Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби

Факультет Химии и Химической Технологии

Лекция 9

Восстанавливающие и невосстанавливающие олигосахариды (мальтоза, лактоза и сахароза) и полисахариды (крахмал, целлюлоза, пектины). Их классификация, строение, получение, химические свойства и физиологическая роль.

Цель: Изучить строение, классификацию, физико-химические свойства и биологическую роль олигосахаридов и полисахаридов, рассмотреть особенности их гликозидных связей, химические реакции и применение.

К.х.н., ассоциированный профессор Литвиненко Ю.А.



Алматы, 2026г.

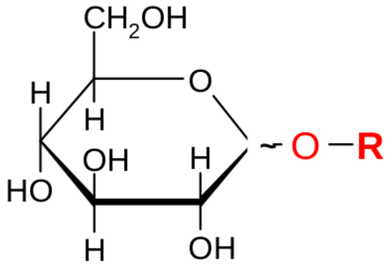
Олигосахариды. Структура и типы гликозидных связей

Олигосахариды

Олигосахариды – это углеводы, содержащие в своем составе от двух до 10 остатков моносахаридов, связанных между собой гликозидной связью.
Примеры наиболее известных олигосахаридов – сахароза, мальтоза, лактоза. Они введены в Фармакопеи ведущих стран мира и в ГФ РК.

Олигосахариды представляют собой бесцветные, твердые кристаллические вещества, которые легко растворяются в воде, но нерастворимы в неполярных растворителях.

Структура дисахаридов

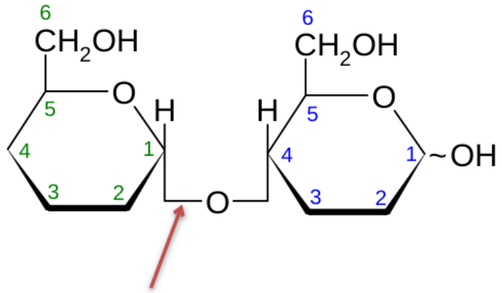


R = остаток моносахарида

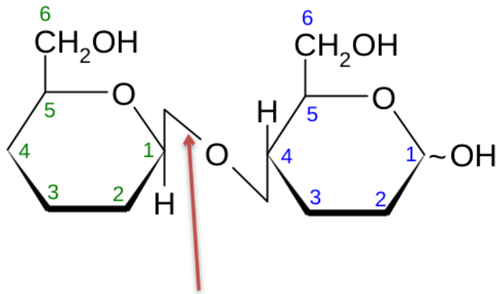
По химической природе – это О-гликозиды: два остатка моносахаридов связаны друг с другом гликозидной связью.

Дисахариды

Тип гликозидной связи



α(1→4)



β(1→4)

Классификация олигосахаридов

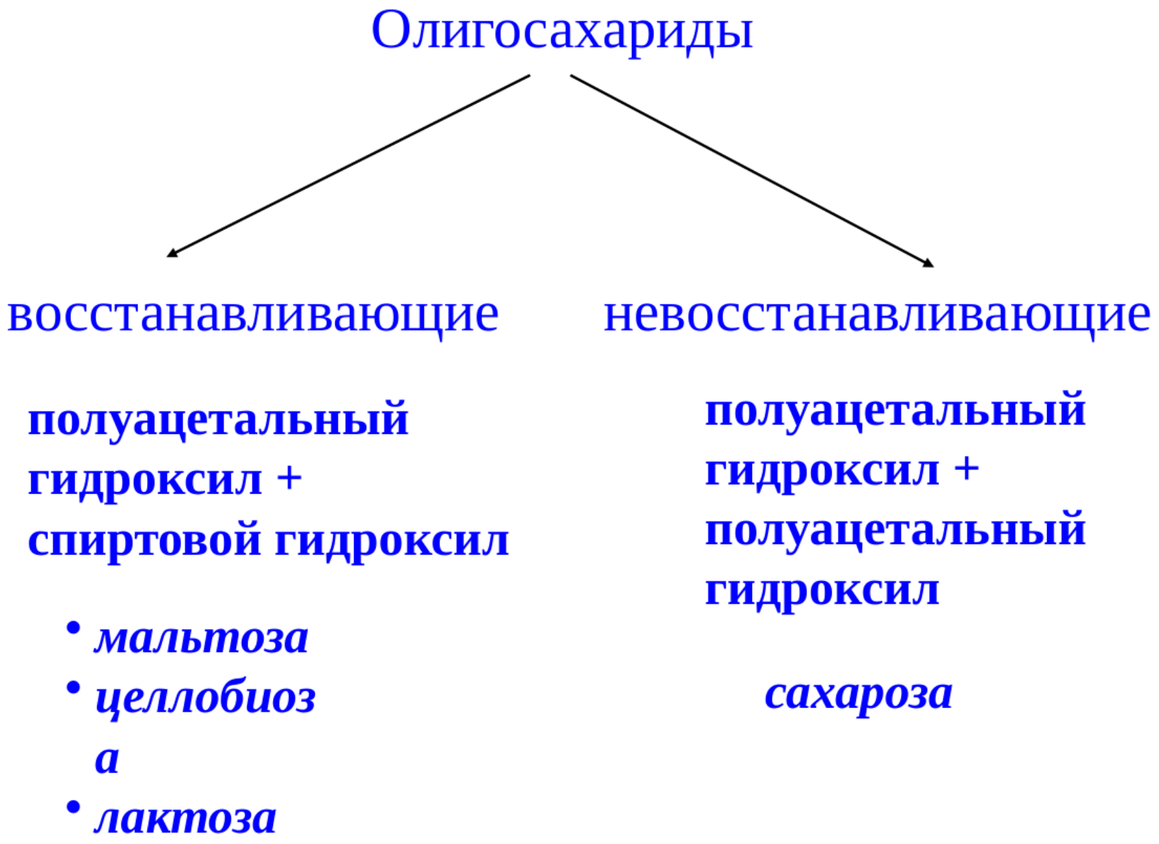
Все олигосахариды делятся на две группы:

1) ***Восстанавливающие олигосахариды***
2) ***Невосстанавливающие олигосахариды***

Классификация олигосахаридов начинается с дисахаридов, представляющих собой два моносахаридных остатка, связанных гликозидной связью, которая образуется в результате отщепления молекулы воды между ними. Среди дисахаридов, присутствующих в растениях, особенно широко известны ***мальтоза, лактоза и сахароза***.

Мальтоза и лактоза относятся к восстанавливающим дисахарам, сахароза – к невосстанавливающим дисахарам соответственно.

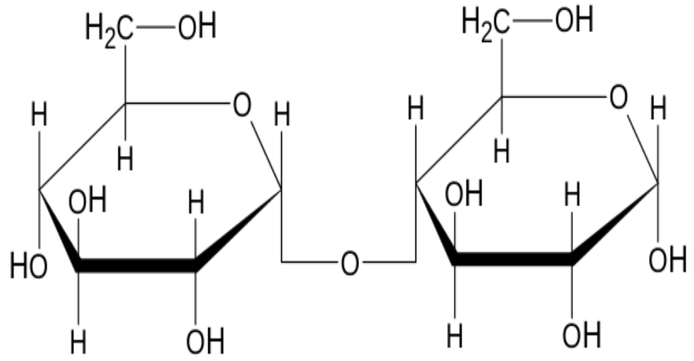
В восстанавливающих дисахарах в образовании гликозидной связи участвует гликозидный гидроксил первого моносахарида и спиртовый гидроксил второго моносахарида



Мальтоза. Строение, образование и свойства

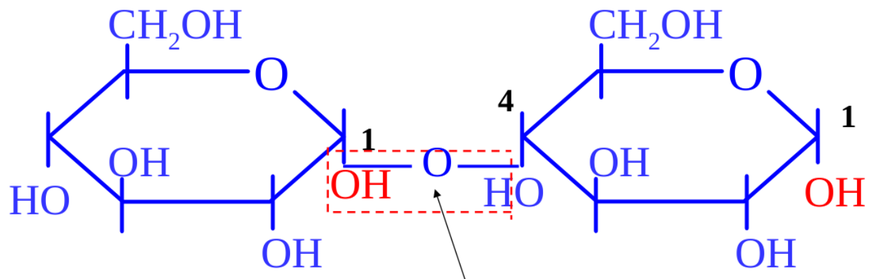
1) Восстанавливающие дисахара

Мальтоза, образующаяся в качестве промежуточного продукта при действии фермента амилазы на крахмал, содержит два остатка D-глюкозы. ***Мальтоза*** представляет собой дисахарид, в котором гликозидная связь образуется за счет аномерного (гликозидного) гидроксила первой молекулы глюкозы и спиртового гидроксила второй молекулы глюкозы при ее четвертом атоме углерода. Конфигурация гликозидной связи, в образовании которой участвует аномерный атом углерода, относится к α-типу. Эта связь обозначается как α (1→4):



4-(α-D-глюкопиранозил)-α-D-глюкоза или мальтоза

Образование молекулы мальтозы



α-D-глюкопираноза **α-1,4-гликозидная связь**

α-D-глюкопиранозил-1,4-α-D-глюкопираноза
α-мальтоза

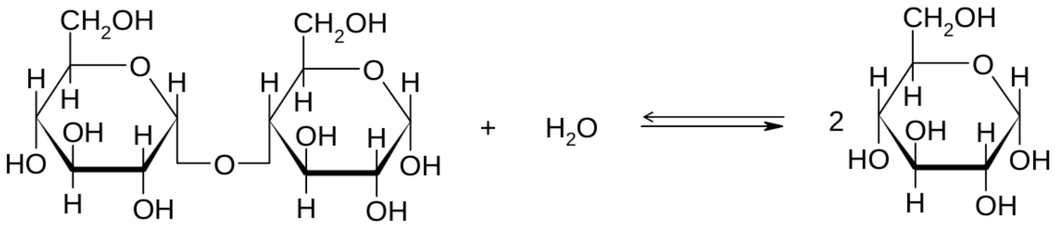
Мальтоза легко усваивается организмом человека. *Расщепление мальтозы до двух остатков глюкозы происходит в результате действия фермента α-глюкозидазы, или мальтазы, которая содержится в пищеварительных соках животных и человека, в проросшем зерне, в плесневых грибах и дрожжах.* Генетически обусловленное отсутствие этого фермента в слизистой оболочке кишечника человека приводит к врождённой непереносимости мальтозы – тяжёлому заболеванию, требующему исключения из рациона мальтозы, крахмала и гликогена или добавления к пище фермента мальтазы.

В мальтозе свободный гликозидный гидроксил второй молекулы моносахарида глюкозы, не участвующий в образовании гликозидной связи, способен в процессе мутаротации дать открытую форму, в которой альдегидная группа может быть восстановлена до спиртовой гидроксильной группы или окислена до карбоксильной группы

Химические свойства мальтозы

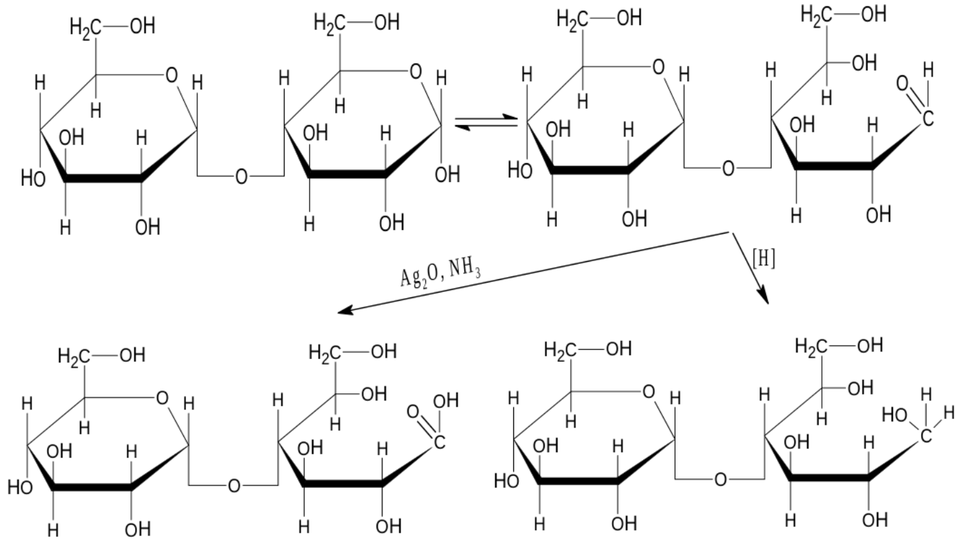
Химические свойства дисахаридов

1. В присутствии кислот или ферментов легко гидролизуются с образованием двух молекул моносахаридов:



α-мальтоза

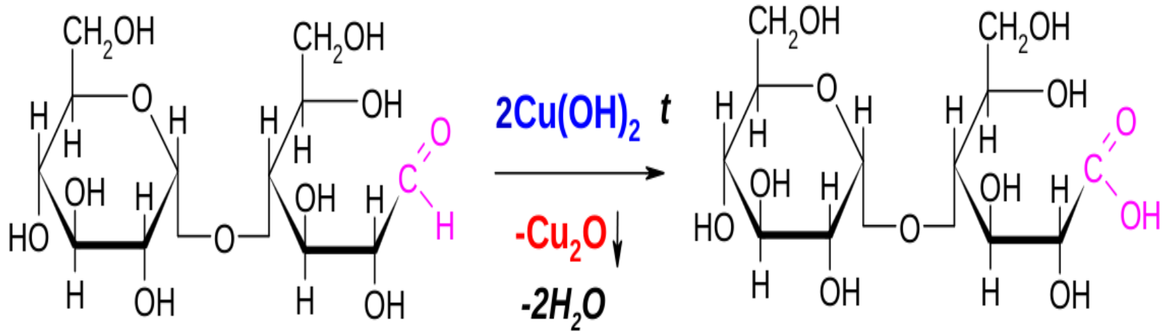
D-глюкоза



Окисление и восстановление мальтозы

2. Реакции окисления

Восстанавливающие дисахариды окисляются мягкими окислителями до соответствующих карбоновых кислот:



мальтоза *мальтобионовая кислота*

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

Установление строения дисахаридов

Общая схема установления строения дисахаров:

1) В результате кислотного гидролиза и последующего хроматографирования гидролизата определяют моносахаридные остатки, входящие в состав дисахарида.

2) Действием реактива Толленса $[Ag(NH_3)_2]OH$ на дисахарид и последующим восстановлением продукта реакции определяют, является ли исследуемый дисахарид восстанавливающим или невосстанавливающим.

3) Действием фермента определяют природу гликозидных связей (α- или β-) моносахаридных остатков: α-гликозидную связь расщепляет фермент α-глюкозидаза (мальтаза), β-гликозидную связь – β-эмульсин.

4) Для установления местоположения гликозидной связи в дисахариде вначале получают его перметильное производное и для него снимают ПМР-спектр, затем его гидролизуют и снимают ПМР-спектр полученного продукта. Сопоставлением ПМР-спектров перметильного производного и продуктов его гидролиза отмечают, какие гидроксильные группы остались свободными, так как они участвовали в образовании гликозидной связи.

Лактоза. Физиологическая роль и применение

К восстанавливающим дисахарам также относится лактоза

Лактоза содержится только в молоке; больше она в природе нигде не обнаружена. Гидролиз лактозы дает D-галактозу и D-глюкозу. Поскольку в молекуле лактозы имеется свободный аномерный атом углерода (в остатке глюкозы), она также принадлежит к числу восстанавливающих (редуцирующих) дисахаридов.

Польза лактозы:

- Содержит глюкозу, которая является легко усваиваемым источником энергии для человека и многих животных;
- Содержит галактозу, необходимую для стабильной работы нервной системы; - Способствует усвоению кальция, магния, железа в организме;
- Защищает от кариеса;
- Необходима для питания полезных микроорганизмов, заселяющих кишечник человека. Полезная микрофлора помогает защищать организм от паталогических бактерий, служит для профилактики дисбактериоза, стимулирует иммунитет;
- Регулируя работу кишечника, благотворно влияет на работу процессов обмена во всем организме, способствует очищению кожи;
- Оказывает благотворное воздействие на работу сердечно-сосудистой системы.

Применение лактозы:

- Питательная среда в фармацевтической промышленности (в частности, при производстве антибиотиков), в микробиологических и биологических исследованиях;

- В фармацевтике лактоза – наполнитель таблеток;

- Сырье для изготовления лактулозы, представляющего собой лекарственное средство для лечения болезней желудочно-кишечного тракта.

- Используется в пищепроме для изготовления конфет и шоколада, карамели и мармелада, сладкой и несладкой выпечки, сгущённого молока, мороженого, полуфабрикатов для приготовления картофельного пюре, бульонных кубиков, готовых соусов, диабетических продуктов, некоторых мясных продуктов, а также в качестве пищевых добавок – ароматизаторов, усилителей вкуса.

- Для производства детских молочных смесей и продуктов –заменителей молока.

Лактоза. Гидролиз и хроматография

Разберем строение восстанавливающего дисахарида лактозы по вышеуказанным критериям:

1) Этап: **гидролиз D-лактозы до моносахаридов и идентификация D-глюкозы и D-галактозы в гидролизате методом БХ :**

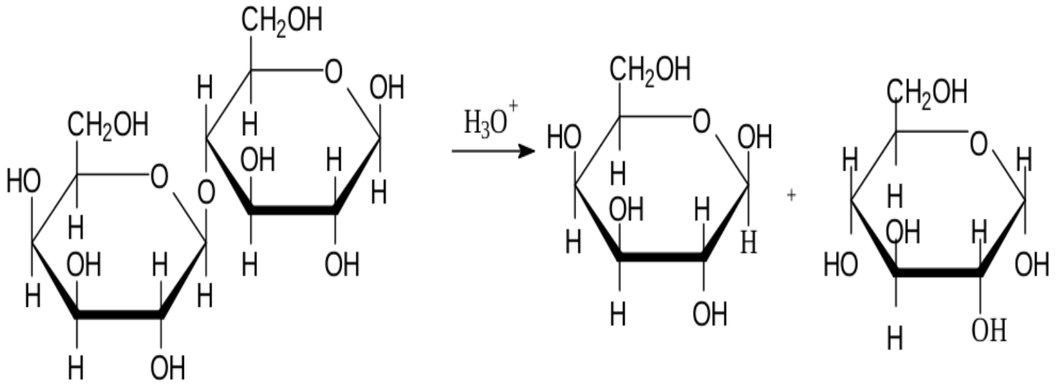
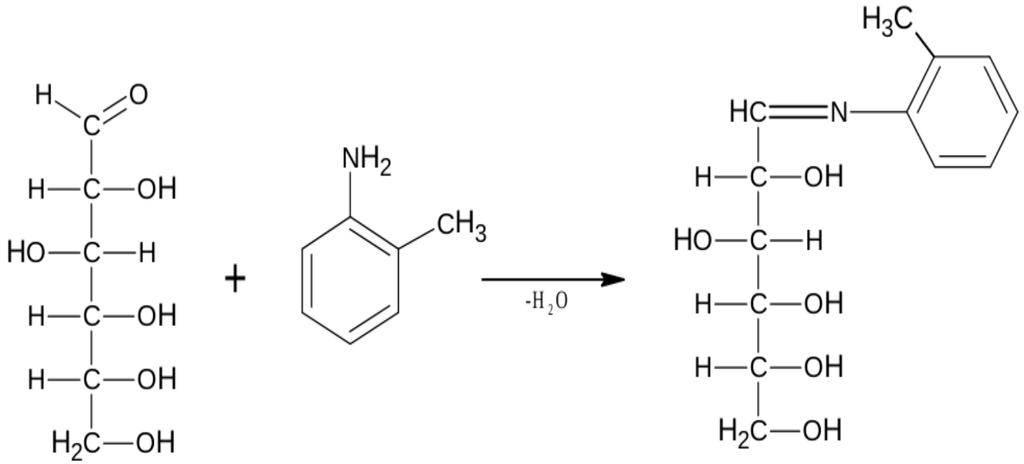


Схема гидролиза D-лактозы

После кислотного гидролиза олигосахаридов гидролизат вместе со стандартными образцами наносятся на стартовую линию хроматографической бумаги, которую затем помещают в камеру для хроматографирования с системой растворителей. После прохождения системы растворителей по хроматограмме до фронта растворителя ее вынимают, сушат и затем обрабатывают о-толуидином, который при взаимодействии с моносахаридами при температуре 100 ^{0}C дает окрашенные соединения в результате создания системы сопряженных связей:



Взаимодействие D-глюкозы с о-толуидином

Лактоза. Установление строения и перметилирование

2) Этап

Необходимо доказать к восстанавливающему или невосстанавливающему дисахариду принадлежит лактоза:

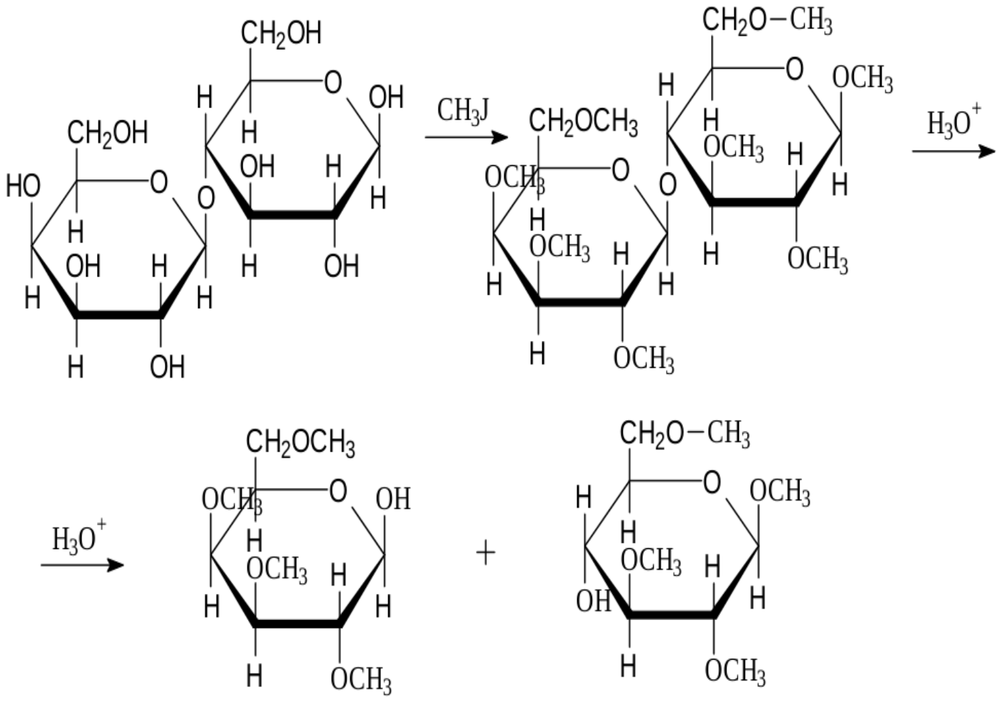
- *действием реактива Толленса (окисление);*
- *действием литий аллюминий гидридом ($LiAlH_4$ - специфический восстановитель карбонильной группы*

3)Этап

Установить конфигурацию гликозидной связи (α- или β-связь);

4)Этап

Получить перметильное производное лактозы для снятия ^1H-ЯМР-спектров ее перметильного производного и затем продуктов гидролиза перметильного производного лактозы.

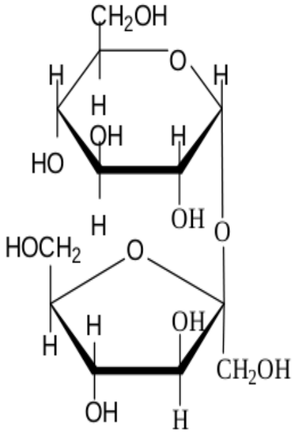


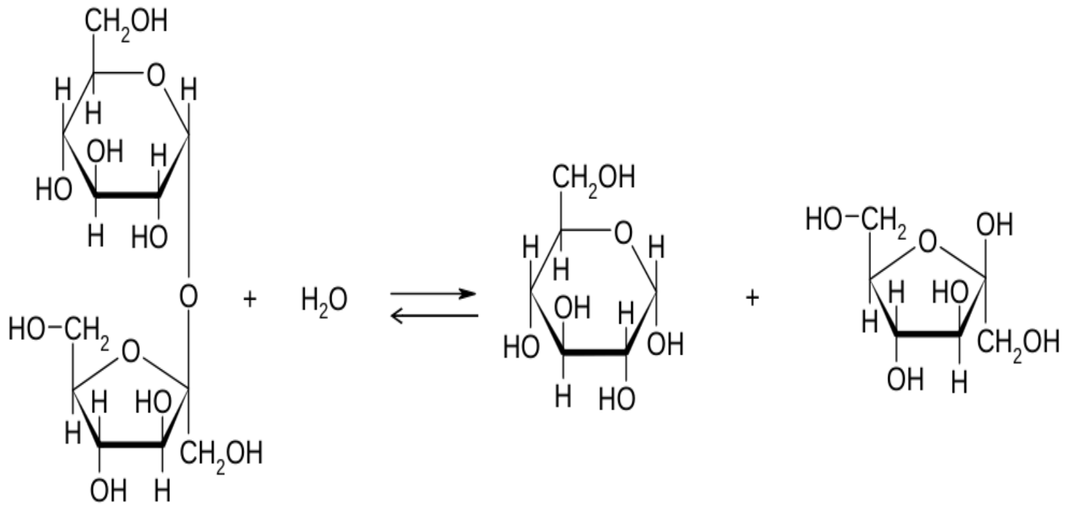
Получение перметильного производного лактозы и его гидролиз

Сахароза. Строение и инверсия

2) Невосстанавливающие дисахара

В невосстанавливающих дисахарах гликозидная связь образуется за счет двух гликозидных гидроксилов соответствующих моносахаридов.
Если в образовании гликозидной связи участвуют два гликозидных гидроксила обоих моносахаридов, то возникают невосстанавливающиеся дисахара.
Примером невосстанавливающего сахара может быть сахароза, в которой образование гликозидной связи осуществлено с участием гликозидных гидроксилов α-D-глюкозы и ß-D-фруктозы:





сахароза *D-глюкоза* *D-фруктоза*

сахароза → D-глюкоза + D-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.

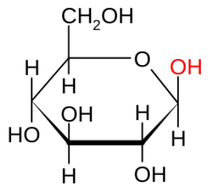
Полисахариды. Аномеры и конформации глюкозы

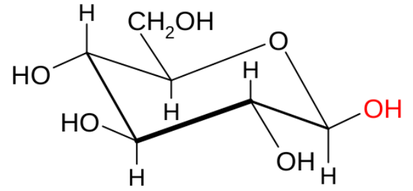
Полисахариды

Крахмал и целлюлоза – это природные полисахариды.
Крахмал состоит из остатков α-D-глюкозы, *а* ***целлюлоза – из остатков β-D-глюкозы.***
α-D-глюкоза и β-D-глюкоза *являются пространственными изомерами и отличаются между собой лишь положением гликозидного гидроксила.*
В твердом состоянии оба аномера D-глюкозы (α-D-глюкоза и ß-D-глюкоза) *являются стабильными и могут быть отделены друг от друга.*

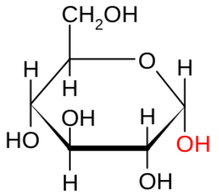
Однако в водном растворе каждый аномер находится в равновесии с открытой формой, и, следовательно, оба аномера находятся в равновесии друг с другом.

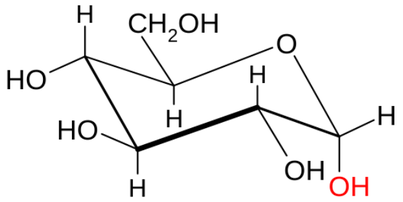
Конформации β- и α-D-глюкопиранозы





Конформация кресла ß-D-глюкопиранозы





Конформация кресла α-D-глюкопиранозы

А) В твердом состоянии:

α-D-глюкоза имеет удельное вращение +113˚,

ß-D-глюкоза имеет удельное вращение +19˚.

Б) В водном растворе каждый чистый аномер медленно превращается в равновесную смесь обоих аномеров, имеющую удельное вращение +52,5˚.

С) В действительности пиранозные циклы не плоские и имеют форму кресла как в циклогексане:

- в конформации α-глюкозы **гликозидный гидроксил находится в** ***аксиальном положении;***

- в конформации β-глюкозы **гликозидный гидроксил находится в** ***более устойчивом экваториальном положении.***

Д) ***Именно поэтому при таутомерном равновесии*** *в водном растворе глюкозы* ***β-D-глюкозы содержится в 2 раза больше, чем α-D-глюкозы*** *(α-глюкозы более 30%, а β-глюкозы – более 60 %)*

Крахмал. Образование, амилоза и амилопектин

Крахмал *представляет собой белый аморфный порошок, который не имеет вкуса и запаха. Синтезируется растениями в хлоропластах с использованием энергии света при фотосинтезе. Это полимер с формулой* $(C_6H_{10}O_5)_n$, *мономером которых является α-глюкоза.*

- **В состав крахмала входят:**
- **Амилоза** (внутренняя часть крахмального зерна) – **10-20 %**
- **Амилопектин** (оболочка крахмального зерна) – **80-90%**

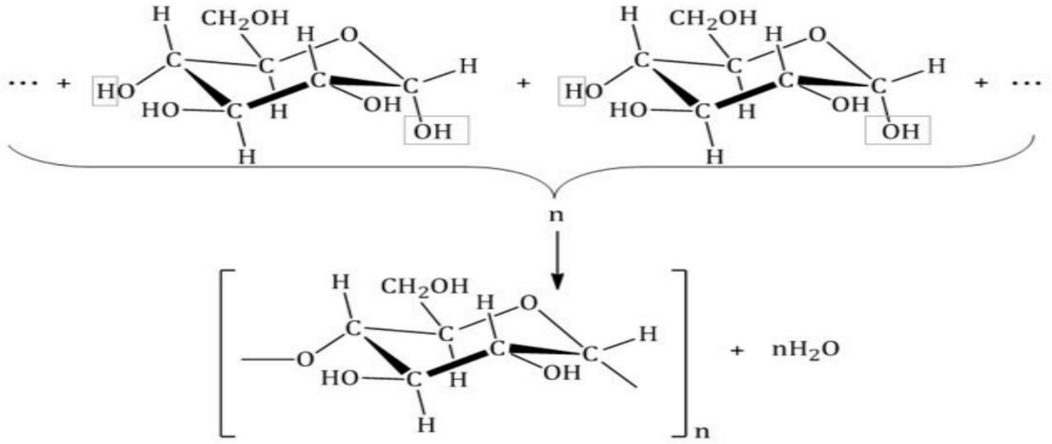
Цепь ***амилозы*** имеет неразветвленное строение со средней молекулярной массой 160 000.

Амилопектин же имеет разветвленное строение и гораздо большую молекулярную массу, чем амилоза.

Молекулы амилозы меньше *(степень полимеризации 100-1400)* ***по сравнению с молекулами амилопектина*** *(степень полимеризации до 6000).*

Крахмал, полученный из разных растений, несколько различается по структуре зёрен, степени полимеризации молекул, строению полимерных цепей и физико-химическим свойствам.

Образование крахмала из мономера *α-D*-глюкозы



Формула образования полимера крахмала из α-D-глюкозы

Строение и физиологическая роль крахмала

Крахмал **состоит: 1)** ***из амилозы и 2) амилопектина.***

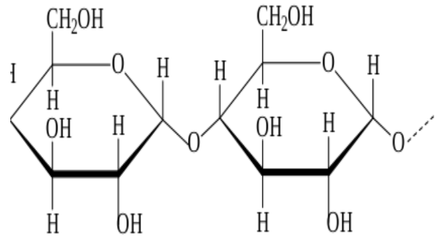
В обоих случаях мономерными единицами являются остатки глюкозы.

Амилоза – неразветвленный полимер.

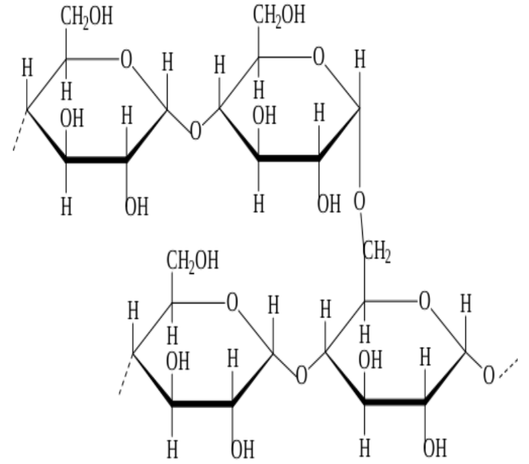
В ***амилозе*** *остатки глюкозы* соединены между собой ***α 1→4 гликозидной связью.***

Амилопектин – разветвленный полимер

в ***амилопектине*** *остатки глюкозы* соединены между собой ***α 1→4 и α 1→6 гликозидными связями:***



Формула полимера амилозы (*α 1→4 гликозидная связь*)

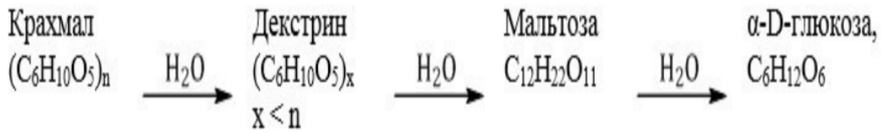


Формула полимера амилопектина *α 1→4 и α 1→6 гликозидные связи*

Крахмал. Химические свойства

Свойства крахмала

Гидролиз крахмала: при кипячении в кислой среде крахмал последовательно гидролизуется:



В промышленности превращение крахмала в глюкозу (процесс осахаривания) происходит путём его кипячения на протяжении нескольких часов в разбавленной серной кислоте (*каталитическое влияние серной кислоты на осахаривание крахмала было обнаружено в 1811 году К.С. Кирхгофом*). Чтобы из полученного раствора удалить серную кислоту, в него добавляют мел, получая из серной кислоты нерастворимый сульфат кальция. Последний отфильтровывают и вещество выпаривают. Получается густая сладкая масса — крахмальная патока, которая содержит, кроме глюкозы, значительное количество остальных продуктов гидролиза крахмала. *Патока используется для приготовления кондитерских изделий и для разнообразных технических целей.* Если нужно получить чистую глюкозу, то кипячение крахмала ведут дольше, чем достигается более полное превращение его в глюкозу. Полученный после нейтрализации и фильтрования раствор сгущают, пока из него не начнут выпадать кристаллы глюкозы. В настоящее время гидролиз крахмала производят ферментативно, с использованием α-амилазы для получения декстринов различной длины, и глюкоамилазы − для дальнейшего их гидролиза с получением глюкозы. При нагревании сухого крахмала до 200-250 °C происходит частичное его разложение и получается смесь менее сложных, чем крахмал, полисахаридов (декстрин и другие).

Крахмал, в отличие от глюкозы, не даёт реакцию серебряного зеркала.
Подобно сахарозе крахмал не восстанавливает гидроксид меди (II)

Взаимодействие крахмала с йодом. Крахмал взаимодействует с йодом с окрашиванием в синий цвет, при этом образуется соединение включения. Эту реакцию открыли в 1814 году французские ученые Жан-Жак Колен и Анри-Франсуа Готье де Клобри. Реакция взаимодействия крахмал с йодом дает особое соединение включения (клатрат). Клатрат – это комплексное соединение, в котором частицы одного вещества («молекулы-гости») внедряются в кристаллическую структуру «молекул-хозяев». В роли «молекул-хозяев» выступают молекулы амилозы, а «гостями» являются молекулы йода.

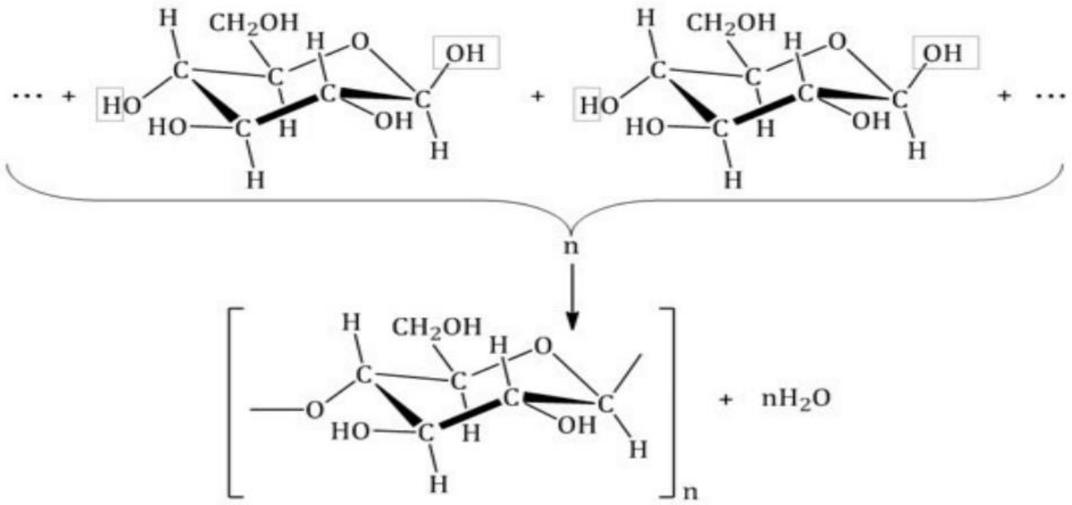
Уравнение реакции йода и крахмала выглядит так:

$$I_2 + (C_6H_{10}O_5)n \Rightarrow I_2 \cdot (C_6H_{10}O_5)n$$

Целлюлоза. Строение и роль

Образование целлюлозы из мономера *β-D*-глюкозы

Целлюлоза (клетчатка) – наиболее распространенный растительный полисахарид. Цепи целлюлозы построены из остатков β-D- глюкозы и имеют линейное строение.



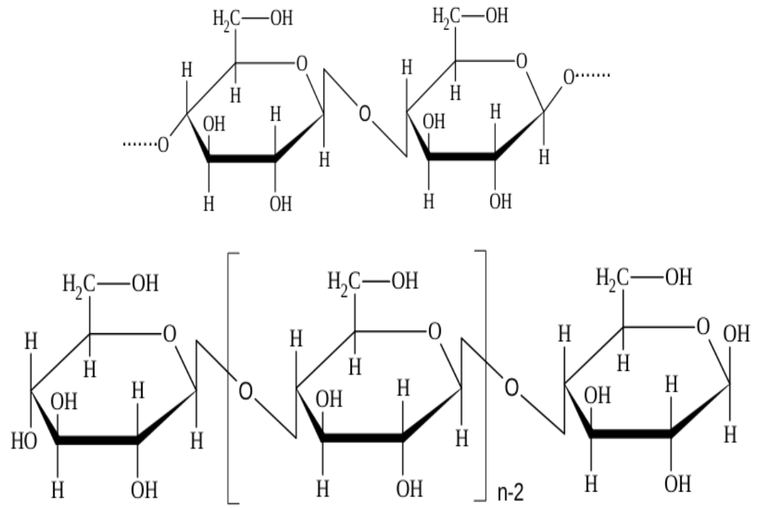
Формула образования полимера целлюлозы из мономера *β-D*-глюкозы

Строение и физиологическая роль целлюлозы

В состав *целлюлозы* (клетчатки) входит более 50% всего органического углерода биосферы.

Целлюлоза – простейший и наиболее широко распространенный структурный полисахарид растительного мира.

Целлюлоза является линейным, неразветвленным гомополисахаридом, состоящим из 10000 и более остатков D-глюкозы, связанных друг с другом β 1→4 гликозидной связью.



Свойства целлюлозы и ее производных. Пектиновые вещества

Свойства целлюлозы

Нитрование целлюлозы

Так как в звене целлюлозы содержится 3 гидроксильные группы, то при нитровании целлюлозы избытком азотной кислоты возможно образование **тринитрата целлюлозы,** взрывчатого вещества пироксилина:

$$(C_6H_7O_2(OH)_3)_n + 3nHNO_3 \longrightarrow 3nH_2O + (C_6H_7O_2(ONO_2)_3)_n$$

Ацилирование целлюлозы

При действии на целлюлозу уксусного ангидрида происходит реакция этерификации, при этом возможно участие в реакции 1, 2 и 3 групп ОН. Получается **ацетат целлюлозы – ацетатное волокно.**

$$(C_6H_7O_2(OH)_3)_n + 3n(CH_3CO)_2O \longrightarrow 3nCH_3COOH + (C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3)_n$$

Гидролиз целлюлозы

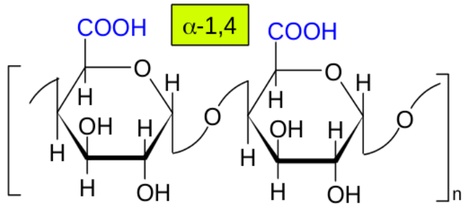
Целлюлоза, подобно крахмалу, в кислой среде может гидролизоваться, в результате тоже **получается глюкоза.** Но процесс идёт гораздо труднее.

Целлюлозы ацетат входит в состав препаратов в качестве вспомогательного вещества.



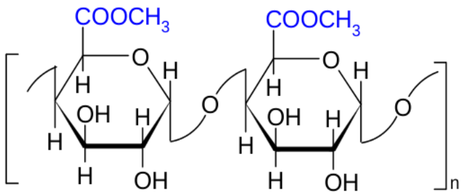
Пектиновые вещества

Пекти́новые вещества́ (от др.-греч. πηκτός – свернувшийся, замёрзший) – полисахариды, образованные остатками главным образом галактуроновой кислоты.



полигалактуроновая кислота

Пищевая добавка E440



метоксилированная полигалактуроновая кислота

Нитроцеллюлоза входит в состав пластырей жидких.

Раствор коллоксилина (смесь моно- и динитроцеллюлозы) в смеси, состоящей из 20 частей этанола и 76 частей эфира, называется коллодием (Collodium) и используется для герметизации ран.

