

Тема 17: Углеводы: моносахариды, дисахариды, полисахариды

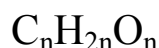
1. Углеводы: общая характеристика, классификация
2. Моносахариды
3. Дисахариды
4. Полисахариды

1. Углеводы: общая характеристика, классификация

Углеводы обычно подразделяют по способности к гидролизу на *моносахариды*, *олигосахариды* и *полисахариды* (схема 1). Моносахариды не гидролизуются, а олиго- и полисахариды, способные к гидролизу, можно рассматривать как продукты поликонденсации моносахаридов.

Моносахариды – это простые углеводы или монозы. Моносахариды не могут гидролизироваться и превращаться в более простые углеводы.

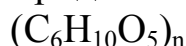
Химический состав моносахаридов выражается общей формулой:



По числу углеродных атомов (n) в молекуле моносахариды (монозы) подразделяются на *триозы* (C_3), *тетрозы* (C_4), *пентозы* (C_5), *гексозы* (C_6) и т.д. Окончание *-оза* указывает на принадлежность вещества к классу углеводов.

Полисахариды – это сложные углеводы или полиозы, построенные из большого числа остатков моносахаридов (n).

Химический состав полисахаридов выражается общей формулой:



В свою очередь полисахариды делят на две группы:

а) сахароподобные углеводы или олигосахариды (греческое "oligos" – немногий), в состав молекул которых входит от 3 до 20 остатков моносахаридов. При гидролизе олигосахаридов образуется соответствующее число тех же моносахаридов. К этой группе относятся, например дисахариды – сахароза, лактоза, целлобиоза и др.;

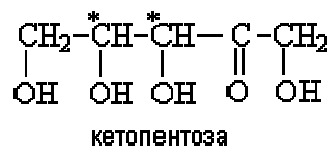
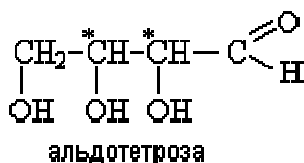
б) несакхароподобные или высокомолекулярные полисахариды, образующиеся поликонденсацией моносахаридов. Полисахариды имеют молекулярную массу от 10^4 до 10^9 . Полный гидролиз полисахаридов приводит к образованию соответствующих моносахаридов. Полисахариды, состоящие из остатков моносахарида одного вида, называются *гомополисахаридами*. Если полисахарид состоит из моносахаридов двух видов или более, его называют *гетерополисахаридом*. К высокомолекулярным полисахаридам (гомополисахаридам) относятся, прежде всего, крахмал, гликоген, клетчатка.

2. Моносахариды (монозы)

В моносахаридах неразветвленная цепь атомов углерода включает от 3 до 10 атомов. В природе распространены и имеют наибольшее значение пентозы $C_5H_{10}O_5$ и гексозы $C_6H_{12}O_6$. По химическому строению различают:

- **альдозы** – моносахариды, содержащие альдегидную группу;
- **кетозы** – моносахариды, содержащие кетонную группу (как правило, в положении 2).

В зависимости от длины углеродной цепи моносахариды делятся на **триозы, тетрозы, пентозы, гексозы** и т. д. Обычно моносахариды классифицируют с учетом сразу двух этих признаков, например:



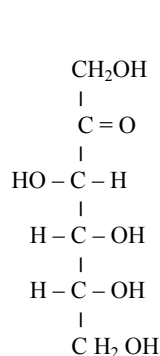
2.1. Изомерия моносахаридов

Для моносахаридов как гетерофункциональных соединений характерны разнообразные виды изомерии.

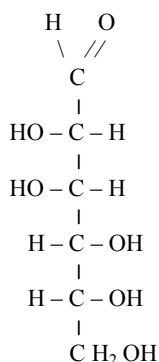
Структурная изомерия – изомерия характера функциональной группы. Функциональными изомерами являются альдозы и кетозы. В молекуле альдоз карбонильная группа входит в состав альдегидной группы, в молекуле кетоз – в состав кетогруппы.

Например, глюкоза и фруктоза являются функциональными изомерами.

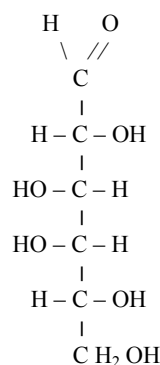
Пространственная изомерия. Функциональные изомеры различаются и расположением гидроксильных групп, как это видно из сравнения структур глюкозы и галактозы. Такие пространственные изомеры называются **диастереомерами**. Они различаются физическими и химическими свойствами.



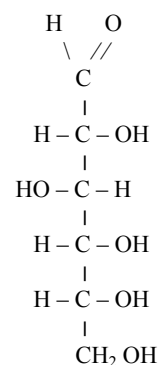
фруктоза



манноза



галактоза



глюкоза

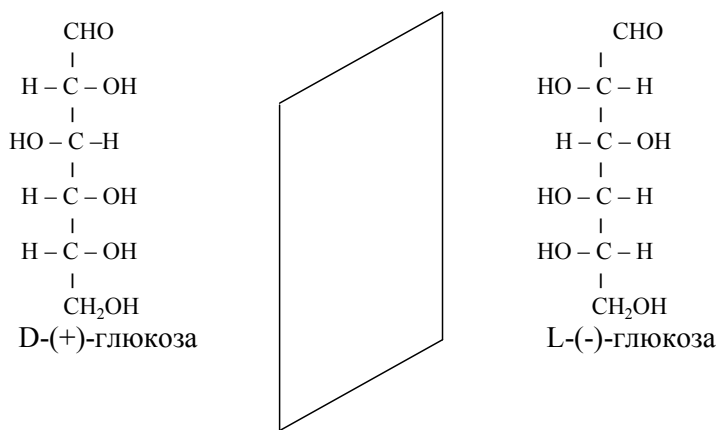
Оптическая изомерия. Для моносахаридов характерна оптическая изомерия (оптическая стереоизомерия). В молекулах моносахаридов содержатся асимметрические (хиральные) атомы углерода (C^*), находящиеся в sp^3 -гибридизации и связанные с четырьмя различными атомами или группами. Оптические, или зеркальные, изомеры называют *энантиомерами*. Энантиомеры имеют идентичные физические и химические свойства. Число оптических стереоизомеров связано с числом асимметрических атомов углерода формулой $N = 2^n$.

Например, для альдогексоз карбонильной формы, где количество асимметрических атомов углерода (C^*) равно четырем ($n = 4$), количество оптических изомеров равно 16 ($N = 2^4 = 16$) или 8 пар зеркальных изомеров (антиподов).

Для обозначения многочисленных стереоизомеров используют проекционные формулы, предложенные немецким ученым Эмилем Фишером.

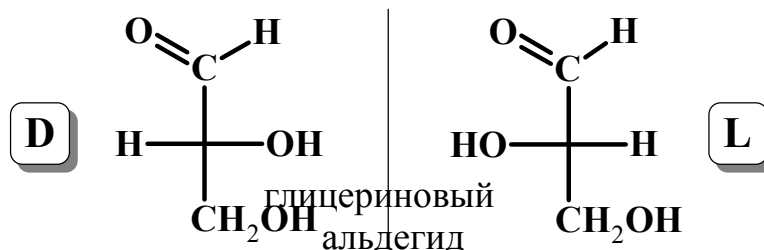
В качестве обозначения противоположных конфигураций углеводов с одинаковыми названиями применяются буквы D и L, которые указывают принадлежность к двум рядам, например:

Поскольку молекулы моносахаридов построены несимметрично, то для них не существует оптически неактивных мезоформ. Так, известны D(+) – и L(-) – глюкоза, являющиеся зеркальными изображениями одной по отношению к другой.



Экспериментальный факт, фиксируемый поляриметром, вращения поляризованного света вправо обозначается знаком (+); вращение влево – знаком (-). Символы знаков D(+) – и L(-) могут очень часто не совпадать. Отношение изомеров к D- или L-ряду по предложению русского химика А.М. Розанова в 1906 году основано на получении моносахаридов из соответствующего оптически активного глицеринового альдегида путем надстройки углеродной цепи. Молекула глицеринового альдегида имеет один асимметрический атом углерода (C^*). Конфигурацию стереоизомера,

у которого группа –ОН находится по правую сторону асимметрического атома углерода назвали D- глицериновый альдегид. Соответственно, зеркальное изображение D-глицеринового альдегида (антипода) назвали L-глицериновым альдегидом с группой –ОН, находящейся по левую сторону асимметрического атома углерода (C*).

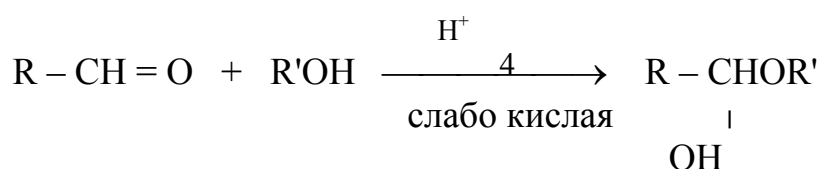


Моносахариды, полученные из D-глицеринового альдегида путем надстройки углеродной цепи со стороны альдегидной группы, условились относить к D-ряду независимо от знака вращения поляризованного света. Соответственно, моносахариды, полученные из L-глицеринового альдегида, относят к L-ряду. На схеме 2 приведены альдозы D-ряда, образованные из D-глицеринового альдегида. Такое же число альдогексоз существует и для L-ряда.

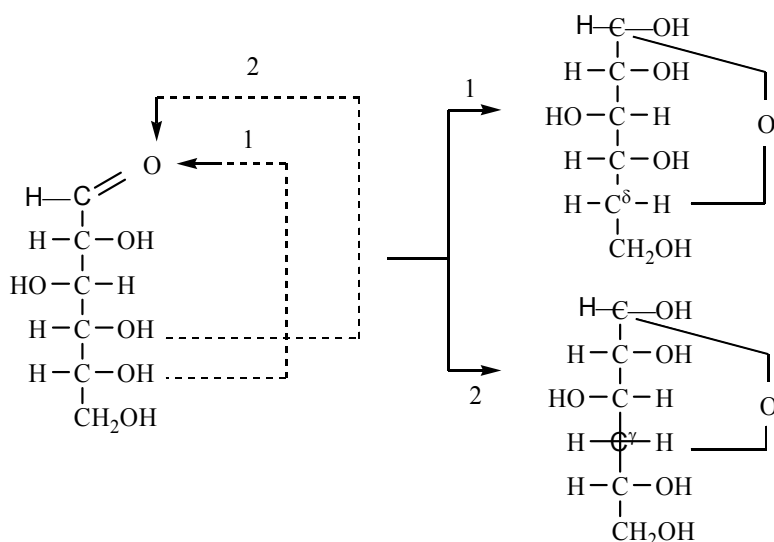
Все моносахариды растительного происхождения относятся к D-ряду.

Кольчато-цепная (цикло-оксо-) таутомерия. Изображенные линейными формулами альдозы во многом не отражают физические и химические свойства моносахаридов. Такие структуры возможны в растворах и то в незначительных количествах (тысячные доли процента). Так в УФ- и ИК-спектрах моносахаридов отсутствуют полосы поглощения, характеризующие карбонильную группу. Гексозы, например глюкоза, не дают реакций типичных для альдегидной группы, в частности, не обесцвечивают раствор фуксинсерной кислоты, не вступают в реакции с бисульфитом натрия и др.

Как показал А.А. Колли (русский химик-органик), в глюкозе, как и в других альдогексозах, не четыре, а пять гидроксильных групп. Колли предложил для всех моносахаридов циклические структуры. Появление пятого гидроксильного, названного гликозидным, является следствием внутримолекулярной реакции между карбонильной группой и одним из гидроксильных моносахарида. Известно, что взаимодействие альдегидов со спиртами приводит к образованию полуацеталей.



Например, образование полуацетальной формы глюкозы происходит вследствие взаимодействия альдегидной группы с гидроксилом при пятом атоме углерода, в результате образуется шестичленный цикл - глюкопираноза (название от гетероцикла пиран), состоящий из пяти атомов углерода и одного атома кислорода. Если же цикл образуется с участием гидроксильной группы при четвертом атоме углерода, то образуются производные пятичленного кислородсодержащего гетероциклического соединения – фурана.



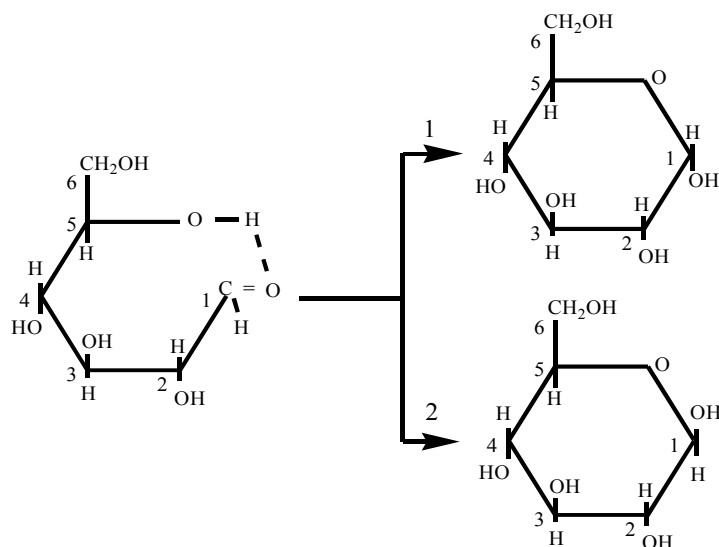
альдегидная форма
глюкозы

Таким образом, пятичленные монозы называются фуранозами (2), а шестичленные пиранозами (1). Возникновение циклических структур, существование которых предвидел Колли, обусловлено γ - и δ -оксициклотаутомерией.

Для более реального изображения моносахаридов как циклических полуацеталей используют перспективные формулы, предложенные в 1925 году английским химиком-органиком, лауреатом Нобелевской премии Н. Хеуорсом. Для перехода от проекционных формул Фишера к перспективным формулам Хеуорса поступают следующим образом. Все группы, которые в проекционной формуле Фишера расположены слева от углеродного скелета, в формуле Хеуорса располагаются сверху, а те группы, которые расположены в проекционной формуле Фишера справа от углеродного скелета, в формуле Хеуорса располагаются внизу. При этом гликозидный гидроксил может располагаться под плоскостью цикла рядом с гидроксилом при втором атоме углерода (в *цис*-положении). Такая структура отвечает α -D-глюкопиранозе (формула 1). Равновероятно, что в процессе образования полуацетала может возникнуть структура, в которой гликозидный гидроксил может находиться в *транс*-положении по отношению к гидроксилу при втором атоме углерода, т.е. располагаться

над плоскостью цикла. Такая структура отвечает β -D-глюкопиранозе (формула 2). α -D- и β -D-глюкопиранозы являются *аномерами* (от греческого *ано* – вверх). Аномеры – это изомеры циклических форм углеводов, отличающихся пространственным расположением гликозидных (полуацетальных) гидроксильных групп по отношению к плоскости цикла.

Циклические формулы углеводов изображают, по предложению Хеуорса, перспективными формулами.



D-глюкоза
(карбонильная форма)

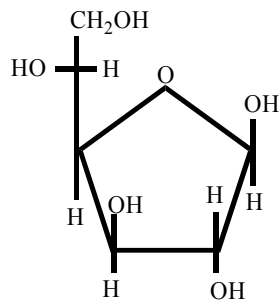
1 - α -D-глюкопираноза, $[\alpha]_D = +112^\circ$

2 - β -D-глюкопираноза, $[\alpha]_D = +18,7^\circ$

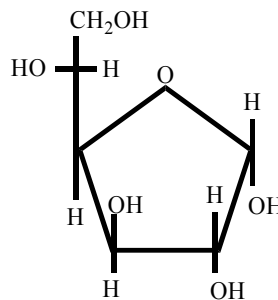
Присоединение гидроксильной группы к карбонильной группе превращает ее атом углерода в асимметрический атом, следовательно, число оптических изомеров увеличивается в 2 раза: $N = 2^5 = 32$.

Аномеры α -D- и β -D-глюкопиранозы одновременно являются диастереомерами (пространственными изомерами), которые различаются свойствами, прежде всего, величинами углов удельного вращения $[\alpha]_D$ поляризованного света. Оба изомера вращают поляризованный свет вправо, но на разные по величине углы. Поэтому глюкозу иногда называют декстрозой (от латинского *dexter* – правый).

Если в процессе образования полуацетала участвовала гидроксильная группа при четвертом атоме углерода, то образуются α -D-глюкофураноза и β -D-глюкофураноза.

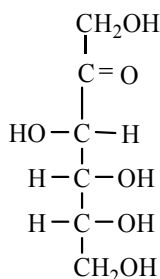


β -D-глюкофураноза

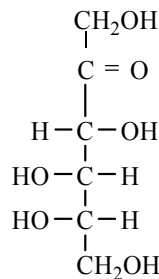


α -D-глюкофураноза

Проекционные формулы Фишера для фруктозы имеют следующий вид:

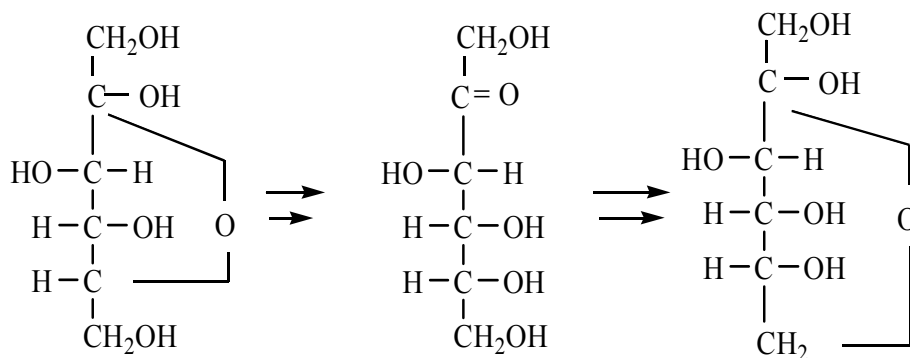


D-(-)-фруктоза



L-(+)-фруктоза

Образование циклических структур в случае D-фруктозы можно отобразить следующей схемой:

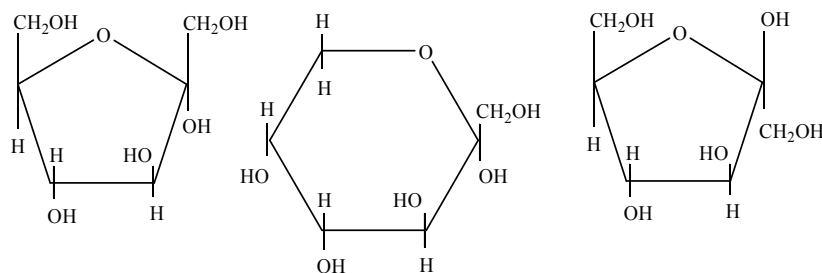


α -D-фруктофураноза

D-фруктоза
(открытая форма)

α -D-фруктопираноза

Используя выше приведенное правило, переходим к перспективным формулам Хеуорса:



α -D(-)-фрукто-
фураноза
[α]_D = -63,6⁰

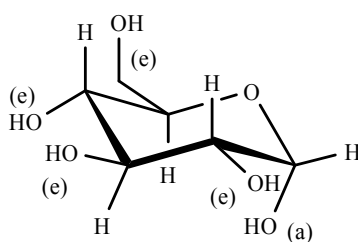
α -D-фруктопираноза

β -D(-)-фрукто-
фураноза
[α]_D = -135,5⁰

α -D-фруктофураноза и β -D-фруктофураноза являются аномерами. В водных растворах фруктоза вращает поляризованный свет влево, поэтому ее еще называют левулезой.

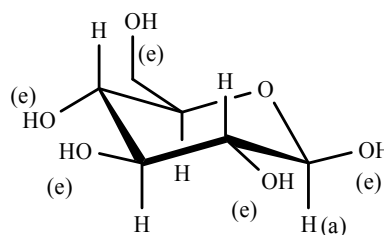
Конформационная изомерия. Для моносахаридов полуацетальной структуры характерна конформационная (поворотная) изомерия, обусловленная различным расположением в пространстве атомов углерода, водорода и гидроксильных групп. Конформации (конформеры) полуацетальных моносахаридов представляют собой стереоизомерные структуры, находящиеся в подвижном равновесии, способные к различному превращению путем инверсии, выражающейся в выгибании и вращении вокруг σ -связей.

Циклы в ряду альдопираноз, подобно циклогексановому кольцу не плоские и существуют в виде нескольких (восьми) конформеров, среди которых термодинамически наиболее устойчивыми являются конформации кресла. α -D- и β -D-глюкопираноза представляют собой кресловидные структуры, изображаемые конформационными формулами 3 и 4 соответственно.



(3)

α -D-глюкопираноза



(4)

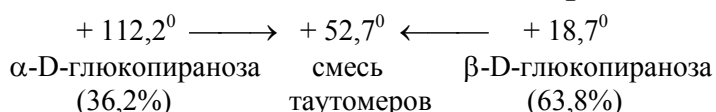
β -D-глюкопираноза

По сравнению с α -D-глюкопиранозой (3), β -D-глюкопираноза (4) термодинамически более устойчива и количественно преобладает в растворе равновесной смеси. В глюкопиранозе (4) все гидроксильные группы расположены экваториально (конформация еееее), между ними конформационные силы отталкивания сведены к минимуму. В то время,

как существование некоторой доли конформера (3) стерически менее выгодно из-за расположения гликозидного гидроксила в аксиальном положении (конформация аееее). В α -D-глюкопиранозе имеет место так называемый аномерный эффект Δ^2 , являющийся следствием диполь-дипольного отталкивания между гетерокислородом цикла и гликозидным гидроксилом, вынужденным занять аксиальное положение (а).

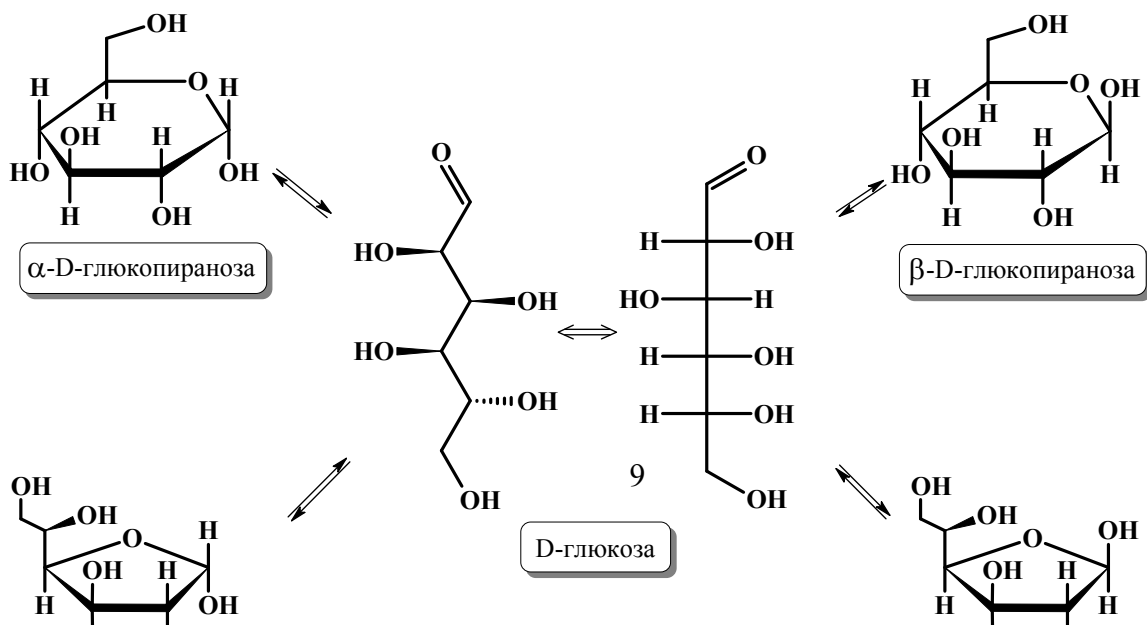
В кристаллическом состоянии моносахариды существуют исключительно в виде циклических полуацеталей. При растворении в воде или действии химических реагентов происходит таутомеризация, в результате которой образуются открытые формы (карбонильные структуры), переходящие в пиранозные или фуранозные формы моносахаридов.

Пространственные изменения структуры после растворения называются *мутаротацией* моносахарида. Ход мутаротации можно проследить по изменению оптической активности, величины удельного угла вращения раствора моносахарида (схема 3). На схеме 3 показаны таутомерные превращения глюкозы. Процесс мутаротации ускоряется добавками к раствору небольших количеств аммиака. Так, угол вращения свежеприготовленного раствора α -D-глюкопиранозы, равный $+112,2^\circ$, постепенно уменьшается, доходя до величины равной $+52,7^\circ$.



Аналогично угол удельного вращения свежеприготовленного раствора β -D-глюкопиранозы, равный $+18,7^\circ$, со временем возрастает, доходя до величины равной $+52,7^\circ$. В обоих случаях происходит мутаротация α -D- и β -D-глюкопиранозы соответственно. В результате в растворе устанавливается равновесная смесь, состоящая из α -D-глюкопиранозы (36,2%) и из термодинамически более устойчивой β -D-глюкопиранозы (63,8%).

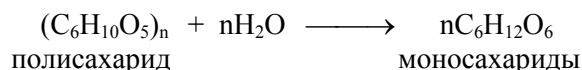
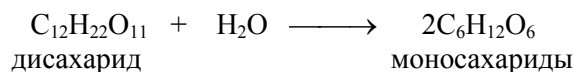
Таутомерное превращение глюкозы:



Методы получения моносахаридов

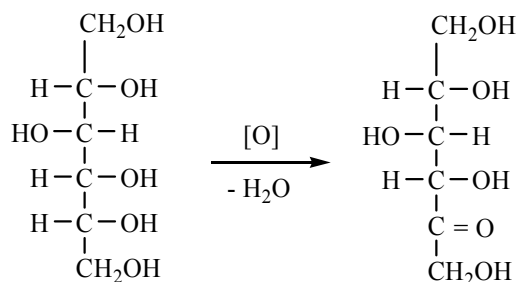
Как уже отмечалось, углеводы различной сложности образуются естественным путем в растениях в процессе фотосинтеза. Химически моносахариды получают одним из следующих методов.

1. Ферментативный или кислотный гидролиз ди- и полисахаридов:

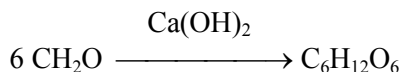


2. Неполное химическое

или ферментативное окисление многоатомных спиртов. Например, при биологическом окислении под влиянием *Acetobacter xylinum* D-сорбит окисляется в L-сорбозу:



3. Конденсацией альдегидов и кетонов в слабощелочной среде. В принципе этим путем из простейшего альдегида – формальдегида – реакцией альдольной конденсации можно получить моносахариды, а из них - ди- и полисахарид. Этот чисто химический метод синтеза углеводов впервые в истории химии осуществил А.И. Бутлеров в 1861 году. Взаимодействием формальдегида (формалина) с известковой водой Бутлеров получил сахаристое вещество, которое он назвал метиленитан.



Потом было установлено, что метиленитан представляет собой смесь различных моносахаридов.

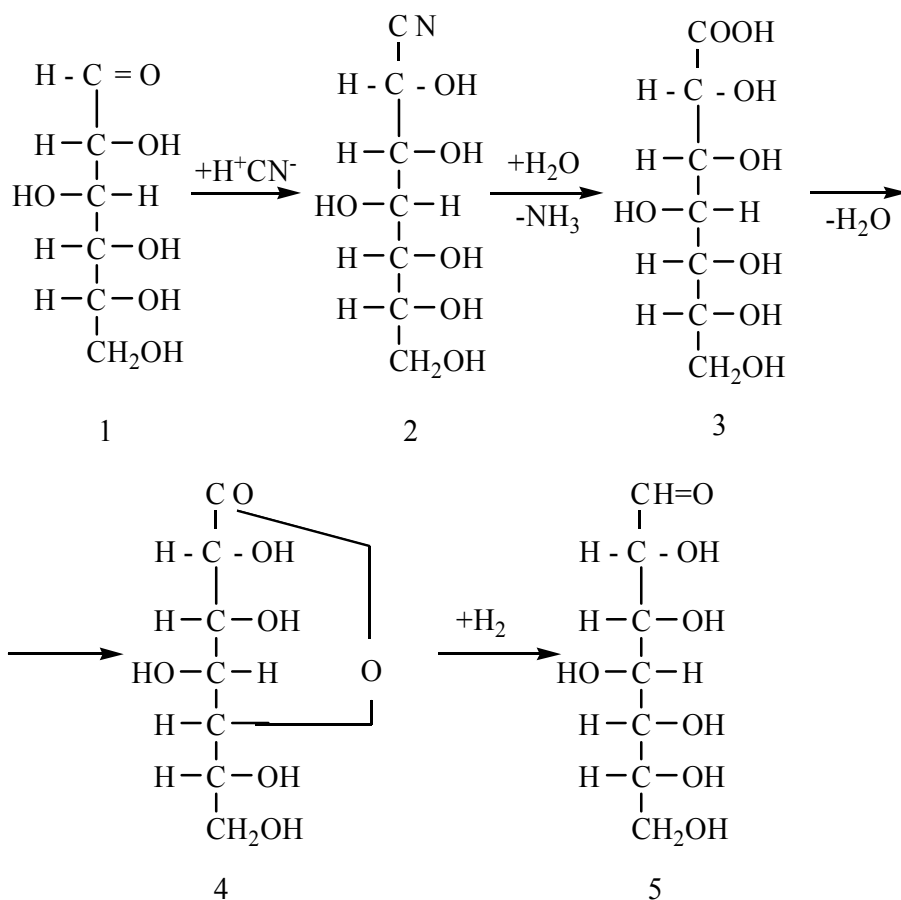
4. Методом циангидринового синтеза из низших моносахаридов можно получать моносахариды с более длинной углерод-углеродной цепью.

Химические свойства моносахаридов

Реакции карбонильных цепных форм. Как уже отмечалось, карбонильные цепные формы моносахаридов в незначительных количествах возникают при их растворении в воде. В этом случае

карбонильные группы моносахаридов вступают в характерные для них реакции.

1. **Присоединение циановодорода (HCN) - оксинитрильный синтез.** Альдозы и кетозы легко вступают в реакцию присоединения циановодорода, образуя оксинитрилы, которые легко гидролизуются в гликоновые кислоты. При этом к карбонильному углероду присоединяется нитрильная группа (группа CN), а к карбонильному кислороду – протон. Например, глюкоза, присоединив HCN, образует оксинитрил. Последний при гидролизе может быть превращен в оксикислоту, которая после дегидратации образует лактон. Наконец, при восстановлении этого лактона получается альдогептоза.



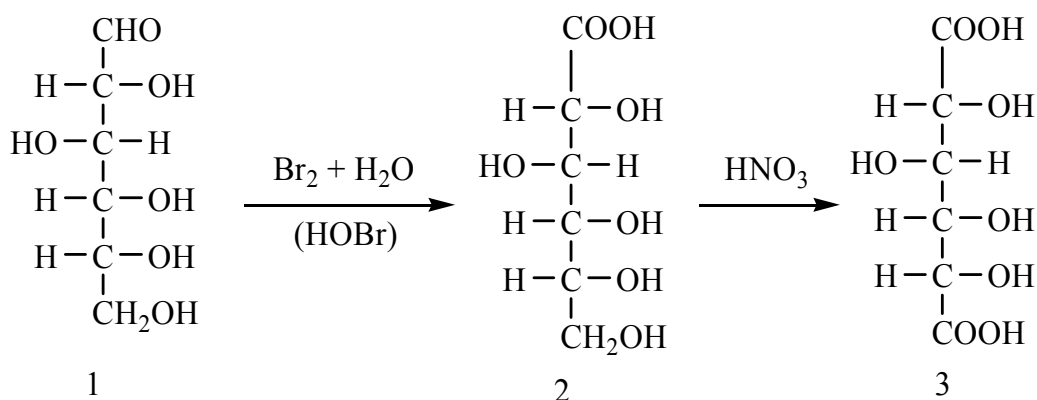
1 – глюкоза; 2 – оксинитрил; 3 – оксикислота;
4 – лактон; 5 – альдогептоза

Таким образом, методом оксинитрильного синтеза из глюкозы получается гептоза, у которой углеродная цепь длиннее на один атом углерода. Оксинитрильный синтез является методом получения высших моносахаридов из низших.

2. Окисление моносахаридов

Моносахариды легко и избирательно окисляются различными окислителями в слабокислой и нейтральной среде, образуя продукты различной глубины окисления.

В кислой среде мягкие окислители, например бромноватистая кислота (бромная вода) ($\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$), уже при комнатной температуре окисляют только альдегидную группу альдоз, превращая их в одноосновные кислоты. Например, D-глюкоза окисляется бромной водой в D-глюконовую кислоту. Более сильные окислители (концентрированная азотная кислота – HNO_3) кроме альдегидной группы окисляет первичную спиртовую группу в карбоксил. При этом из альдогексоз получают двухосновные оксикислоты, которые носят общее название глюкаровых кислот. Так, из глюкозы получается глюкаровая или сахарная кислота.

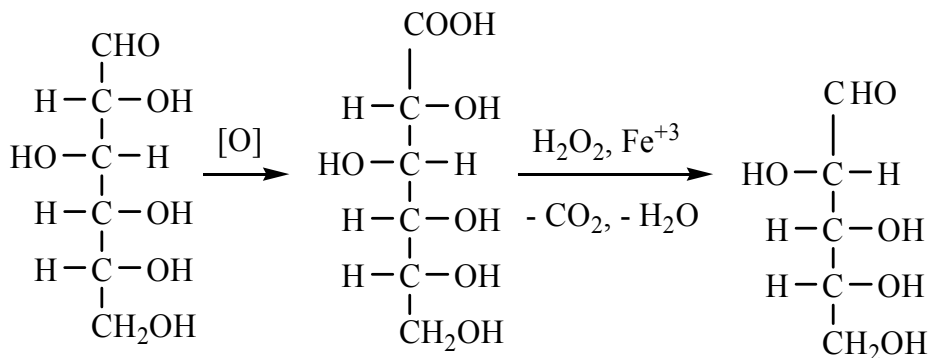


D-глюкоза
(1)

глюконовая
кислота
(2)

глюкаровая
(сахарная) кислота
(3)

Если альдозу (глюкозу) сначала окислить в глюконовую кислоту, которую затем окислить пероксидом водорода в присутствии ацетата железа (III), то происходит декарбоксилирование и дегидратация глюконовой кислоты за счет соседнего с карбоксилем гидроксила. В результате получается альдоза (D-арабиноза) с более короткой углеродной цепью.

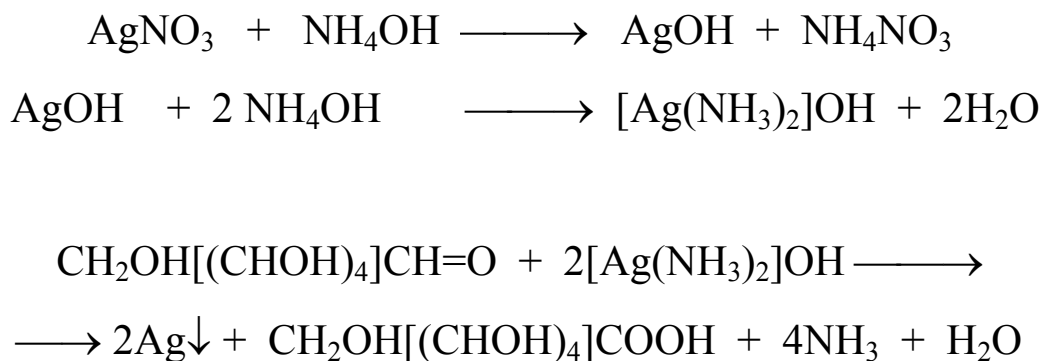


D-глюкоза

D-глюконовая кислота

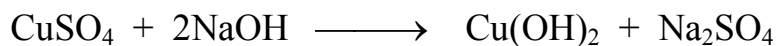
D-арабиноза

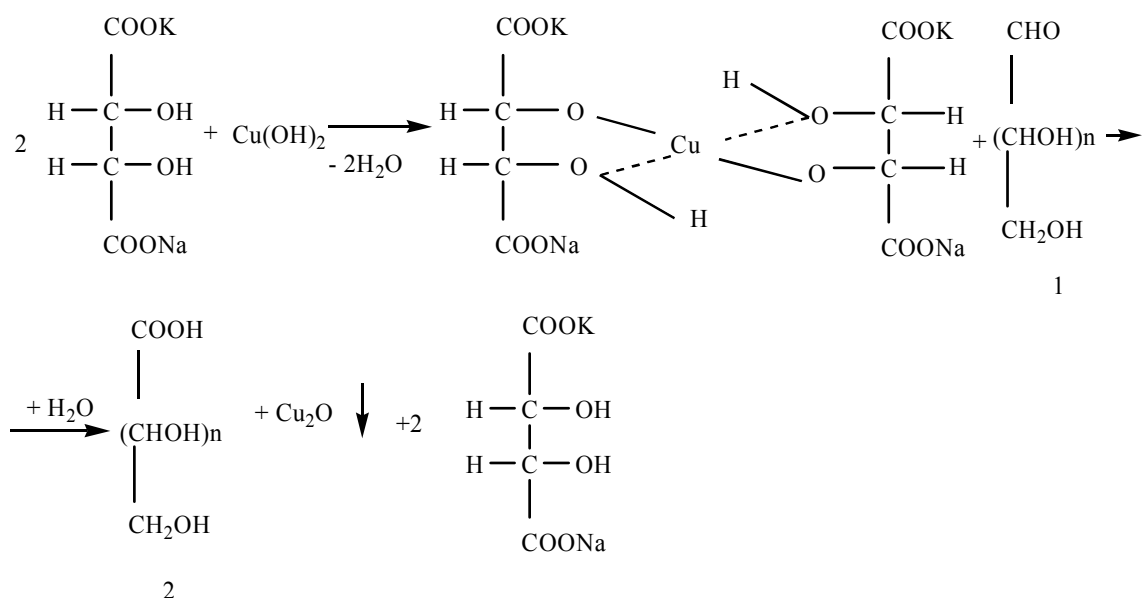
При нагревании раствора моносахарида в щелочной среде в присутствии таких окислителей, как оксид серебра или оксид меди (II), последние восстанавливаются соответственно до металлического серебра и оксида меди (I). Этими реакциями пользуются для качественного и количественного определения моносахаридов. Окисление альдоз (глюкозы) аммиачным раствором гидроксида серебра, так называемая реакция "серебряного зеркала", описывается следующими реакциями:



Реакцию "серебряного зеркала" используют в технике для серебрения стекол в производстве зеркал.

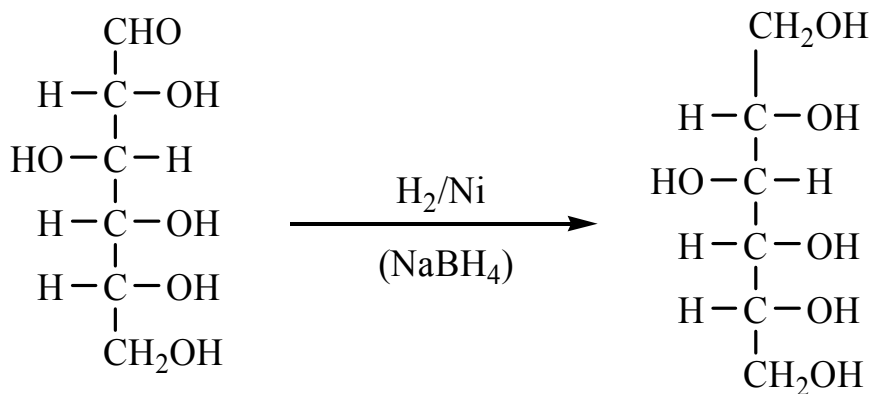
Окисление соединениями меди (II) в виде реактива Фелинга (Г.Х. Фелинг – профессор, немецкий ученый в области органической химии и технологии) также дает альдоновые кислоты и приводит к количественному образованию красного осадка оксида меди (I). Реактив Фелинга готовят, смешивая раствор сульфата меди (раствор I) с раствором щелочи и сегнетовой соли (реактив II). При этом получается комплексное соединение синего цвета – реактив Фелинга, к которому добавляют раствор моносахарида. При этом окраска раствора Фелинга исчезает и выпадает осадок оксида меди (I).





3. Восстановление моносахаридов

Восстановлением моносахаридов можно получать спирты. В качестве восстановителей применяют амальгаму натрия, каталитически возбужденный водород (катализаторы – никель, хромит меди; особенно удобно использовать в качестве катализатора боргидрид натрия NaBH_4 , поскольку этот реагент растворим в воде и процесс можно вести в водном растворе). Практический интерес представляет процесс восстановления глюкозы в шестиатомный спирт сорбит.

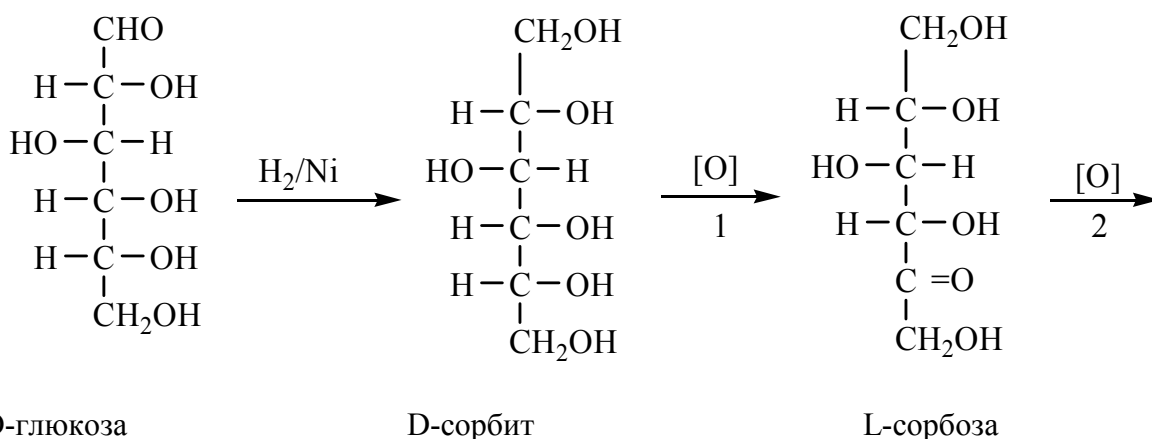


D-глюкоза

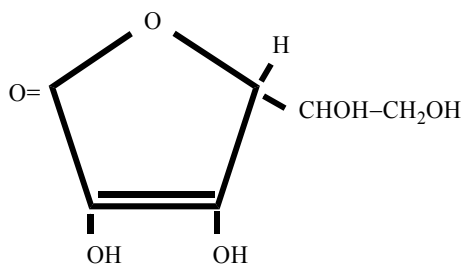
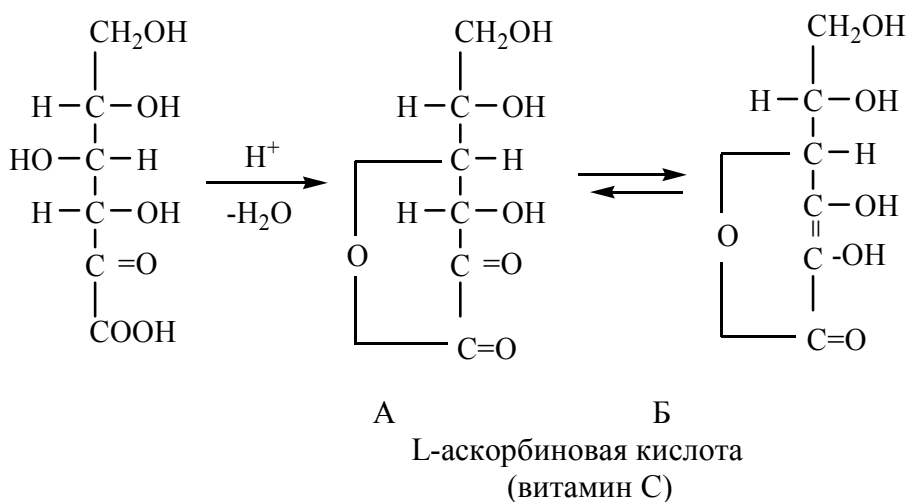
D-сорбит

Сорбит (т.пл. 110^0C) широко распространен в природе в растениях. Он вдвое менее сладок, чем сахар и используется как заменитель сахара для больных диабетом, а также для производства аскорбиновой кислоты.

L-аскорбиновая кислота известна под названием витамина С и по структуре химически близка к моносахаридам. Синтетически ее получают из глюкозы рядом превращений, которые можно изобразить следующими схемами:



1 – энзиматическое окисление
2 – окисление после защиты OH группы



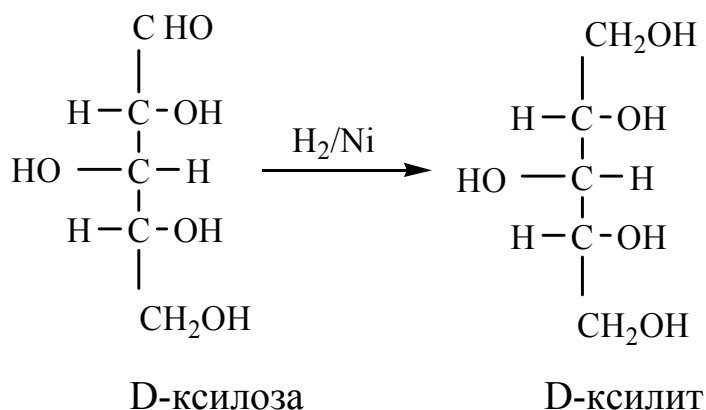
γ- лактон 2-кето-L-гулоновая кислота

Химическое название аскорбиновой кислоты γ- лактон -2,3-дегидро-L-гулоновая кислота. Она широко распространена в растительном мире (в плодах, овощах, иглах хвойных деревьев и др.). Впервые аскорбиновую кислоту выделил венгерский химик-органик Сент-Дьерди в 1928 году. Ее структура может быть выражена формулой А или Б. Аскорбиновая кислота играет важную роль в обмене веществ. Суточная потребность человека в витамине С около 100 мг.

Аскорбиновая кислота (т.пл. 190⁰С) хорошо растворяется в воде, имеет кисловатый вкус, оптически активна (имеет два асимметрических

атома углерода С-2 и С-3), малоустойчива к окислителям, разрушается при нагревании.

Пятиатомный спирт ксилит получают восстановлением альдопентозы – ксилозы.



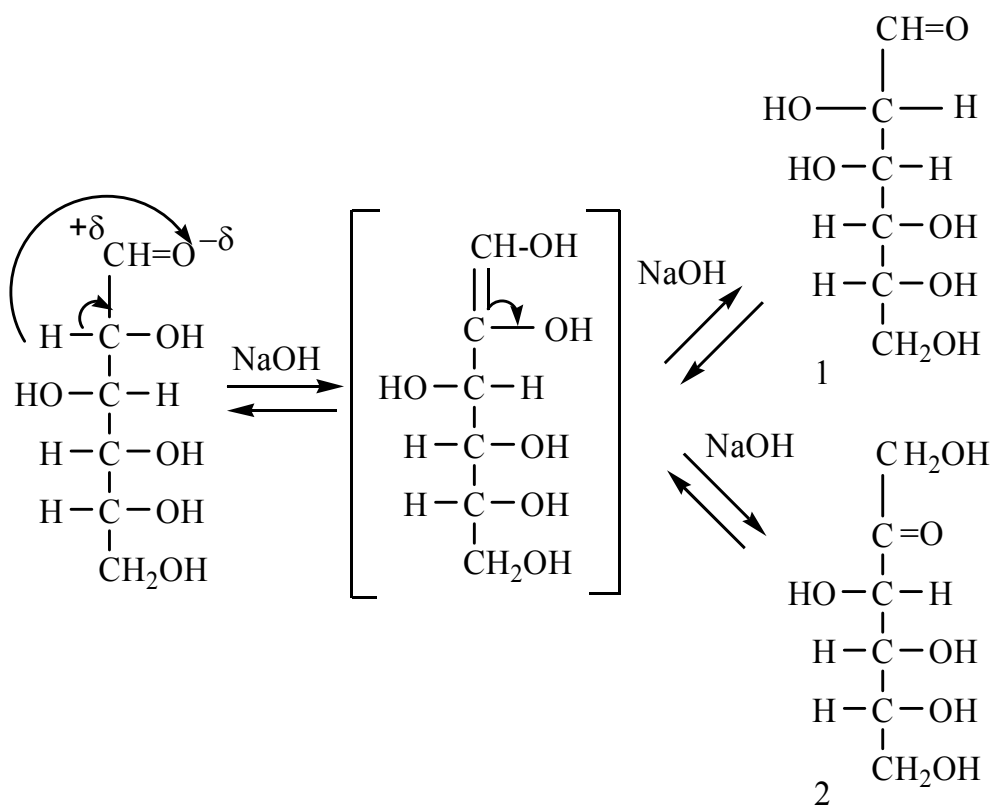
Ксилит (т.пл. 61⁰С) хорошо растворяется в воде, в два раза слаще сахара, нетоксичен, используется при диетическом питании, при диабете и ожирении. Кроме того, ксилит применяют в качестве пластификатора в производстве целлофана, в парфюмерной промышленности, бумажной промышленности и др.

4. Действие щелочей на моносахариды

Концентрированные растворы щелочей (NaOH, KOH) осмоляют моносахариды. При этом получают продукты конденсации, полимеризации, расщепления углеродной цепи и др.

Разбавленные растворы щелочей и органические основания при обычной температуре вызывают процесс эпимеризации моносахарида. *Эпимеризация* – это изомеризация, при которой происходит изменение пространственного расположения групп у асимметрического атома углерода, расположенного непосредственно у карбонильной группы моносахарида. Так, при действии слабощелочного раствора D-глюкоза превращается на 2,5% в D-маннозу и на 31% в D-фруктозу. В свою очередь, фруктоза в щелочном растворе эпимеризуется в альдогексозы. Этим объясняется то, что растворы фруктозы восстанавливают аммиачный раствор гидроксида серебра и реактив Феллинга, хотя у фруктозы альдегидной группы нет.

Эпимеризация происходит, по-видимому, через стадию образования енольной формы (ненасыщенного двухатомного спирта). Карбонильные формы D-глюкозы и D-маннозы являются эписахарами, различающимися лишь расположением гидроксильных групп при втором атоме углерода. Эпимеризация моносахаридов происходит и в организмах под действием ферментов.



D-глюкоза

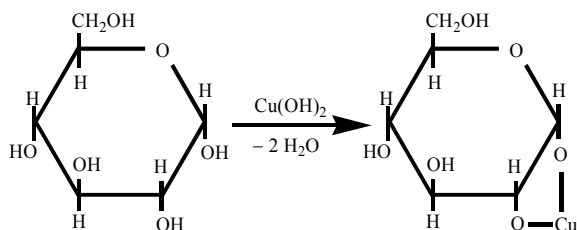
енольная форма

1 – D-манноза; 2 – D-фруктоза

Реакции циклических форм моносахаридов

Моносахариды циклических структур являются многоатомными спиртами с более кислыми гидроксилами, чем группы OH в алканолах. Моносахариды вступают во многие реакции своими гидроксильными группами.

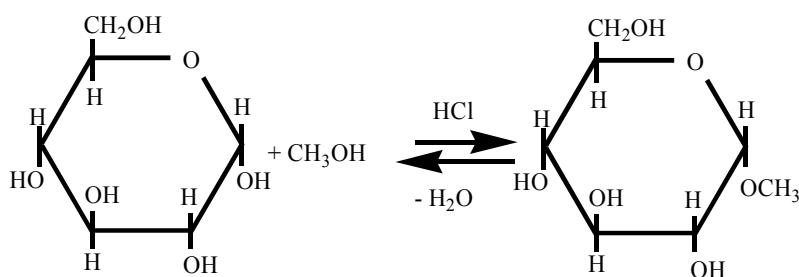
1. **Сахараты.** Реагируя с основаниями, моносахариды образуют алкоголяты, называемые сахаратами. Подобно глицерину, моносахариды растворяют гидроксид меди (II), образуя окрашенный в синий цвет комплекс сахарата меди. Эта реакция служит одним из доказательств многоатомности сахаратов.



2. **Гликозиды.** Под влиянием гетерокислородного атома активными, наиболее реакционноспособными, являются гликозидные гидроксилы. Производные сахаров, в которых гликозидная часть молекулы связана через атом кислорода (или другие гетероатомы,

например атомы серы, азота) с группой *R* органического соединения, называются гликозидами. Органическая часть *R* называется агликоном.

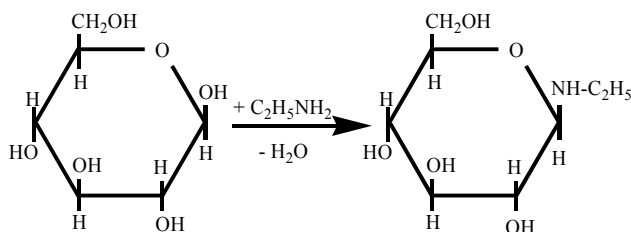
3.Алкилирование моносахаридов. Гликозидный гидроксил моносахаридов вступает в реакции этерификации с другими гидроксилсодержащими соединениями, образуя гликозиды. В присутствии минеральных кислот или ферментов гликозидный гидроксил реагирует со спиртами, образуя простые эфиры, называемые ацетальми. При этом остальные гидроксилы моносахарида остаются незатронутыми. В свою очередь гликозиды в отличие от простых эфиров легко гидролизуются ферментативно или в кислой среде, превращаясь в исходные моносахариды и соответствующие спирты. Например:



α-D-глюкопираноза

1-метил-α-D-глюкопиранозид

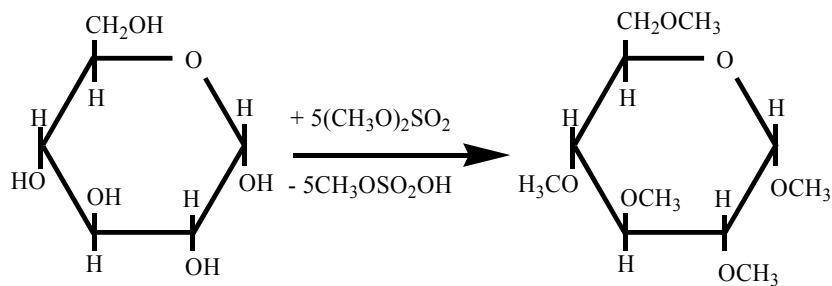
В реакциях с аминами гликозидный гидроксил замещается на аминогруппу, образуя N-гликозиды. Например:



β-D-глюкопираноза

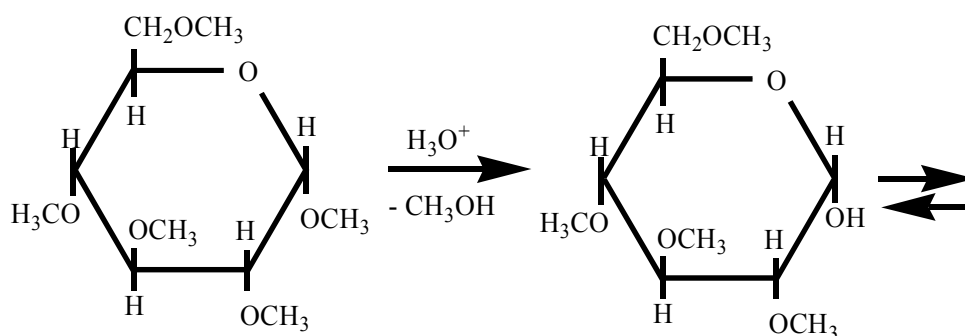
N-этил-β-D-глюкопиранозиламин

Гликозиды широко распространены в природе и имеют важное биологическое значение. В частности, гликозиды находятся во многих лекарственных растениях, которые используются в медицине. N-гликозиды (нуклеозиды) являются составными частями нуклеиновых кислот. При действии на моносахариды более сильных алкилирующих агентов можно осуществить исчерпывающее алкилирование, при котором атомы водорода всех гидроксильных групп замещаются на алкильные группы. Например:

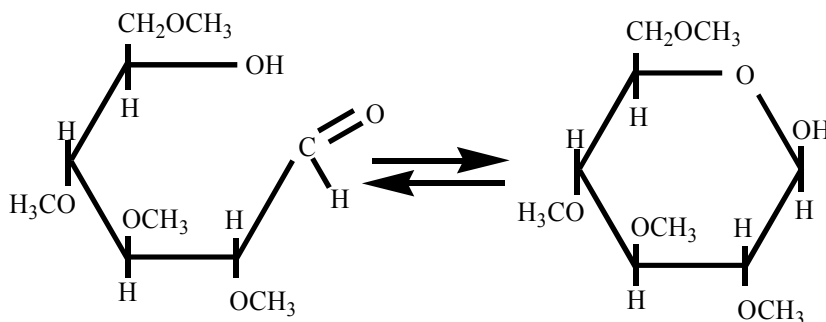


пентаметил - α -D-глюкопираноза
(или метил-2,3,4,6-тетраметил- α -D-глюкопираноза)

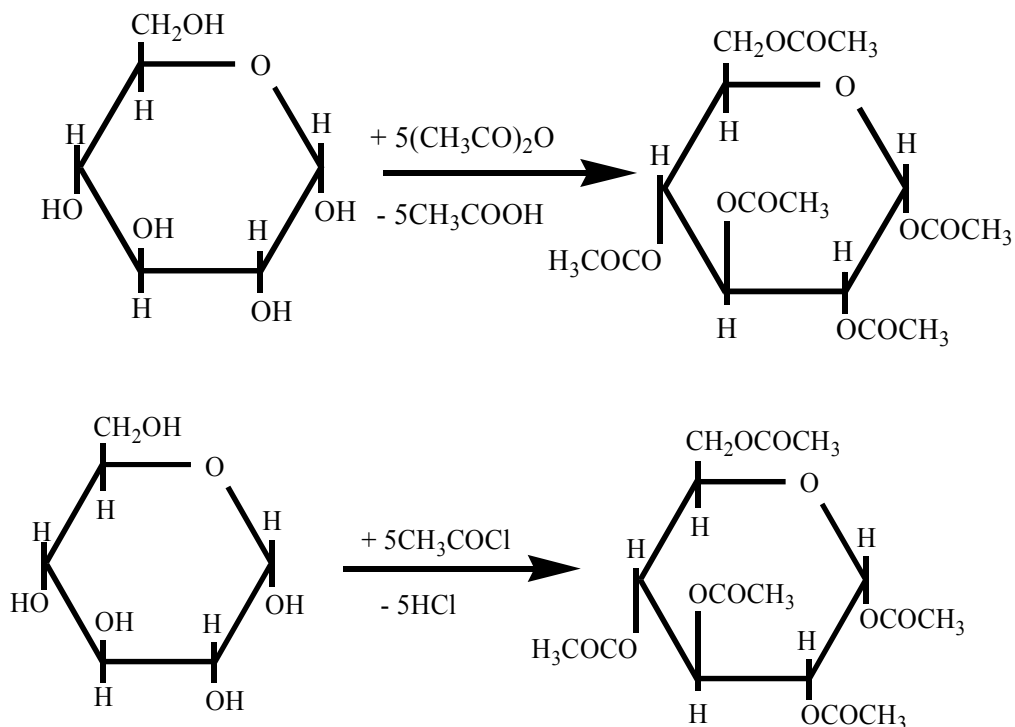
В пентаметилглюкопиранозе метильные группы различаются по химической активности. Именно, гликозидная метоксигруппа в отличие от остальных метоксигрупп легче подвергается кислотному и ферментативному гидролизу. При этом пентаметилглюкопираноза превращается в тетраметилглюкопиранозу. Последняя, имея гликозидный гидроксил, может изомеризоваться в альдегидную форму и затем в аномер.



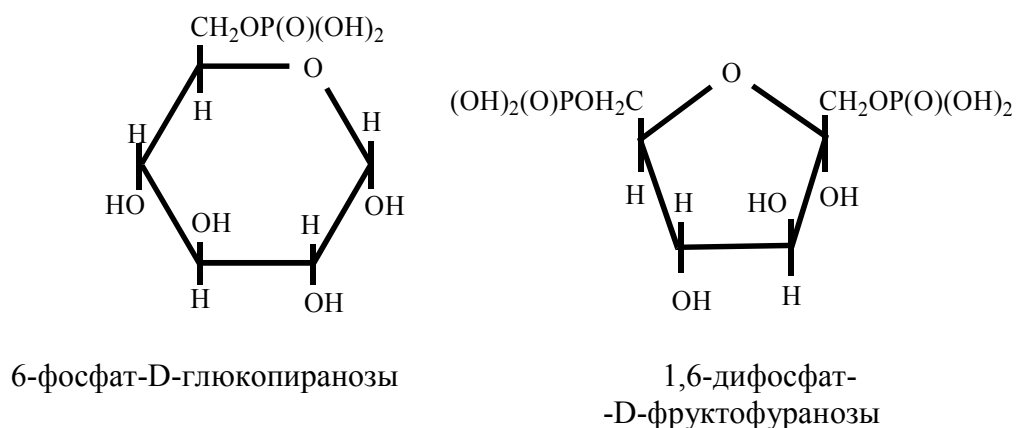
2,3,4,6-тетраметил- α -D-глюкопираноза



4. **Ацилирование.** Моносахариды при взаимодействии с ангидридами и галогенангидридами карбоновых кислот образуют сложные эфиры. Например:



Особый интерес представляют сложные эфиры фосфорной кислоты глюкозы и фруктозы:



Эти эфиры имеют большое значение, поскольку являются промежуточными продуктами биосинтеза углеводов в организмах растений, участвуют в процессах брожения углеводов и в других важных биологических процессах.

5. Брожение. Брожение или ферментация – процесс разложения углеводов на более простые соединения под влиянием ферментов, выделяемых микроорганизмами. В большинстве случаев брожение сопровождается выделением газообразных продуктов (CO_2 , H_2 и др.). В зависимости от образующихся главных продуктов различают следующие виды брожения: спиртовое, молочнокислое, лимоннокислое, маслянокислое, глицериновое и др. Брожению подвергаются сахара с числом углеродных атомов, кратным трем. Особенно важное значение имеет

спиртовое брожение. Под влиянием энзима зимазы, содержащейся в дрожжах, и катализаторов гексозы бродят, образуя в качестве главного продукта этанол. Процесс изображается общей схемой:



В организме человека постоянно происходят процессы биохимического расщепления моносахаридов. Так, при сокращении мускулов в результате расщепления сахаров образуется молочная кислота.

Брожение широко используется в пищевой промышленности. Подробное изучение процессов брожения углеводов рассматривается в курсе биохимии.

Отдельные представители моносахаридов

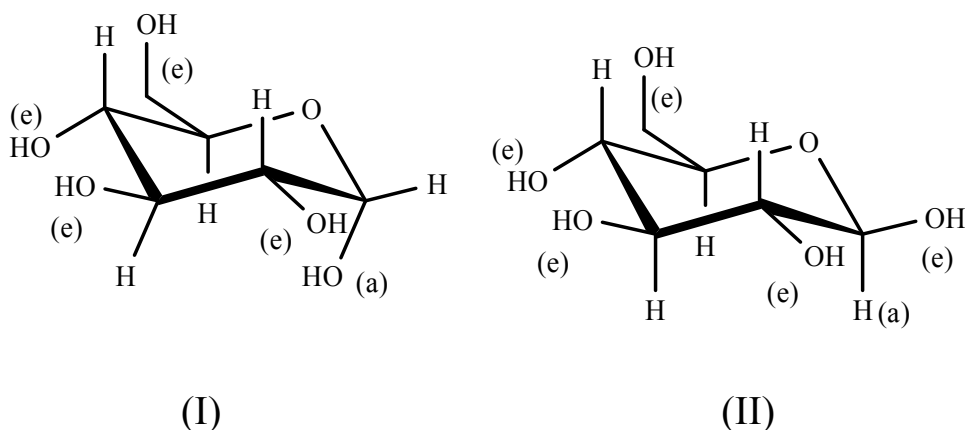
Среди многочисленных гексоз и пентоз особенно важное значение для человека и живой природы имеют следующие моносахариды.

Глюкоза. Глюкоза относится к важнейшим и наиболее распространенным углеводам как в свободном виде, так и в виде гликозидов (олиго- и полисахариды) и других производных. Глюкоза содержится в плодах, цветах и других частях растений, а также в животных организмах. Например, в крови человека содержится 0,08-0,11% (20-25 г) глюкозы.

Глюкоза известна под названием виноградный сахар или декстроза (вследствие (+)-вращения плоскости поляризованного света). Открытие глюкозы связывают с именем лондонского врача У. Праута. В чистом виде глюкозу получил в 1811 году адъюнкт Петербургской академии наук К.С. Кирхгоф (русский химик, академик), показавший, что при действии на крахмал разбавленной горячей серной кислоты образуется кристаллическая глюкоза. Несколько позже (1819 г.) французский химик А. Браконно получил чистую глюкозу действием также разбавленной кислоты на древесные стружки (гидролиз целлюлозы). В настоящее время глюкозу в промышленности получают гидролизом крахмала или клетчатки.

Глюкоза – белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, из которой кристаллизуется в виде моногидрата $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Сладость глюкозы составляет 0,6 сладости сахара. По структуре D-глюкоза имеет пиранозную форму, в которой практически все объемные группы занимают экваториальное положение. D-глюкоза существует в двух стереоизомерных формах (I) и (II). Безводная α -D-глюкоза (I) имеет т.пл. 146°C и угол удельного вращения плоскости поляризованного света $[\alpha]_{\text{D}} = +19^{\circ}$. В водных растворах формы (I) и (II) подвергаются мутаротации. В результате в растворе существует динамическое

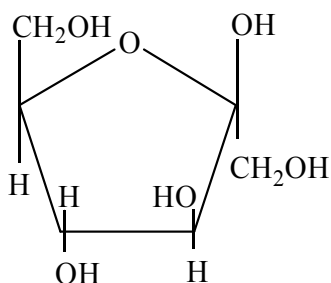
равновесие между формами (I) и (II) в соотношении 36:64 с углом удельного вращения $[\alpha]_D = +52,7^\circ$.



D-глюкоза – основной источник энергии, своего рода главное биологическое топливо, а ее главный потребитель – мозг, для которого глюкоза не менее важна, чем кислород. Человеческий мозг нуждается в 100-145 г глюкозы ежедневно. В медицине глюкозу используют как питательное вещество, которое легко усваивается организмом. В пищевой промышленности глюкоза применяется как заменитель тростникового сахара.

L-глюкоза – человеческим организмом не усваивается, получена синтетическим путем; т.пл. 142°C , $[\alpha]_D = -95,5^\circ$.

Фруктоза. Фруктоза также весьма распространенный в растительном мире моносахарид, который в свободном виде содержится в плодах, фруктах и др. Поэтому фруктозу называют фруктовым сахаром. Она входит в состав меда (~ 50%), а также является составной частью сложных углеводов (сахароза, инулин и др.). Фруктоза обладает сильным левым вращением, поэтому ее еще называют левулеза. Известен один хорошо растворимый в воде кристаллический изомер – β -D-фруктофураноза с т.пл. $102-104^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D = -133^\circ$.

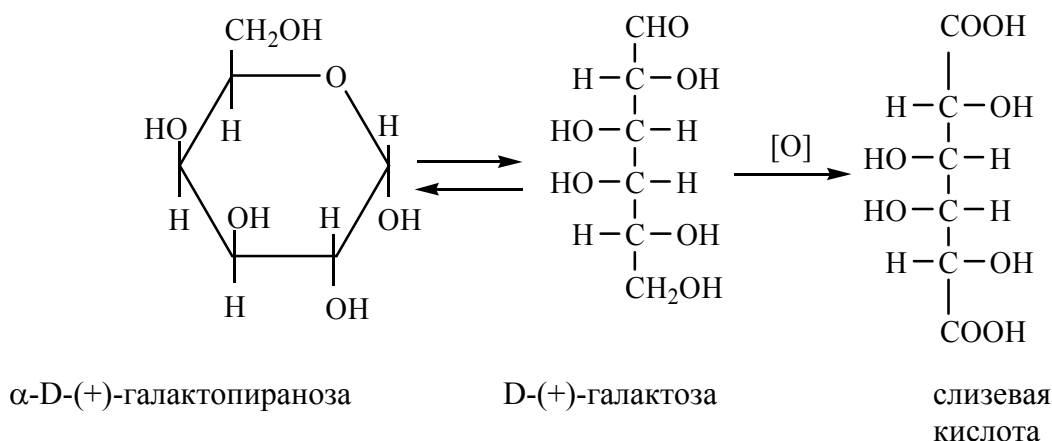


Фруктозу получают гидролизом сахарозы или эпитимеризацией D-глюкозы при действии щелочей. Фруктозу можно обнаружить реакцией Ф.Ф. Селиванова (1887 г.) нагреванием пробы с концентрированной соляной кислотой и резорцином. При этом фруктоза превращается в 5-

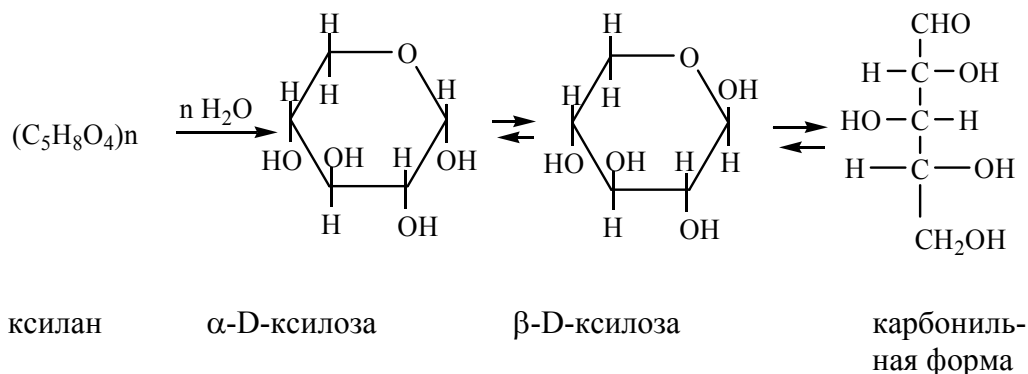
оксиметилфурфурол, который с резорцином дает характерное вишнево-красное окрашивание.

Фруктоза в 1,5 раза слаще сахарозы и в 3 раза слаще глюкозы, хорошо усваивается организмом. Вкус меда обусловлен главным образом фруктозой. Следует отметить, что фруктофуранозы практически не имеют сладкого вкуса, а носителем его является β -D-фруктопираноза.

Галактоза. В природе галактоза встречается как в свободном виде, так и в составе сложных сахаров, например в составе молочного сахара (лактоза), из которого ее получают гидролизом. Обычно галактоза имеет форму правовращающего α -D-(+)-галактопиранозида, кристаллы с т.пл. 167°C , $[\alpha]_{\text{D}} = +150,7^{\circ}$. При окислении азотной кислотой галактоза превращается в слизевую кислоту (т.пл. 213°C). Эта реакция является качественным и количественным способом определения галактозы.

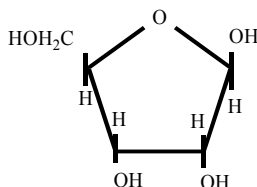


Ксилоза. Среди пентоз ксилоза имеет наибольшее значение. В природе распространена D-(+)-ксилоза, так называемый древесный сахар. Ксилоза является составной частью полисахаридов ксиланов, содержащихся в древесине, соломе, отрубях, шелухе подсолнечника и др., из которых она может быть получена кислотным гидролизом. Кристаллическая ксилоза существует в виде α -D-(+)-ксилопиранозы (т.пл. 145°C , $[\alpha]_{\text{D}} = +93,6^{\circ}$) и β -D-(-)-ксилопиранозы (т.пл. 143°C , $[\alpha]_{\text{D}} = -79,3^{\circ}$), которые в водном растворе вследствие мутаротации образуют равновесную смесь α -D- и β -D-ксилоз с удельным углом вращения плоскости поляризованного света $[\alpha]_{\text{D}} = -18,8^{\circ}$.

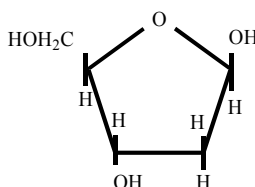


Ксилоза легко усваивается организмами животных, ее сладость составляет 0,4 сладости сахарозы.

Рибоза. Рибоза входит в состав жизненно важных природных полимеров – нуклеиновых кислот, из которых она может быть получена гидролизом. Рибоза содержится также в некоторых коферментах, гликозидах и антибиотиках. β -D-(-)-рибофураноза легко растворима в воде, имеет следующую структуру:



Дезоксирибоза. Дезоксирибоза представляет собой пентозу общей формулы $C_5H_{10}O_4$. Структурная формула 2-дезоксид- β -D-рибофуранозы имеет следующий вид:

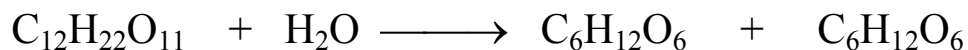


Дезоксирибоза является обязательной частью молекулы ДНК, играющей важную роль в биосинтезе белков и передаче наследственной информации.

2. Дисахариды

Дисахариды или биозы – сложные сахара общей формулы $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Они относятся к группе олигосахаридов, которые при гидролизе образуют два моносахарида:



сахароза

моносахариды

К важнейшим дисахаридам относятся сахароза, лактоза и целлобиоза.

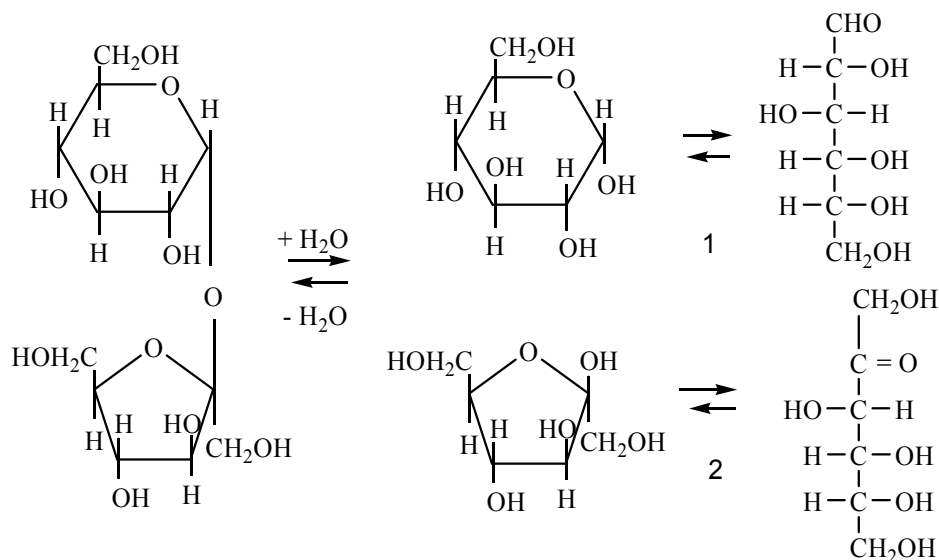
По химической структуре дисахариды представляют собой гликозиды, образованные в результате отщепления молекулы воды от двух моносахаридов за счет гидроксильных по одному от каждого из них. При этом один из гидроксильных является гликозидным. По химическим свойствам биозы делят на *невосстанавливающие* и *восстанавливающие* сахара. Если отщепление молекулы воды произошло за счет гликозидных гидроксильных обеих молекул моносахаридов, то образуется невосстанавливающий дисахарид, называемый гликозидогликозидом.

Такие дисахариды существуют только в циклических конфигурациях и не могут изомеризоваться в цепные карбонильные формы и, следовательно, не обладают восстановительными свойствами. В частности, водные растворы гликозидгликозидных дисахаридов не дают реакцию "серебряного зеркала", не обесцвечивают реактив Фелинга, не подвергаются мутаротации. Типичным примером невосстанавливающего дисахарида является сахароза.

Если отщепление воды произошло за счет гликозидного гидроксила только одного из моносахаридов и негликозидного гидроксила другого моносахарида, то образуется восстанавливающий дисахарид, в котором один из циклов сохраняет гликозидный гидроксил, способный в водных растворах изомеризоваться, превращаясь в цепную карбонильную форму. К восстанавливающим дисахаридам относятся мальтоза, лактоза и целлобиоза, водные растворы которых дают реакцию "серебряного зеркала" и восстанавливают раствор Фелинга.

Отдельные представители дисахаридов

Сахароза. По структуре сахароза представляет собой гликозидогликозид, образованный вследствие дегидратации за счет гликозидных гидроксильных групп α -D-глюкопиранозы (α -D-глюкозы) и β -D-фруктофуранозы (β -D-фруктозы). Из этого следует химическое название сахарозы как α -D-глюкопиранозил- β -D-фруктофуранозид. В молекуле сахарозы кольцо пиранозы и кольцо фуранозы между собой соединены атомом кислорода одного из общих гликозидных гидроксильных групп. Вследствие этого в молекуле сахарозы отсутствует возможность изомеризации хотя бы одного кольца в карбонильную форму и, как результат, - отсутствие восстановительных свойств. Гидролиз сахарозы идет с разрывом кислородного мостика. В результате получают равномолекулярные количества α -D-глюкозы и β -D-фруктозы. Такая смесь называется *инвертным сахаром*.



сахароза, $[\alpha]_D = +66,5^\circ$

1 - α -D-глюкоза, $[\alpha]_D = +52,5^\circ$

2 - β -D-фруктоза, $[\alpha]_D = -92^\circ$

Сахароза или тростниковый (свекловичный) сахар – бесцветное кристаллическое вещество. Т.пл. 185°C , плотность (d) – $1,5879 \text{ г/см}^3$. Сахароза хорошо растворяется в спиртах (метаноле, этаноле). При нагревании выше 200°C она разлагается (карамелизуется), что используется в кондитерском производстве.

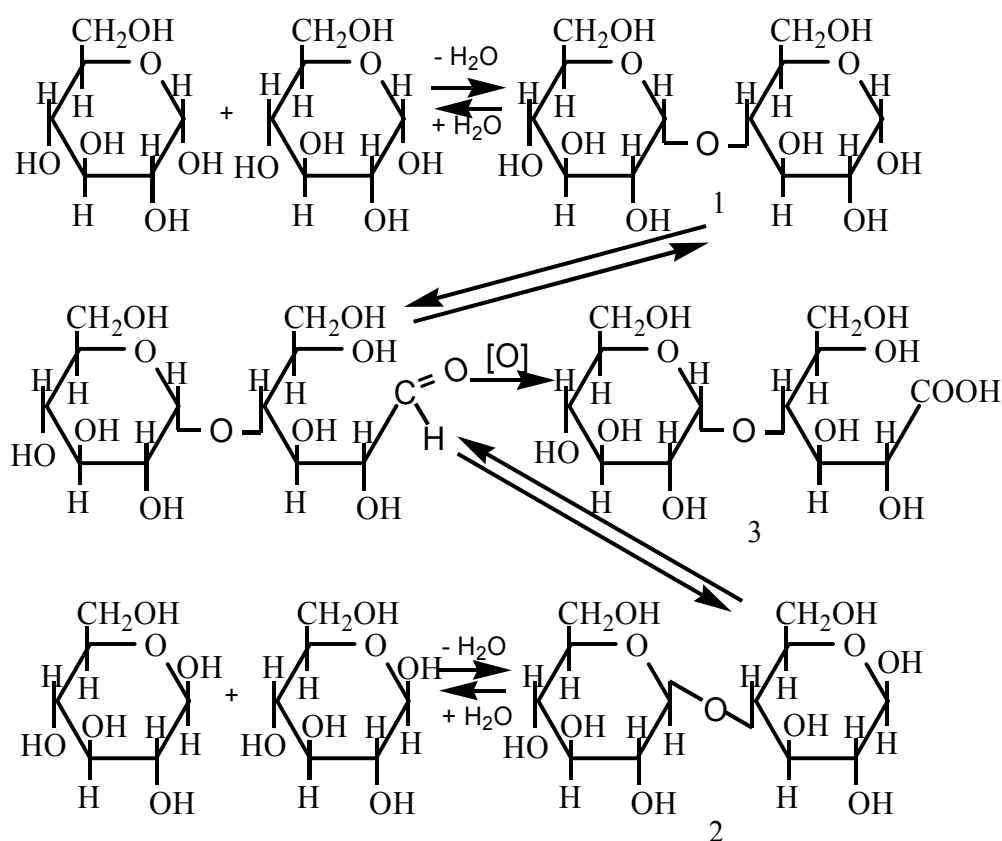
Сахароза – оптически активное правовращающее вещество. Однако при гидролизе (инверсии) образующиеся растворы инвертного сахара вращают плоскость поляризации света влево. $\Delta[\alpha]_D = (-92,0^\circ) - (+52,5^\circ) = -144,5^\circ$, поскольку в смеси содержится сильно вращающая влево β -D-фруктоза. Инвертный сахар (искусственный мед) используется в кондитерском производстве, т.к. он препятствует кристаллизации сахарозы, варений, джемов, сиропов, задерживает черствение хлеба. Инвертный сахар лучше растворим, чем сахароза и слаще сахара в 1,2 раза.

Сахароза является важнейшим питательным продуктом, но чрезмерное употребление очищенного сахара является причиной некоторых заболеваний (например, сахарный диабет). Традиционным источником получения сахарозы является сахарный тростник (14-25% сахарозы) и сахарная свекла (15-20% сахарозы). В нашей стране основным источником сахара является сахарная свекла, производство которой превышало 100 млн. тонн в год. Две трети мировой продукции сахара производится из сахарного тростника.

Мальтоза. Тривиальное название мальтозы происходит от латинского *maltum* – солод, получаемый при неполном гидролизе крахмала, из которого мальтозу получают в производстве. Это

восстанавливающий дисахарид, водные растворы которого дают реакцию "серебряного зеркала" и восстанавливают реактив Фелинга, образуя мальтобионовую кислоту. Для мальтозы характерны и другие реакции по альдегидной группе.

По химической структуре мальтоза 4-O-(α -D-глюкопиранозил)- α -D-глюкопираноза, т.е. гликозидо-глюкоза. В молекуле мальтозы имеется один гликозидный гидроксил, поэтому она подвергается мутаротации и существует в α - и β -формах, а в растворах – в циклических и альдегидных таутомерных формах, находящихся между собой в динамическом равновесии.

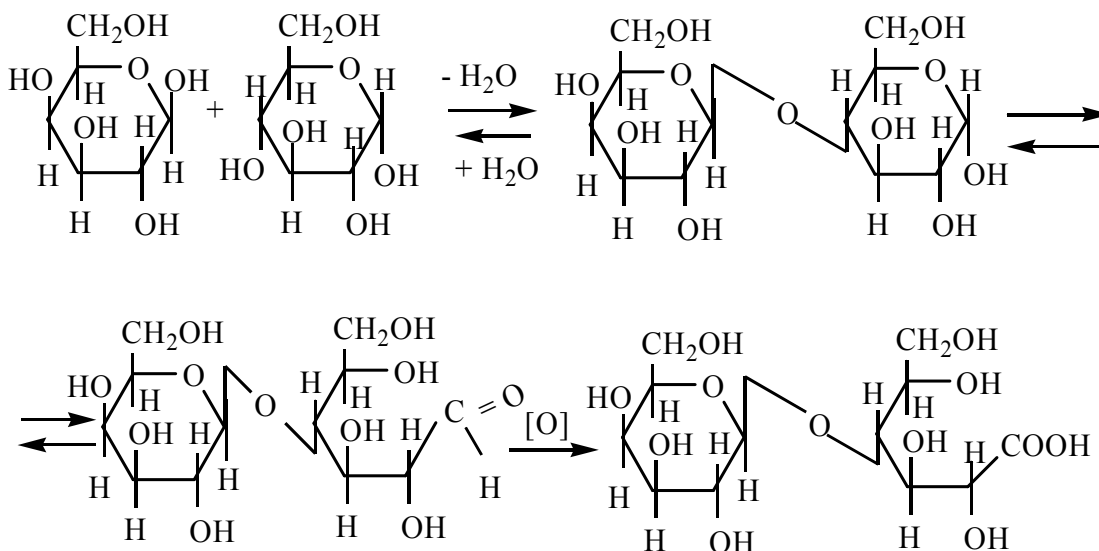


- 1 – α -форма мальтозы;
 2 – β -форма мальтозы;
 3 – мальтобионовая кислота.

Мальтоза хорошо растворяется в воде и кристаллизуется из нее с молекулой воды $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ (т.пл. 102^0C). Мальтоза – правовращающий сахар, $[\alpha]_D = +112^0$. Сладость мальтозы составляет 0,6 сладости сахарозы. Мальтоза распространена в растительных и животных организмах. Применяют мальтозу (солодовый сахар) в пищевой промышленности в виде мальтозной патоки.

Лактоза. Лактоза или молочный сахар (от латинского *lactum* – молоко) содержится в свободном виде в молоке млекопитающих (в коровьем молоке 4-5% лактозы). При гидролизе лактозы образуются равномолекулярные количества α -D-глюкопиранозы и β -D-

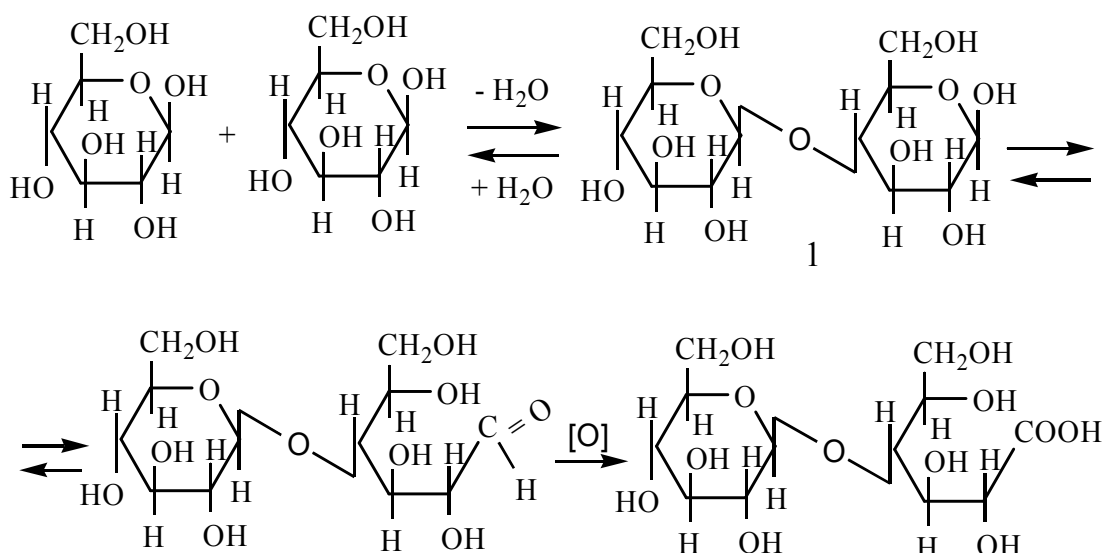
галактопиранозы. Лактоза относится к восстанавливающим дисахаридам. При ее окислении получается лактобионовая кислота. По химической структуре лактоза является 4-О-(β-D-галактопиранозил)-α-D-глюкопираноза, в которой гликозидный гидроксил принадлежит остатку α-D-глюкозы. Лактозе присуща мутаротация и она существует в α- и β-формах. В растворах лактоза существует в циклической и альдегидной таутомерных формах, находящихся в динамическом равновесии.



лактобионовая кислота

Лактоза находится преимущественно в α- форме, хорошо растворяется в воде, из которой кристаллизуется в виде моногидрата $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$, плавящегося при температуре $202^{\circ}C$. Она оптически активна $[\alpha]_D = +52,6^{\circ}$. Сладость лактозы не велика, составляет 0,16 сладости сахарозы. Производят лактозу из молочной сыворотки, используют в пищевой промышленности (продукты питания для грудных детей) и для изготовления фармацевтических препаратов.

Целлобиоза. Целлобиоза при гидролизе дает два моля β-D-глюкозы. По химическому строению целлобиоза представляет 4-О-(β-D-глюкопиранозил)-β-D-глюкопиранозу, в одном из глюкопиранозных колец которой сохранился гликозидный гидроксил, способный таутомеризоваться в карбонильную форму. Поэтому целлобиоза является восстанавливающим дисахаридом, который при окислении образует целлобионовую кислоту. В водных растворах целлобиоза существует в α- и β-формах, находящихся в динамическом равновесии с карбонильной формой.

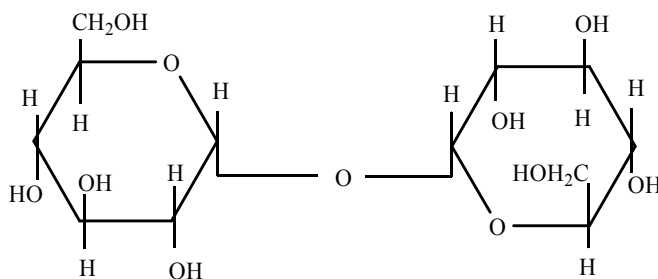


целлобиоза
(карбонильная форма)
1 – целлобиоза

целлобионовая
кислота

Кристаллическая целлобиоза (т.пл. 225⁰С) имеет α-форму, хорошо растворяется в воде, вращает плоскость поляризованного света вправо, $[\alpha]_D = + 24,4^0$, не сладкая на вкус. Целлобиозу получают гидролизом целлюлозы, для которой она является строительным фрагментом.

Трегалоза. Трегалоза или грибной сахар (микоза) находится во многих грибах. Трегалоза содержится и в других растительных и животных организмах. Известно несколько изомеров трегалозы, из которых в природе встречается только α, α-изомер. При гидролизе трегалозы образуется α-D-глюкоза. Трегалоза невосстанавливающий дисахарид, в котором два глюкопиранозных кольца соединены кислородным мостиком, образовавшимся вследствие отщепления молекулы воды от двух гликозидных гидроксильных групп. Поэтому по структуре трегалозу называют 1-O-(α-D-глюкопиранозил)-α-D-глюкопиранозид (глюкозидо-глюкозид).



трегалоза

α, α-трегалоза хорошо растворяется в воде, из которой кристаллизуется в виде дигидратов $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2H_2O$ (т.пл. 97⁰С); безводная плавится при

205⁰С, оптически активна, $[\alpha]_D = +178^0$. α , α -трегалозу получают из пекарских дрожжей.

3. Высшие полисахариды

Высшие полисахариды (или полиозы) представляют собой биополимеры – высокомолекулярные соединения, состоящие из большого числа остатков молекул моносахаридов. Биополимеры образуются в организмах растений и животных.

Важнейшими представителями полисахаридов являются крахмал, гликоген и клетчатка (целлюлоза).

Крахмал. Крахмал $(C_6H_{10}O_5)_n$ – один из важнейших продуктов фотосинтеза, широко распространенный в природе полисахарид. Он является питательным резервом растений, в значительных количествах крахмал содержится в семенах, клубнях, корнях, листьях растений, из которых может быть извлечен. Ниже приводятся данные о содержании крахмала в некоторых злаках и клубнях растений (в % масс.).

Зерна риса	62 – 82
Зерна кукурузы	65 – 72
Зерна пшеницы	57 – 75
Клубни картофеля	12 – 24

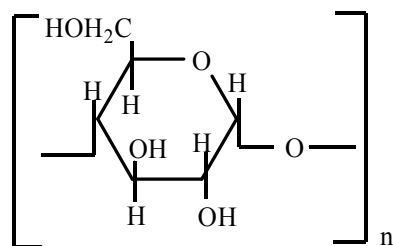
Высушенный при 100-110⁰ крахмал представляет собой белый гигроскопический порошок, который не растворяется в холодной воде, а в горячей – образует коллоидный раствор (клейстер). Крахмал оптически активный, вращает плоскость поляризованного света вправо, $[\alpha]_D = +203^0$.

Крахмал – зернистое вещество, размеры зерен (гранул) находятся в пределах 10-40 нм (1 нанометр равен $1 \cdot 10^{-9}$ м). Зерно крахмала неоднородно. Внешний слой зерна (75%) представляет собой нерастворимый в холодной воде полисахарид амилопектин, который, собственно, и образует клейстер. Внутренняя часть зерна (25%) представляет собой растворимый в воде полисахарид амилозу (растворимый крахмал).

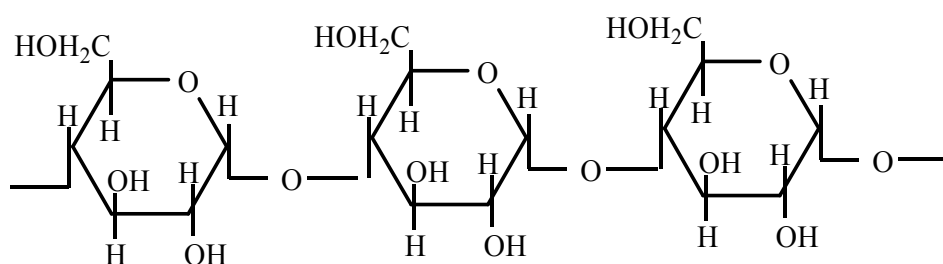


Макромолекулы крахмала построены по типу дисахарида мальтозы и представляют собой полигликозид, полимерные цепочки которого состоят из колец α -D-глюкопиранозы, соединенные α -1,4-гликозидными связями, возникшими при отщеплении молекул воды за счет гликозидного гидроксила и гидроксила при четвертом атоме углерода кольца α -D-

глюкопиранозы. Таким образом, макромолекула крахмала изображается структурой:

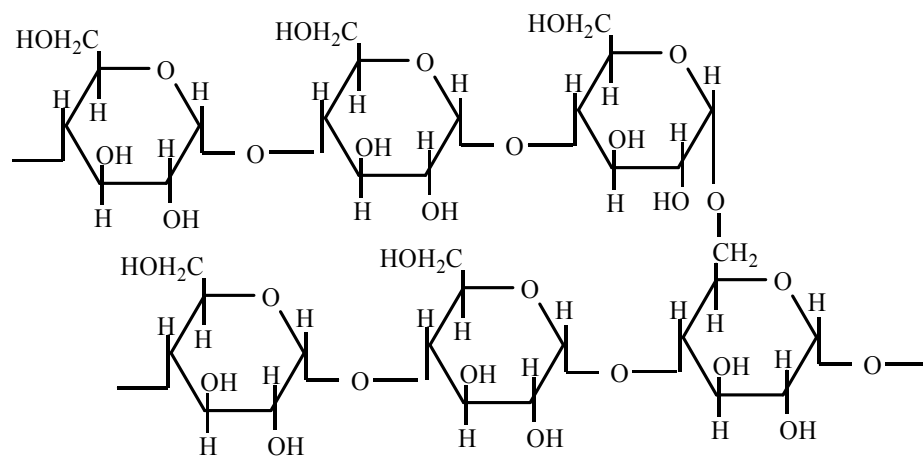


Амилоза построена в виде неразветвленной цепочки из α -D-пиранозидных колец, число которых $n \approx 200$, а молекулярная масса молекул находится в пределах 30000-40000. Амилозу изображают структурой:



α -1,4-гликозидная связь

Амилопектин – полисахарид разветвленной структуры. Его цепи содержат тысячи и десятки тысяч остатков α -D-глюкозы ($n=3000$ -60000), а молекулярная масса находится в пределах 100000-1000000. Амилопектин, как и амилоза, построен из остатков α -D-глюкопиранозы по принципу α -1,4-глюкопиранозных связей. Однако часть глюкопиранозных циклов соединены в местах разветвления атомами кислорода 1,6-связями. Фрагмент амилопектина изображается в виде структуры с разветвленной цепью:



Крахмал с раствором йода в йодиде калия образует окрашенные комплексы. Сущность этой реакции выяснена сравнительно недавно. При

взаимодействии крахмала с йодом протекают два процесса: комплексообразование и адсорбция. Процесс комплексообразования более ярко выражен в случае амилозы. Цепь амилозы в виде спиралей обвивает молекулы йода, располагающиеся по оси спиралей, при этом на каждую молекулу йода приходится шесть гликозидных остатков.

Предпочтительную активность амилозы можно объяснить тем, что у более длинных, неразветвленных полигликозидных цепей проявляется большее сродство к йоду. По окончании комплексообразования наблюдается и незначительная адсорбционная способность амилозы.

В случае амилопектина и гликогена их длинные периферические цепи гликозидных остатков могут реагировать с йодом подобно амилозе, но процесс в этом случае с самого начала замедлен процессами адсорбции йода на крайне неровной поверхности макромолекул этих сильно разветвленных полисахаридов.

Нагревание окрашенного йодом раствора полисахарида приводит к разрушению образованного комплекса и окраска исчезает. Последующее охлаждение способствует восстановлению разрушенного комплекса и, как следствие, появлению окраски.

Благодаря высокой чувствительности этой реакции раствор амилозы используется в аналитической химии для обнаружения свободного йода.

Крахмал не обладает восстанавливающими свойствами, не дает реакцию "серебряного зеркала", не обесцвечивает реактив Фелинга. Это объясняется тем, что в воде крахмал образует коллоидные растворы, а также потому, что число гликозидных гидроксильных групп столь мало, что они не могут создавать заметную концентрацию карбонильных форм в макромолекуле.

Химическими и физическими методами установлено, что в макромолекуле крахмала в каждом остатке глюкопиранозного кольца содержится до трех гликозидных групп, которые могут вступать в реакцию ацилирования.

Крахмал гидролизуются, расщепляясь на сахара с меньшей молекулярной массой, постепенно переходя в растворимый крахмал, далее в декстрины, затем в мальтозу и, наконец, в α -D-глюкозу.



Каждый из продуктов гидролиза можно выделить и охарактеризовать. Катализаторами гидролитического расщепления крахмала могут быть минеральные кислоты (HCl , H_2SO_4), ферменты (амилаза).

Декстрины отличаются от крахмала меньшей молекулярной массой. Они образуются в процессе выпечки хлеба (содержатся в блестящей поверхности корки хлеба). Декстрины растворяются в воде и дают разной степени интенсивности окраску с йодом (от сине-фиолетовой, фиолетовой, красно-фиолетовой до оранжевой и желтой).

Крахмал входит в состав таких важных продуктов питания как хлеб, картофель, различные крупы, являющиеся главным источником углеводов в питании людей и животных. В больших количествах крахмал получают в промышленности из картофеля, кукурузы и др. Путем гидролиза из крахмала получают декстрины, патоку, глюкозу, используемые в кондитерской промышленности. Крахмал также используют в текстильной промышленности для шлихтования тканей (проклеивание основы ткани крахмальным клеем) и аппретуры (окончательная отделка ткани, пряжи, кожи), в качестве загустителя красителей, в полиграфической и спичечной промышленности, в фармацевтической, косметической промышленности, медицине и др.

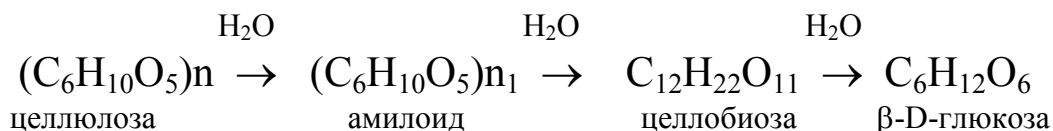
Гликоген. Гликоген или животный крахмал также является биополимером общей формулы $(C_6H_{10}O_5)_n$. Гликоген находится во всех тканях организма человека и животных. Особенно много гликогена в печени (~20%) и в мышцах (~4%). В организмах человека и животных гликоген играет исключительно важное значение как запасной полисахарид. Процессы жизнедеятельности организмов и, прежде всего, работа мышц связаны с расщеплением гликогена. В тканях организма из гликогена в результате сложных превращений образуется молочная кислота. Этот процесс называется "гликолиз".

Макромолекулы гликогена построены подобно молекулам амилопектина, но с еще большей разветвленностью и большей молекулярной массой, которая может достигать нескольких миллионов (до 4000000). С йодом растворы гликогена образуют окрашенные комплексы от красного до красно-бурого цвета, в зависимости от происхождения гликогена.

Целлюлоза. Название целлюлоза или клетчатка происходит от латинского *cellula* – клетка, поскольку целлюлоза является главной составной частью оболочки клеток растений. Целлюлоза придает тканям растений механическую прочность, эластичность, образует своего рода скелет растений. Целлюлоза широко распространена в растительном мире. Она содержится в древесине (50-70%), хлопке (85-90%), стеблях льна и конопли (до 35%), соломе, сене и др. Спутниками целлюлозы в растениях являются лигнин (~30%), гемицеллюлоза, пентозаны, пектиновые вещества и др. Ежегодно в процессе фотосинтеза образуется около 100 млрд. тонн целлюлозы. В наше время мировая добыча древесины достигает 2 млрд. тонн в год, из них 45% расходуется на отопление, около

40% - на строительные и пиломатериалы и около 15% - на химическую переработку. В промышленности чистую целлюлозу получают из природных материалов, освобождают ее от сопутствующих веществ.

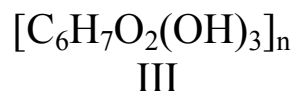
Целлюлоза представляет собой белое аморфное вещество без запаха и вкуса, не растворимое в воде, спирте, эфире, ацетоне и других растворителях. Она не обладает восстанавливающими свойствами и труднее чем крахмал подвергается гидролизу. Однако при нагревании с водными растворами минеральных кислот (H_2SO_4) или под действием ферментов целлюлоза постепенно гидролизуеться до конечного продукта – β -D-глюкозы:

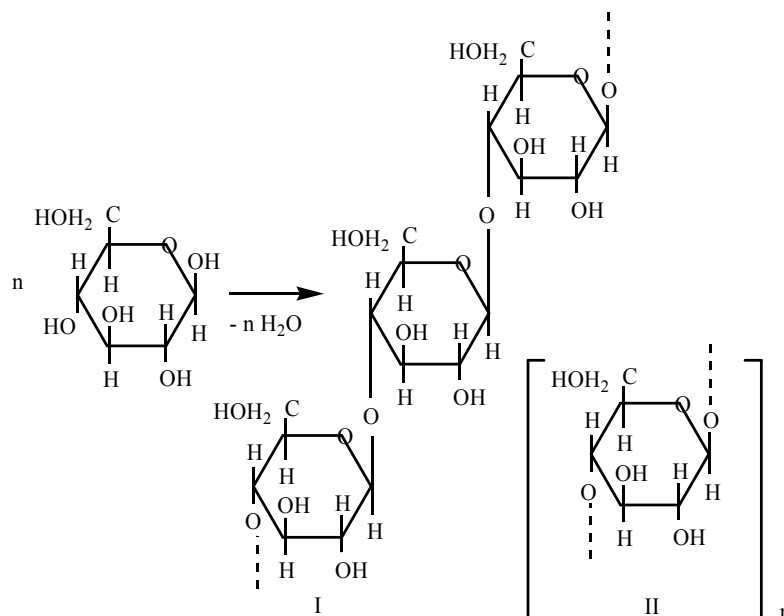


Промежуточные продукты гидролиза амилоид и целлобиоза могут быть выделены и охарактеризованы. Подобно крахмалу, амилоид с йодом дает характерное синее окрашивание.

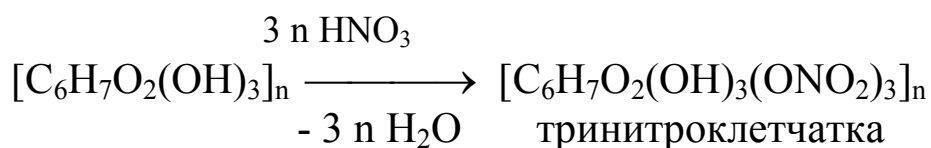
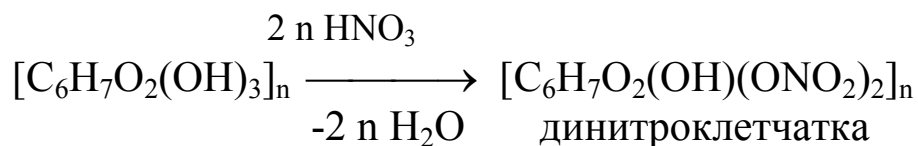
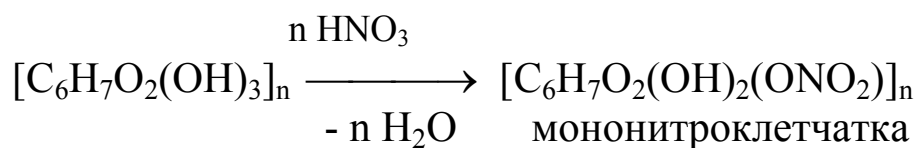
Химическими и физическими методами установлено, что целлюлоза по структуре представляет собой полисахарид, состоящий из разветвленных нитей длиной около 1570 нм, построенных из остатков - β -D-глюкопиранозы, соединенных как в дисахариде целлобиозе, - β -1,4-гликозидными связями. Таким образом вследствие выделения молекулы воды за счет β -гликозидного гидроксила и гидроксила при четвертом углеродном атоме следующего глюकोпиранозного кольца (формула I или сокращенная формула II) образуется макромолекула целлюлозы. Число остатков β -D-глюкозы в полимерной цепи $n=600-6000$, а молекулярная масса находится в пределах от 100000 до 1000000.

В каждом остатке глюकोпиранозы макромолекулы целлюлозы остаются свободными три гидроксила. Поэтому, удобнее целлюлозу изображать формулой III:



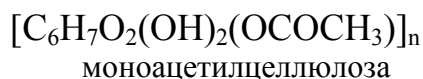


Гидроксилы целлюлозы, как и любые спиртовые гидроксилы, вступают в реакции этерификации. Целлюлоза легко реагирует с азотной кислотой (в присутствии серной кислоты), образуя сложные эфиры, называемые нитроцеллюлозами (нитроклечатки). В зависимости от количества азотной кислоты и условий реакции получается моно-, ди- и тринитроклечатка:



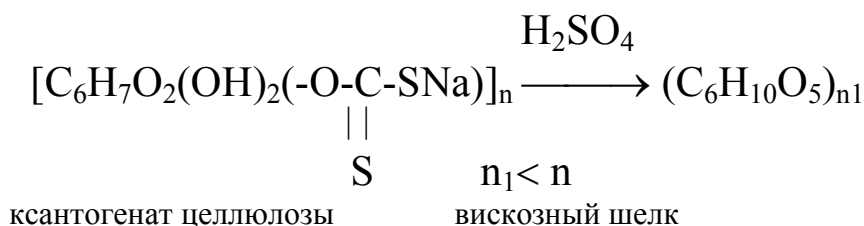
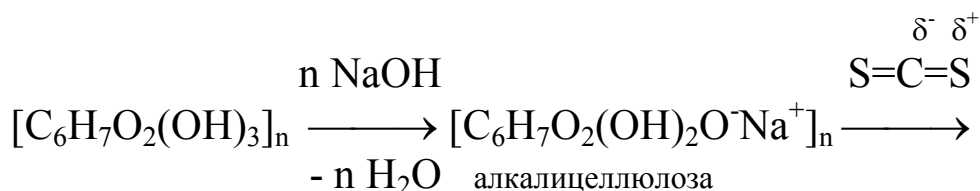
Смесь моно- и динитроклечатки называется коллоксилин (коллоидная вата), раствор которой в смеси спирта и эфира (1:1) образует коллодий. Последний используют в медицине для заклеивания небольших ран и закрепления повязок. Коллоксилин идет также на изготовление целлулоида. Тринитроклечатка (полностью нитрованная целлюлоза) известна под названием пироксилин, который идет на изготовление бездымного пороха.

При взаимодействии целлюлозы со смесью уксусного ангидрида и ледяной уксусной кислоты при каталитическом действии серной кислоты также происходит этерификация гидроксильных групп целлюлозы. При этом получается моно-, ди- и триацетилцеллюлоза.



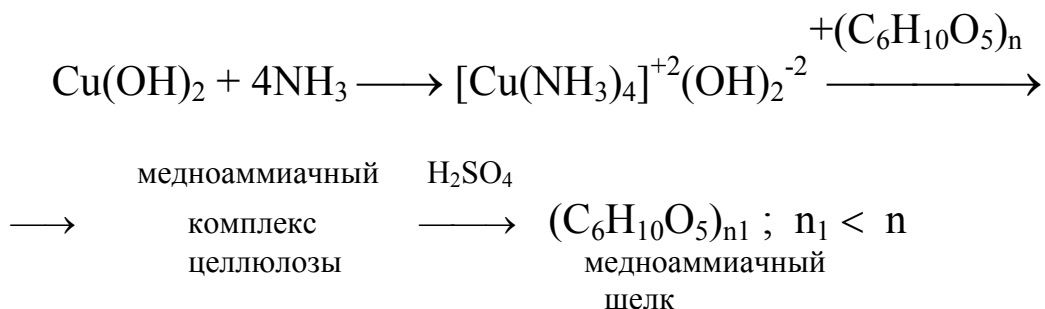
Практическое значение имеют ди- и триацетилцеллюлоза, которые идут на изготовление ацетатного шелка, лаков, рентгеновской и киноплёнки и др.

Целлюлоза (хлопковое волокно) идет на изготовление вискозного шелка. Для этого целлюлозу обрабатывают концентрированным раствором щелочи (NaOH). В промышленности этот процесс называют мерсеризацией (Д. Мерсер, 1848 г.). Щелочной раствор целлюлозы вводят затем в реакцию с сероуглеродом. В результате образуется натриевая соль эфира ксантогеновой кислоты, называемая ксантогенатом целлюлозы, представляющим собой вязкую, липкую и клейкую коллоидную систему, которую называют вискоза (от латинского *viscosus* – клейкий). При продавливании через фильеры в водный раствор серной кислоты вискоза регенерируется в модифицированную целлюлозу в виде шелковых нитей или плёнок, называемых вискозный шелк. Превращение целлюлозы в вискозный шелк можно изобразить в виде следующих схематических реакций:

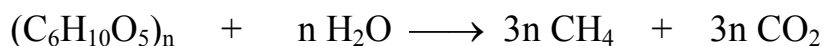


Если вискозу пластифицировать глицерином, то получается ценный материал целлофан.

Целлюлоза способна растворяться в реактиве Швейцера (раствор гидроксида меди (II) в концентрированном аммиаке). При этом образуется густовязкий раствор, который при продавливании через фильеры в раствор серной кислоты регенерируют в модифицированную целлюлозу в виде шелковых нитей, называемых медноаммиачным шелком, идущим на производство тканей.



В естественных условиях под воздействием бактерий целлюлоза постоянно подвергается метановому брожению, которое фактически является обратным процессу ассимиляции оксида углерода (IV). Общую схему метанового брожения можно представить следующим образом:



В атмосферу поступает метан преимущественно из двух источников: в результате высокотемпературного химического синтеза в земной коре и в результате метанобразующих бактерий, разлагающих органические вещества, главным образом углеводы (биогенный метан). Метан, как и углекислый газ, создает парниковый эффект, а значит, может влиять на климат планеты.