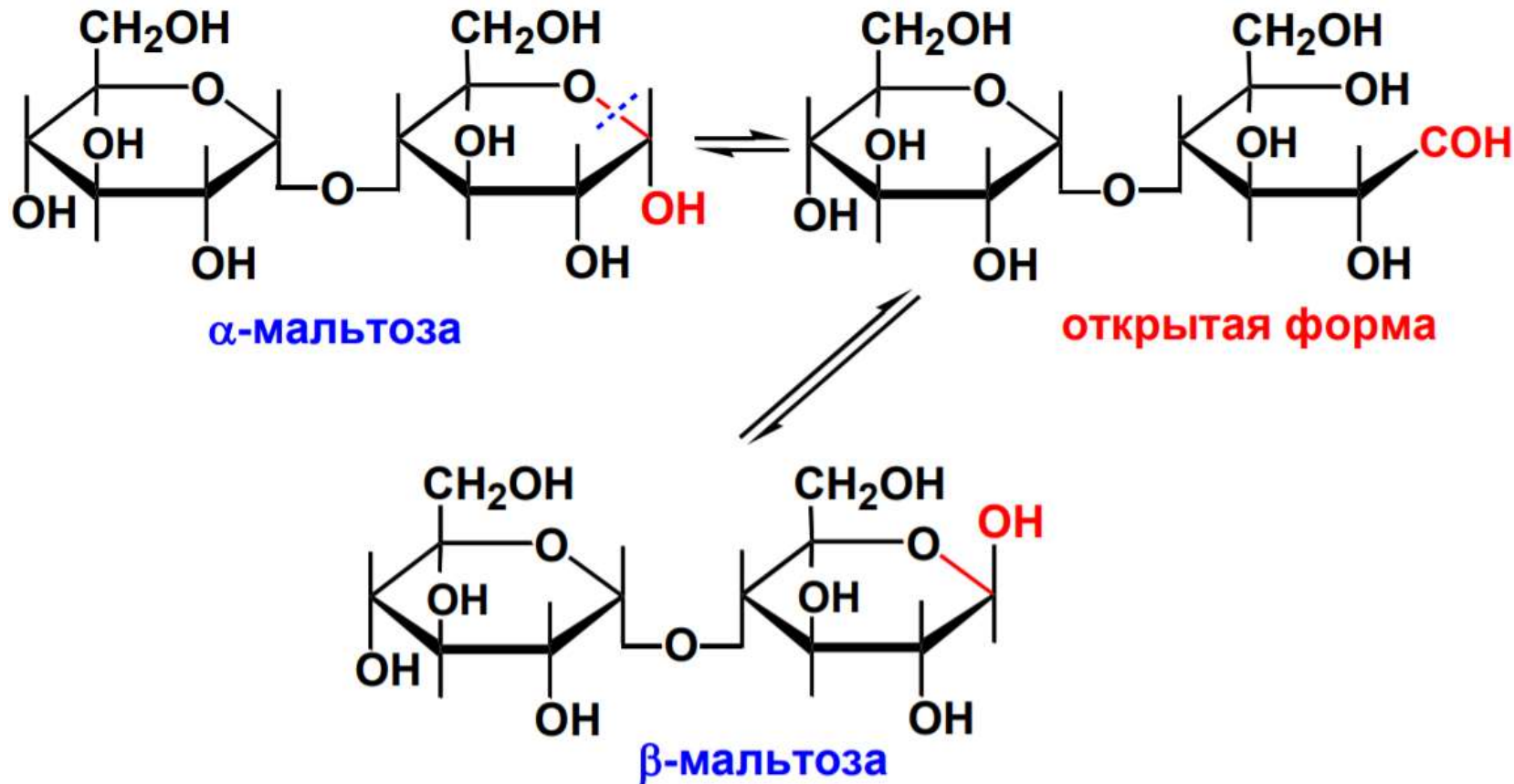


Получается при переваривании крахмала ферментом α -амилазой, в основном в тонком кишечнике.

Химические свойства

Цикло-оксо-таутомерия восстанавливающих дисахаридов

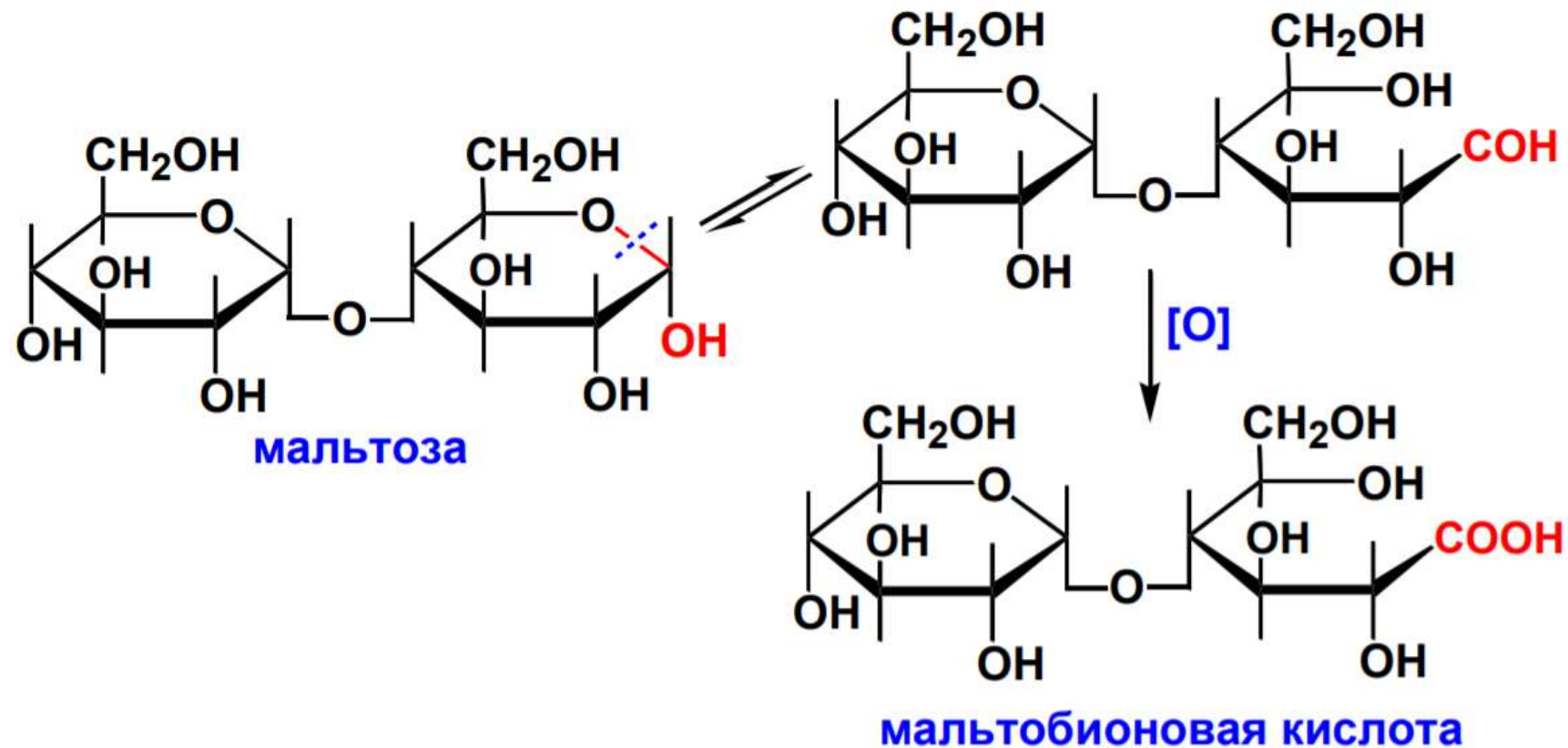
Восстанавливающие дисахарида существуют в виде α - и β -аномеров:



Химические свойства

Окисление восстанавливающих дисахаридов

Восстанавливающие дисахарида способны окисляться до **бионовых кислот**.



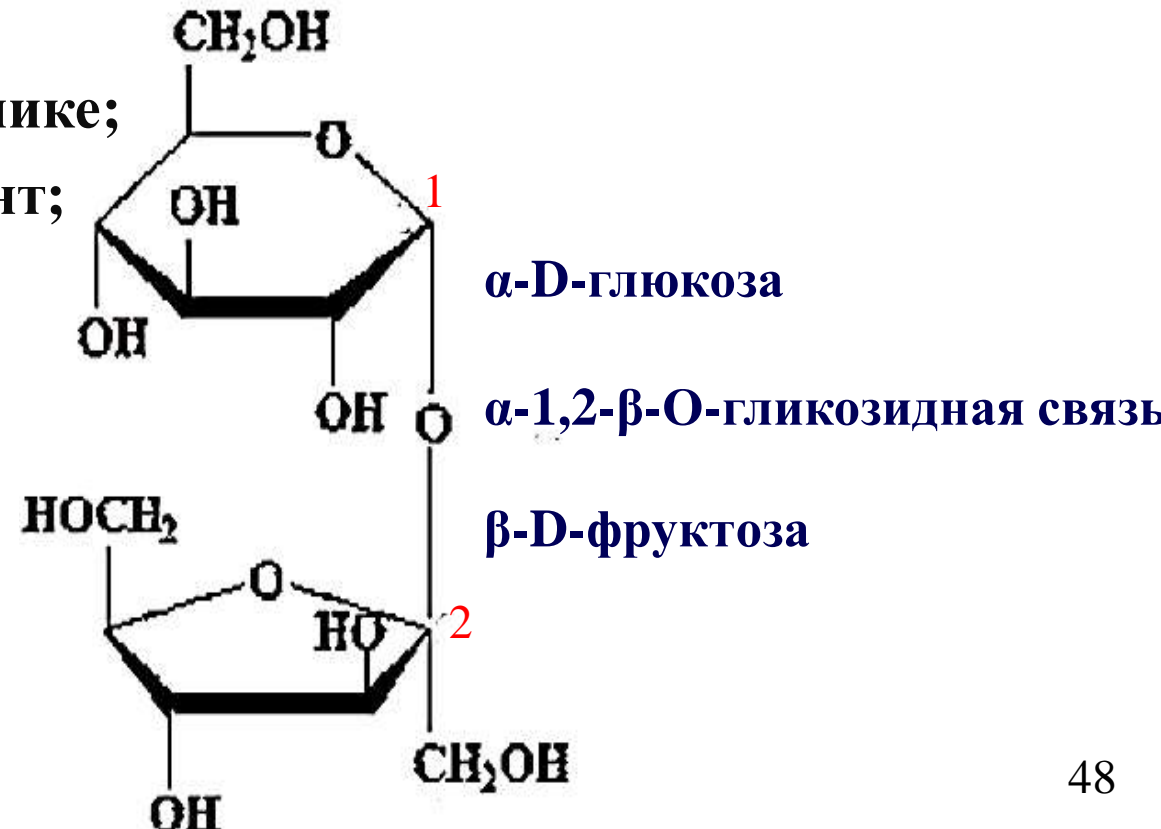
Окислители: реактив Толленса ($[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$), гидроксид меди (II) и др.

Наиболее биологически важные олигосахариды

Невосстанавливающие дисахариды – О-гликозидная связь образуется за счет двух полуацетальных гидроксильных групп; в молекуле нет свободного полуацетального гидроксила. Не взаимодействуют с окислителями.

Сахароза (тростниковый сахар) – невосстанавливающий природный дисахарид (α -D-глюкоза и β -D-фруктоза, соединённые α -1,2- β -O-гликозидной связью):

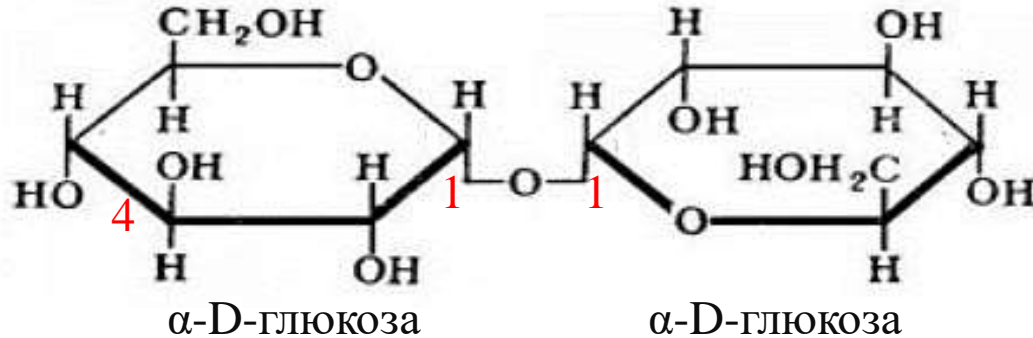
- растворим в воде, обладает сладким вкусом;
- содержится в сахарной свёкле, сахарном тростнике;
- используется как пищевой продукт и консервант;
- не взаимодействует с окислителями.



Наиболее биологически важные олигосахариды

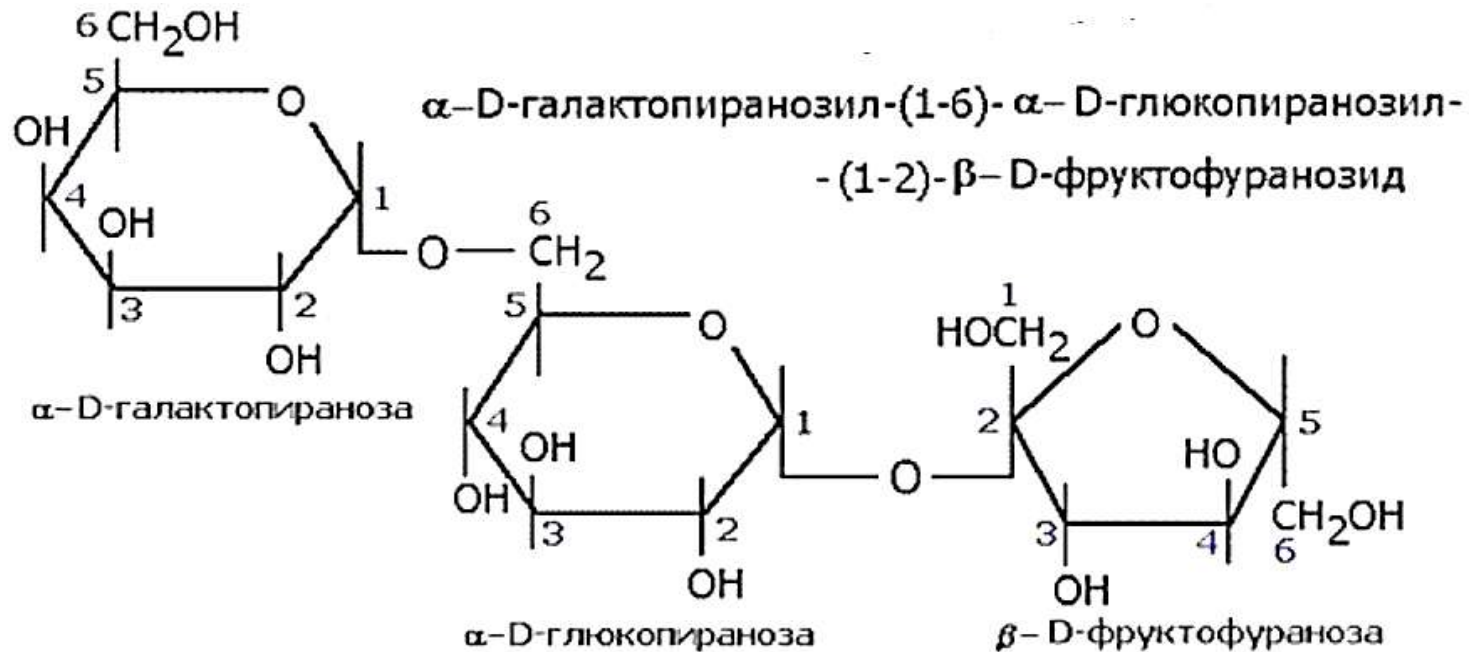
Трегалоза – невосстанавливающий природный дисахарид (α -D-глюкоза и α -D-глюкоза, соединённые α -1,1-O-гликозидной связью):

- содержится в грибах, лишайниках, водорослях, в некоторых высших растениях;
- используется для предотвращения и купирования синдрома сухого глаза в составе увлажняющего раствора.



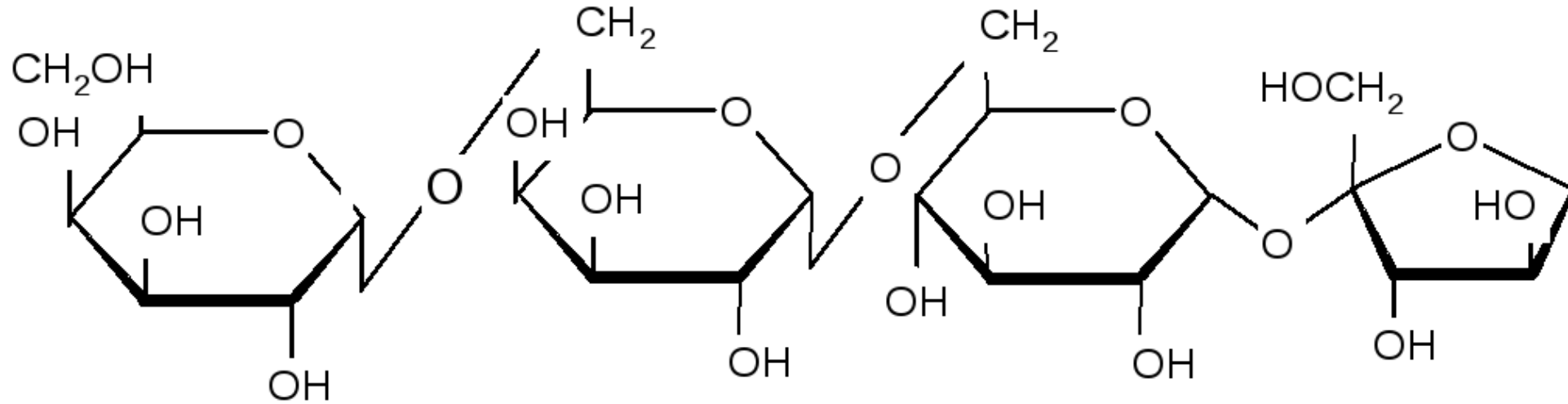
Для защиты глаз, увлажняющий и смазывающий препарат «треалоз»

Рафиноза – невосстанавливающий природный трисахарид, состоящий из остатков α -D-галактозы, α -D-глюкозы и β -D-фруктозы:



- содержится в сахарной свекле, семенах хлопчатника, в фасоли и др. бобовых;
- в человеческом организме отсутствует фермент, переваривающий рафинозу, переваривается в нижнем отделе кишечника ферментами бактерий;
- необходимы для питания кишечных бифидобактерий.

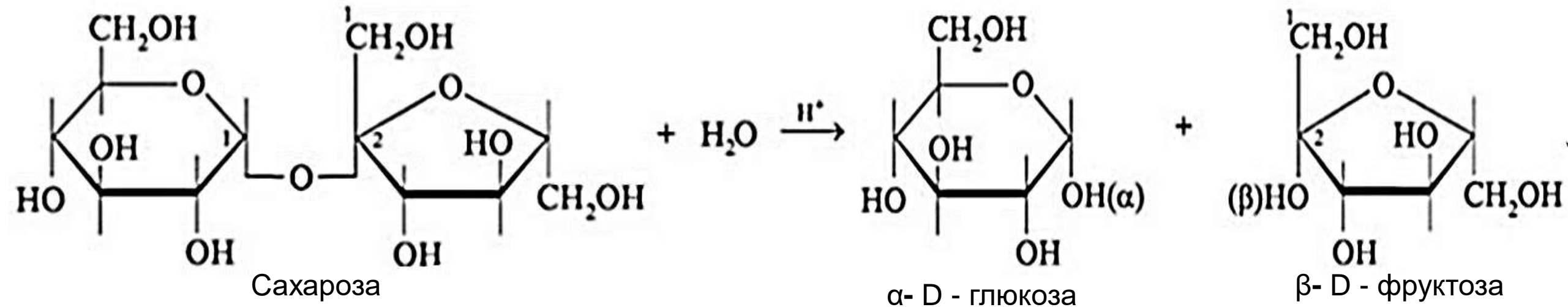
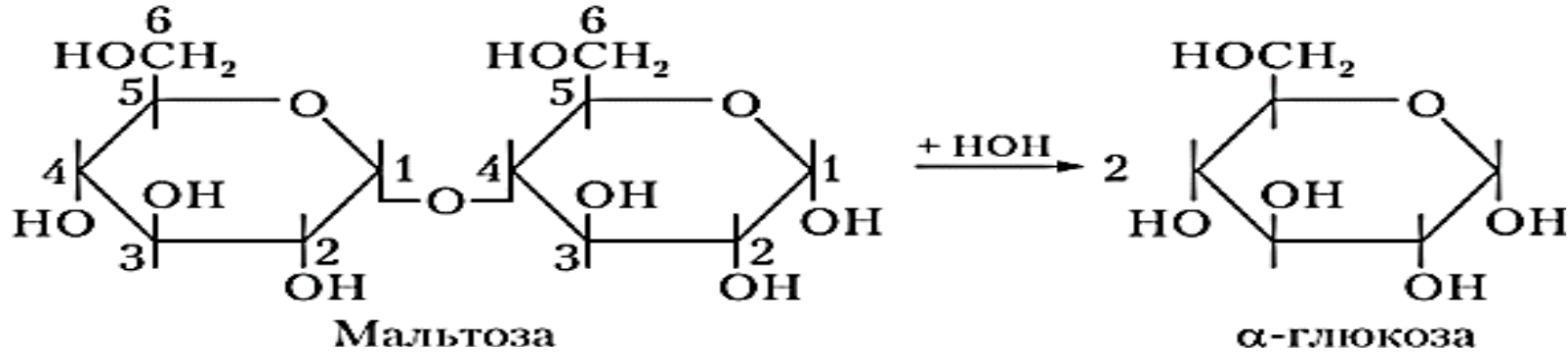
Стахиноза – невосстанавливающий тетрасахарид, состоящий из двух остатков α -D-галактозы, одного α -D-глюкозы и одного β -D-фруктозы:



- резервный углевод, содержится в семенах, луковицах и корнях некоторых растений (фасоль, соя, клевер и др.);
- может служить в растительных клетках донором и акцептором остатка галактозы в реакциях транс-гликозилирования углеводов;
- обладает пребиотическими бифидогенными свойствами, необходим для питания кишечных бифидобактерий, способствуют увеличению их количества.

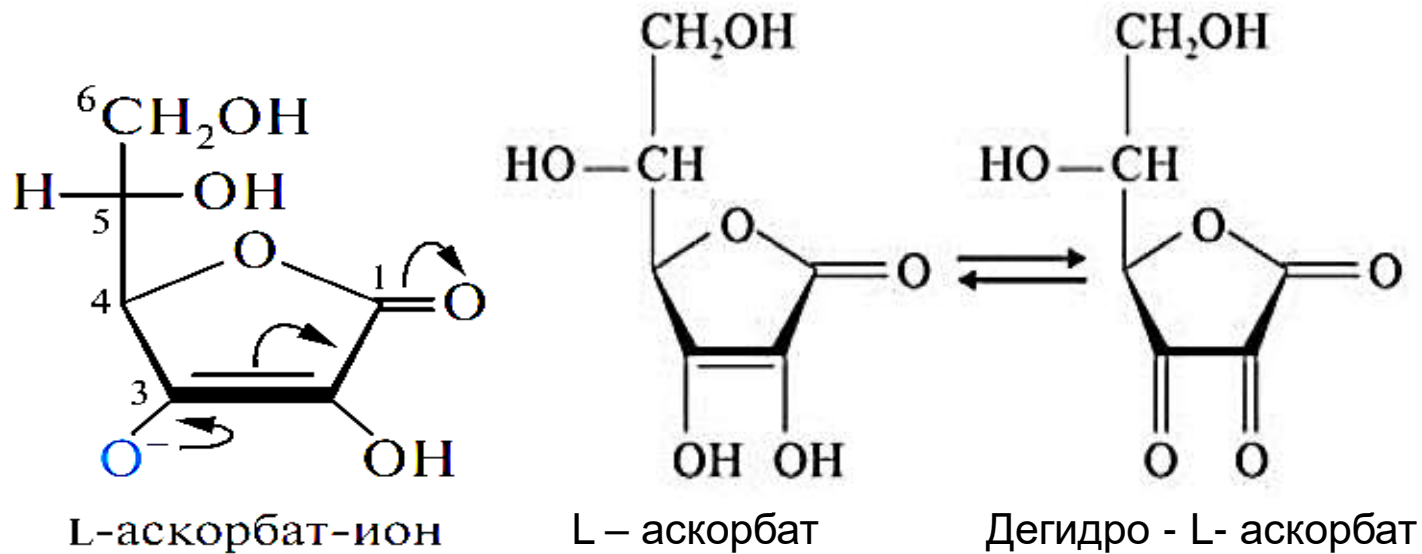
Для олигосахаридов характерна реакция *гидролиза* в кислой среде или под действием ферментов.

При гидролизе различные олиго сахара расщепляются на составляющие их моносахариды за счет разрыва О-гликозидной связи между ними:



Аскорбиновая кислота (витамин С) - производное углевода L-гулозы

Сильный восстановитель!



Гамма-лактон 2,3-дегидро-L-гулоновой кислоты

Получают из D-глюкозы, которую каталитически гидрируют до D-сорбита, последний микробиологически (с помощью *Acetobacter suboxydans*) окисляют до L-сорбозы. Завершающей стадией является обработка L-сорбозы ацетоном и гидролиз продукта этой реакции.

Функции витамина С



Продукты питания, наиболее богатые витамином С	мг/100 г
Свежая смородина, свежая петрушка	200
Гуава консервированная	180
Сырой красный сладкий перец	165
Сырой зеленый сладкий перец	127

- **белый кристаллический порошок кислого вкуса;**
- **обладает мощной антиоксидантной функцией, обезвреживает свободные радикалы в клетках, защищает от оксидативного стресса;**
- **является коферментом многих метаболических процессов (напр., синтез коллагена);**
- **восстанавливает в кишечнике Fe^{3+} до Fe^{2+} и обеспечивает всасывание железа;**
- **участвует в синтезе и превращении дофамина в норадреналин;**
- **активирует процессы обезвреживания токсинов в печени (в результате реакций гидроксилирования).**

Пищевой сахар

Пищевой сахар получают из сахаросодержащего сырья (сахарной свеклы или тростникового сахара-сырца), основной компонент - **сахароза**, **гликемический индекс*** (ГИ) продукта равен **65**.

Гликемический индекс - это показатель, который отражает, как влияет употребление данного продукта на повышение глюкозы в крови. За эталон принято изменение уровня сахара в крови через 2 часа после употребления **глюкозы**. **ГИ** глюкозы принят за 100.

ГИ остальных продуктов отражает сравнение влияния содержащихся в них углеводов на изменение уровня сахара в крови с влиянием такого же количества **ГЛЮКОЗЫ**.

Название продукта	Гликемический индекс продукта	Калорийность (на 100 грамм)
Рис (зерно)	60	303
Сахар-песок	65	399
Хлеб пшеничный муки	60	174
Голубика	55	39

Сахарозаменители (ксилит, сорбит, фруктоза и др.) - вещества, воспринимающиеся вкусовыми рецепторами языка сладкими и использующиеся вместо сахара и сладких продуктов.

Применение:

- для снижения калорийности (ожирение, диета);
- при сахарном диабете.

Требования к сахарозаменителям:

- приятный сладкий вкус;
- безвредность;
- практически полное отсутствие влияния на углеводный обмен;
- низкая калорийность;
- хорошая растворимость в воде;
- стойкость к кулинарной обработке (температуре).

По классификации Международной ассоциации производителей подсластителей и низкокалорийных продуктов (Calorie Control Council):

выделяют две группы:

1) сахарозаменители - углеводы или сходные по структуре вещества, медленнее усваивающиеся и мало отличающиеся от сахара по сладости и калорийности (фруктоза, ксилит, сорбит);

2) интенсивные подсластители - существенно отличаются по структуре от углеводов, имеют очень низкую калорийность и очень сладкий вкус, значительно слаще сахара, не принимают участия в обмене веществ (цикламат натрия, стевиозид, сахарин, аспартам).

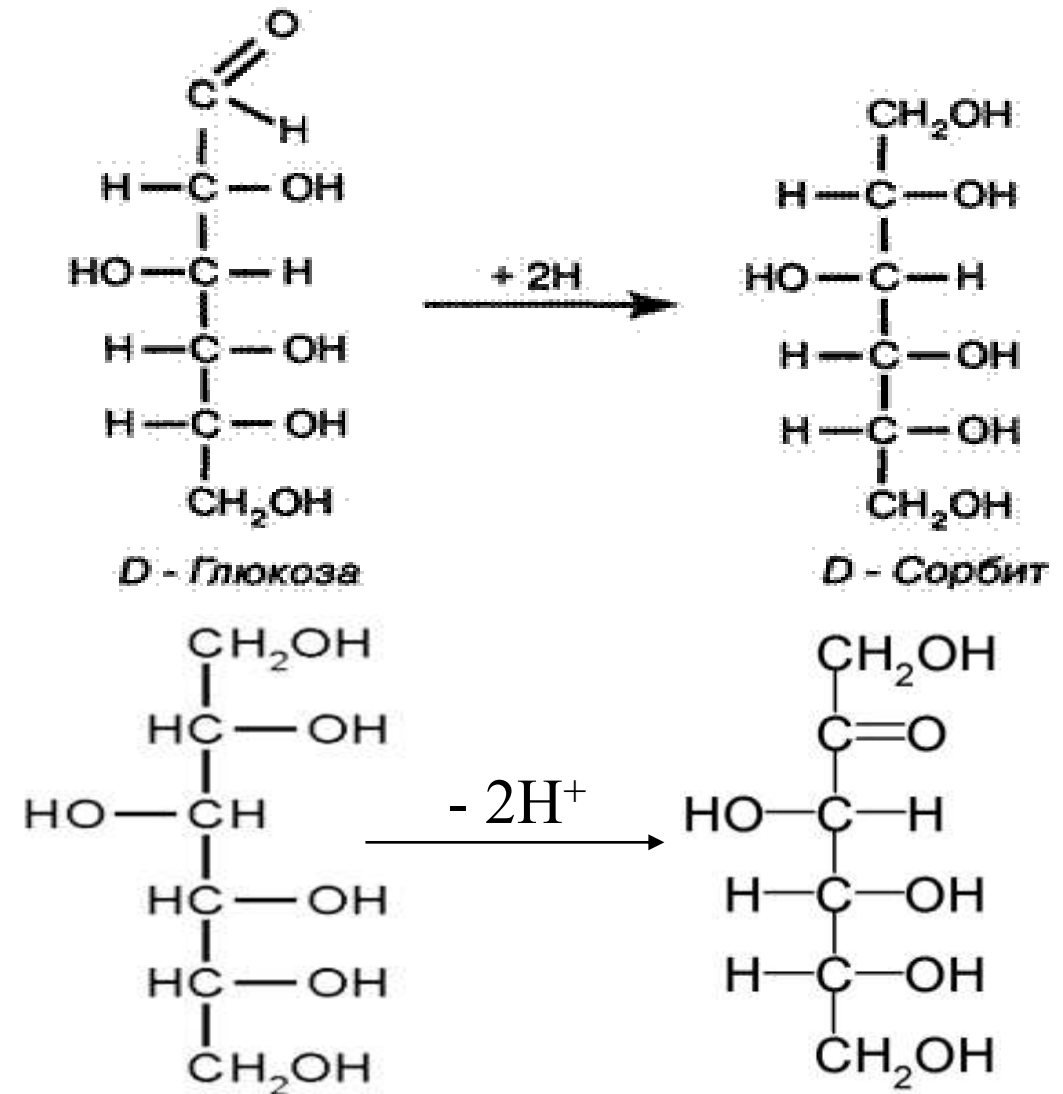
Метаболизм сахарозаменителей или подсластителей меньше нуждается в инсулине, умеренное употребление не приводит к гипергликемии!

Натуральный сахарозаменитель
Сорбит или сорбитол (пищевая добавка E420)
получают гидрированием глюкозы.

Сорбит под действием **сорбитолдегидрогеназы** в организме превращается в фруктозу, которая далее включается в общий обмен углеводов:

Использование:

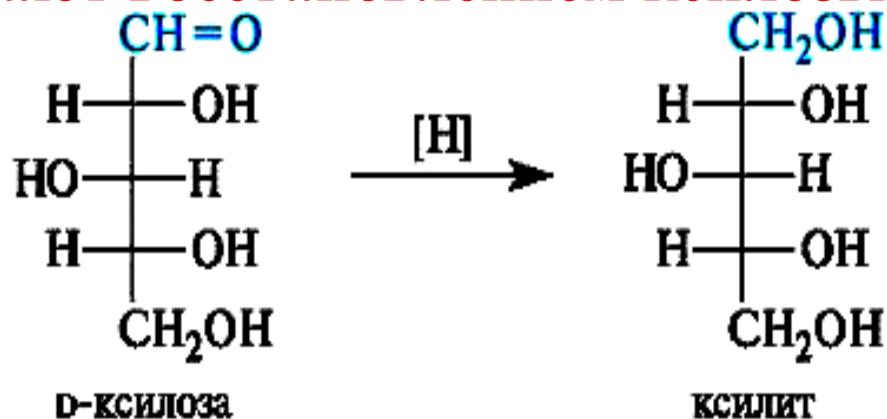
- сорбит используется как мочегонное и желчегонное средство;
- в зубных пастах и жевательных резинках для предотвращения кариеса;
- способен подавлять рост грибков рода *Candida*, вызывающих кандидоз;
- **слишком высокая его концентрация в клетках может вызвать их дисфункцию, в хрусталике глаза способствует развитию катаракты.**



Натуральный сахарозаменитель

Ксилит (пищевая добавка E967)

получают восстановлением ксилозы в присутствии катализаторов (Ni, Al, Ti):

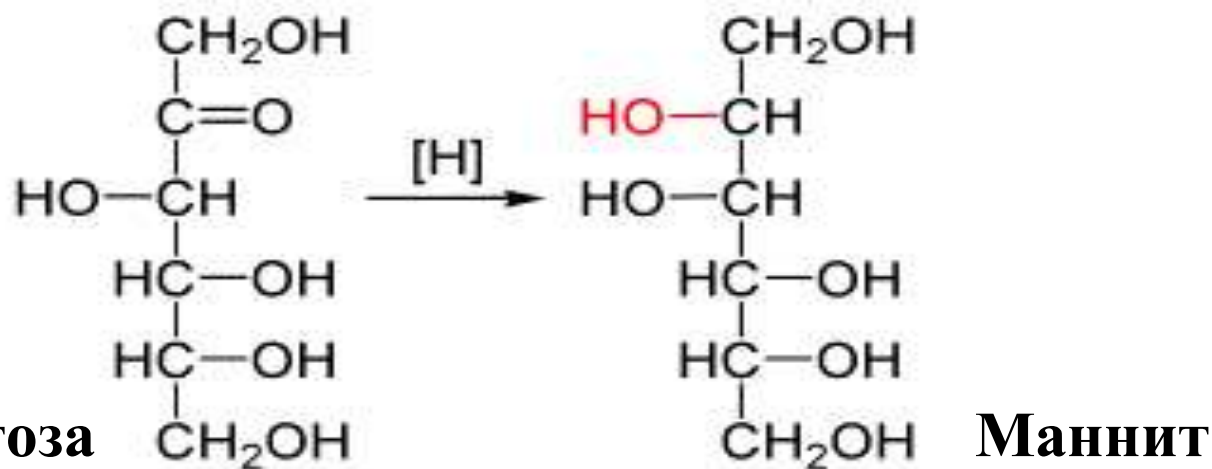


Использование:

- При сахарном диабете, метаболическом синдроме и ожирении (т. к. не приводит к чрезмерному повышению инсулина).
- Для приготовления диетических продуктов (кроме дрожжевого теста, т.к. снижает активность роста дрожжей).
- В жевательных резинках для борьбы с кариесом (не может стать пищей для бактерий *Streptococcus mutans*, основных кариесогенных бактерий).
- При лечении синусита и для промывания полости носа (затрудняет прилипание к клеткам слизистой оболочки болезнетворных бактерий, вызывающих воспаление).
- Используется как желчегонное средство.
- **Ксилит вызывает охлаждающее ощущение на языке, которое объясняется отрицательной теплотой его растворения.**

Натуральный сахарозаменитель

Маннит (пищевая добавка E421) получают восстановлением фруктозы



Использование:

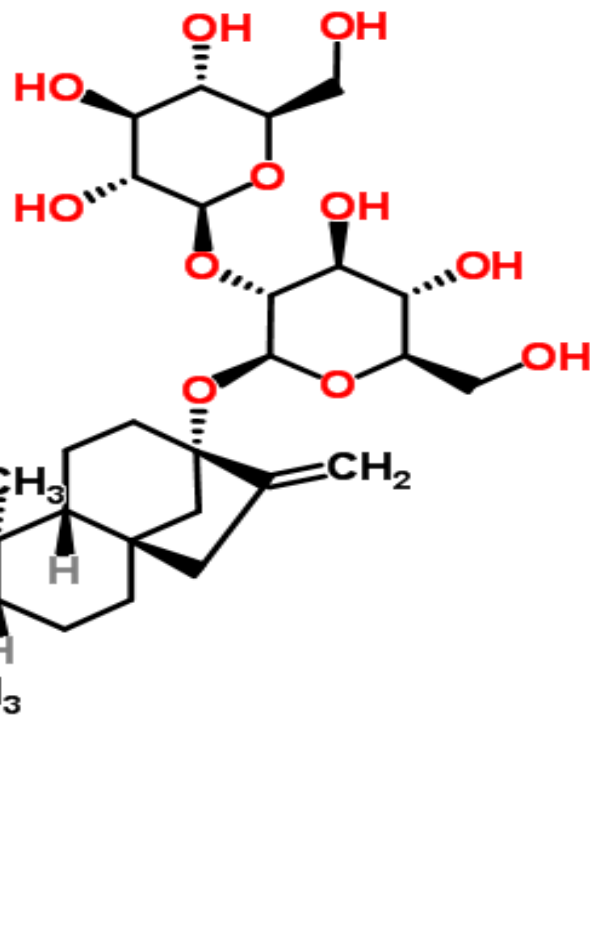
- введенный внутривенно маннит увеличивает объем крови;
- используется для снятия отеков, в том числе отека мозга и снижения внутриглазного давления;
- как добавка, препятствующая образованию комков в молочных и других продуктах;
- при сахарном диабете, усваивается без участия инсулина, ГИ равен нулю;
- не агрессивен к эмали, не провоцирует развитие кариеса;
- **маннит плохо всасывается в тонком кишечнике, вызывая слабительное действие.**

Натуральный подсластитель

Стевиозид (пищевая добавка E960) - получают из листьев растения *Stevia Rebaudiana* Bertoni, произрастающего в странах Центральной и Южной Америки (в основном, в Парагвае и Бразилии).

Использование:

- в 250-300 раз слаще сахарозы;
- устойчив к температуре;
- не влияет существенно на уровень глюкозы;
- улучшает работу сердца;
- понижает кровяное давление;
- обладает противомикробным действием;
- используется для заживления ран;
- снижает аппетит;
- имеет антиоксидантные свойства.



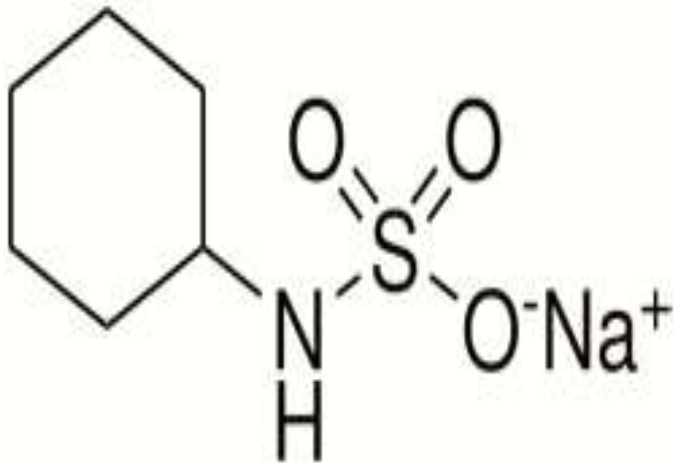
Подсластитель

Цикламат натрия (пищевая добавка E952)

получают сульфированием циклогексиламина.

Использование:

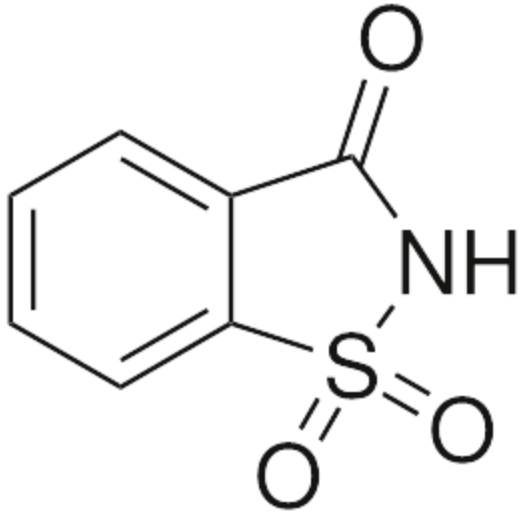
- в 30-50 раз слаще сахара;
- в кишечнике есть бактерии, образующие из цикламата условно тератогенные метаболиты. поэтому не рекомендуется E952 беременным женщинам;
- разрешён более чем в 55 странах, в том числе в странах Европейского союза, запрещён в США с 1969 года ;
- широко используется для подслащивания пищевых продуктов, напитков (в том числе кока коле), лекарственных средств;
- рекомендуют людям, страдающим сахарным диабетом и ожирением (основное преимущество - 0 калорий, т. к. не усваивается организмом);
- способствует возникновению отечности, нарушая обмен веществ.
- способствует развитие мочекаменной болезни.



N-цикло-гексилсульфамат

Подсластитель

Сахарин - (пищевая добавка E954)



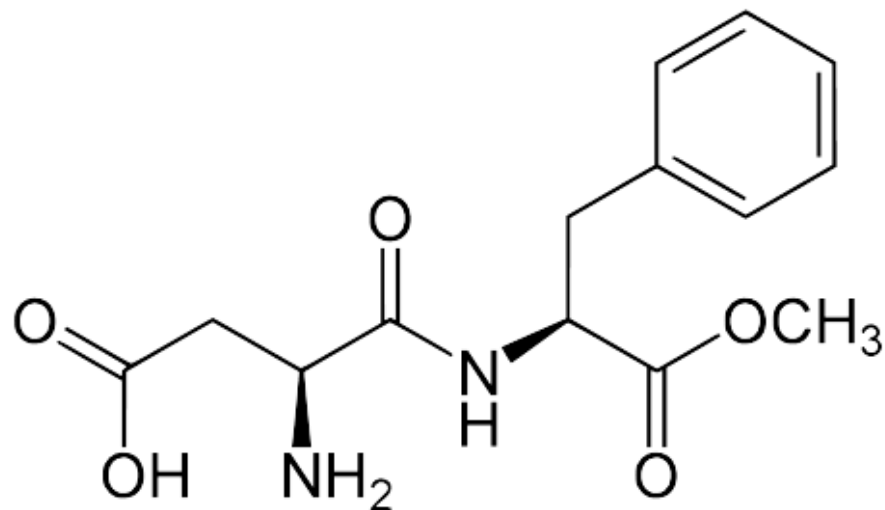
имид орто-сульфобензойной кислоты

Использование:

- слаще сахара примерно в 300-500 раз;
- сахарин не вступает в обмен веществ, 90% его выводится с мочой, а 10% с - каловыми массами;
- есть работы, подтверждающие канцерогенность сахарина, у мышей он повышает вероятность развития опухоли мочевого пузыря (*в США, Канаде и др. странах использование сахарина запрещено*).

Подсластитель

Аспартам - (пищевая добавка E951)



L-Аспартил-L-фенилаланин

Использование:

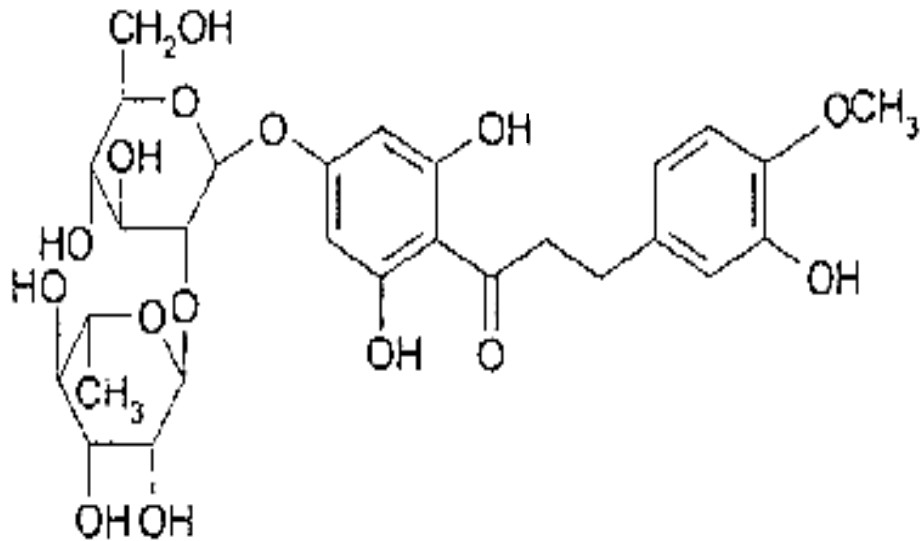
- слаще сахара примерно в 160-200 раз;
- не имеет запаха;
- хорошо растворим в воде;
- калорийность 4 ккал/г;
- вкусовое ощущение сладости медленнее появляется и дольше остаётся;
- при нагреве разрушается, непригоден для подслащивания продуктов, подвергаемых термообработке.

При метаболизме распадается на две аминокислоты (аспарагиновая, фенилалан) и метанол, последний токсичен для организма. При употреблении 1 литра напитка, например пепси колы, подслащённого аспартамом, метанола попадает в организм $\approx 56-60$ мг, при употреблении натурального сока - до 160 мг метанола на литр. Аминокислоты идут на строительство белков. *Противопоказан людям с редким наследственным заболеванием фенилкетонурия!*

Сладкие вещества из цитрусовых

Подсластитель

Неогесперидин дигидрохалкон - (пищевая добавка E959)



Использование:

- для придания низкокалорийных продуктов сладкого вкуса, рекомендован при сахарном диабете;
- из-за ментолоподобного привкуса используется практически только в сочетании с другими подсластителями, эффект синергизма;
- проявляет свойство усиления вкуса и запаха;
- E959 в РФ входит в состав следующих продуктов: *жевательные резинки, жировые эмульсии (колбасы), фруктовые желе (мармелад), фруктовые соки и молочные продукты с низкой калорийностью и др.*

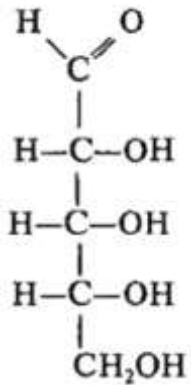
Неогесперидин дигидрохалкон (растительный гликозид), получают из горькой кожи грейпфрута и апельсина (придает цитрусовым горечь), каталитическая гидратация сырья позволяет получить вещество почти в **2000 раз слаще сахарозы.**

Сравнительная характеристика сахарозаменителей и подсластителей

Название	Ксилит	Фруктоза	Сорбит	Маннит	Стевиозид	Цикламат	Аспартам
Коэффициент сладости	1	1,7	0,6	0,5	300	40	180
Содержание калорий в 100 г продукта	243	400	260	370,9	0	0	400
ГИ	7	50	4	0	0	0	0
Термообработка	возможна	возможна	70 С ⁰	возможна	возможна	возможна	нет
Негативное влияние	нет	да	нет	нет	нет	нет	нет

Задание для закрепления материала лекции:

1. Напишите структурные формулы Хеуорса аномеров для D–ксилозы и L–галактозы.
2. Чему равно число гидроксильных групп в молекуле: 1) глюкозы; 2) рибозы; 3) сорбита; 4) сахарозы?
3. Даны: глицерин, сахароза, этанол, глюкоза, этиленгликоль. Какие из этих соединений при нагревании с гидроксидом меди (II) образует осадок красного цвета?
4. Какие сложные эфиры можно получить из продуктов молочнокислого и спиртового брожения глюкозы? Напишите реакции этерификации и назовите сложные эфиры с уксусной кислотой .
5. Напишите уравнение реакции, при помощи которых можно отличить водный раствор глюкозы от раствора сахарозы?
6. Классифицируйте следующий углевод:



- А) альдопентоза
- Б) кетогексоза
- В) альдогексоза
- Г) кетопентоза
- Д) дисахарид

7. Какие функциональные группы содержит глюкоза:

- А) карбоксил
- Б) аминогруппа
- В) кето группа
- Г) гидроксо группа
- Д) альдегидная



Заключение

Разнообразие функций углеводов в организме человека обусловлено не только собственной структурой, но и способностью связываться и образовывать еще более разнообразные структуры с др. классами соединений (белками, липидами).

Литература, рекомендуемая для подготовки к занятиям:

- 1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник для студентов вузов / А.С. Берлянд, Ю.А. Ершов, В.А. Попков; под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Высшая школа, 2009. – 559 с.**
- 2. Попков В.А. Общая химия: учебник / В.А. Попков, С.А. Пузаков. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2010. – 976 с. – URL:**
<http://www.rosmedlib.ru/book/ISBN9785970415702.html>
- 3. Пузаков, С.А. Химия: учебник / Пузаков С.А. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2006. – 640 с. – <http://www.rosmedlib.ru/book/ISBN5970401986.html>**
- 4. Биоорганическая химия: учебник для студентов медицинских вузов / Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков, С.Э. Зурабян. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2010. – 416 с.**

Спасибо за внимание!



Будьте здоровы!