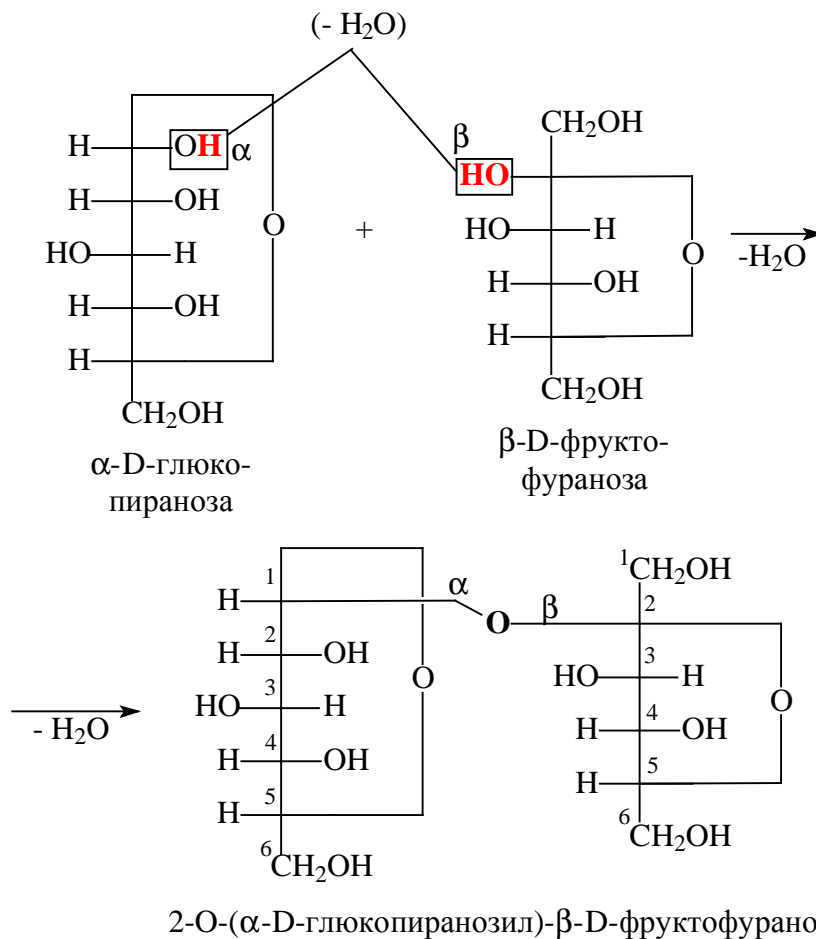


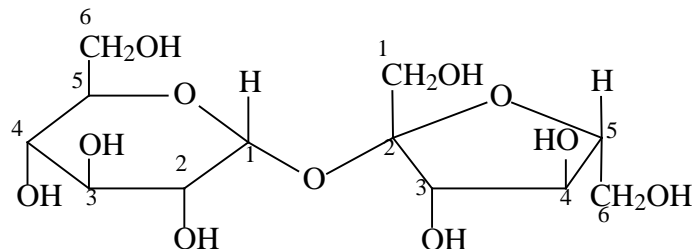
ДИЗАХАРИДИ И ПОЛИЗАХАРИДИ

I. ДИЗАХАРИДИ

1. Захароза (англ. *sugar, sucrose, saccharose*) – най-често използваният дизахарид, рядък пример за употреба на химически чисто вещество като храна. Образува се чрез обезводняване на двете *гликозидни* хидроксилни групи от α -D-глюкопираноза и β -D-фруктофураноза и свързване на двата остатъка с помощта на етерен мост (*гликозидно свързване*):

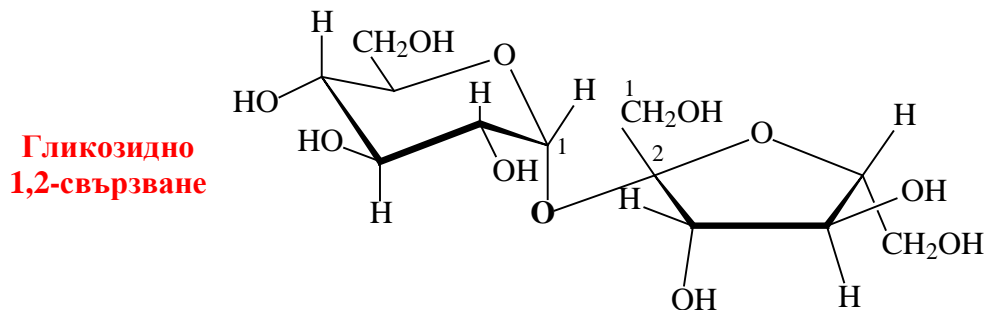


По-нагледно строежът на захарозата се представя с формулите на Хауърт:



Захарозата е ацетал и спрямо двата монозахарни остатъци – следователно тя ще е стабилна към окислителни (т. е. тя е **нередуктивна захар**).

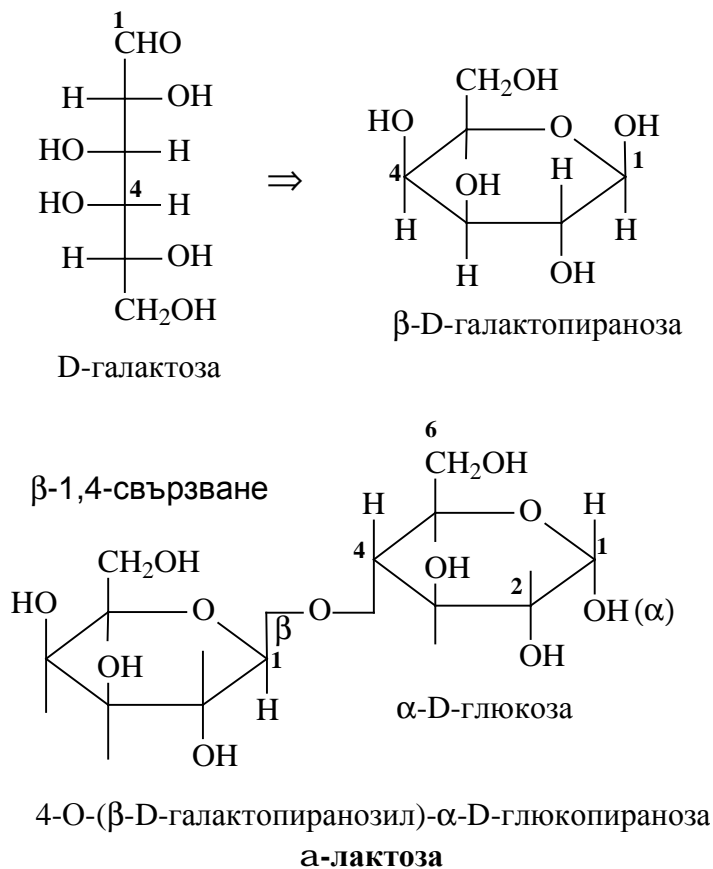
Реалната молекула на захарозата обаче най-точно се изразява чрез конформационните формули – глюкозният остатък е в конформация “стол”, а петатомният пръстен – в конформация “плик”:



Захароза - α -1,2-свързване (трехалозов тип свързване)

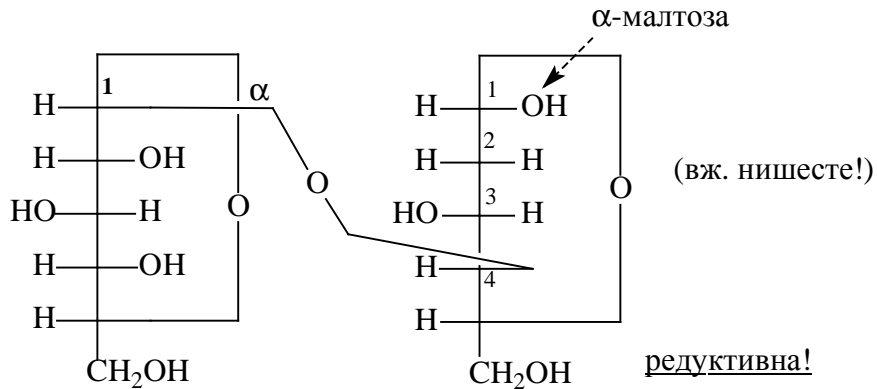
Захарозата се добива промишлено от захарно цвекло или от захарна тръстика.

2. Лактоза (млечна захар). Молекулата на млечната захар се изгражда чрез β -1,4-свързване (монокарбонилно) между D-галактоза и D-глюкоза и отделяне на молекула вода:



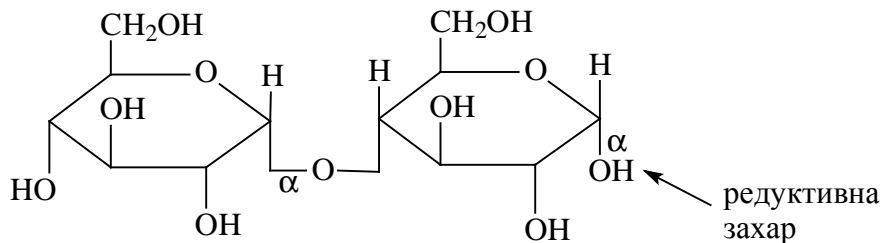
Лактозата е важна съставка на млякото на млекопитаещите (вкл. на човека).

3. Малтоза (малцова захар): Получава се при непълна или ензимна хидролиза на нишесте (скорбяла). При нея двата α -глюкозни остатъка са монокарбонилно свързани (тип α -1,4-свързване), както в макромолекулата на нишестето:



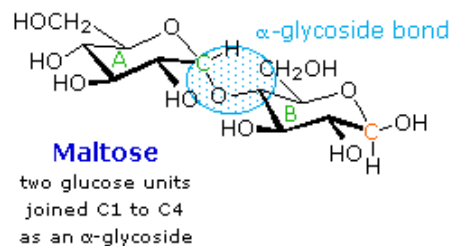
4-O-(α -D-глюкопиранозил)- α -D-глюкопираноза
 α -малтоза

На горния пример се вижда, че използването на *фишерови* проекционни формули при дизахаридите е доста неудобно и объркващо, ето защо се предпочитат формулите на *Хауърт*:

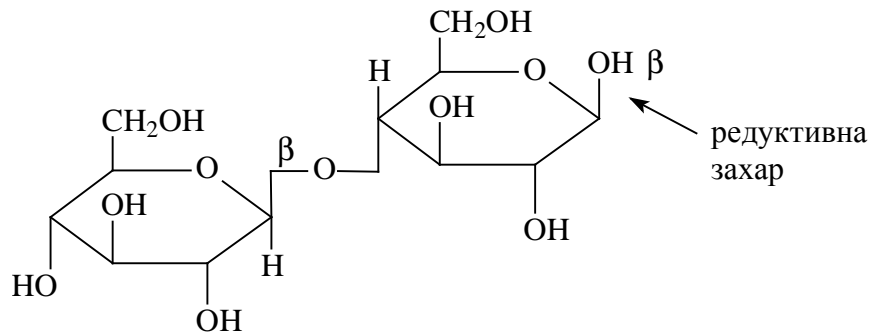


4-O-(α -D-глюкопиранозил)- α -D-глюкопираноза
 α -малтоза

Още по-добре е да се изобразяват с помощта на конформационни формули:



4. Целобиоза. Получава се при непълна хидролиза на целулоза. При нея двата β -глюкозни остатъка са монокарбонилно свързани (тип β -1,4-свързване), както в целулозата:

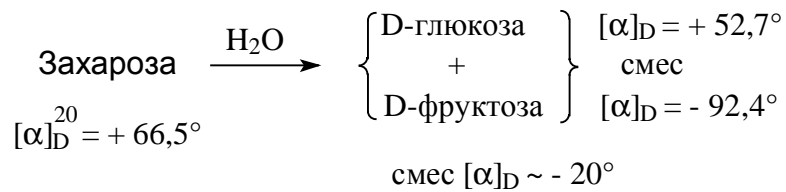


4-О-(β-D-глюкопиранозил)-β-D-глюкопираноза

β-целобиоза

При млечната захар, малцовата захар и целобиозата гликозидна е само връзката спрямо единия глюкозен остатък (в лявата част на формулите на *Хаурт*, представени по-горе). Малтозата, лактозата, целобиозата са редуцивни захари, тъй като имат по една свободна гликозидна хидроксилна група и са в равновесие със съответната отворено-верижна алдехидна форма. Всяка от тях има α- и β-аномери.

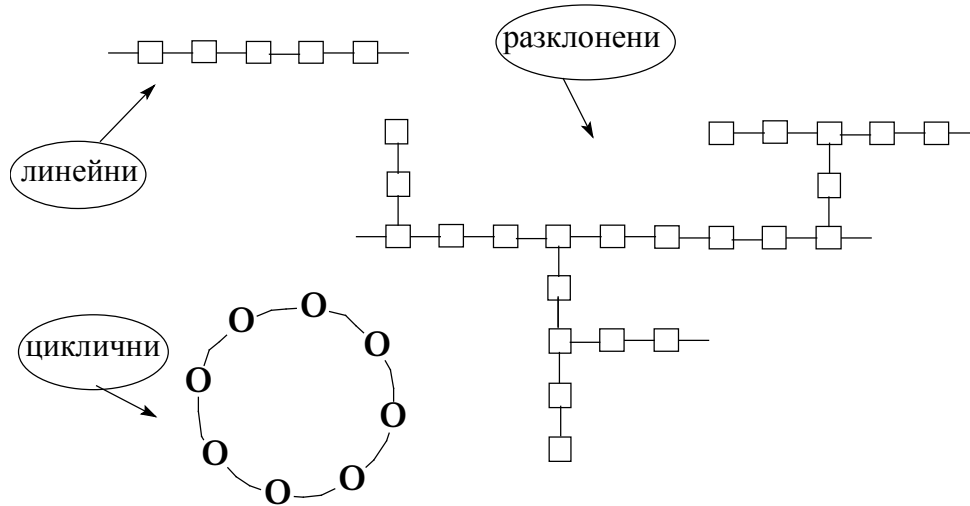
Инвертна захар:



- **инвертна захар** (смес от глюкоза и фруктоза в отношение припл. 1:1);
- **инверсия** (обръща се знакът на оптично въртене на сместа при хидролизата!);
- *инвертаза* – ензим, отговорен за превъщането на захарозата в инвертна захар.

II. ПОЛИЗАХАРИДИ (НЕЗАХАРОПОДОБНИ)

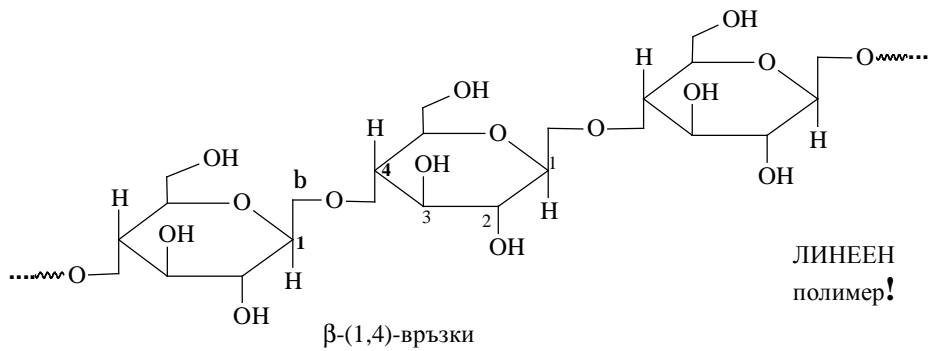
Природните незахароподобни полизахариди обикновено са високомолекулни биополимери, които се състоят от $80 \div 100\,000$ монозахаридни единици (мол. маса средно $100\,000$ Da).



Целулоза (широко разпространена в растителния свят; изгражда памука, дървесината и др.).

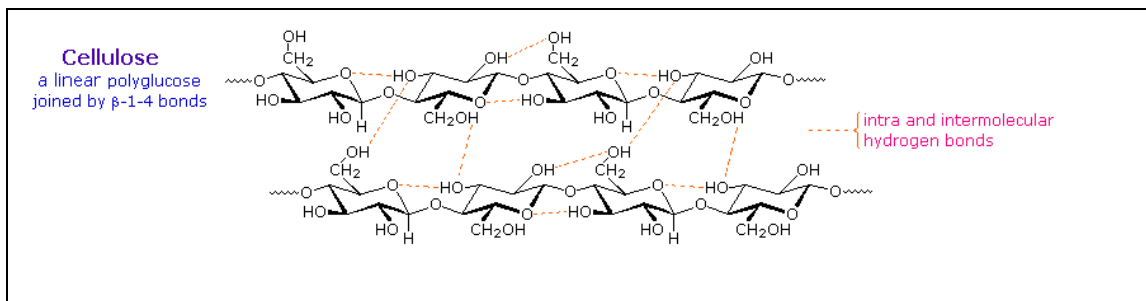
При хидролиза на целулозата с конц. солна киселина се образува главно D-глюкоза (до 95% добив).

Приема се, че целулозата е изградена от 10-15 хиляди глюкозни остатъци и молекулната ѝ маса достига 1,6 – 2,4 милиона Da.

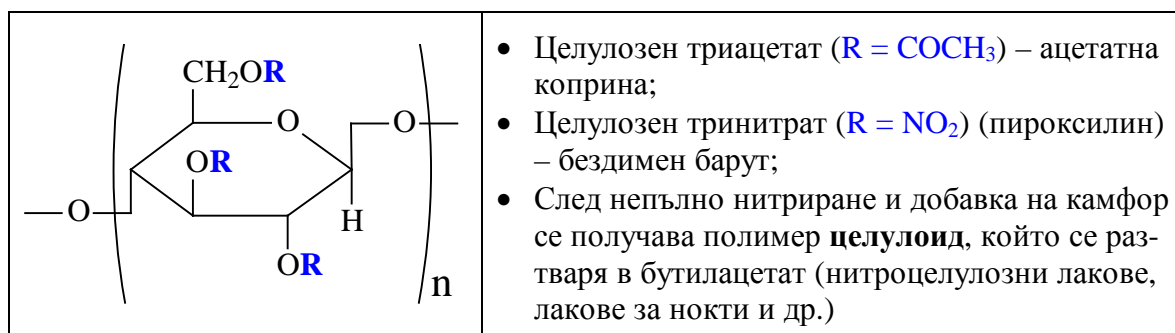


целулоза

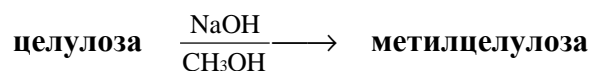
По-пълна представа за същинския строеж на целулозата дава следната илюстрация. Глюкозните звена са в конформация “стол”. Важни за свойствата на целулозата са многобройните вътрешномолекулни и междумолекулни водородни връзки.



Важни производни на целулозата:



Метилов етер на целулозата (**метилцелулоза**) се получава чрез последователна обработка с натриева основа и метанол:



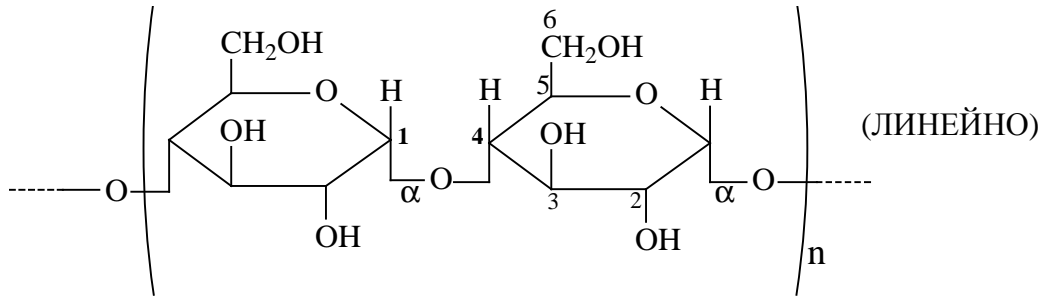
Тя притежава уникални качества, например разтворима е в студена, но неразтворима в гореща вода. Използва се за приготвяне на таблетни лекарствени форми. Статистически се падат средно по 1-2 метоксигрупи на глюкозен остатък.

Карбоксиметилцелулоза: целулозата се обработва първоначално с натриева основа (до целулоза-Na) и след това с натриев хлороацетат ($\text{Cl-CH}_2\text{COO}^\ominus \text{Na}^\oplus$). В горната обща формула $R = \text{CH}_2\text{COO}^\ominus \text{Na}^\oplus$ (натриева сол на карбоксиметилцелулозата, разтворима във вода). Използва се в технологията на лекарствените форми.

Нишесте

Нишестето е смес от две високомолекулни съединения: **амилоза** – разтворима в гореща вода (колоиден разтвор); и **амилопектин** – неразтворим във вода.

Амилозата е линеен биополимер на α -D-глюкопиранозата. С йод се оцветява синьо. Молекулната му маса е от порядъка $50\,000 \div 200\,000$ Da.

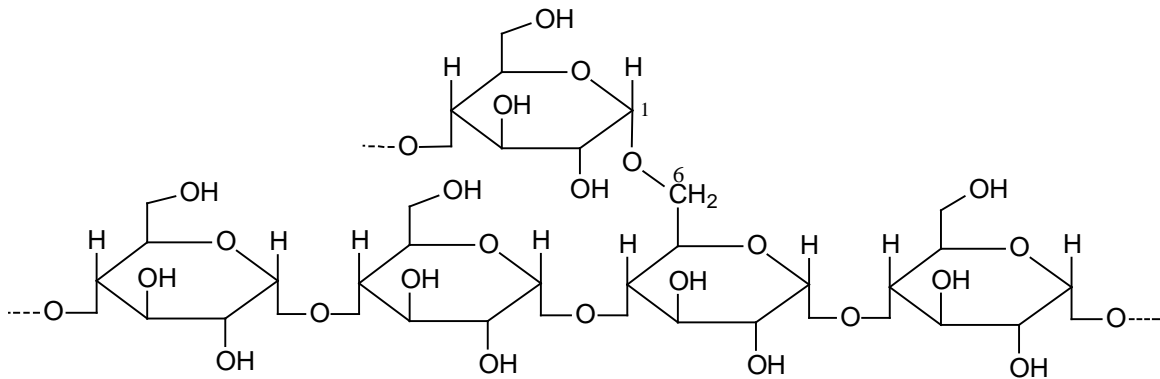


амилоза

+I₂ - синьо

α -(1,4)-свързване
(както в малтозата)

Амилопектинът има допълнителни разклонения на 6-място в сравнение с амилозата. Нейната средна молекулна маса е значително по-голяма отколкото на амилозата и достига $1\,000\,000$ Da. С йод дава виолетово до червено-виолетово оцветяване:

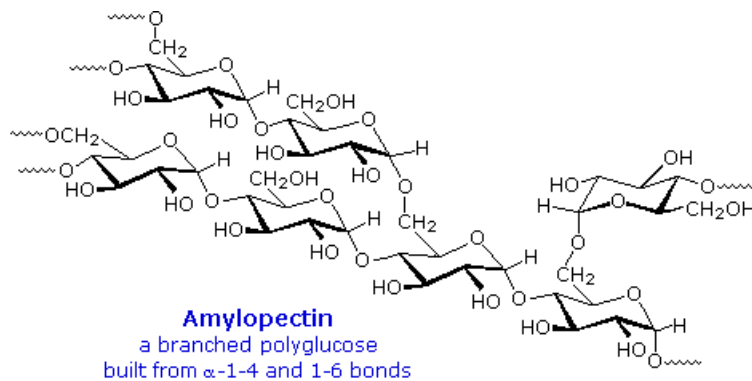


+I₂ - виолетово

АМИЛОПЕКТИН

α -(1,4)- и α -(1,6)-връзки

Действителният строеж на амилопектина може да се представи така:



Гликогенът има строеж, подобен на амилопектина, но с много повече разклонения. Молекулната му маса е средно 4-14 милиона Da. Натрупва се в черния дроб

като резервна храна и лесно освобождава глюкоза при необходимост от бързо доставяне на енергия в клетките (например при интензивно физическо натоварване).

Биополимерите на глюкозата (напр. целулоза, нишесте) се означават с общото название **глюкозани**.

Декстраните са силно разклонени глюкозани, които се образуват при ферментация на захароза, причинена от бактерии; техни водни разтвори се използват като заместители на кръвната плазма. Прилагат се също във фармацевтичната технология.

Пектините са полимери на D-галактуроновата киселина.

И. Иванов © май 2005