

А.Н.Смирнов, Н.В.Пчелинцева, Л.И.Маркова, Я.Г.Крылатова, И.В.Косырева

ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Часть IV

УГЛЕВОДЫ

Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского

ГОУ ВПО «САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

А.Н.Смирнов, Н.В.Пчелинцева, Л.И.Маркова, Я.Г.Крылатова, И.В.Косырева

ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Часть IV

УГЛЕВОДЫ

Учебное пособие

2010

УДК 547.917 (075.8)
ББК 24.239 я 73
У 25

**Смирнов А.Н., Маркова Л.И., Пчелинцева Н.В., Крылатова Я.Г.,
Косырева И.В.**

У 25 Основные классы органических соединений. Часть IV. Углеводы:
Учебное пособие для студентов педагогических отделений хим. фак. -
Саратов: Изд-во 2010. – с.
ISBN

Настоящее учебное пособие по химии углеводов является продолжением выпуска серии пособий по важнейшим классам органических соединений. В работе приводится современная классификация сахаров. Большое внимание уделяется химическому строению, стереохимии и таутомерным превращениям, обуславливающим свойства данного класса соединений. В конце каждой главы содержатся вопросы для самоконтроля.

Предназначено для студентов педвузов и педагогических отделений университетов при изучении общего курса органической химии.

Рекомендуют к печати:

Кафедра химии и методики обучения ГОУ ВПО «Саратовский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
Доктор химических наук, профессор Федотова О.В.
Доктор химических наук, профессор Сорокин В.В.

УДК 547.917 (075.8)
ББК 24.239 я 73

Работа выполнена в авторской редакции

Смирнов А.Н., Маркова Л.И., Пчелинцева Н.В., Крылатова Я.Г.,
Косырева И.В., 2010
ISBN

Содержание

Углеводы.....	5
Классификация углеводов.....	5
1. Простые углеводы.....	5
2. Сложные углеводы.....	6
Моносахариды.....	7
Строение, изомерия моносахаридов.....	7
Физические свойства моносахаридов.....	15
Способы получения моносахаридов.....	16
1. Неполное окисление многоатомных спиртов.....	16
2. Циангидриновый синтез.....	16
3. Синтез моносахаридов из оксимов моноз.....	17
4. Альдольная конденсация.....	18
Химические свойства.....	18
Реакции цепной формы моносахаридов.....	18
1. Окисление.....	18
2. Восстановление.....	22
3. Реакция с фенилгидразином.....	23
4. Превращения под действием кислот.....	25
Реакции циклических форм моносахаридов.....	26
5. Качественная реакция с $\text{Cu}(\text{OH})_2$	26
6. Алкилирование.....	26
7. Ацилирование.....	28
8. Этерификация фосфорной кислотой.....	29
Реакции брожения.....	29
1. Спиртовое брожение.....	30
2. Молочнокислое брожение.....	30
3. Лимоннокислое брожение.....	30
4. Маслянокислое брожение.....	31
Аминосахара.....	31

Контрольные вопросы и упражнения к теме: «Моносахариды».....	32
Дисахариды.....	35
Восстанавливающие дисахариды.....	35
Невосстанавливающие дисахариды.....	37
Физические свойства.....	38
Химические свойства.....	38
Контрольные вопросы и упражнения к теме: «Дисахариды».....	43
Полисахариды.....	45
Крахмал.....	45
Гликоген.....	48
Целлюлоза.....	49
Контрольные вопросы и упражнения к теме: «Полисахариды».....	56
Литература.....	58

УГЛЕВОДЫ (САХАРА)

Углеводы относятся к органическим соединениям, содержащим в молекуле одновременно альдегидную или кетонную группу и несколько гидроксильных групп. Углеводами называются полиоксиальдегиды и полиоксикетоны, а также соединения, превращающиеся в них при гидролизе.

Химия углеводов – одна из наиболее интересных и важных областей органической химии. Углеводы широко распространены в природе, особенно в растительном мире, и составляют основную массу органического вещества нашей планеты. Огромна роль углеводов в процессах, связанных с жизнедеятельностью живых организмов. Углеводы – один из основных источников продуктов питания. В то же время они имеют и большое промышленное значение. Ткани, бумагу, пластмассы, лаки, краски, эмали, порох, искусственные волокна, строительные материалы и многое другое производят из углеводов.

Название «углеводы» возникло потому, что у первых изученных веществ этого класса состав соответствовал как бы соединению угля с водой, например: $C_6H_{12}O_6$ ($6C+6H_2O$), $C_{12}H_{22}O_{11}$ ($12C+11H_2O$). В дальнейшем стало известно много углеводов, не отвечающих этому условию, например, $C_5H_{10}O_4$, $C_6H_{12}O_5$, однако название сохранилось.

КЛАССИФИКАЦИЯ УГЛЕВОДОВ

Все углеводы делят на две большие группы.

I. Простые углеводы (моносахариды или монозы)

Эти углеводы не подвергаются гидролизу с образованием более простых углеводов. Моносахариды в зависимости от числа атомов углерода в молекуле разделяют на тетрозы (C_4), пентозы (C_5), гексозы (C_6) и т.д. В зависимости от того, имеется ли в молекуле альдегидная или кетонная группа, их делят на альдозы и кетозы.

II. Сложные углеводы (полисахариды или полиозы)

Эти углеводы подвергаются гидролизу с образованием простых углеводов. Среди сложных углеводов различают низкомолекулярные, сахароподобные (олигосахариды), содержащие в молекуле от двух до десяти остатков моноз и высокомолекулярные, несакхароподобные (высшие полисахариды), содержащие более 10 остатков моноз. Среди олигосахаридов различают восстанавливающие (восстанавливают катионы Cu^{2+} и Ag^+) и невосстанавливающие. Высшие полисахариды делят на две группы: гомополисахариды, состоящие из остатков одного и того же моносахарида, и гетерополисахариды, состоящие из остатков различных моносахаридов.

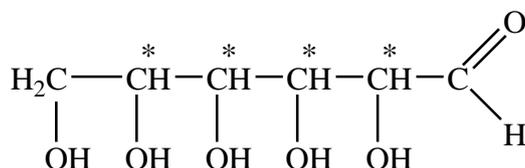
Сказанное можно представить в виде следующей схемы:



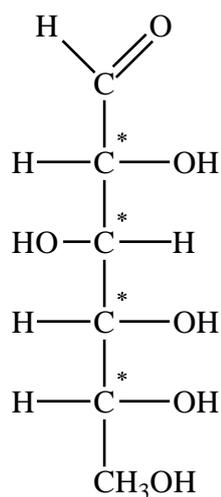
Из простых углеводов наибольшее значение имеют пентозы (рибоза, 2-дезоксирибоза, арабиноза, ксилоза) и гексозы (глюкоза, манноза, галактоза, фруктоза). Среди олигосахаридов наиболее распространены и важны дисахариды (сахароза, лактоза, мальтоза, целлобиоза). Самыми известными представителями высших полисахаридов являются крахмал и целлюлоза (клетчатка).

МОНОСАХАРИДЫ

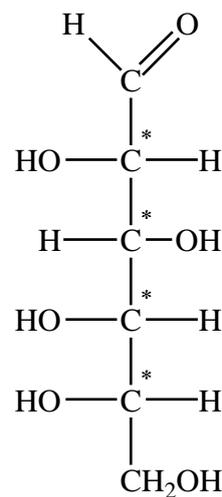
Строение, изомерия моносахаридов. Строение моносахаридов рассмотрим на примере глюкозы. Её состав $C_6H_{12}O_6$. Структурная формула:



В молекуле глюкозы четыре асимметрических атома углерода (помеченных звёздочкой), каждый из которых связан с четырьмя различными заместителями. У соединения с подобной структурной формулой должно существовать $2^4=16$ стереоизомеров, среди которых будет восемь пар оптических антиподов (энантиомеров), являющихся зеркальным отражением друг друга. Одну из восьми пар составляют D- и L-глюкоза. Строение оптических изомеров можно показать, используя проекционные формулы Э.Фишера. При написании подобных формул проводят вертикальную черту и столько горизонтальных, сколько асимметрических атомов углерода. В местах пересечения вертикальной и горизонтальной черт находятся асимметрические атомы углерода, которые обычно не пишут. Над вертикальной чертой принято писать альдегидную группу (а у кетоз первичную спиртовую, рядом с которой находится карбонильная группа). На концах горизонтальных черт будут находиться H и OH. При таком изображении формулы D- и L-глюкозы имеют вид:



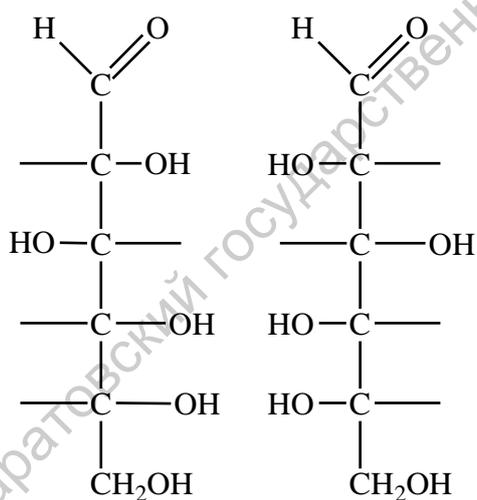
D-глюкоза



L-глюкоза

Углеродные атомы нумеруют с того конца цепи, к которому ближе расположена карбонильная группа. Принадлежность к *D*- или *L*-ряду определяется по положению гидроксильной группы у наиболее удаленного от карбонильной группы асимметрического атома углерода. Если гидроксил справа, то изомер относится к *D*-ряду; слева – к *L*-ряду. Проекционные формулы могут ещё упрощаться.

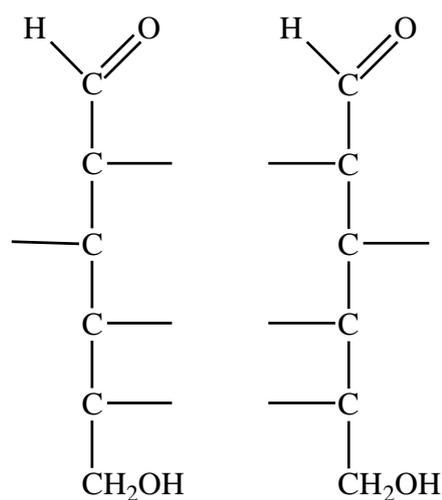
Например:



D-глюкоза

L-глюкоза

или



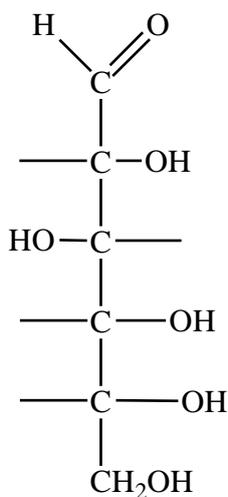
D-глюкоза

L-глюкоза

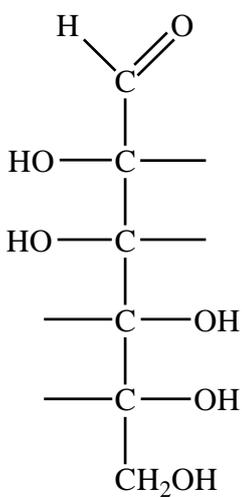
Кроме глюкозы имеется ещё семь альдогексоз: галактоза, манноза, аллоза, альтроза, гулоза, идоза и талоза. Все 16 изомеров в настоящее время известны и

получены либо синтетическим путем, либо выделены из природных источников. Другие моносахариды могут отличаться от глюкозы числом углеродных атомов, иметь кетонную группу вместо альдегидной (например, фруктоза), а также иную конфигурацию асимметрических центров. Приведём формулы важнейших моносахаридов.

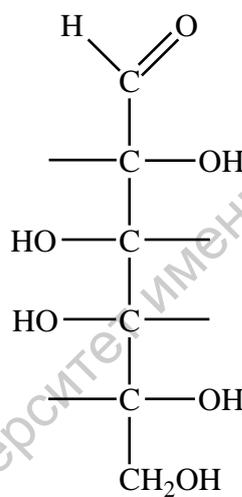
Альдо- и кетогексозы:



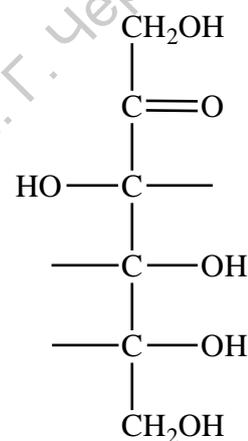
D-глюкоза



D-манноза

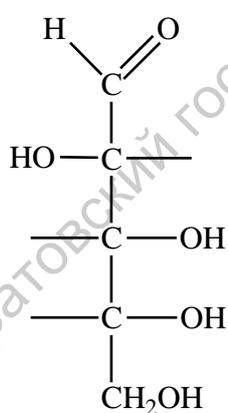


D-галактоза

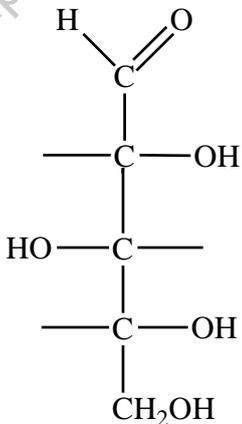


D-фруктоза

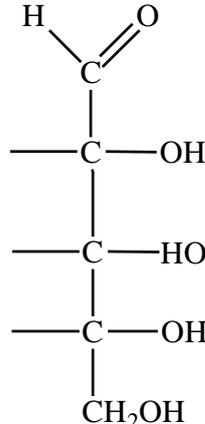
Альдопентозы:



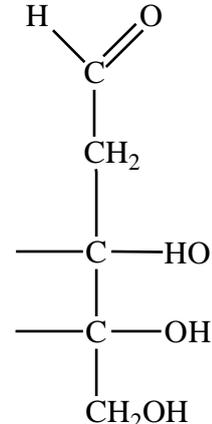
D-арабиноза



D-ксилоза



D-рибоза



2-дезоксид-*D*-рибоза

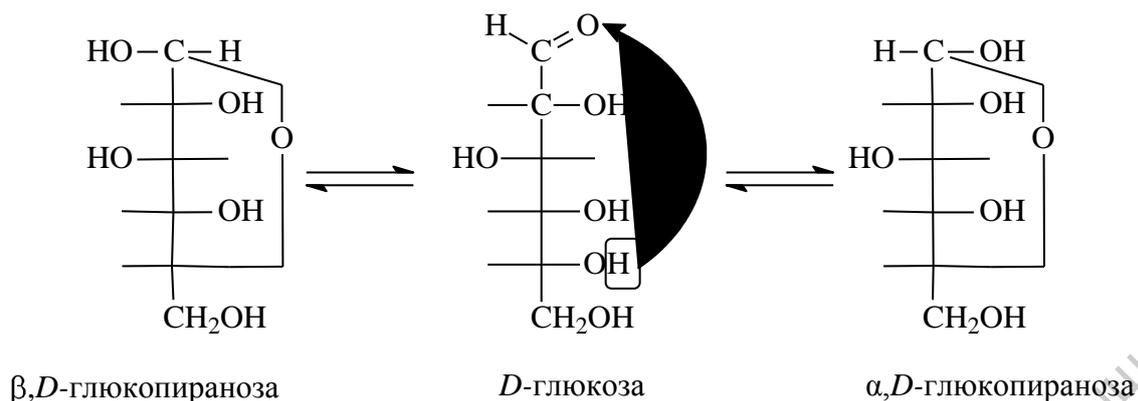
Оптические изомеры, не являющиеся зеркальным отражением друг друга, называются диастереомерами. Например: D-глюкоза, D-манноза и D- галактоза – диастереомеры. Диастереомеры, различающиеся расположением заместителей только у второго углеродного атома (у первого асимметрического), называются эпимерами. Ими являются D-глюкоза и D-манноза, а у пентоз – D-арабиноза и D-рибоза.

Некоторые свойства моносахаридов не могут быть объяснены формулой альдегидоспирта или кетонспирта. Так, глюкоза вступает не во все характерные для альдегидов реакции, например, она не образует гидросульфитного соединения, не даёт окрашивания с фуксинсернистой кислотой. Оказалось также, что не все гидроксильные группы глюкозы имеют одинаковые химические свойства. Одна гидроксильная группа отличается повышенной реакционной способностью. Также нельзя объяснить, почему у свежеприготовленных растворов глюкозы и других моносахаридов наблюдается постепенное изменение значения удельного вращения до некоторой определенной постоянной величины. Это явление называется мутаротация.

Свойства глюкозы, которые не могут быть объяснены при рассмотрении её открытой или цепной формы, находят объяснение, если придать ей циклическую форму, которую также называют оксидной или полуацетальной. Эти две формы (цепная и циклическая) являются таутомерными и способны самопроизвольно переходить одна в другую в водных растворах.

Циклические формы могут иметь пяти- и шестичленные циклы (преобладают в растворе формы с более устойчивым шестичленным циклом).

Пятичленный цикл (γ -оксидный) называют фуранозным (от названия пятичленного гетероцикла фурана), а шестичленный (δ -оксидный) – пиранозным (от названия шестичленного гетероцикла – пирана). Замыкание шестичленного цикла происходит при переходе атома водорода гидроксильной группы, принадлежащей пятому атому углерода у альдоз или шестому у кетоз, к кислороду карбонильной группы по схеме:



Такой переход облегчается тем, что, во-первых, карбонильная группа поляризована, а, во-вторых, углеродная цепь молекул монозы в пространстве изогнута таким образом, что один из перечисленных гидроксильных групп находится рядом с кислородом карбонильной группы.

При замыкании кольца возникает кислородный мостик и образуется новый гидроксил – полуацетальный или гликозидный. Он отличается от других гидроксильных групп повышенной реакционной способностью, так как находится у атома углерода, имеющего две связи с атомами кислорода, что приводит к поляризации связи O-H и увеличению подвижности атома водорода.

При замыкании кольца углеродный атом карбонильной группы становится асимметрическим, при появлении в молекуле нового асимметрического центра заместители H и OH могут расположиться двояким способом, что приводит к образованию из одной цепной формы двух циклических. Циклические диастереомеры, отличающиеся друг от друга только положением в пространстве полуацетального гидроксила, называются аномерами и обозначаются буквами α или β . Если полуацетальный гидроксил располагается с той же стороны, что и гидроксил, определяющий принадлежность к D- или L-ряду, то это α -аномер. А если наоборот, то β -аномер.

Иначе говоря, для веществ D-ряда в случае α -аномера полуацетальный гидроксил располагается справа, для β -аномера – слева. Для веществ L-ряда – наоборот. Замыкание кольца приводит к увеличению числа стереоизомеров в

два раза, т.к. в молекуле глюкозы будет уже не четыре, а пять асимметрических атомов углерода и число изомеров $2^5=32$.

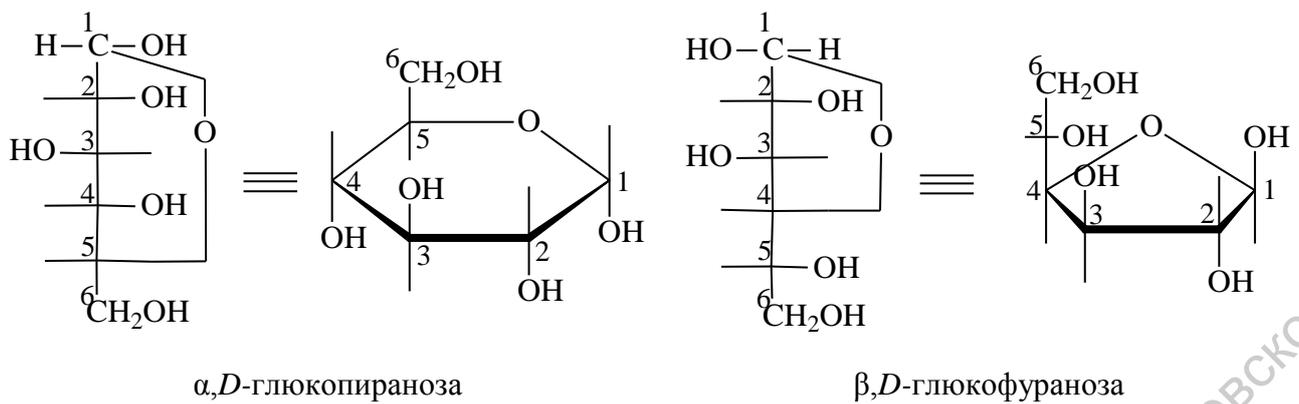
При образовании фуранозного (пятичленного) кольца к кислороду карбонильной группы присоединяется водород от гидроксила у четвёртого атома углерода альдоз и от гидроксила у пятого атома углерода кетоз.

Строение моносахаридов, имеющих циклическую форму, очень удобно и наглядно изображать с использованием «перспективных» формул Хеуорзса. Такое изображение позволяет видеть взаимное расположение атомов водорода и гидроксильных групп относительно плоскости кольца. Кольца имеют форму правильных шести- и пятиугольников, расположенных перпендикулярно плоскости чертежа.

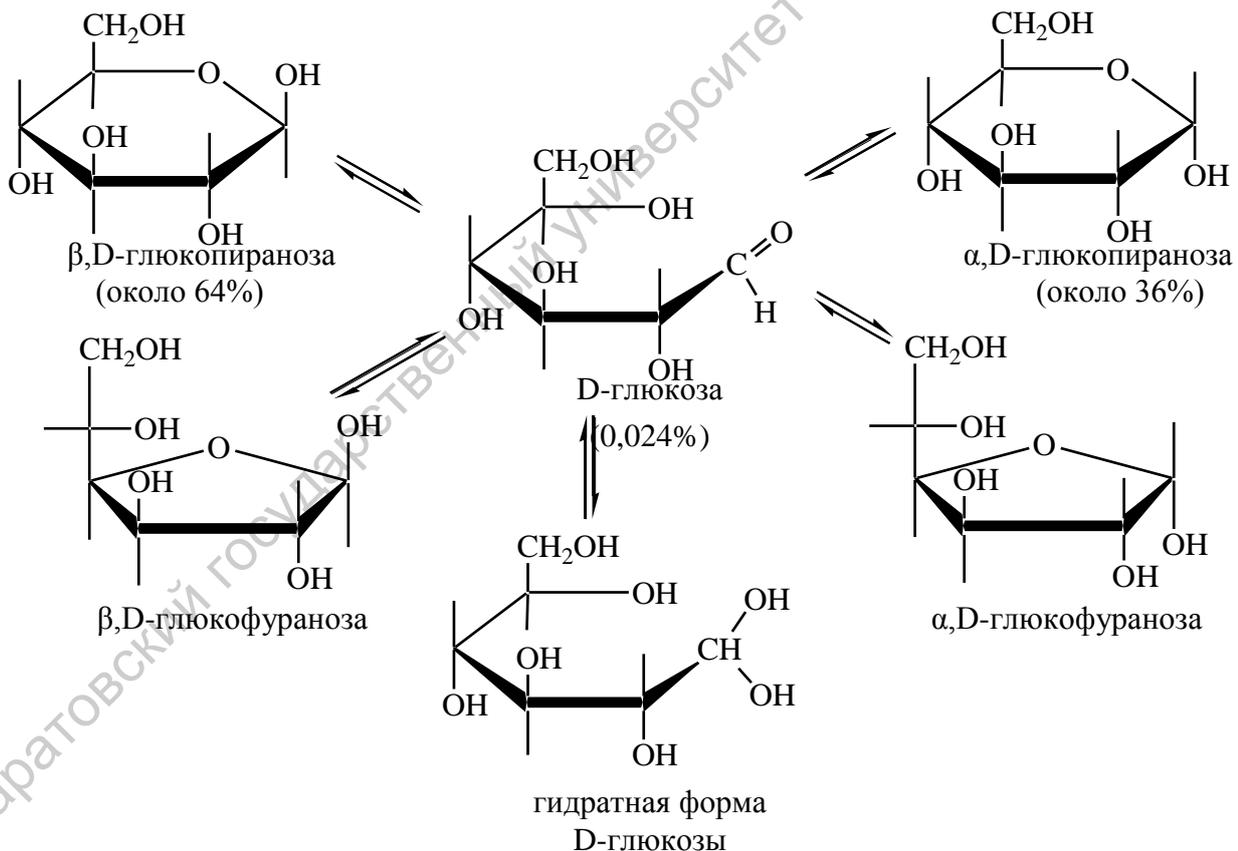
При написании шестичленного кольца кислород помещают в правый верхний угол. Через все углы, где находятся асимметрические атомы углерода (символы которых обычно опускают), проводят вертикальные чёрточки. Нумеруют атомы углерода по часовой стрелке (справа - налево). Заместители располагаются над и под кольцом соответственно с положением их в проекционной формуле Фишера. Заместители, стоящие справа, пишут внизу цикла. А слева – вверху, за исключением тех, которые находятся у атома углерода, гидроксил которого участвует в замыкании кольца. Эти заместители располагают в обратном порядке.

Пятичленное кольцо изображают в виде пятиугольника, у которого вверху две грани, в верхнем углу – атом кислорода, а внизу три грани (иногда три грани помещают вверх, при этом кислород находится в правом верхнем углу). Нумеруют атомы углерода и располагают заместители так же, как и в шестичленных кольцах.

Покажем это на примере глюкозы:



В кристаллическом состоянии все моносахариды существуют только в виде циклических полуацеталей. В водном растворе между цепными и циклическими формами моноз устанавливается подвижное химическое равновесие – циклооксотаутомерия (ЦОТ). Приведём схему таутомерных превращений моносахаридов на примере D-глюкозы:

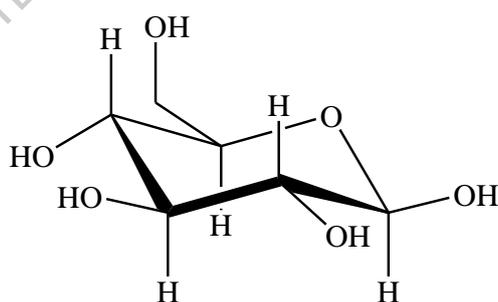


Основной вклад в равновесие вносят циклические формы с пиранозным кольцом. Цепной формы с альдегидной группой в растворе очень мало, всего

0,024%. Это объясняет, почему не все реакции свойственные альдегидной группе протекают с раствором глюкозы.

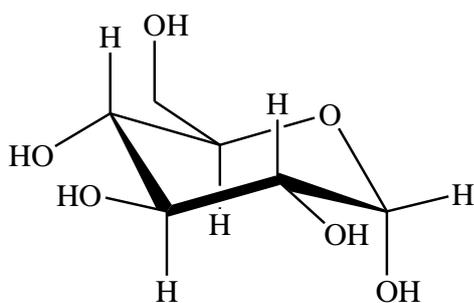
Циклооксотаутомерия (цикло-цепная таутомерия) объясняет и такое явление, как мутаротация. Свежеприготовленный водный раствор α ,D-глюкопиранозы имеет удельное вращение $[\alpha]^{20} = +112^\circ$, а β ,D-глюкопиранозы - $+18,7^\circ$. Равновесная смесь этих аномеров имеет удельное вращение $+52,7^\circ$. Это значит, что в свежеприготовленном растворе α ,D-глюкопиранозы удельное вращение будет уменьшаться, а в растворе β ,D-глюкопиранозы – возрастать, пока не достигнет величины $+52,7^\circ$. Таким образом, в растворе аномеры переходят друг в друга, пока не установится химическое равновесие. После установления равновесия в растворе содержится около 36% α ,D-глюкозы и около 64% β ,D-глюкозы (в основном глюкопиранозы).

Пиранозные формулы моноз условно изображают плоским шестичленным циклом, в действительности это кольцо, подобно кольцу циклогексана, может принимать различные пространственные формы (конформации). Большая часть молекул с пиранозным кольцом находится в наиболее устойчивой конформации «кресло». Причём для β ,D-глюкопиранозы более устойчива структура, в которой все объёмные заместители (CH_2OH и OH) занимают экваториальные положения:



β ,D-глюкопираноза

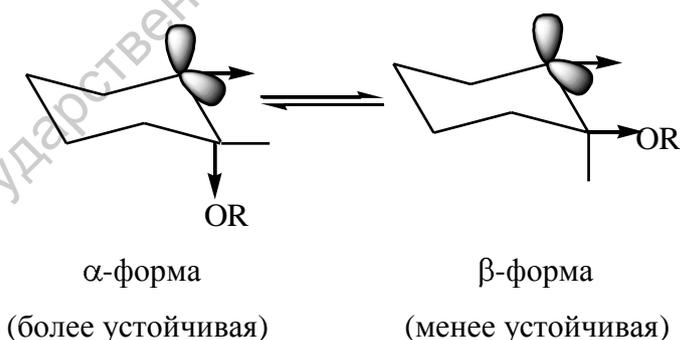
Для α ,D-глюкопиранозы наиболее устойчива конформация, в которой самая объёмная группа CH_2OH занимает экваториальное положение, например:



α ,D-глюкопираноза

Из всех альдогексоз лишь β ,D-глюкопираноза может принять конформацию, в которой все объёмные группы находятся в экваториальном положении. В метилированных и ацетилированных пиранозах объёмные группы также стремятся занять экваториальные положения; однако существует одно общее исключение: метокси- ($-\text{O}-\text{CH}_3$) или ацетокси- ($-\text{OCO}-\text{CH}_3$) группы при первом атоме углерода стремятся занять аксиальное положение. Это так называемый аномерный эффект, который объясняется тем, что диполь-дипольное отталкивание неподелённых электронов атома кислорода кольца и диполя связи $\text{C}_1\text{-OR}$ сильнее в том случае, когда они параллельны, и убывает для аксиального аномера.

Аномерный эффект



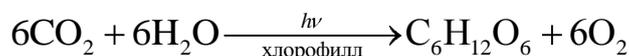
В результате аномерного эффекта равновесие сдвигается в сторону α -формы.

Физические свойства моносахаридов.

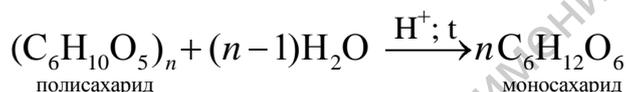
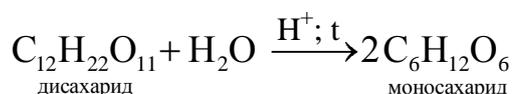
Моносахариды – бесцветные, кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, сладкие на вкус. При нагревании до температур порядка 120-150°C они разлагаются, превращаясь в

прозрачную стеклообразную массу (образование карамели). Все они оптически активны.

Способы получение моносахаридов. В растениях углеводы образуются из диоксида углерода и воды в процессе фотосинтеза:



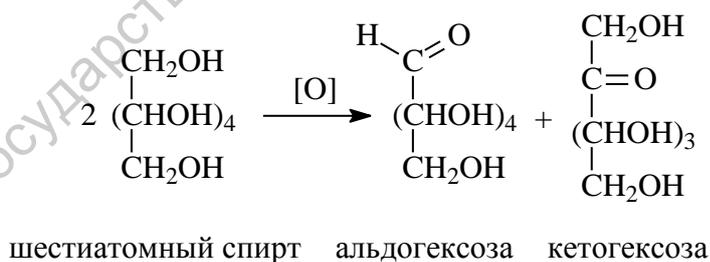
Основным методом получения моносахаридов является гидролиз ди- и полисахаридов:



Существуют и синтетические методы получения моносахаридов, однако они имеют чисто теоретическое значение.

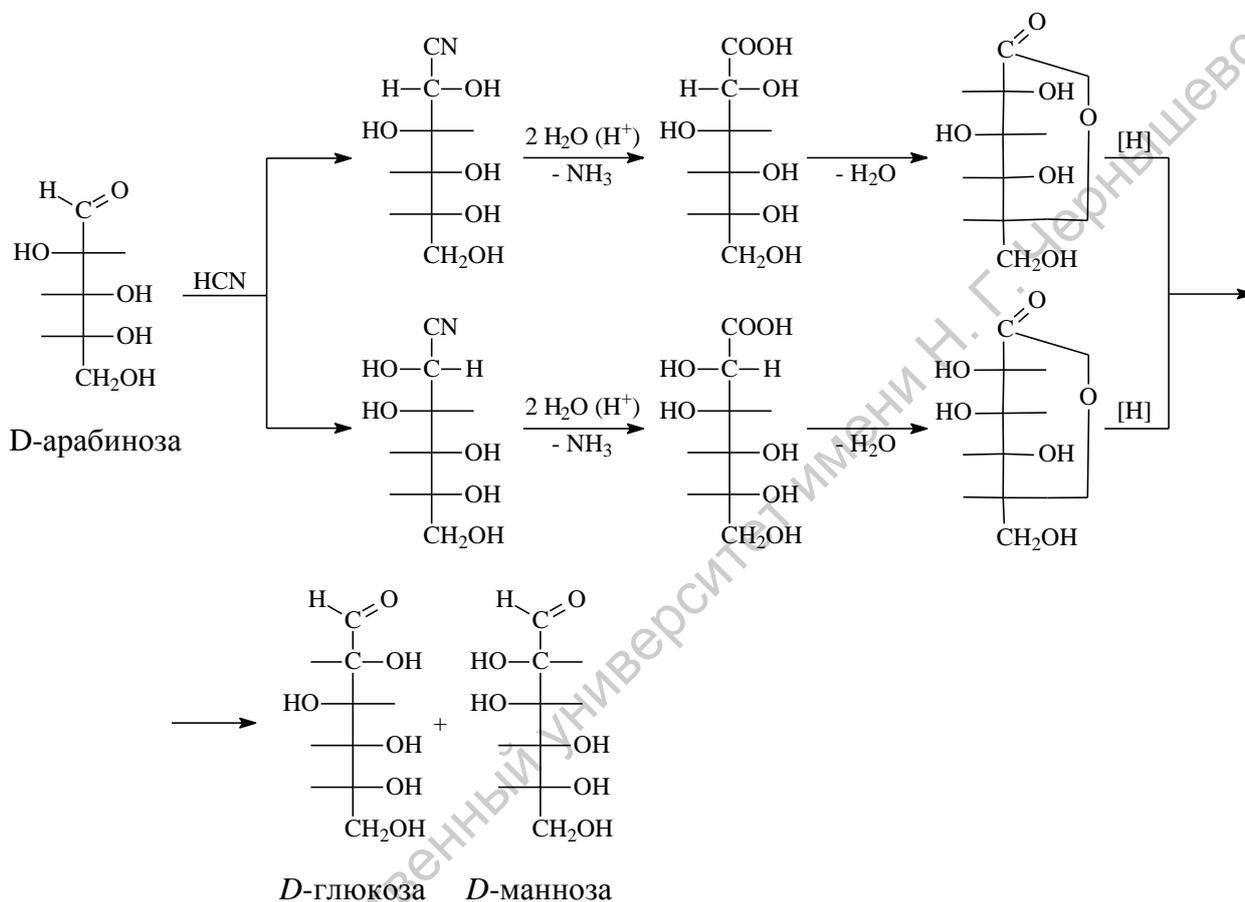
1. *Неполное окисление многоатомных спиртов.* При окислении многоатомных спиртов могут получаться как альдозы, так и кетозы.

Например:



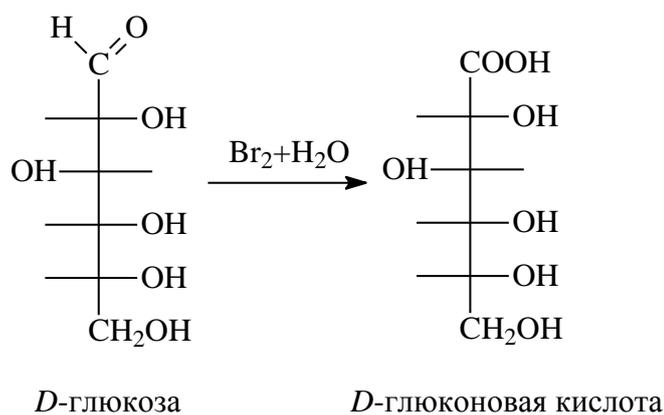
2. *Циангидриновый синтез.* Существенно важным для выяснения конфигурационного родства высших моносахаридов с низшими является циангидриновый синтез, основанный на присоединении синильной кислоты к альдегидной группе моноз. При присоединении HCN атом углерода альдегидной группы становится асимметрическим, заместители (-H и -OH) у этого углерода могут расположиться двояким способом. Следовательно,

образуются два соединения отличающиеся конфигурацией у первого асимметрического атома углерода. Дальнейший гидролиз оксинитрилов приводит к образованию альдоновых кислот, лактоны которых легко восстанавливаются (например, амальгамой натрия) до моносахаридов. В качестве примера приведём превращение альдопентозы в альдогексозу.



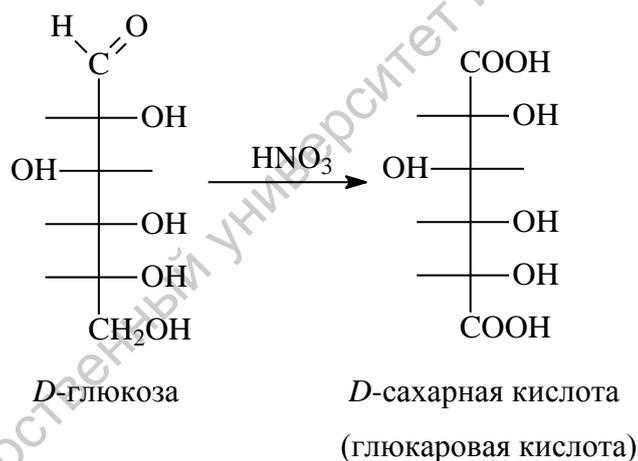
Таким образом, в результате синтеза образуются две эимерные альдогексозы. Этот метод используют не только для установления конфигурации, но и для синтеза новых углеводов, в молекуле которых содержится на один атом углерода больше, чем в исходном моносахариде.

3. Синтез моносахаридов из оксимов моноз. При действии гидроксилamina на моносахариды получают оксимы, которые при действии уксусного ангидрида могут отщеплять молекулу воды, образуя нитрилы. Последние при действии аммиачного раствора оксида серебра отщепляют молекулу синильной кислоты, образуя низшие монозы. Этот метод позволяет осуществить последовательный переход от высших моноз к низшим. Например:

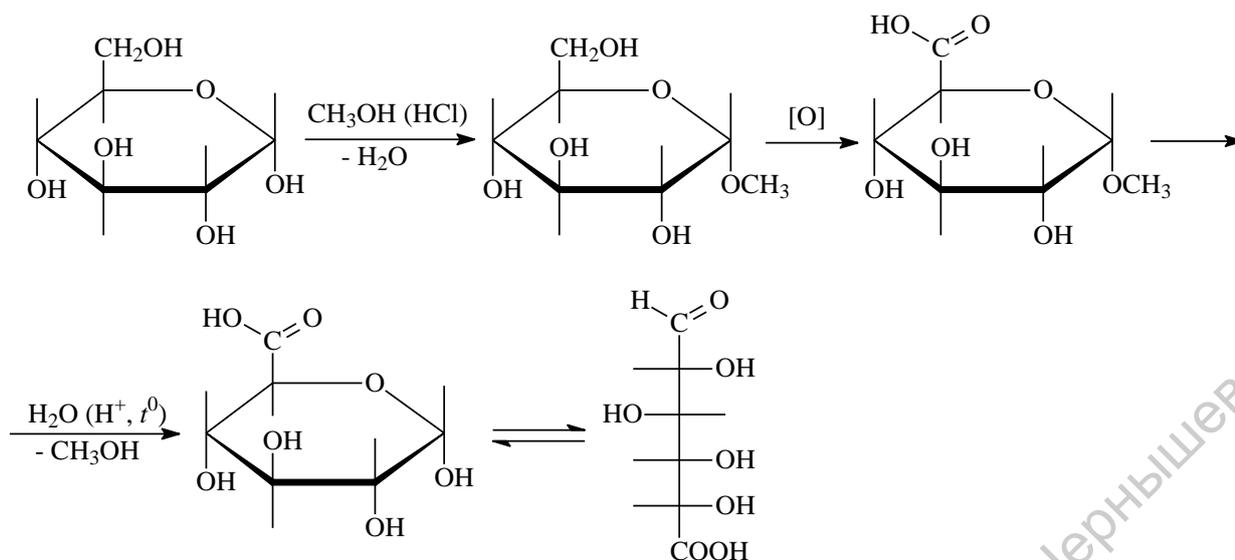


Кетозы в данных условиях не окисляются.

б) При более энергичном окислении альдоз, например, концентрированной азотной кислотой, помимо альдегидной группы окисляется первичная спиртовая и образуются двухосновные оксикислоты, так называемые сахарные кислоты.

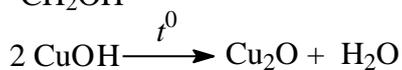
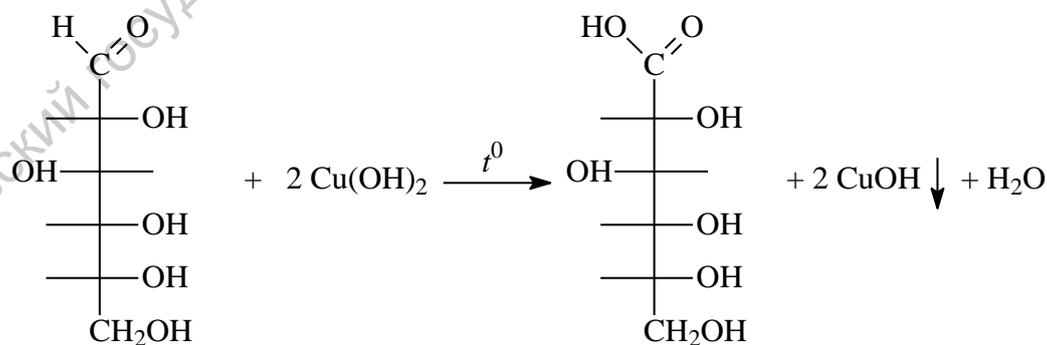
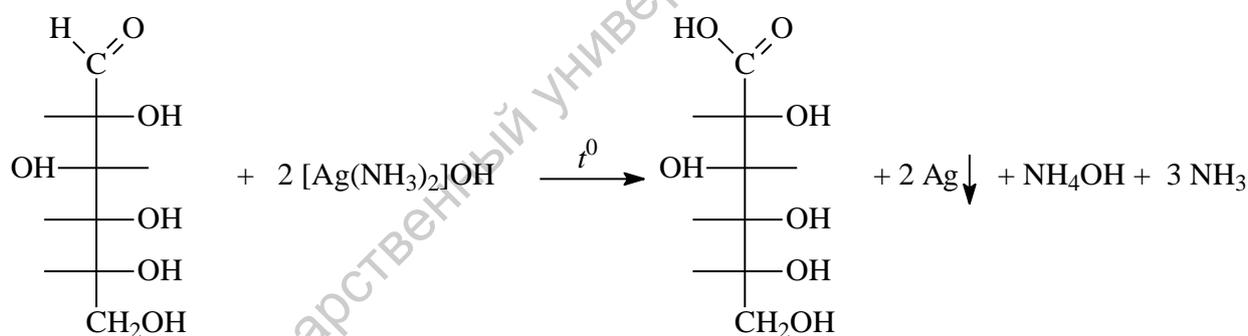


в) Если окислению подвергнуть простой эфир альдозы, образованный при участии полуацетального гидроксила (гликозид), то происходит окисление только первичной спиртовой группы в карбоксильную. После окисления гидролизом можно снова получить альдегидную группу, и тогда образуется полиоксиальдегидокислота. Такие альдегидокислоты называются уроновыми кислотами. Образование уроновых кислот происходит в печени животных.



D-глюкуроновая кислота

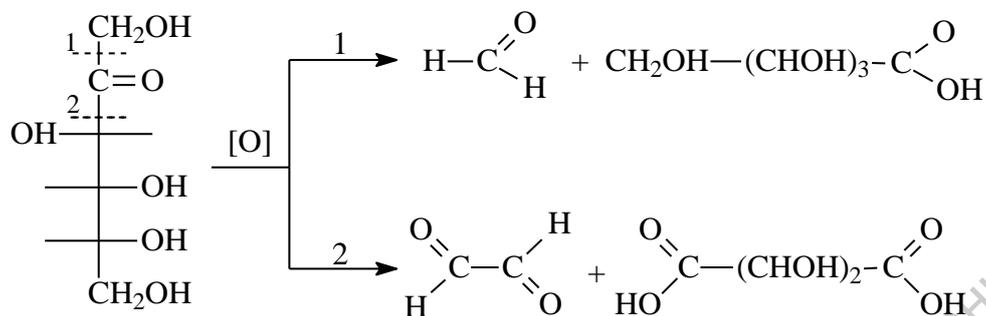
г) Все моносахариды – восстанавливающие сахара. Для них характерна реакция «серебряного зеркала» и взаимодействие с реактивом Фелинга или с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при нагревании. Обычно при написании уравнений этих реакций показывают образование альдоновых кислот, например:



красный

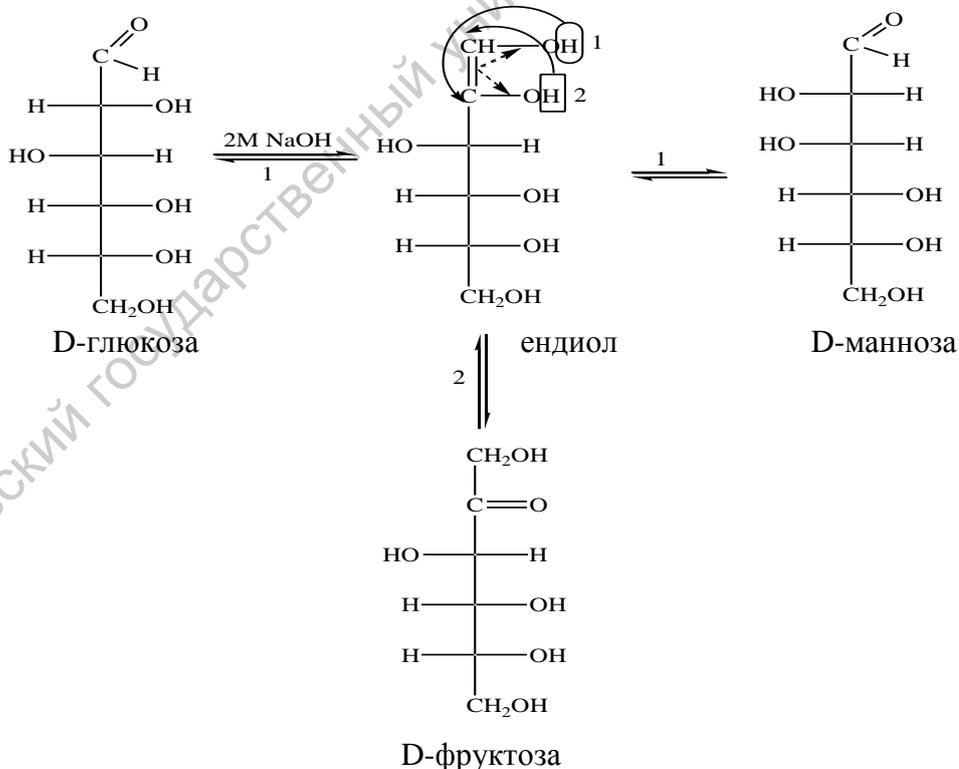
В действительности реакции протекают сложно с образованием смеси продуктов. При окислении моносахаридов в щелочной среде происходит

расщепление углеродного скелета с образованием ряда соединений, в том числе, очень легко окисляющихся. Например, из фруктозы могут образоваться продукты:



Этим объясняется, почему кетозы, в отличие от кетонов, вступают в эти качественные реакции.

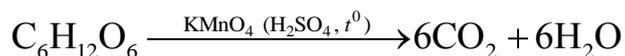
Данное свойство кетоз можно объяснить и другим процессом, протекающим в щелочных растворах – эпимеризацией. В щелочных растворах (а в растениях под влиянием ферментов) из одного моносахарида образуется смесь трёх, двух эпимерных альдоз и соответствующей им кетозы. Превращение происходит через промежуточную ендиольную форму:



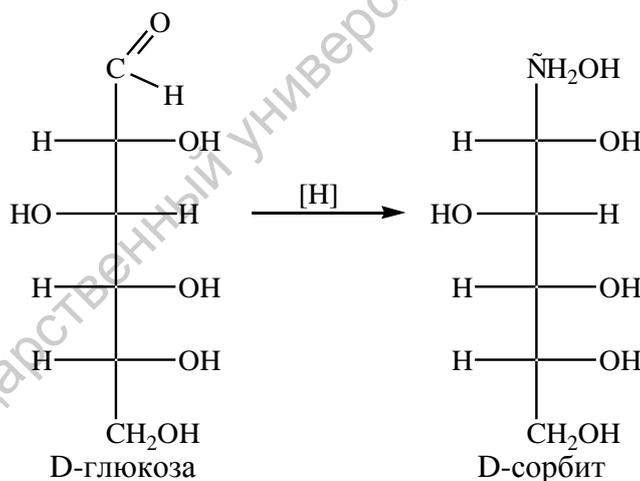
Ендиол неустойчив и подвергается таутомерному превращению в соответствии с правилом Эльтекова. Как видно из схемы, при образовании альдоз из ендиола

второй углеродный атом становится асимметрическим, следовательно, заместители -H и -ОН у него будут располагаться двояким способом, что и приводит к эписахарам. Подобные превращения могут претерпевать все моносахариды.

д) При жёстком окислении моносахаридов, например, раствором KMnO_4 в кислой среде при нагревании образуются CO_2 и H_2O , как и при горении:

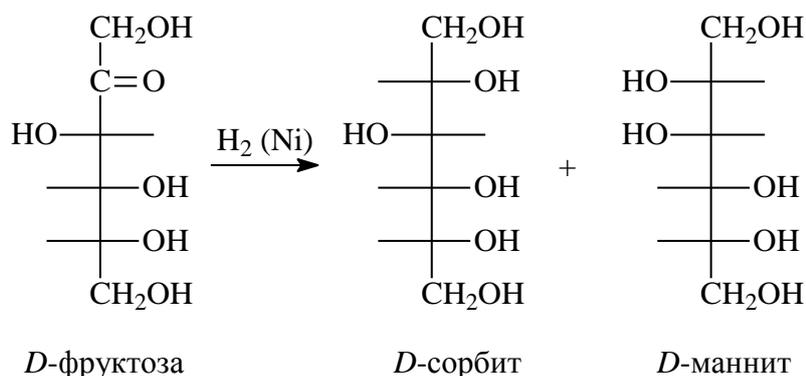


2. *Восстановление.* Все моносахариды, подобно альдегидам и кетонам, при восстановлении образуют спирты. При восстановлении гексоз образуются шестиатомные спирты – гекситы. Так, D-глюкоза при этом переходит в шестиатомный спирт – D-сорбит:



В качестве восстановителя используют водород в присутствии никеля, амальгамы щелочных металлов, боргидрид натрия и другие.

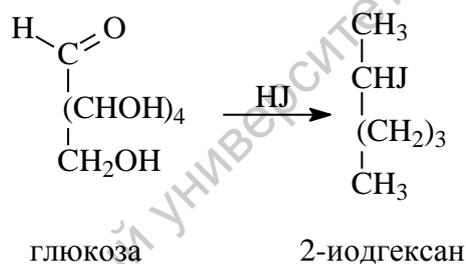
При восстановлении D-фруктозы образуются два изомерных шестиатомных спирта: D-сорбит и D-маннит, так как при превращении карбонильной группы кетозы в спиртовую атом углерода становится асимметрическим.



Сахарные спирты находят широкое применение. Сорбит является заменителем сахара в пище больных сахарным диабетом.

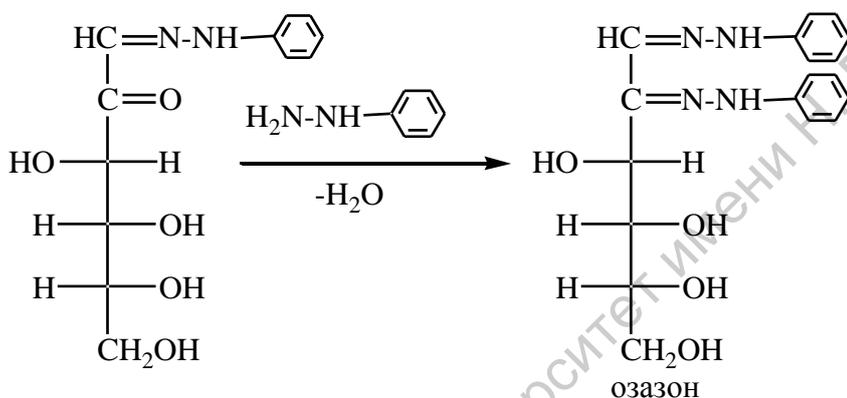
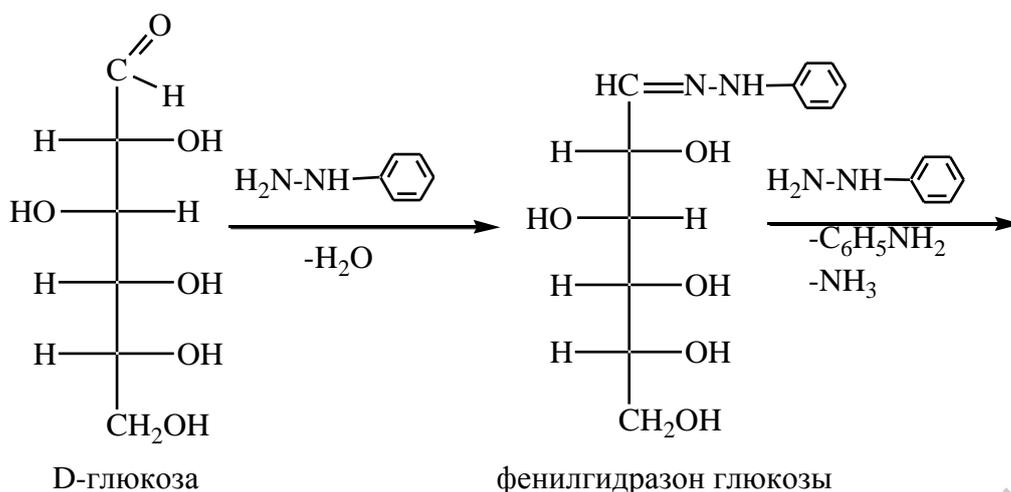
При использовании иодоводородной кислоты при нагревании моносахариды восстанавливаются до алканов или до иодпроизводных алканов.

Например:

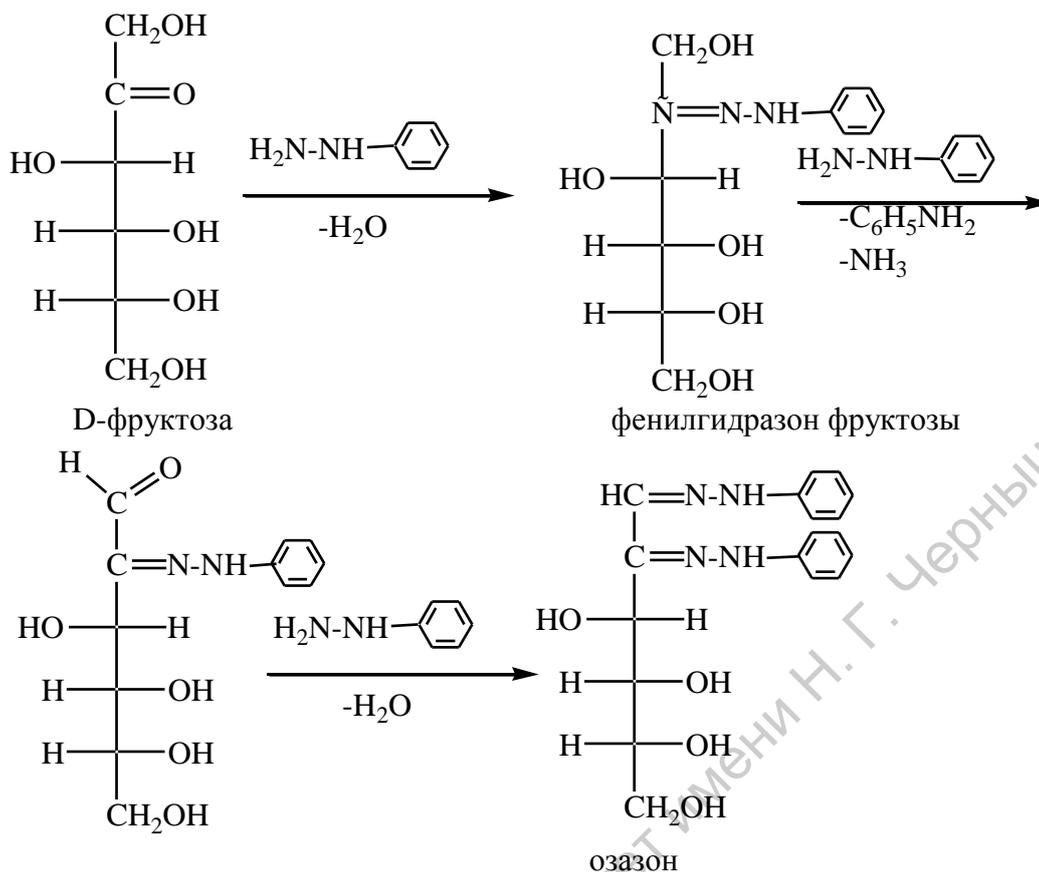


Данная реакция доказывает наличие неразветвлённой цепи из углеродных атомов в молекуле глюкозы.

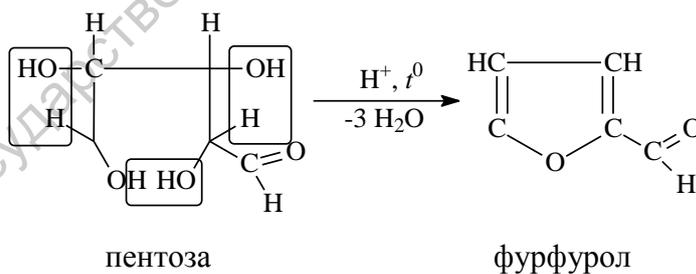
3. *Реакция с фенилгидразином.* При нагревании глюкозы с избытком фенилгидразина сначала реагирует её альдегидная группа, и образуется продукт замещения атома кислорода карбонильной группы на остаток фенилгидразина (фенилгидразон). Вторая молекула фенилгидразина действует как окислитель, превращая соседнюю с бывшей альдегидной оксиметильную в карбонильную группу, которая реагирует обычным образом с третьей молекулой фенилгидразина, давая озон глюкозы:



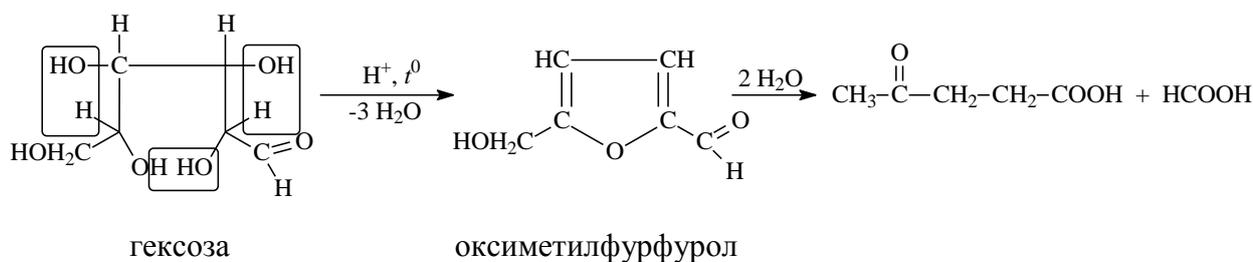
Озазоны моноз труднорастворимы в воде, хорошо кристаллизуются с образованием желтых кристаллов, форма и температура плавления которых позволяют установить, из какого углевода получен озазон. Это имеет важное значение для идентификации сахаров. При образовании озазона исчезает ближайший к карбонильной группе асимметрический центр, поэтому глюкоза, манноза и фруктоза образуют один и тот же озазон. Например, взаимодействие фруктозы с фенилгидразином протекает по схеме:



4. *Превращения под действием кислот.* Отношение пентоз и гексоз к кислотам различно. При нагревании с минеральными кислотами пентоз от них отщепляется вода и образуется фурфурол:

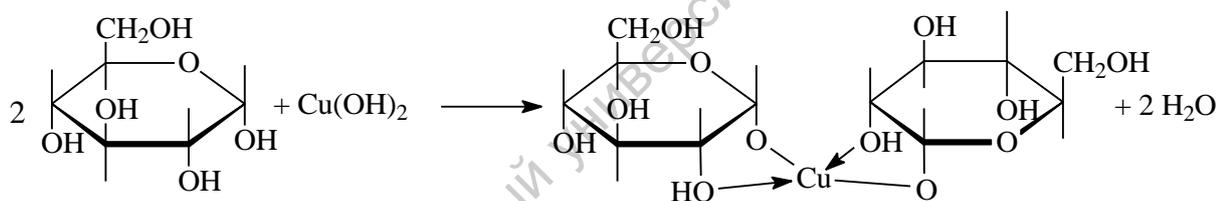


Образовавшийся фурфурол легко обнаружить, например, при помощи реакции конденсации с анилином, дающей соединение красного цвета. При действии кислот на гексозы сначала образуется 5-оксиметилфурфурол, но он непрочен и при кипячении разлагается на левулиновую и муравьиную кислоты:



Реакции циклических форм моносахаридов

5. *Качественная реакция с $\text{Cu}(\text{OH})_2$.* Как и другие органические соединения, в молекулах которых содержатся две или более рядом расположенных гидроксильных групп, моносахариды вступают в качественную реакцию с гидроксидом меди (II). Например:

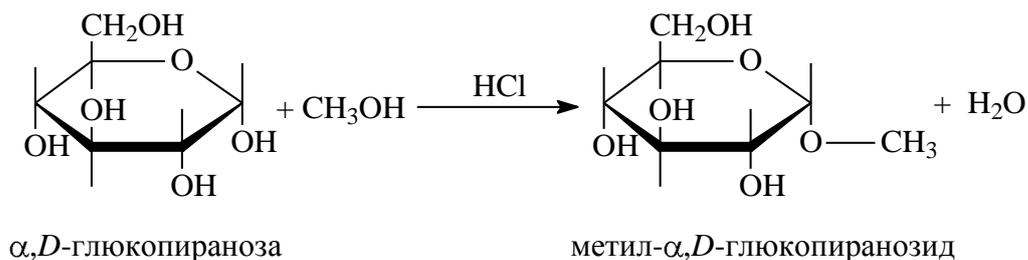


комплексный глюкозат меди (II)

При протекании реакции голубой осадок растворяется с образованием прозрачного синего раствора.

6. *Алкилирование.* Действие алкилирующих реагентов на моносахариды приводит к образованию неполных и полных простых эфиров.

а) *Взаимодействие со спиртами.* Со спиртами (слабыми алкилирующими реагентами) взаимодействует только полуацетальный (гликозидный) гидроксил; спиртовые (гликозные) гидроксилы в этой реакции не участвуют. В качестве катализатора используют газообразный хлороводород. В результате образуются гликозиды (ацетали).

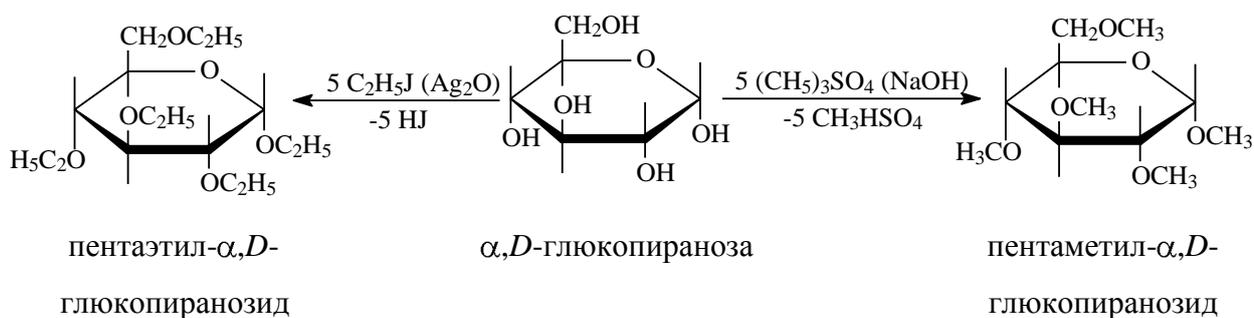


Гликозиды – производные моносахаридов, в которых водород полуацетального гидроксила замещён каким-либо остатком. Название гликозида строится от названия соответствующего моносахарида, при этом окончание –оза заменяется на –озид. Гликозиды в растворах существуют только в циклической форме, поэтому не вступают в реакции, протекающие при участии альдегидной группы, им не свойственна мутаротация.

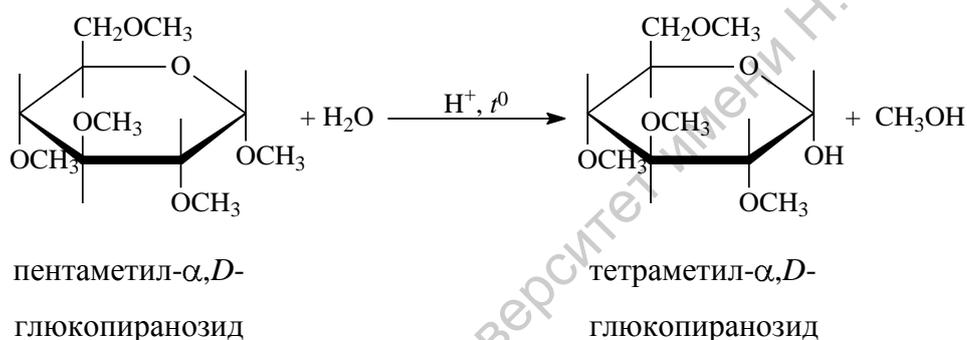
Гликозиды гидролизуются кислотами и обычно стойки по отношению к щелочам. Гликозиды легко гидролизуются также под действием ферментов, носящих название гликозидаз. При гидролизе они распадаются на углевод и несугарную компоненту, носящую название агликона. Гликозиды часто встречаются в растениях. Роль агликона в них могут играть такие соединения, как фенолы, циангидрины и др. К гликозидам относятся, в частности, красящие вещества растений; сердечные гликозиды, обладающие сильным физиологическим действием; дубильные вещества. Примером может служить гликозид амигдалин $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_{11}\text{N}$, содержащийся в зернах горького миндаля и ядрах плодовых косточек. При гидролизе кислотами амигдалин распадается на углевод, бензойный альдегид и синильную кислоту:



б) При действии сильных алкилирующих реагентов (галогеналканов или диалкилсульфатов) атом водорода во всех гидроксильных группах замещается на алкил. Например:

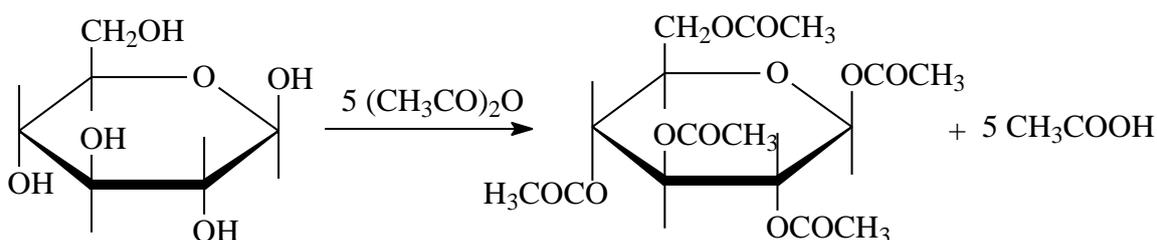


При кислотном или ферментативном гидролизе образующихся полных простых эфиров расщепляется только гликозидная связь. Это также доказывает особые свойства полуацетального гидроксила.



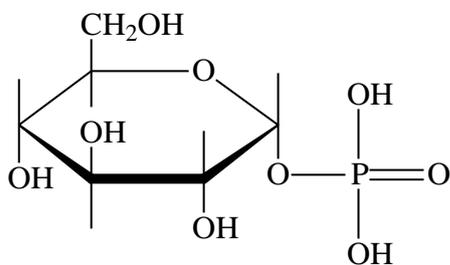
Тетраметилглюкоза имеет в молекуле свободный полуацетальный гидроксил и может существовать в растворах в цепной и циклических формах, т.е. она способна к мутаротации, восстанавливает катионы серебра и меди и вступает в реакции, протекающие при участии альдегидной группы.

7. *Ацилирование.* При взаимодействии моносахаридов с ангидридами или галогенангидридами карбоновых кислот атом водорода всех гидроксильных групп замещается на ацил, и образуются полные сложные эфиры. Например, при нагревании уксусного ангидрида с глюкозой образуется пентаацетилглюкоза:

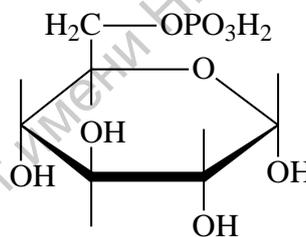


Полные сложные эфиры способны к кислотному и щелочному гидролизу, однако и у них легче всего расщепляется связь, образованная полуацетальным гидроксилком.

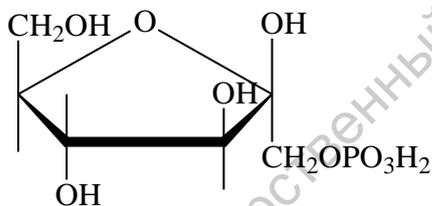
8. *Этерификация фосфорной кислотой.* Важное биологическое значение имеют неполные фосфорнокислые эфиры моносахаридов и их производных. Так, фосфаты глюкозы и фруктозы являются промежуточными соединениями в процессах обмена углеводов клеточного дыхания, при брожении, синтезе крахмала и др. Наибольшее значение имеют следующие четыре фосфорнокислых эфира:



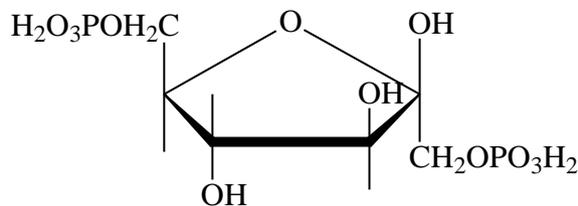
1-фосфат- α ,*D*-глюкопираноза



6-фосфат- α ,*D*-глюкопираноза



1-фосфат- β ,*D*-фруктофураноза



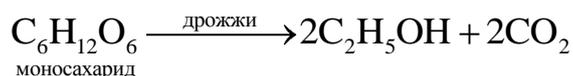
1,6-дифосфат- β ,*D*-фруктофураноза

Реакции брожения

Многие моносахариды под влиянием ферментов, вырабатываемых некоторыми микроорганизмами, способны претерпевать химические превращения, известные под названием брожений. Видов брожения много, наиболее известны и важны – спиртовое, молочнокислое, лимоннокислое и маслянокислое. Брожению подвергаются гексозы, для пентоз эти реакции не

характерны. Легче подвергаются брожению моносахариды D-ряда, т.е. те, которые встречаются в природе.

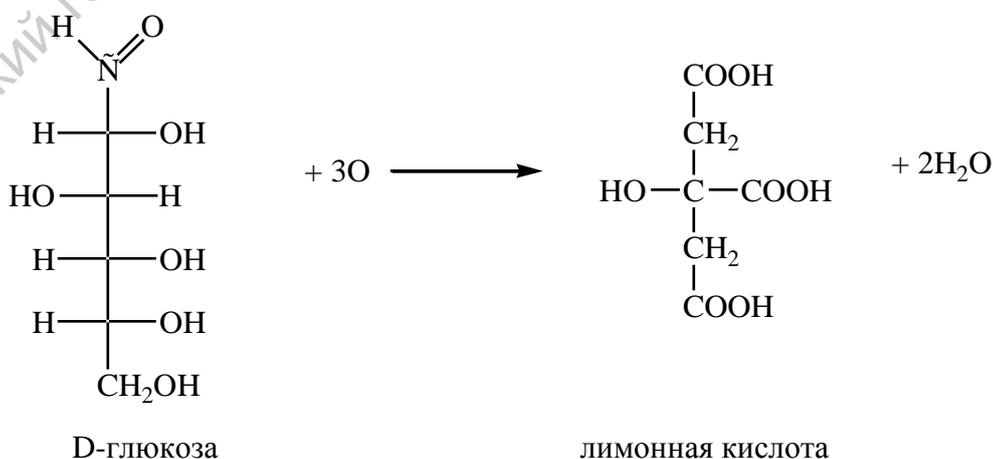
1. *Спиртовое брожение* вызывается дрожжевыми грибами различных рас. При этом глюкоза, фруктоза и некоторые другие гексозы разлагаются до этанола и CO_2 . Процесс можно суммарно выразить уравнением:



2. *Молочнокислое брожение* вызывается многими бактериями. В промышленности молочную кислоту получают сбраживанием сахаров чистыми культурами бактерий *Vacillus delbruckii*. Чаще других моносахаридов для получения молочной кислоты используется глюкоза. В общем виде реакцию молочнокислого брожения можно представить так:



3. *Лимоннокислое брожение* происходит под влиянием плесневых грибов в присутствии кислорода воздуха. Этому брожению подвергаются многие моносахариды, при этом происходит изомеризация углеродного скелета молекулы сахара:



4. *Маслянокислое брожение* происходит под влиянием многих анаэробных бактерий:

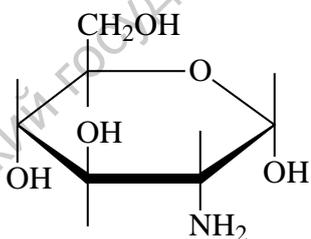


Кроме указанных в уравнении продуктов, при маслянокислом брожении получают также в качестве побочных веществ этанол, уксусная, молочная, муравьиная кислоты и др.

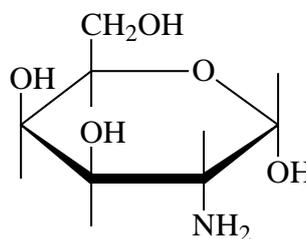
Возможны и другие виды брожения сахаров, в результате которых получают различные продукты. Например, глицериновое, ацетоно-бутаноловое, ацетоно-этаноловое и др.

Аминосахара

Широко распространены в природе аminosахара. Все природные аminosахара при втором атоме углерода вместо гидроксила содержат аминогруппу. Наиболее известны 2-дезоксиг-2-амино-D-глюкопираноза (называемая также глюкозамин или хитозамин) и 2-дезоксиг-2-амино-D-галактопираноза, или хондрозамин:



Хитозамин



Хондрозамин

Хитозамин является структурной единицей полисахарида хитина и мукосахаридов. Остаток хондрозамина входит в состав полисахаридов хрящей.

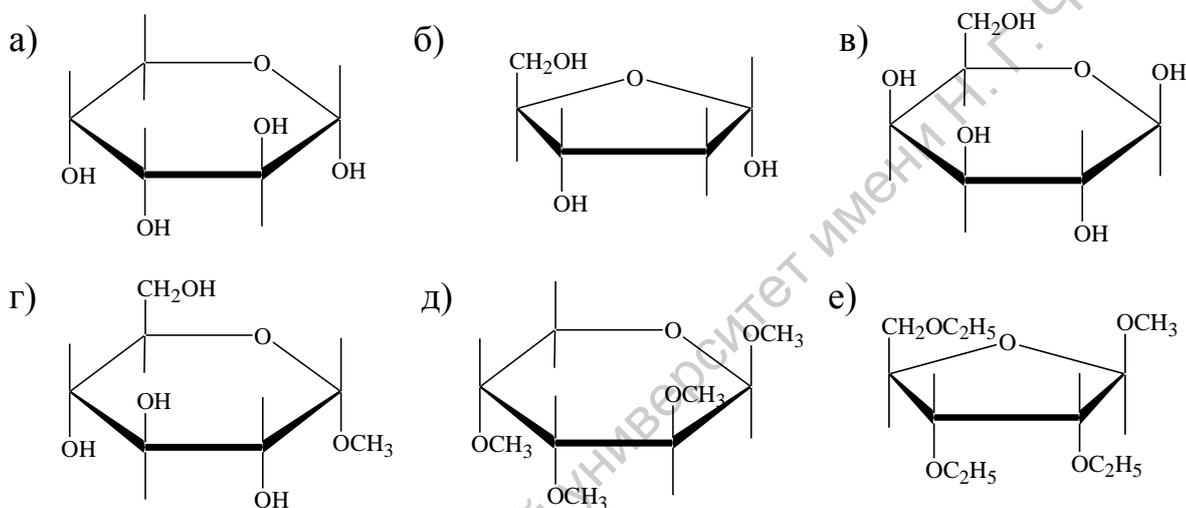
Контрольные вопросы и упражнения к теме «Моносахариды»

1. Какие виды структурной и пространственной изомерии характерны для моносахаридов?
2. Составьте проекционные формулы всех оптических изомеров альдопентоз (нециклического строения). Какие из них являются оптическими антиподами, диастереомерами, эписимерами?
3. Напишите проекционные формулы моносахаридов: 1) D- и L-фруктозы, 2) D- и L-галактозы, 3) D- и L-рибозы. Что обозначают символы D- и L- перед названием моносахарида?
4. Какие моносахариды называют эписимерными? Составьте проекционные формулы моноз, эписимерных D-глюкозе, D-галактозе, D-ксилозе.
5. Приведите схему эписимеризации D-рибозы.
6. Что такое циклооксотаутомерия? Покажите это на примере D-рибозы с использованием проекционных и перспективных формул.
7. Составьте схему таутомерных превращений D-фруктозы, пользуясь перспективными формулами Хеуордса и учитывая, что в растворе существуют как пиранозные, так и фуранозные формы.
8. Что такое аномеры? Какой из них α -, β -аномер?
9. Какой гидроксил называется полуацетальным? Какое ещё название он имеет?
10. Какое явление называют мутаротацией? Как объясняют это явление?

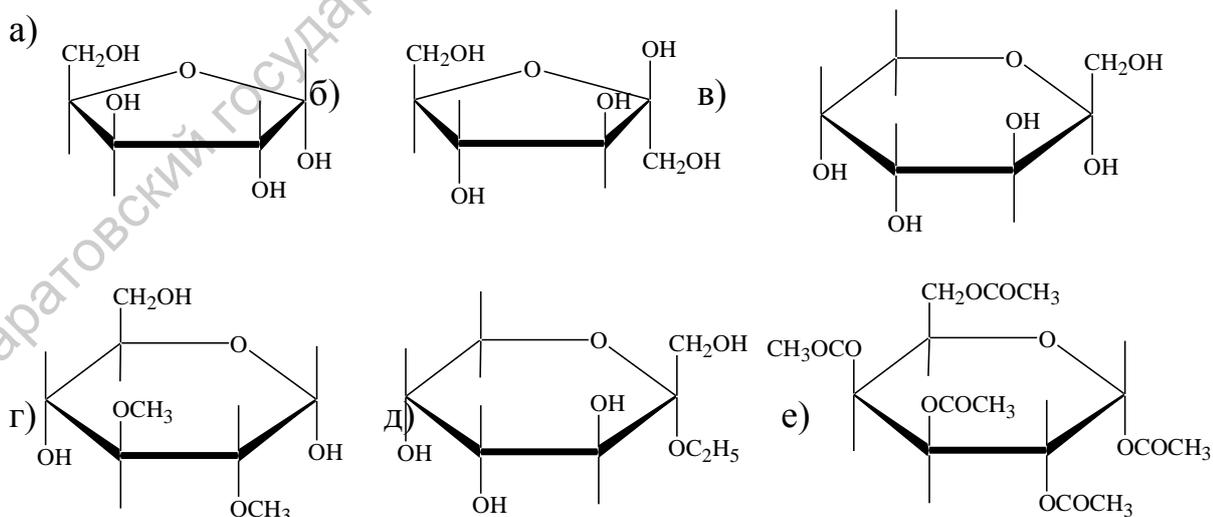
11. Какие свойства моносахаридов не могут быть объяснены с помощью одной цепной (карбонильной) формы?

12. Напишите перспективные формулы следующих соединений: 1) α - и β ,D-рибопиранозы, 2) α - и β ,D-рибофуранозы, 3) α - и β ,D-маннопиранозы, 4) α - и β ,D-2-дезоксирибофуранозы, 5) β -метил-D-глюкопиранозид, 6) 2,3,4,6-тетраацетил- β -этил-D-галактопиранозид.

13. Назовите соединения:



14. Назовите соединения:



15. Напишите схемы кислотного гидролиза пентаацетил- α ,D-глюкопиранозиды и пентаметил- β ,D-фруктофуранозиды.

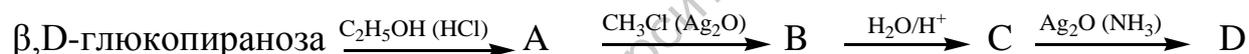
16. Напишите схему получения β ,D-изопротилгалактопиранозиды.

17. Получите озон D-маннозы. Какие моносахариды дают такой же озон?

18. Напишите уравнения реакций получения альдогептоз циангидриновым синтезом исходя из D-глюкозы.

19. Приведите схему превращения D-галактозы в соответствующую пентозу.

20. Напишите уравнения реакций согласно схеме:



21. Составьте уравнения реакций согласно схеме:



ДИСАХАРИДЫ

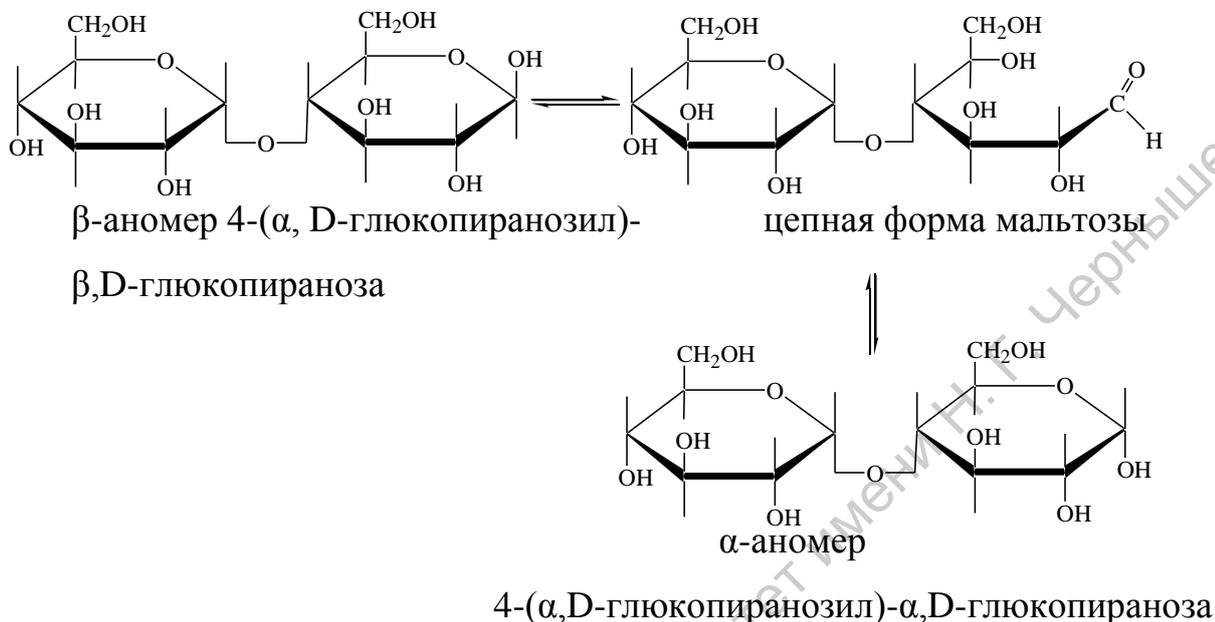
Дисахариды – это углеводы, молекула которых состоит из двух остатков моноз. Это могут быть остатки одного моносахарида или двух разных. По строению и по химическим свойствам дисахариды делят на два типа – восстанавливающие и невосстанавливающие. У восстанавливающих дисахаридов связь между остатками моноз образуется при участии полуацетального (гликозидного) гидроксила одной молекулы моносахарида и спиртового (гликозного) гидроксила другой молекулы моносахарида. Такую связь называют гликозид – гликозной. У этих дисахаридов сохраняется один свободный полуацетальный гидроксил. Для них свойственны циклооксотаутомерия, мутаротация, они взаимодействуют с аммиачным раствором оксида серебра, с реактивом Фелинга и вступают в другие реакции, свойственные моносахаридам. Но в отличие от последних способны к кислотному и ферментативному гидролизу. К восстанавливающим дисахаридам относятся: мальтоза, лактоза, целлобиоза.

У невосстанавливающих дисахаридов связь между остатками моноз образована при участии двух полуацетальных гидроксильных групп. Такую связь называют гликозид-гликозидная. Дисахариды этого типа не имеют свободного полуацетального гидроксила и существуют в растворах и в кристаллическом состоянии только в одной циклической форме. Они не вступают в реакции, протекающие при участии альдегидной группы. Важнейшими представителями этих соединений являются сахароза и трегалоза.

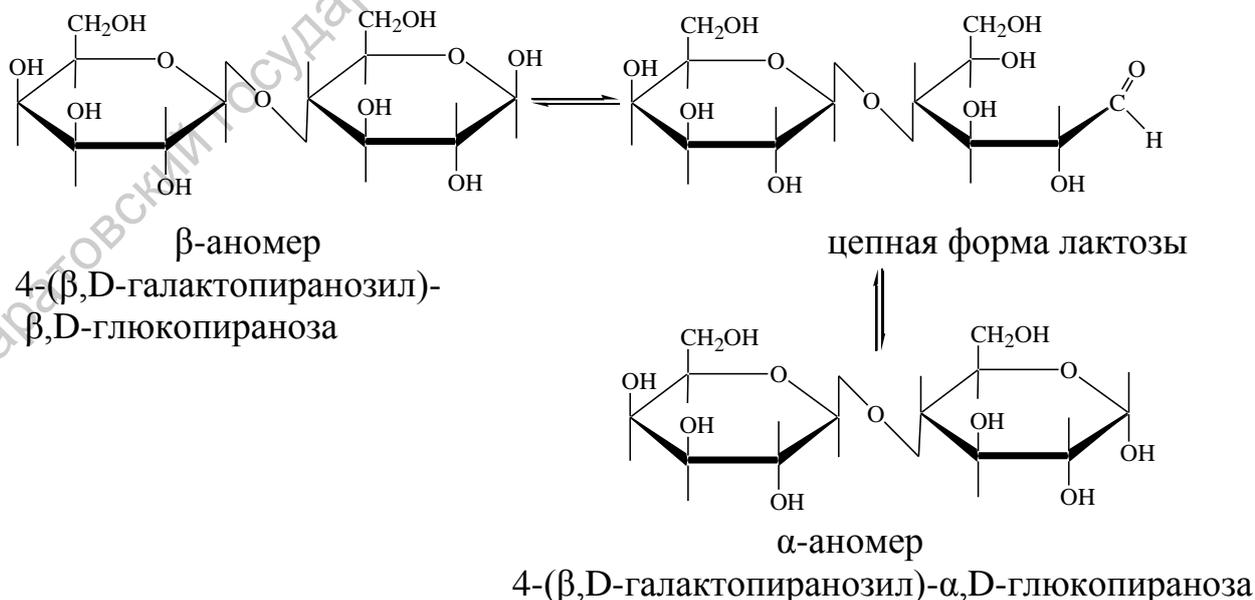
ВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕ ДИСАХАРИДЫ

Строение. Мальтоза (солодовый сахар) – продукт неполного гидролиза крахмала, происходящего под влиянием ферментов, содержащихся в солоде (проросших зёрнах ячменя). Молекула мальтозы состоит из остатка α ,D-глюкопиранозы и D-глюкопиранозы между которыми образуется связь при

участии гликозидного гидроксила одного остатка и гликозного (в положении 4) гидроксила другого остатка, то есть α -(1,4')-гликозид-гликозная. В водных растворах мальтоза существует в цепной и двух циклических формах, находящихся в таутомерном равновесии:

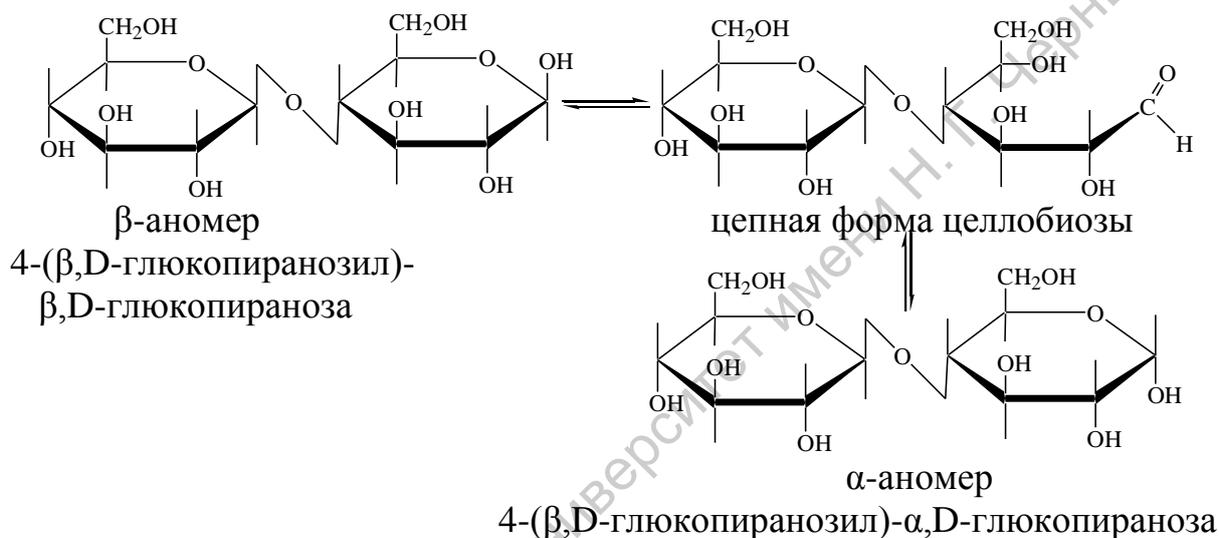


Дисахариды иногда называют по систематической номенклатуре. При этом используют обычные правила, рассматривая левое кольцо как заместитель, а правое – как родоначальную структуру. В названии указывают местоположение заместителя, в скобках его полное название, изменив окончание –оза на –озил, затем называют правое кольцо.



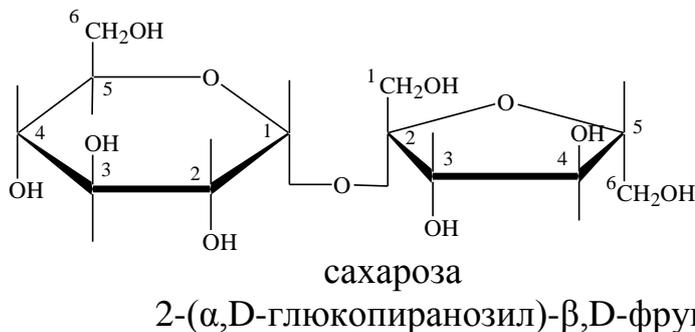
Лактоза (молочный сахар) – содержится в молоке млекопитающих. Молекула лактозы состоит из остатка β ,D-галактопиранозы и остатка α ,D-глюкопиранозы, связанных β -(1,4')-гликозид-гликозной связью.

Целлобиоза – промежуточный продукт гидролиза целлюлозы. Молекула целлобиозы содержит остатки β ,D-глюкопиранозы и D-глюкопиранозы, связанных β -(1,4)-гликозид – гликозной связью:

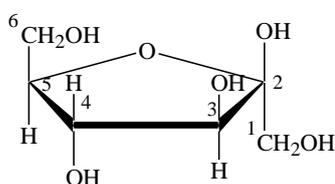


НЕВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕ ДИСАХАРИДЫ

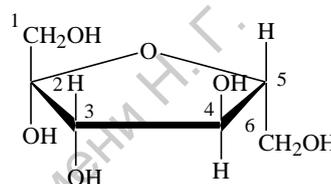
Строение. Сахароза (свекловичный сахар, тростниковый сахар) состоит из остатков α ,D-глюкопиранозы и β ,D-фруктофуранозы, которые связаны между собой α,β' -(1,2)'-гликозид-гликозидной связью:



Для удобного расположения связи между остатками моноз, в молекуле сахарозы фруктозное кольцо находится в перевёрнутом положении. Атомы углерода в перевёрнутом кольце нумеруются слева – направо (против часовой стрелки), а заместители у асимметрических атомов углерода меняют своё положение, те которые были над плоскостью кольца пишут под плоскостью и наоборот. Как видно из ниже приведенных формул, переход от кольца в нормальном положении к кольцу в перевёрнутом осуществить очень легко, для этого достаточно поменять местами полуацетальный гидроксил и водород у пятого атома углерода:

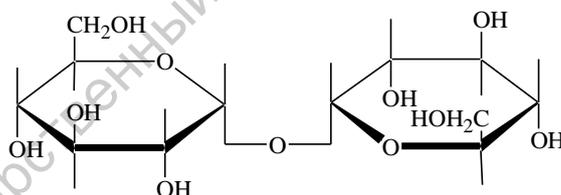


Кольцо в обычном положении



Кольцо в перевёрнутом положении

Трегалоза (грибной сахар, микоза) состоит из двух остатков α ,D-глюкопиранозы, которые связаны между собой $\alpha\alpha'$ -(1,1')-гликозид-гликозидной связью:



В молекуле трегалозы правое кольцо повёрнуто в плоскости рисунка на 180° . При таком расположении полуацетальные гидроксилы образующие связь между остатками глюкозы расположены друг возле друга.

Физические свойства. Дисахариды – кристаллические, бесцветные вещества, хорошо растворяются в воде и образуют оптически активные растворы. Обладают сладким вкусом.

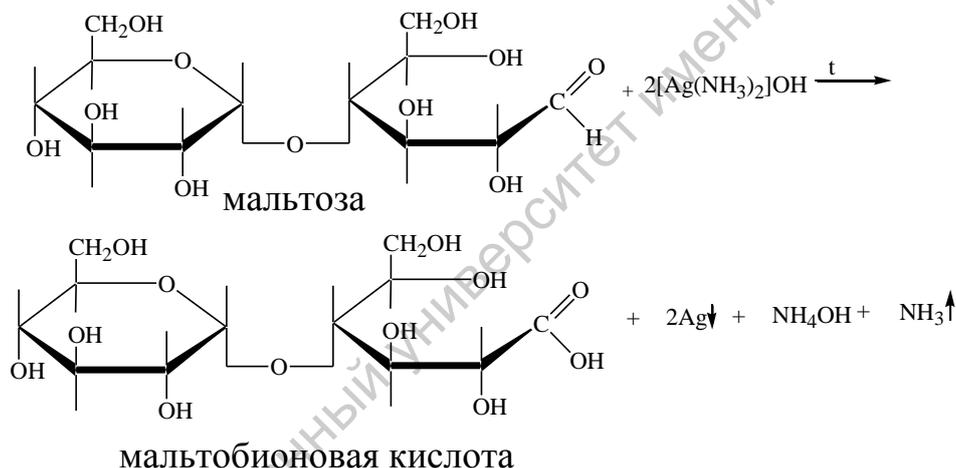
Химические свойства. Восстанавливающие дисахариды участвуют во всех реакциях характерных для моносахаридов. Невосстанавливающие вступают

лишь в реакции, обусловленные присутствием гидроксильных групп (алкилирование, ацилирование).

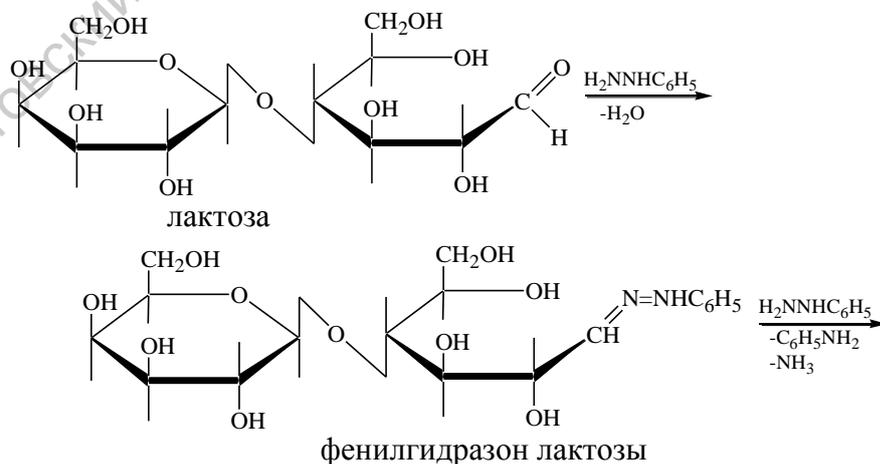
В растворах минеральных кислот дисахариды гидролизуются, присоединяя молекулу воды, и расщепляются на две молекулы исходных моносахаридов. В живых организмах гидролиз дисахаридов осуществляется под действием ферментов.

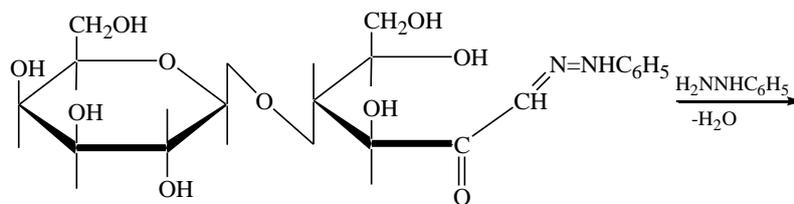
Рассмотрим примеры некоторых реакций, свойственных дисахаридам.

1. *Окисление* восстанавливающих дисахаридов аммиачным раствором оксида серебра. При действии слабых окислителей альдегидная группа моносахарида окисляется до карбоксильной и образуются одноосновные оксикислоты (бионовые кислоты):



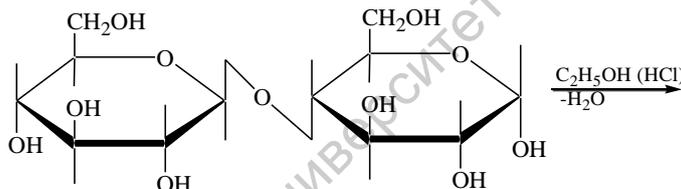
2. *Образование озазонов.* Все восстанавливающие дисахариды образуют озазоны по той же схеме, что и моносахариды:



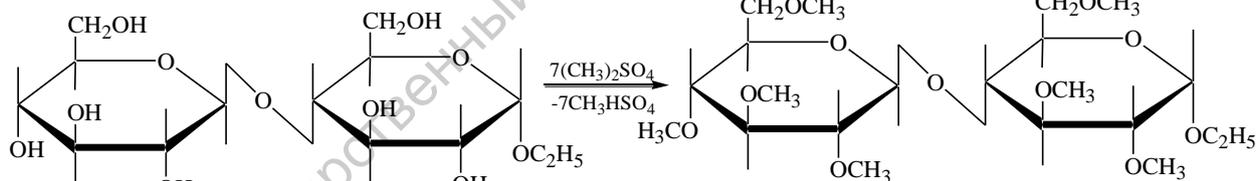


оказон лактозы

3. *Алкилирование.* Все дисахариды образуют полные простые эфиры при действии сильных алкилирующих реагентов (галогеналканов, алкилсульфатов). При действии слабых алкилирующих реагентов (спиртов) в реакции участвует только полуацетальный гидроксил восстанавливающих дисахаридов.



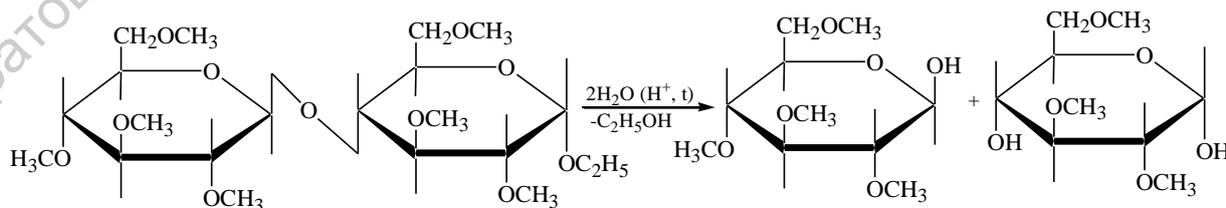
α -целлобиоза



этил- α -целлобиозид

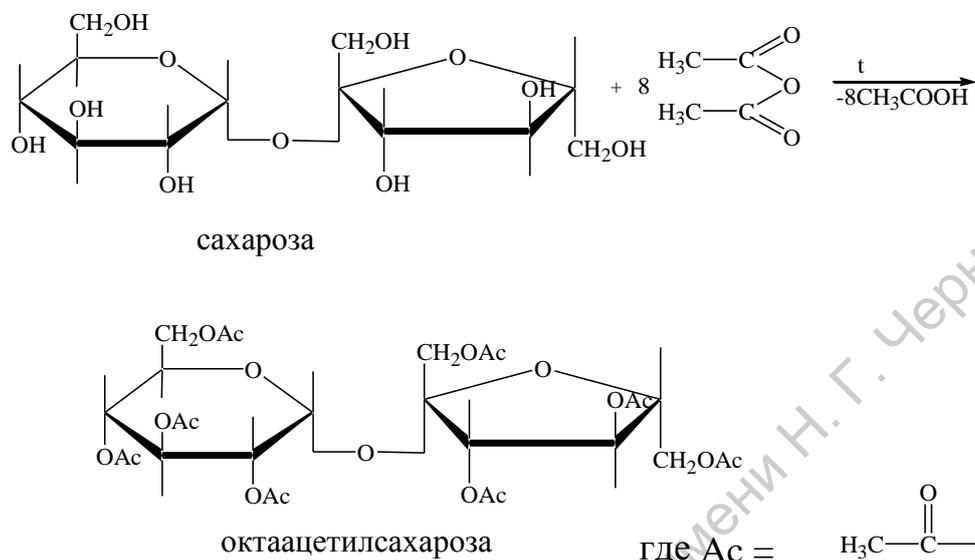
гептаметил- α -этилцеллобиозид

При гидролизе алкилированных производных дисахаридов расщепляются только гликозидные связи:



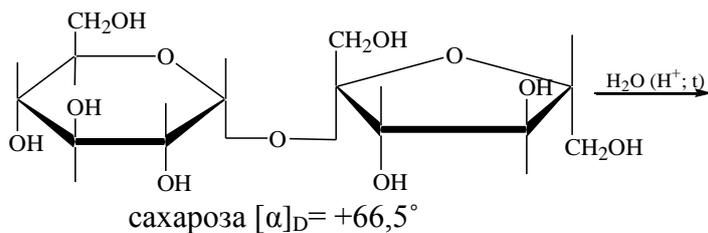
2,3,4,6-тетраметил- β ,D-глюкопираноза + 2,3,6-триметил- α ,D-глюкопираноза

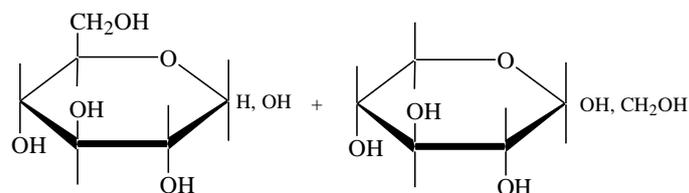
4. *Ацилирование.* При действии ангидридов и галогенангидридов карбоновых кислот во всех гидроксильных группах дисахаридов водород замещается на ацил.



5. *Гидролиз.* При нагревании в присутствии минеральных кислот, а также под действием ферментов дисахариды легко гидролизуются.

При гидролизе сахарозы правовращающий раствор сахара становится левовращающим, поэтому гидролиз сахарозы получил название инверсии (от лат. – перевёртывание). Удельное вращение водного раствора сахарозы $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +66,5^\circ$. При гидролизе сахароза превращается в равномолекулярную смесь D-глюкозы и D-фруктозы. Фруктоза обладает более сильным левым вращением $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -92^\circ$, чем глюкоза правым $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +52,7^\circ$, поэтому раствор гидролизованной сахарозы имеет левое вращение $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -39,3^\circ$.





D-глюкопираноза

$$[\alpha]_D^{20} = +52,7^\circ$$

D-фруктопираноза

$$[\alpha]_D^{20} = -92^\circ$$

В связанном виде (в сахарозе) фруктоза находится в форме пятичленного цикла (фуранозного), а в свободном состоянии – преимущественно в виде шестичленного (пиранозного). Смесь глюкозы и фруктозы, полученную при гидролизе сахарозы, называют инвертным сахаром или искусственным мёдом.

б. *Брожение.* Дисахариды, как и моносахариды, могут вступать в те или иные виды брожения. Например, спиртовое брожение свойственно сахарозе, мальтозе и не подвергаются ему лактоза и целлобиоза. Лактоза легко сбраживается молочнокислыми дрожжами до молочной кислоты, подвергается также лимоннокислому брожению.

Контрольные вопросы и упражнения к теме «Дисахариды»

1. Какие углеводы называют дисахаридами?
2. По какому признаку делят дисахариды на два типа?
3. Назовите восстанавливающие дисахариды. Из каких остатков моносахаридов состоят их молекулы?
4. Приведите пример невосстанавливающего дисахарида. Из остатков каких моносахаридов состоит его молекула?
5. Что такое инверсия? Инвертный сахар?
6. Способна ли сахароза к мутаротации?
7. В растворах каких дисахаридов существует подвижное химическое равновесие между цепной и циклическими формами?
8. Напишите перспективные формулы следующих соединений: 1) 4-(α ,D-глюкопиранозил)- β ,D-глюкопиранозы; 2) 4-(β ,D-глюкопиранозил)- α ,D-глюкопиранозы; 3) 4-(β ,D-галактопиранозил)- α ,D-глюкопиранозы; 4) 2-(α ,D-глюкопиранозил)- β ,D-фруктофуранозида; 5) 4-(α ,D-глюкопиранозил)-этил- β ,D-глюкопиранозида; 6) 4-(тетраметил- β ,D-галактопиранозил)-триметил- α ,D-этилглюкопиранозида.
9. Составьте схему циклооксотаутомерии целлобиозы.
10. Напишите уравнение реакции окисления лактозы бромной водой, реактивом Фелинга.
11. Какое вещество получится при взаимодействии лактозы с метиловым спиртом в присутствии сухого хлороводорода? Мутаротирует ли оно в водной среде?
12. Объясните, почему сахароза не вступает в реакции по карбонильной группе.
13. Напишите уравнение реакции сахарозы с избытком уксусного ангидрида. Назовите полученное вещество.
14. Приведите уравнения реакций, при помощи которых можно отличить водный раствор мальтозы от раствора сахарозы.

15. Сахарозу последовательно обработали: водным раствором серной кислоты при нагревании, затем избытком фенилгидразина. Составьте уравнения реакций.

16. Осуществите превращения согласно схеме:



17. Составьте уравнения реакций соответственно схеме:



18. Напишите уравнения реакций согласно схеме:



ПОЛИСАХАРИДЫ

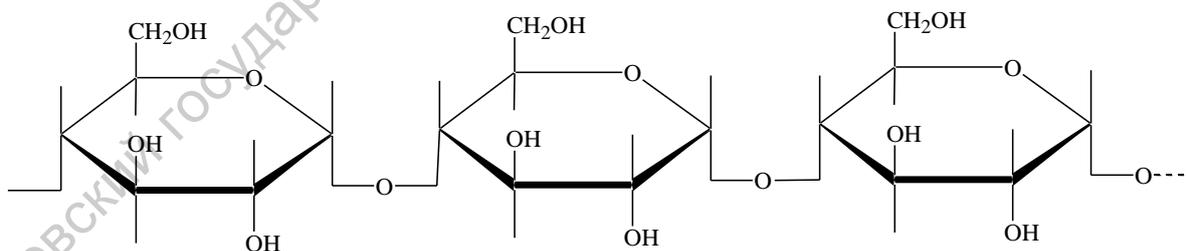
Полисахариды – самые распространённые в природе органические вещества. Они представляют собой высокомолекулярные биополимеры, построенные из огромного количества остатков моносахаридов. Молекулярная масса у полисахаридов сильно различается, но чаще всего доходит до многих десятков тысяч, сотен тысяч или даже миллионов.

По строению высшие полисахариды, подобно дисахаридам, являются гликозидами, так как каждый остаток моносахарида затрачивает на связь со следующим полуацетальный гидроксил и взаимодействует чаще всего с гидроксилом в положении 4, а иногда 6 или 3.

Крахмал. Крахмал – самый важный и чрезвычайно распространённый полисахарид. Как резервное вещество он откладывается в больших количествах в самых различных органах растений: в семенах, клубнях, корнях, тканях и т.д.

Строение. Макромолекулы крахмала состоят из остатков α ,D-глюкопиранозы, связанных между собой α -1,4-гликозид-гликозными связями. Различают две фракции крахмала: амилозу и амилопектин. Амилоза имеет линейные молекулы, почти неразветвлённые, со степенью поликонденсации α ,D-глюкозы в крахмалах разных растений от 200 до 1000.

Фрагмент молекулы амилозы имеет строение:

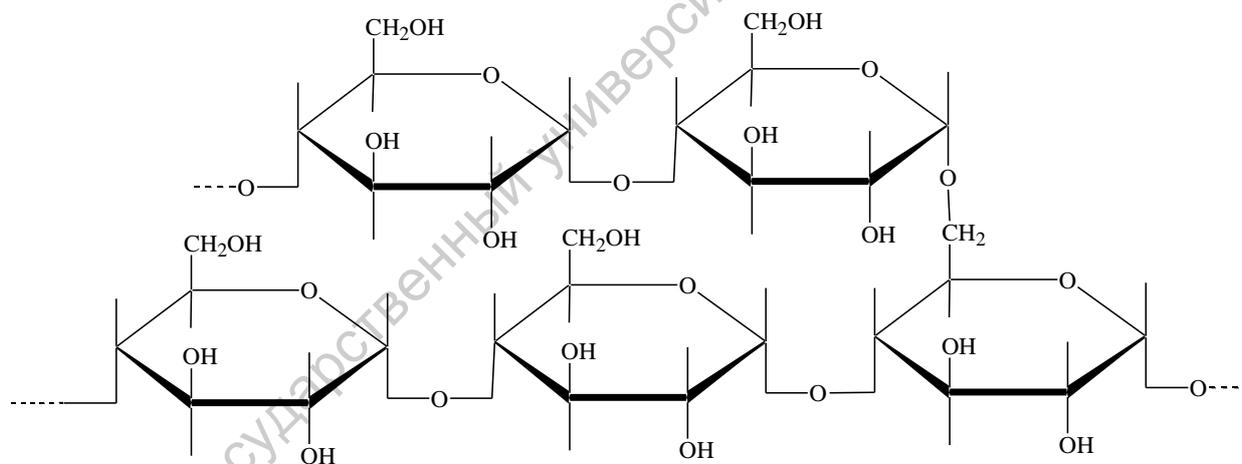


По данным рентгеноструктурного анализа, молекулы амилозы свёрнуты в спираль за счёт образования внутримолекулярных водородных связей. В каждом витке спирали содержится шесть остатков глюкозы. Внутри спиралевидной молекулы остаётся канал диаметром 0,5 нм, в котором могут располагаться подходящие по размеру молекулы, образуя особого типа комплексы – так называемые соединения включения.

Такое соединение амилоза образует с йодом, при этом раствор становится синим. При нагревании окрашенного раствора он обесцвечивается, при охлаждении через некоторое время синяя окраска снова появляется. Это явление объясняют тем, что при нагревании комплексы разрушаются, так как разрываются водородные связи и спираль раскручивается, при охлаждении протекают обратные процессы.

Молекулы амилопектина отличаются от амилозы большей степенью поликонденсации и значительной разветвлённостью. Количество остатков глюкозы в молекуле амилопектина может достигать 36 000 (в среднем от 600 до 6000). Расстояние между точками ветвления составляет чаще всего 24 – 28 остатков глюкозы. Внутри цепей остатки α ,D-глюкопиранозы соединены α -1,4-гликозид – гликозными связями, а в местах ветвления – α -1,6-гликозид-гликозными связями.

Строение молекулы амилопектина можно представить следующим образом:



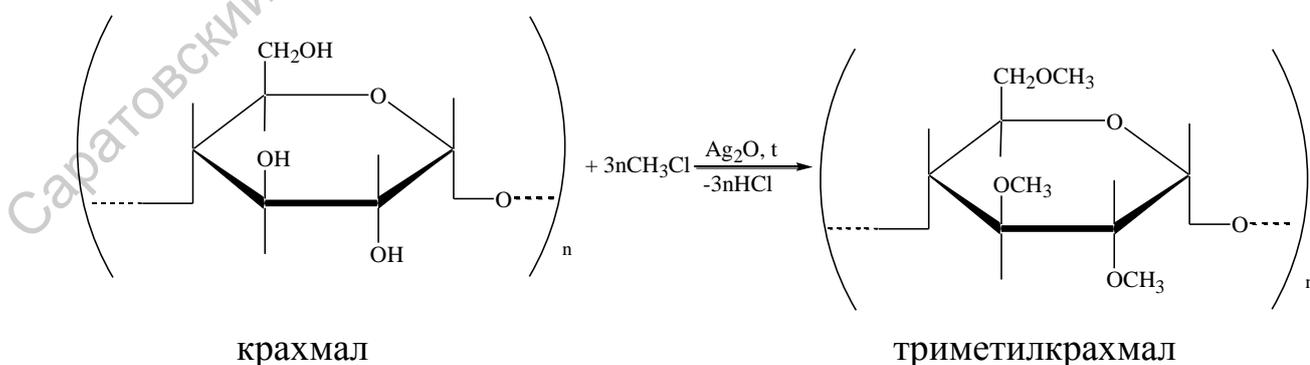
Некоторая часть концевых остатков глюкозы этерифицирована фосфорной кислотой. В амилозе содержание фосфора не превышает 0,03%, а в амилопектине – 0,20 – 0,22%. Амилопектин с йодом даёт фиолетово – пурпурную окраску.

Содержание амилозы и амилопектина в крахмальных зёрнах различных растений неодинаковое. В среднем амилозы в крахмале содержится 15 – 25%, остальное приходится на амилопектин. В то же время, крахмал, полученный из восковидных сортов кукурузы, риса и ячменя, содержит свыше 95%

амилопектина, а крахмал некоторых сортов гороха и кукурузы, наоборот, содержит 50 – 75% амилозы. В крахмальном зерне амилоза располагается, главным образом, внутри, а оболочка состоит из амилопектина.

Физические свойства. Выделенный из растений крахмал имеет вид белого аморфного порошка, похожего на пшеничную муку. В холодной воде, так же как в спирте и эфире, ни амилоза, ни амилопектин не растворяются. В горячей воде амилоза переходит в раствор, а амилопектин набухает и образует клейстер. При долгом стоянии раствора амилозы наблюдается ретроградация крахмала, состоящая в том, что из раствора выпадает осадок не растворимый в горячей воде. Это явление объясняется ассоциацией длинных нитевидных молекул амилозы, ориентированных параллельно друг другу, между которыми возникают дополнительные связи, например, водородные. Обе фракции крахмала оптически активны.

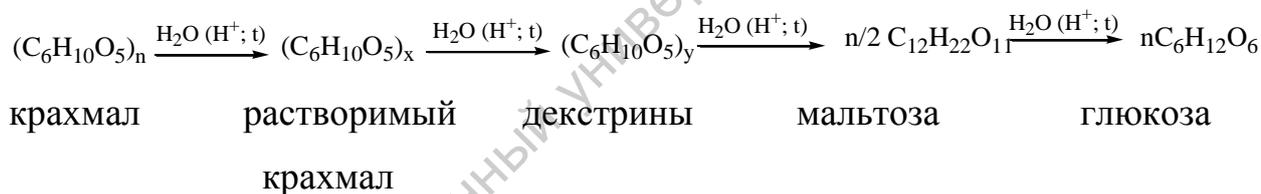
Химические свойства. Крахмал – невосстанавливающий полисахарид. В макромолекулах амилозы и амилопектина имеется всего по одному свободному полуацетальному гидроксилу, который может в растворе дать альдегидную группу. Концентрация альдегидных групп в растворе крахмала ничтожна, поэтому крахмал не вступает в реакцию «серебряного зеркала» и не восстанавливает гидроксид меди (II) и реактив Фелинга. Крахмал способен вступать в реакции алкилирования и ацилирования за счёт свободных гидроксильных групп, которых обычно приходится по три на каждый глюкозный остаток. Например:



Исключительно большое значение в природе и в технике имеет гидролитическое расщепление крахмала до менее сложных соединений. Такое разложение может происходить при нагревании обычного крахмала, а также при кислотном или ферментативном гидролизе.

Кислотный гидролиз протекает при нагревании с разбавленными минеральными кислотами. Гидролиз крахмала проходит ступенчато с образованием промежуточных продуктов, имеющих меньшую молекулярную массу. На первой стадии образуется растворимый крахмал, у которого, в отличие от исходного молекулы значительно меньше и легко растворяются в воде. Дальнейший гидролиз даёт ряд промежуточных полисахаридов – декстринов, различаемых по размеру молекул, растворимости в спирте, способности восстанавливать реактив Фелинга и цветом йодного окрашивания. При глубоком гидролизе образуется дисахарид мальтоза, конечный продукт гидролиза – Д-глюкоза.

Схема гидролиза крахмала:



где $n > x > y$

Крахмал имеет широкое и разнообразное применение в народном хозяйстве. Крахмал – главный вид углеводного питания человека и один из главных в рационе животных. Крахмал используется для производства глюкозы, патоки, колбасы, кулинарных и кондитерских изделий; для производства различных спиртов, ацетона, глицерина, молочной, лимонной и других кислот; для производства клеев, пластификаторов, загустителей и многих других важных веществ.

Гликоген (животный крахмал). Гликоген – белый аморфный порошок, растворяющийся в воде. Водные его растворы опалесцируют. С иодом даёт окрашивание от красно – бурого до темно – красного, которое при кипячении

исчезает, а при охлаждении вновь появляется. При взаимодействии гликогена с иодом наряду с процессом комплексообразования большое значение имеет процесс адсорбции молекул I_2 на поверхности боковых цепей. Если боковые цепи в молекуле гликогена короткие, окраска приближается к бурой; если они длинные, окраска тёмно – красная.

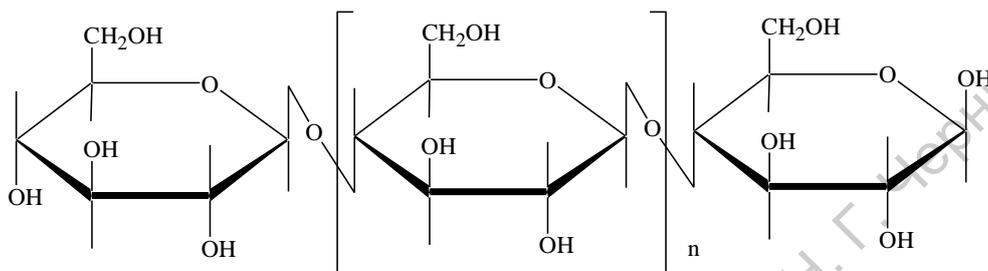
В молекуле гликогена остатки α ,D-глюкопиранозы в цепях соединены α -1,4-гликозид –гликозными связями, а в местах ветвления – α -1,6-гликозид-гликозными связями. В отличие от амилопектина, в молекуле гликогена число глюкозных остатков может достигать 60 000, и молекула ещё сильнее разветвлена: между точками ветвления обычно три-четыре глюкозных остатка, а в боковых цепях семь – девять остатков. Периферийная часть молекулы гликогена имеет более длинные ветви, чем внутренняя. Пространственная конфигурация макромолекулы близка к шарообразной с диаметром около 10 нм.

Гликоген – невосстанавливающий полисахарид. Легко подвергается кислотному и ферментативному гидролизу. Под влиянием фермента амилазы в органах и тканях гликоген гидролизуется последовательно на декстрины, мальтозу и глюкозу. При воздействии фермента фосфорилазы от гликогена отщепляется глюкозо-1-фосфат, и гидролиз идёт, минуя стадии декстринов и мальтозы.

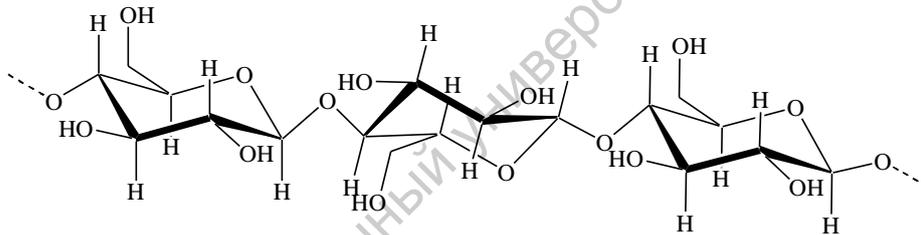
Наиболее богаты гликогеном печень (до 20%) и мышцы – до 4% от сырого веса. Гликоген является резервным углеводом организма, играющим важнейшую роль в его энергетическом балансе.

Целлюлоза (клетчатка). Клетчатка наиболее распространенный в растительном мире полисахарид, выполняющий структурные функции. Она является главной составной частью клеточных стенок растений, образует как бы скелет (каркас) растений, несущий основную механическую нагрузку. Клетчатка придаёт растительной ткани механическую прочность и эластичность. Волокна хлопчатника (очищенная вата) и фильтровальная бумага могут служить образцом почти чистой целлюлозы.

Целлюлоза представляет собой полисахарид, который состоит из остатков β ,D-глюкопиранозы, связанных между собой β -1,4-гликозид-гликозными связями. Количество остатков глюкозы в макромолекулах целлюлозы, выделенных из различных растений, варьирует от 1 800 до 36 000. Молекулы целлюлозы имеют строго линейное строение, его можно показать следующей формулой:



А также в конформационном изображении:



В длинных линейных макромолекулах целлюлозы β -глюкопиранозные остатки поочерёдно повернуты друг к другу на 180° , что хорошо видно в конформационных формулах. Молекулы целлюлозы, так же как и молекулы амилозы, свёрнуты в спираль. При этом параллельно ориентированные молекулы объединяются в пучки, в которых содержится примерно по шестидесяти нитей, и в которых они удерживаются друг около друга за счёт множественных межмолекулярных водородных связей между гидроксильными группами. Пучки, сплетаясь, образуют структуры, которые группируются в микроволокна, видимые глазом. В древесине такие структуры окружены лигнином, что придаёт им дополнительную прочность.

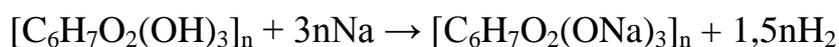
Получение целлюлозы. Для выделения целлюлозы из древесины было предложено несколько способов. Один из них – сульфитный. По сульфитному способу измельчённую древесину «варят» под давлением с гидросульфитом кальция. Все вещества, сопутствующие целлюлозе, при этом переходят в раствор, а чистую целлюлозу отфильтровывают.

Физические свойства. Указанные особенности пространственного строения целлюлозы обуславливают и её свойства. Выделенная из растений и очищенная целлюлоза представляет собой белое волокнистое вещество, не имеющее ни вкуса, ни запаха. Она не имеет температуры плавления, при нагревании на воздухе разлагается, при нагревании в вакууме – деполимеризуется. В воде и в органических растворителях целлюлоза не растворяется, так как растворитель не может проникнуть во внутрь пучка, образованного молекулами целлюлозы, а следовательно, не происходит и отрыва молекул друг от друга.

Целлюлоза растворима в концентрированном растворе хлорида цинка и в реактиве Швейцера (раствор гидроксида меди (II) в концентрированном растворе аммиака). Концентрированные кислоты (серная, фосфорная) также растворяют целлюлозу, но при этом происходит её частичный гидролиз, сопровождающийся уменьшением молекулярной массы.

Химические свойства и применение целлюлозы. Химические свойства целлюлозы определяются в основном присутствием в ней большого количества гидроксильных групп. В каждом элементарном звене имеется три таких группы, которые способны к образованию алкоголятов, простых и сложных эфиров целлюлозы.

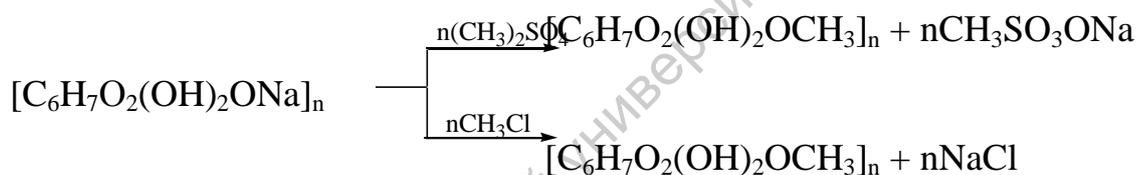
С металлическим натрием целлюлоза образует триалкоголят целлюлозы:



Обработка целлюлозы концентрированным раствором щёлочи приводит к замещению водорода на натрий преимущественно в первичной спиртовой

группе, при этом получается щелочная целлюлоза (алкалицеллюлоза), а сам процесс называется *мерсеризацией* (по имени английского изобретателя Мерсера). Алкалицеллюлоза используется для получения простых и сложных эфиров целлюлозы. Щелочная целлюлоза разлагается водой на целлюлозу и щёлочь, но регенерированная клетчатка имеет уже отличную от исходной физическую структуру, и называется гидратцеллюлозой. Она более гигроскопична, легче гидролизуется и хорошо прокрашивается. Мерсеризованная и отмытая от щёлочи целлюлоза имеет шелковистый блеск. Этот процесс широко применяется в производстве хлопчатобумажных тканей (например, сатина).

Из простых эфиров целлюлозы наибольшее применение получили метил-, этил- и бутил-целлюлоза. Они получаются при действии алкилсульфатов или галогеналкилов на щелочную целлюлозу:



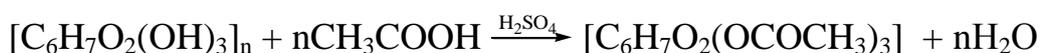
Количество замещённых гидроксильных групп зависит от условий реакции и выражается обычно числом γ , которое обозначает количество замещённых гидроксил на 100 глюкозных остатков макромолекулы целлюлозы. Простые эфиры целлюлозы используются для производства лаков и эмалей, обладающих высокой механической и химической стойкостью. Метилцеллюлоза применяется в качестве клея для наклейки обоев. Бутилцеллюлозу употребляют в производстве электроизоляционных лаков, обоев, для пропитки тканей, водо- и жиронепроницаемой бумаги. Обладая хорошими поверхностно – активными свойствами, эти эфиры применяются в качестве добавок в строительные растворы и бетоны, а также как загустители, повышающие вязкость эмульсий и эмульсионных красок.

При действии на целлюлозу минеральных или органических кислот образуются сложные эфиры. Так, при взаимодействии целлюлозы со смесью азотной и серной кислот можно получить нитраты целлюлозы, например:



В зависимости от числа гидроксильных групп глюкозного остатка, вступивших в реакцию этерификации, образуются различные эфиры: мононитрат целлюлозы, динитрат целлюлозы и тринитрат целлюлозы. Смесью моно- и динитрата целлюлозы называется коллоксилином. Он применяется для изготовления нитролака, нитрокрасок и эмалей, нитролинолеума. При действии на коллоксилин смеси спирта и эфира образуется вязкий раствор, так называемый коллодий, применяемый в медицине. Если к такому раствору добавить камфору и испарить растворитель, то останется прозрачная гибкая плёнка – целлулоид. Исторически – это первый известный тип пластмассы (1869). Ещё с 19 века целлулоид широко использовался для производства многих изделий (игрушки, галантерея, кино- и фотоплёнки и т.д.). Серьёзным недостатком этого материала является его горючесть, поэтому в настоящее время целлулоид всё чаще заменяют другими материалами, в частности ацетатами целлюлозы. Тринитрат целлюлозы, содержащий примесь динитрата целлюлозы, известен в технике под названием пироксилин. При обработке эфиром пироксилин желатинизируется; после испарения растворителя остаётся компактная масса. Мелконарезанные кусочки этой массы – бездымный порох.

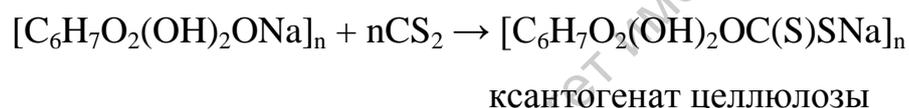
При взаимодействии целлюлозы с уксусной кислотой (в присутствии серной кислоты) или уксусным ангидридом образуются сложные эфиры – моно-, ди- и триацетат целлюлозы:



триацетат целлюлозы

Из ацетатов целлюлозы готовят лаки, краски, эмали, негорючую киноплёнку, а также ацетатное волокно. Для получения искусственного волокна триацетат целлюлозы растворяют в смеси дихлорметана и этилового спирта, а диацетат – в смеси ацетона с водой и затем продавливают этот раствор через насадку с тонкими отверстиями – фильеру. Вытекающие тончайшие струйки при испарении растворителя (сухое прядение) превращаются в очень тонкие нити, которые далее скручивают в более толстую нить ацетатного шёлка.

При взаимодействии щелочной целлюлозы с сероуглеродом получают натриевую соль сложного эфира дитиоугольной (ксантогеновой) кислоты и целлюлозы. Это соединение называют ксантогенатом целлюлозы.

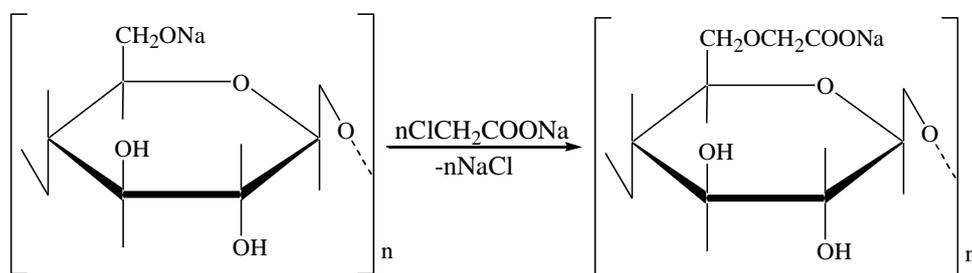


Ксантогенат целлюлозы хорошо растворяется в разбавленной щёлочи, образуя вязкий раствор, называемый вискозой (от лат. viscosus – вязкий, клейкий). В кислой среде ксантогенат целлюлозы гидролизуеться, распадаясь на гидратцеллюлозу, сероуглерод и сульфат натрия. Поэтому при продавливании вискозного раствора через фильеру в осадительную ванну, содержащую разбавленный раствор серной кислоты и сульфата натрия, происходит гидролиз, и из струек образуются тонкие нити вискозного волокна (так называемое мокрое прядение).

Тот же вискозный раствор используется и для получения целлофановой плёнки. Для этого вискоза продавливается в осадительную ванну не через отверстия фильеры, а через длинную узкую щель.

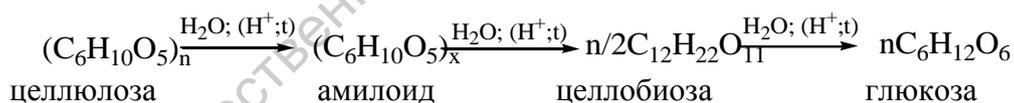
Было предложено получать искусственное волокно и из растворов целлюлозы в реактиве Швейцера. Получаемое таким способом медноаммиачное волокно обладает хорошим качеством, однако стоимость его высока.

При этерификации щелочной целлюлозы монохлоруксусной кислотой (или её натриевой солью) получается водорастворимый эфир целлюлозы – карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ):



КМЦ, являясь поверхностно – активным веществом, применяется в качестве добавки для повышения моющего действия детергентов, используется как стабилизатор и клеящий материал (для обоев). КМЦ с другими компонентами повышает прочность, водонепроницаемость и морозостойкость изделий из бетона.

Целлюлоза гидролизуется труднее, чем крахмал. Однако при длительном нагревании целлюлозы с минеральными кислотами, например, серной, можно разложить её, вплоть до Д-глюкозы. Схематично реакцию гидролиза целлюлозы можно выразить формулой:



Продукты гидролиза целлюлозы используются для производства этилового спирта (гидролизного спирта). Концентрированная серная кислота уже на холоду растворяет целлюлозу и при этом её в значительной степени гидролизует. Такая частично гидролизованная клетчатка называется амилоидом. Этот процесс используется для получения пергаментной бумаги. Фильтровальную бумагу опускают ненадолго в концентрированную серную кислоту при этом гидролизуются лишь поверхностные волокна бумаги, при дальнейшем промывании водой частично гидролизованная целлюлоза

выделяется и в виде прочной плёнки заклеивает в бумаге поры, образуя прочный полупрозрачный материал – растительный пергамент.

Огромное количество целлюлозы идёт на производство бумаги. В настоящее время известно около 200 различных видов бумаги. Большое применение в текстильной промышленности имеют природные волокнистые материалы. Волокно хлопка состоит, например, на 92 – 95% из целлюлозы, а в волокнах льна, конопли, рами её более 90%.

Контрольные вопросы и упражнения к теме «Полисахариды»

1. Приведите перспективные формулы фрагментов молекул амилозы и амилопектина. Укажите тип связей между остатками D-глюкозы.
2. Приведите перспективную формулу фрагмента молекулы целлюлозы. Укажите тип связей между остатками глюкозы.
3. Чем объясняется появление синей окраски при действии на крахмал йода? Почему происходит обесцвечивание раствора при нагревании и восстановление его окрашивания при охлаждении?
4. Напишите уравнение реакции гидролиза крахмала, укажите промежуточные и конечный продукты.
5. При хранении водных растворов крахмала в течение нескольких суток происходит оседание нерастворимой формы амилозы. Как называют это явление? Чем оно может быть объяснено?
6. С помощью каких качественных реакций можно различить глюкозу, сахарозу и крахмал?
7. В каких веществах растворяется целлюлоза? Почему она не растворяется в воде и в органических растворителях?
8. Составьте схемы получения моно-, ди- и тринитратов целлюлозы, используя формулы Хеуордса. Что такое коллоксилин и пироксилин? Какое применение находят нитраты целлюлозы?

9. Что такое гидратцеллюлоза? Как её получают и где используют?
10. Какие волокна называют искусственными? Назовите искусственные волокна получаемые из целлюлозы.
11. Напишите уравнение реакции получения триацетата целлюлозы. Какое практическое значение имеют ацетаты целлюлозы?
12. Что такое ксантогенат целлюлозы? Как получают вискозное волокно? Что такое целлофан?
13. Приведите схемы реакций исчерпывающего метилирования целлюлозы и последующего кислотного гидролиза. Назовите конечный продукт.
14. Как получают и где используют карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) ?
15. Напишите уравнение реакции гидролиза целлюлозы. Что такое амилоид? Какое применение находят продукты гидролиза?

ЛИТЕРАТУРА

1. Травень В.Ф. Органическая химия: Учебник для вузов: в 2 т./В.Ф.Травень. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006.
2. Органическая химия: учеб для вузов: В 2кн. Кн.2: специальный курс/Н.А.Тюкавкина, С.Э.Зурабян, В.Л.Белобородов и др.; под ред.Н.А.Тюкавкиной. – М.: Дрофа, 2008. – 592 с.
3. Тюкавкина Н.А. Биоорганическая химия: учебник для вузов/ Н.А.Тюкавкина, Ю.И.Бауков. – 5-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2006. 542 с.
4. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: Учебник для вузов.//Под ред. Стадничука М.Д. – 5-е изд., перераб. и доп. – СПб.: «Иван Федоров», 2002. 624 с.
5. Артеменко А.И. Органическая химия: Учебное пособие/ А.И.Артеменко. – М.: Высш.шк., 2003. – 605 с.
6. Гранберг И.И. Органическая химия: Учеб. для вузов – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2001. – 672 с.