

ПОЛИСАХАРИДЫ

Понятие. *Полисахариды* - это высокомолекулярные продукты конденсации более пяти моносахаридов и их производных, связанных друг с другом О-гликозидными связями, и образующие линейные или разветвленные цепи.

Молекулярная масса полисахаридов колеблется от нескольких тысяч до нескольких миллионов единиц. В составе полисахаридов обнаружено свыше 20 различных видов моносахаридов и их производных, наиболее часто встречаются: из гексоз - D-глюкоза, D-галактоза, L-фруктоза, D-манноза; из пентоз - D-ксилоза, L-арабиноза; из дезоксисахаров - L-рамноза, D-фукоза; из продуктов восстановления D-маннозы - спирт маннит; из продуктов окисления моносахаридов - D-глюкуроновая, D-маннуриновая, D-галактуроновая, D-гулуриновая кислоты.

Моносахариды и их производные входят в состав полисахаридов в пиранозной, реже фуранозной форме. Образование О-гликозидной связи происходит за счет полуацетального (гликозидного) гидроксильного одного моносахарида и водорода гидроксильной группы другого моносахарида.

Классификация. Полисахариды делят на два типа: *гомополисахариды* (гомополимеры) *гетерополисахариды* (гетерополимеры). Гомополисахариды построены из моносахаридных единиц (мономеров) одного типа (например, крахмал, клетчатка, гликоген, хитин), а гетерополисахариды - из остатков различных моносахаридов и их производных (например, гемицеллюлозы, инулин, пектиновые вещества, слизи и камеди).

Полисахариды можно классифицировать по функции (запасные, структурные, защитные), по происхождению (фитополисахариды, зоополисахариды, полисахариды микроорганизмов), по кислотности (нейтральные и кислые), по характеру скелета (линейные и разветвленные).

Биологическая роль. Подвергаясь окислительным превращениям, полисахариды обеспечивают Физические свойства. Полисахариды - это большей частью аморфные вещества, нерастворимые

в неполярных растворителях и спирте; растворимость в воде разнообразна: амилоза, гликоген, пектин, агар-агар, слизи растворимы в воде с образованием коллоидных растворов или гелей, а целлюлоза, хитин, некоторые камеди в воде нерастворимы.

Химические свойства. Полисахариды подвергаются кислотному и ферментативному гидролизу с образованием моноили олигосахаридов.

Для извлечения полисахаридов из природного сырья используют горячую или холодную воду, растворы кислот или щелочей.

Качественный и количественный анализ. Методы качественного и количественного анализа основаны на физико-химических свойствах полисахаридов. Количественное содержание полисахаридов в растительном сырье, как правило, определяют гравиметрическим методом.

Особенности заготовки, сушки, хранения. Собирают лекарственное растительное сырье, содержащее полисахариды, в период максимального накопления действующих веществ. Надземные части растений заготавливают только в сухую погоду. Подземные органы, содержащие слизь, обычно не моют, но иногда снимают пробку (корни алтея). Сушка предпочтительна искусственная, при температуре 50-60 °С. Хранят сырье в сухом, прохладном (10-15 °С) помещении, оберегая от амбарных вредителей. При увлажнении сырье отсыревает, плесневеет, прокисает, темнеет, поражается микроорганизмами.

Фармакологические свойства. Полисахариды и их производные обладают способностью пролонгировать действие лекарств и иммунологической активностью, оказывают противовоспалительное, обволакивающее и ранозаживляющее действие.

Распространение в природе и применение в медицине. К растительным полисахаридам, или фитополисахаридам, относятся целлюлоза, инулин, крахмал, слизи, камеди, пектиновые вещества.

Целлюлоза (клетчатка) - полисахарид, составляющий основную массу клеточных стенок растений. Молекула клетчатки у разных растений содержит от 1400 до 10 000 остатков глюкозы, которые соединены между собой β -1,4-гликозидными связями в линейные цепи.

В медицине используется вата - *Gossypium* (волоски семян видов рода хлопчатник - *Gossypium* L. из семейства мальвовых - *Malvaceae*), более чем на 95 % состоящая из клетчатки. Вата является исходным материалом для получения коллодия и различных производных целлюлозы, находящих широкое применение в качестве вспомогательных веществ при изготовлении разных лекарственных форм.

В технике из целлюлозы производят бумагу, целлофан, сорбенты, взрывчатые вещества и др.

Инулин - высокомолекулярный углевод, растворимый в воде; из водных растворов осаждается спиртом. Количество остатков фруктозы, связанных в молекуле инулина гликозидными связями между 1-м и 2-м углеродными атомами, предположительно равно 34. Макромолекулы линейны и оканчиваются α -D-глюкопиранозным остатком. Инулин в больших количествах содержится в подземных органах растений семейства *Asteraceae* как запасующий полисахарид.

Для обнаружения инулина в лекарственном сырье используется реакция Молиша: при нанесении одной капли 20 % спиртового раствора α -нафтола и одной капли концентрированной серной кислоты с течением времени появляется розово-фиолетовое окрашивание.

Из растений, содержащих инулин, получают D-фруктозу. В настоящее время сырье, богатое инулином (корни цикория, клубни топинамбура), широко используется в составе различных пищевых добавок, применяемых при заболевании диабетом.

Крахмал не является химически индивидуальным веществом. Углеводная часть крахмала состоит из двух полисахаридов: амилозы и амилопектина.

Амилоза (рис. 2.1) представляет собой линейный глюкан, в котором остатки связаны α -глюкозидными связями между 1-м и 4-м углеродными атомами. Амилоза имеет молекулярную массу 32 000-160 000, легко растворима в воде и дает растворы со сравнительно невысокой вязкостью.

Амилопектин (рис. 2.2) - разветвленный глюкан, в котором остатки глюкозы соединены α -глюкозидными связями не только между 1-м и 4-м, но также между 1-м и 6-м углеродными атомами. Амилопектин растворяется в воде при нагревании и дает стойкие вязкие растворы. Его молекулярная масса достигает сотен миллионов.

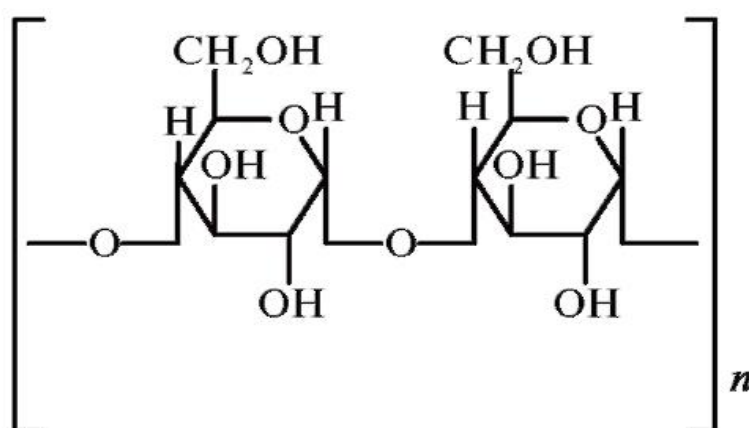


Рис. 2.1. Амилоза (фрагмент)

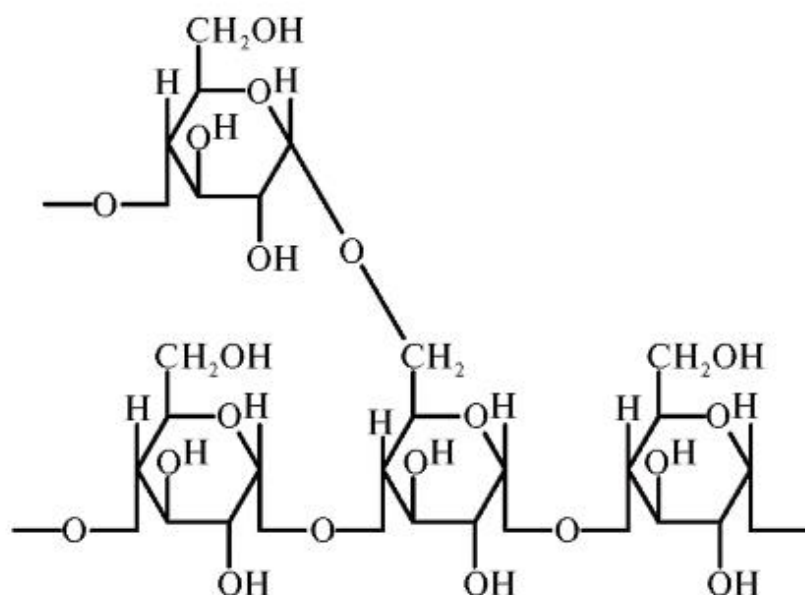


Рис. 2.2. Амилопектин (фрагмент)

Крахмал подвергается ферментативному и кислотному гидролизу. В качестве промежуточных продуктов при гидролизе крахмала образуются полисахариды разной молекулярной массы - *декстрины*.

В растениях крахмал находится в виде крахмальных зерен разнообразной формы: овальной, сферической и т. д. Размеры зерен колеблются от 0,002 до 0,15 мм. Рост крахмальных зерен происходит путем наложения новых слоев на старые, поэтому они часто имеют слоистую структуру. Характерным свойством крахмала является его способность окрашиваться в синий цвет при добавлении раствора Люголя (раствора йода в водном растворе калия йодистого). В холодной воде крахмал лишь набухает, а при нагревании дает вязкие коллоидные растворы, называемые крахмальным клейстером.

Растительным сырьем для производства основных видов крахмала служат зерновки пшеницы, риса, кукурузы, а также клубни картофеля.

Применяют крахмал как наполнитель, а в хирургии - для приготовления неподвижных повязок. Он широко используется в присыпках, мазях, пастах вместе с цинка оксидом, тальком. Внутри же его применяют как обволакивающее при желудочно-кишечных заболеваниях.

Камеди - смеси гетерополисахаридов с обязательным участием уроновых кислот. Камеди образуются в результате перерождения клеточных стенок и содержимого клеток сердцевины, сердцевинных лучей и т. д. При этом клетки разрушаются, камеди накапливаются и выступают из естественных трещин или из искусственных надрезов стволов. Они застывают в виде комковатых, ленточных и другой формы образований.

Химический состав камедей очень сложен.

По отношению к воде камеди подразделяют на три типа:

- 1) *арабиновые*, хорошо растворимые в воде (абрикосовая и аравийская камеди);
- 2) *бассориновые*, плохо растворимые в воде, но сильно в ней набухающие (трагакантовая камедь);
- 3) *церазиновые*, плохо растворимые и мало набухающие в воде (вишневая камедь).

В фармацевтической практике камеди используются при приготовлении эмульсий и таблеток.

Слизи - смесь гетеро- и гомополисахаридов. Слизи образуются в результате нормального слизистого перерождения клеточных стенок или клеточного содержимого. При ослизнении клетки не разрушаются и целостность их сохраняется.

Слизи - твердые аморфные вещества, хорошо растворимые в воде и нерастворимые в спирте и неполярных растворителях.

В медицине слизи используют как противовоспалительные и обволакивающие средства. Кроме того, слизи обладают радиопротекторными и иммунозащитными свойствами.

Пектиновые вещества - высокомолекулярные гетерополисахариды, главным структурным компонентом которых является α-D-галактуроновая кислота. Кроме галактуроновой кислоты в значительно меньших количествах в составе пектиновых веществ присутствуют D-галактоза, L-арабиноза, L-рамноза и другие нейтральные моносахариды.

Пектиновые вещества обычно извлекают из растительного сырья при нагревании раствором фосфорной или другой кислоты; экстракт концентрируют, фильтруют и осаждают пектиновые.

Пектины оказывают противоязвенное действие и являются легким слабительным, а с различными металлами образуют комплексные соединения, которые легко выводятся из организма.

2.2. ЛИПИДЫ

Понятие. Жиры и жироподобные вещества, нередко называемые липидами, - это в основном производные (сложные эфиры) высших жирных кислот, спиртов или альдегидов. К простым относят липиды, молекулы которых содержат только остатки жирных кислот либо альдегидов и спиртов, к сложным - содержащие, кроме названных, остатки фосфорной кислоты, моноили олигосахаридов и др. (фосфолипиды, гликолипиды и т. д.).

По химической структуре большинство растительных жиров представляют собой сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и высокомолекулярных жирных кислот - глицериды (триглицериды, триацилглицеролы) (см. рис. 2.3).

В составе растительных масел чаще всего встречаются:

■ из насыщенных кислот - лауриновая ($C_{11}H_{23}COOH$), миристиновая ($C_{13}H_{27}COOH$), пальмитиновая ($C_{15}H_{31}COOH$), стеариновая ($C_{17}H_{35}COOH$);

■ из ненасыщенных кислот - олеиновая ($C_{17}H_{33}COOH$), рицинолевая (12-оксиолеиновая) ($C_{17}H_{32}OHCOOH$), линолевая ($C_{17}H_{31}COOH$), линоленовая ($C_{17}H_{29}COOH$).

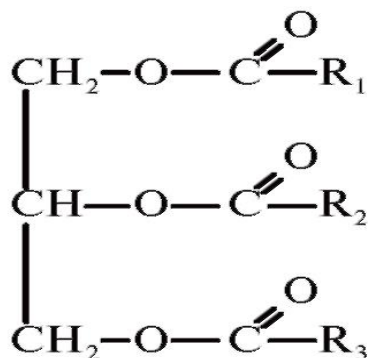


Рис. 2.3. Химическая структура растительных жиров: R_1 , R_2 , R_3 -
остатки высокомолекулярных жирных кислот

Биологическая роль. Липиды - один из основных компонентов биологических мембран клеток. Они также создают энергетический резерв в растениях, являясь запасными питательными веществами.

У растений липиды накапливаются главным образом в плодах и семенах.

Физические свойства. Глицериды могут быть твердыми (образованы насыщенными жирными кислотами) - растительные жиры - и жидкими (образованы ненасыщенными кислотами) - растительные жирные масла - веществами. Жиры и жирные масла жирны на ощупь, на бумаге оставляют жирное пятно, не исчезающее при нагревании. Цвет жирных глицеридов может быть белым или желтоватым, реже - оранжево-желтым; жирные масла - прозрачные жидкости. Все глицериды имеют запах слабый, вкус маслянистый. Реакция среды нейтральная. Плотность ниже 1. вещества спиртом.

Глицериды нерастворимы в воде и спирте (кроме касторового масла), хорошо растворимы в неполярных органических растворителях (хлороформе, бензине, дихлорэтане, петролейном и диэтиловом эфирах и др.). Они не имеют характерной температуры застывания, плавления и кипения. Глицериды оптически неактивны, за исключением касторового масла, что связано с наличием в нем триглицеролов оксиолеиновой кислоты. Реактив судан III окрашивает жирное масло в оранжевый цвет.

Химические свойства. Глицериды подвергаются гидролизу при участии фермента липазы и повышенной температуры в присутствии воды с образованием глицерина и свободных кислот (данный процесс происходит при неправильном хранении жирных масел и лекарственного растительного сырья, содержащего жирные масла). При действии щелочей глицериды омыляются с образованием глицерина и калиевых или натриевых солей

жирных кислот (мыла). Жидкие масла дают реакции насыщения двойных связей (гидрогенизация и реакция с галогенами). Жиры способны прогоркать, продукты прогоркания обнаруживаются по изменению цвета глицеридов (например, масло какао белеет), появлению раздражающего запаха и вкуса, увеличению плотности и растворимости в спирте. Под влиянием кислорода воздуха некоторые жирные масла способны образовывать эластичные пленки.

Качественный и количественный анализ. Подлинность жирных масел определяют по внешнему виду, цвету, запаху, вкусу, растворимости, химическим реакциям, которые указаны в нормативных документах на конкретные виды масел. Подлинность и чистоту определяют по физическим (плотность, показатель преломления, оптическая активность) и химическим (кислотное число, число омыления, эфирное число, йодное число) константам. Методы количественного определения жирных масел основаны на их растворимости в неполярных органических растворителях.

Фармакологические свойства. Липиды проявляют слабительное, желчегонное, капилляроукрепляющее, противоопухолевое, антисклеротическое, антиаритмическое, иммуностимулирующее действие. Они применяются в лечении аллергии, артритов, атеросклероза, болезней верхних дыхательных путей, диабета, желчно- и мочекаменной болезни и других заболеваний. Липиды также являются источниками ряда жирорастворимых витаминов (A, D, E, F).

Применение в медицине. Жирные масла и жиры входят в состав эмульсий, мазей, пластырей; используются в качестве растворителей для инъекционных растворов камфоры и гормонов.

В фармацевтической практике используются жидкие масла - оливковое, миндальное, касторовое (невысыхающие масла), подсолнечное (полувысыхающее масло), льняное (высыхающее масло) и масло какао (твердое масло).