

## УГЛЕВОДЫ

Углеводы составляют абсолютное большинство органических соединений на Земле. До 80 % массы сухого вещества растений – углеводы. В живых организмах – около 20%.

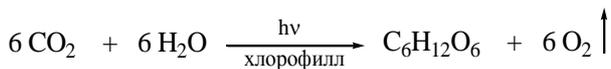
Они представляют собой основной компонент пищи для большинства животных, поставляют большую часть энергии, необходимой для живого организма. Кроме того, углеводы выполняют важную роль в структуре живых систем, являясь конструкционным материалом для клеток.

В сочетании с липидами, белками и в составе нуклеиновых кислот углеводы образуют сложные высокомолекулярные комплексы, лежащие в основе субклеточных структур и представляющие собой основу живой материи.

Термин «углеводы» возник на основании анализов первых известных представителей этой группы соединений, которым приписали общую формулу  $C_x(H_2O)_y$ , где  $x$  и  $y$  – целые числа. Впоследствии выяснилось, что по химическим свойствам к этому типу соединений относятся родственные соединения, совсем не отвечающие такой общей формуле, например, дезоксирибоза  $C_5H_{10}O_4$ , глюкозамин  $C_6H_{13}NO_5$  и др.

Однако исторически сложившийся термин «углеводы» остался общепринятым. Его применяют к полиоксисоединениям, которые восстанавливают реактив Фелинга до или после гидролиза минеральными кислотами.

Организм животных не способен синтезировать сахара и получает их с пищевыми продуктами растительного происхождения. В растениях углеводы образуются из  $CO_2$  и  $H_2O$  за счет солнечной энергии в процессе фотосинтеза с участием хлорофилла, - зеленого пигмента растений:



За счет этого процесса на Земле ежегодно образуется около 136 млрд. тонн углеводов, ассимилируется около 200 млрд. тонн  $CO_2$  и высвобождается до 145 млрд. тонн  $O_2$ .

Классификация углеводов приведена в схеме 1.

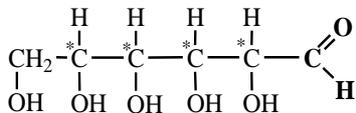


Схема 1. Классификация углеводов

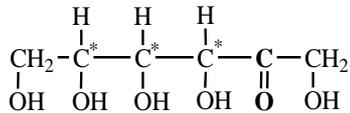
### Моносахариды

Простыми углеводами, моносахаридами или монозами, называются такие углеводы, которые нельзя расщепить гидролизом на более мелкие молекулы.

По химической структуре большинство моносахаридов являются или полиоксиальдегидами, или полиоксикетонами. Наиболее важными для биохимии являются пентозы и гексозы, а важнейшими из гексоз – глюкоза (виноградный сахар) и фруктоза (фруктовый сахар). Это – изомеры состава  $C_6H_{12}O_6$ , имеющие структуры:

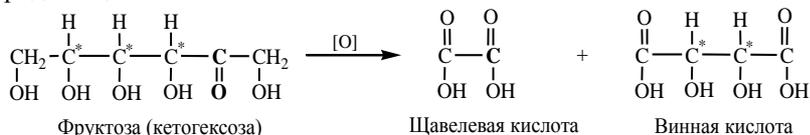


Глюкоза (альдогексоза)



Фруктоза (кетогексоза)

Оба моносахарида имеют 6-углеродную неразветвленную цепь и являются пятиатомными спиртами. Наличие альдегидной группы в глюкозе доказывается ее легкой окисляемостью и реакциями, характерными для альдегидной группы. Наличие кетогруппы в молекуле фруктозы подтверждается характером ее окисления с разрывом углеродной цепи

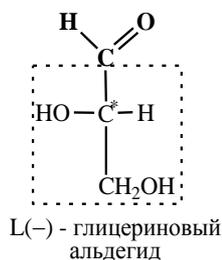
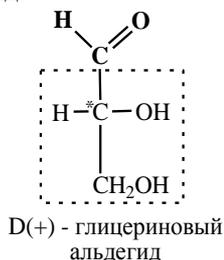


### Сtereoхимия моносахаридов

Молекулы моносахаридов содержат ассиметрические углеродные атомы и, соответственно, имеют большое число стереоизомеров, определяемое по формуле Фишера  $N = 2^n$ . так, у фруктозы стереоизомеров возможно восемь ( $2^3$ ), а у глюкозы – шестнадцать ( $2^4$ ).

Поскольку у каждого оптического изомера есть антипод (энантиомер), то существует по два ряда антиподов, которые относятся к L- и D- рядам. (соответственно четыре пары кетогексоз и восемь пар альдогексоз) (см. схемы 2 и 3). Для удобства описания пространственной конфигурации моноз Э.Фишер предложил изображать их проекционными формулами. Углеродная цепь изображается вертикальной линией, на концах которой пишут первую и последнюю функциональные группы. Альдегидную группу пишут сверху. Группы СНОН изображаются горизонтальными линиями, пишут Н и ОН в соответствии с их пространственным расположением в молекуле. Нумеруются атомы углерода сверху вниз.

Принадлежность любой монозы к генетическому ряду (D- или L-) определяется по конфигурации ее последнего (считая от альдегидной группы) ассиметрического атома углерод, начиная с глицеринового альдегида:



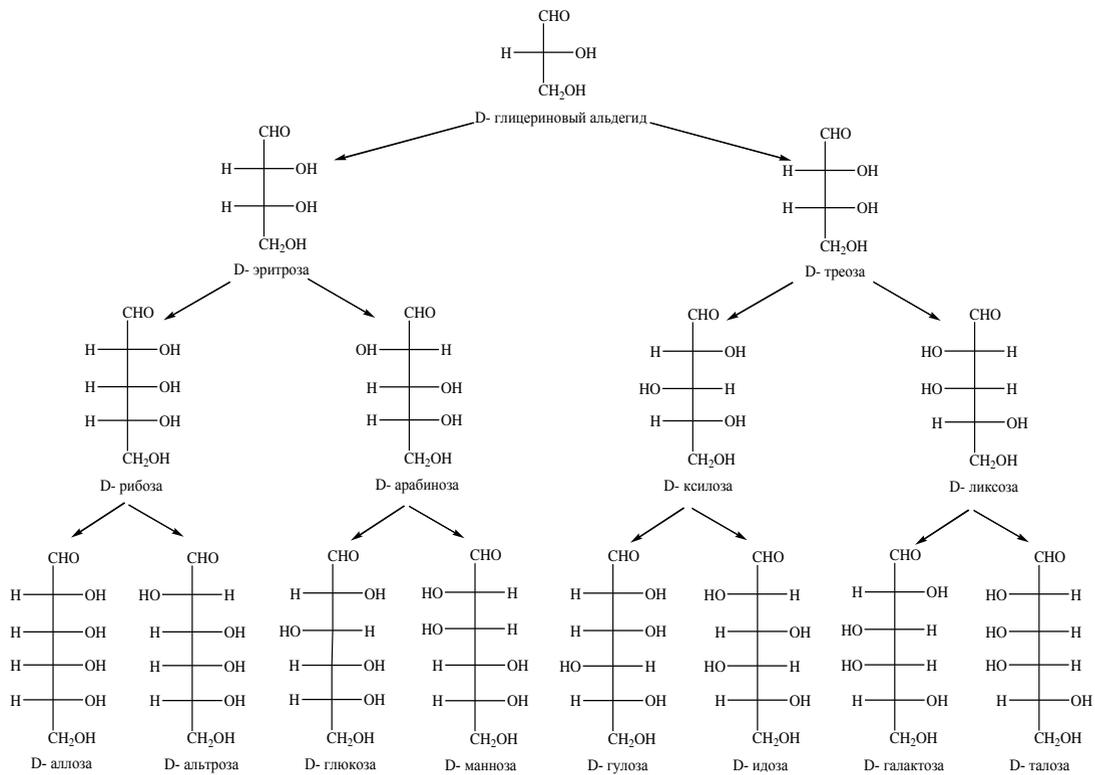


Схема 2. D- ряд альдоз

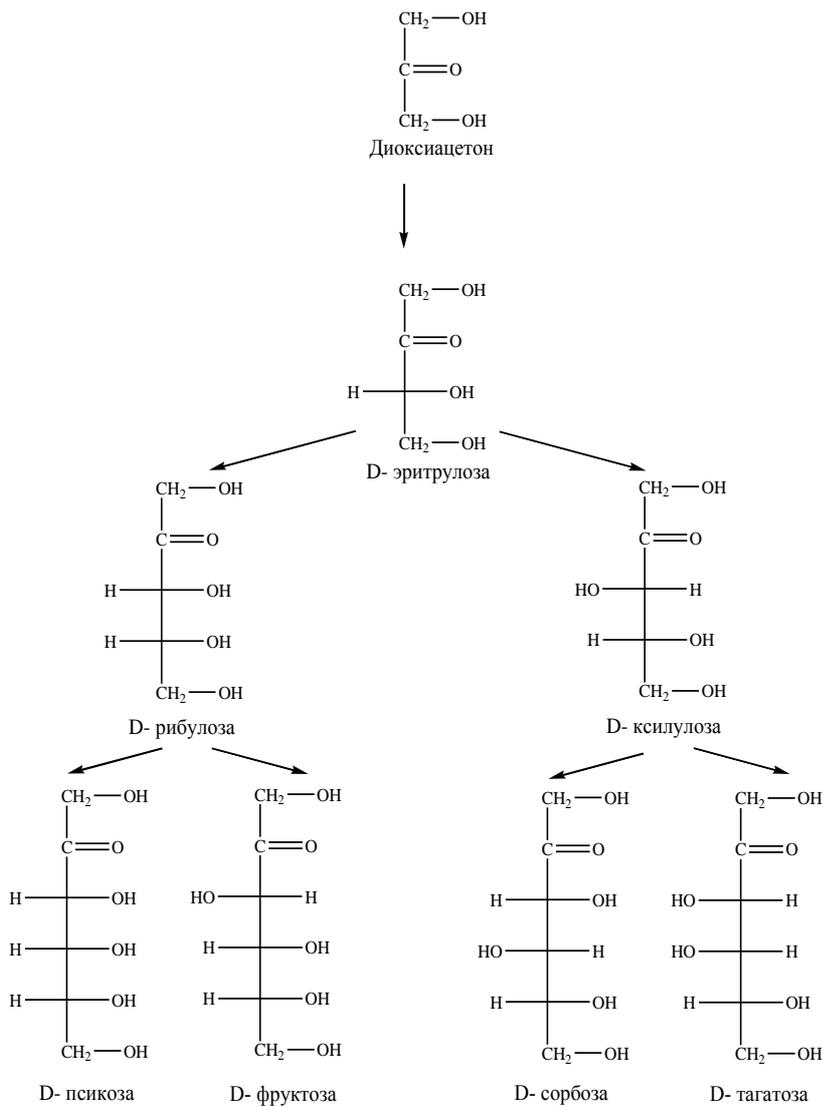
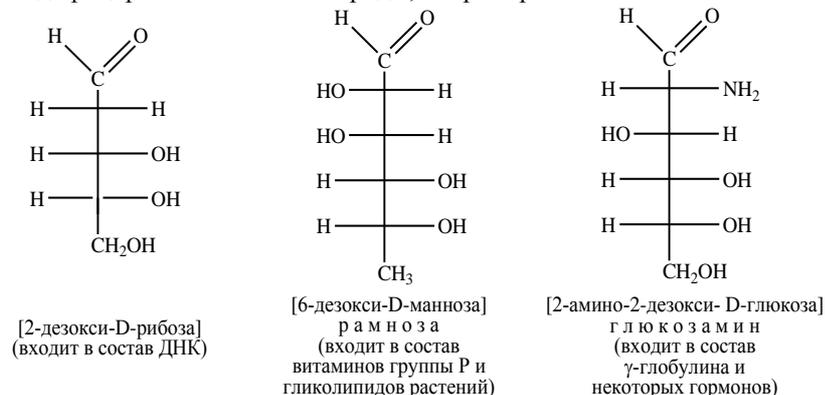


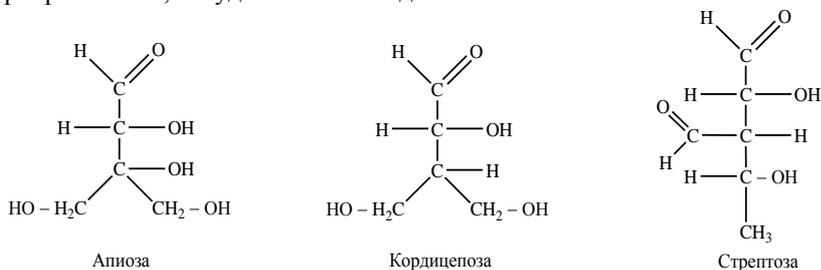
Схема 3. D- ряд кетоз

На схемах 2 и 3 приведены D- ряды альдоз и кетоз. Пентозы и гексозы именно D- ряда входят в состав природных углеводов (пентозанов, крахмалов, целлюлозы и др.).

Кроме альдоз, приведенных в схеме 2, широко распространены модифицированные моносахариды, например:



Встречаются в природе и альдозы с разветвленной углеродной цепью, например, апиоза (получена, наряду с глюкозой, при гидролизе апиина – гликозида петрушки), стрептоза и кордицепоза, являющиеся компонентами антибиотиков некоторых микроорганизмов, откуда и были и выделены:



Необходимо также уточнить, что принадлежность к D- или L- ряду не служит указанием направления вращения плоскости поляризации растворами сахаров. Так, например, природная (+)D- глюкоза дает правое вращение, а D(-) фруктоза имеет левое вращение.

Более того, выяснилось, что существует две D- глюкозы с углами вращения  $+113^\circ$  и  $+19^\circ$ . При растворении каждой из этих кристаллических форм глюкозы всегда получается раствор, угол вращения которого имеет строго постоянную величину  $+52,5^\circ$ . Как показал Э.Фишер, все альдогексозы (найденные в природе или синтетически полученные) способны существовать в двух совершенно индивиду-

альных кристаллических формах с различными константами, в том числе с различными углами вращения. Это указывало на наличие в молекуле моносахаридов еще одного, дополнительного, ассиметрического углеродного атома, т.е. альдогексоз оказалось не 16, а 32.

Выяснилось также, что не все химические свойства моноз могут быть описаны альдегидными и кетонными формулами. Так, серьезно противоречило оксикарбонильным формулам Фишера то, что одна из гидроксильных групп моносахаридов резко отличается по свойствам от других гидроксидов:

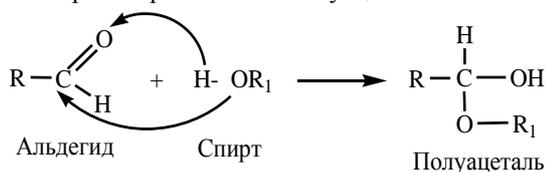
а) количественная этерификация альдогексозы спиртом  $\text{CH}_3\text{OH}$  давала хорошо кристаллизующийся гликозид, который легко гидролизовался с образованием одной молекулы моносахарида и одной молекулы спирта;

б) количественная реакция альдогексозы с  $\text{CH}_3\text{I}$  обнаруживала присоединение пяти метильных групп, что подтверждало наличие пяти гидроксидов, однако при гидролизе продукта отщеплялась только одна метильная группа из пяти присоединенных.

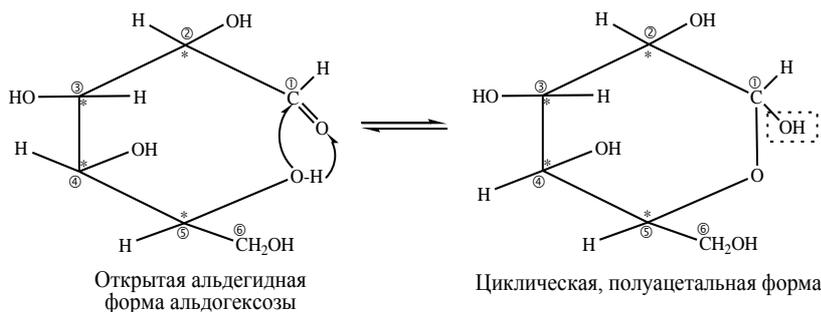
Все эти факты привели к доказательству существования моноз в циклической полуацетальной форме.

### Циклизация моносахаридов

Образование циклической структуры монозы из альдегидной формы можно объяснить так. Известно свойство альдегидов легко присоединять спирт с образованием полуацетала:

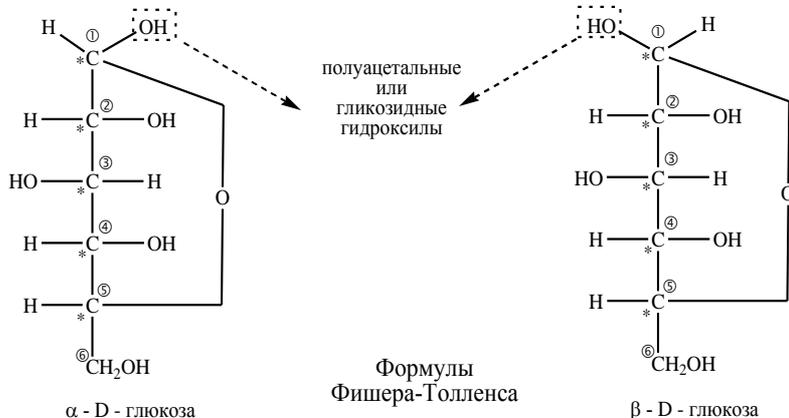


По этому же принципу идет взаимодействие альдегидной группы моносахарида с одной из своих гидроксильных групп и образуется *внутренний полуацеталь*



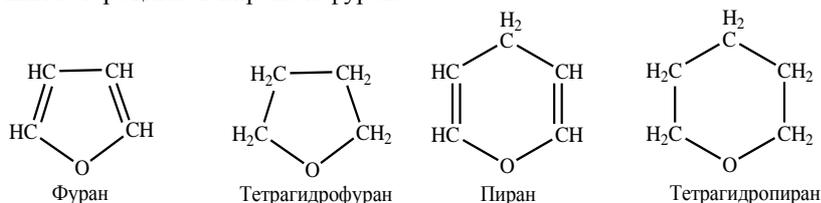
Образование циклической структуры моносахарида объясняет те свойства моноз, которые не могут быть описаны их открытой структурой:

- 1) удвоение числа стереоизомеров – после ацетализации (циклизации) атом углерода альдегидной группы становится асимметрическим, а число стереоизомеров – равным 32 ( $2^5$ );
- 2) вновь образовавшийся полуацетальный гидроксил (выделен рамкой на циклической структуре) резко отличается по свойствам от других гидроксильных – спиртовых;
- 3) существование двух D- глюкоз с разными углами вращения ( $+113$  и  $+19,5^\circ$ ) объясняется существованием а н о м е р о в , -  $\alpha$ - и  $\beta$ - стереоизомеров, различающихся характером расположения полуацетального гидроксила около  $^*C_1$ :



Альдегидная группа монозы может реагировать как с гидроксильной группой атома  $C_5$  (образуется шестичленный гетероцикл), так и с гидроксильной группой атома  $C_4$  (образуется пятичленный гетероцикл, в котором кислородный мостик соединяет углеродные атомы  $C_1$  и  $C_4$ ).

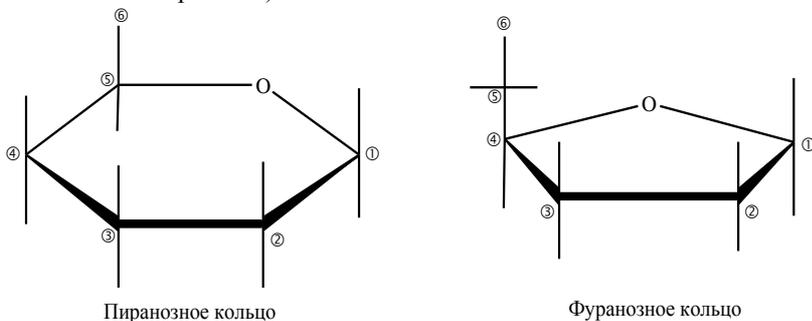
Для более удобного написания и наименования У.Н.Хеуорс предложил рассматривать эти циклы как производные гидратированных гетероциклов пирана и фурана:



Монозы, имеющие пятичленное кольцо, как и у фурана, называют фуранозами; шестичленное кольцо – пиранозами.

Перед названием типа цикла пишут начальный слог наименования сахара, например,  $\alpha$ -D-глюкопираноза,  $\beta$ -D-рибофураноза и т.д.

Строение пиранов и фуранов удобнее изображать «перспективными» формулами Хеуорса. Здесь цикл изображается плоским и горизонтально расположенным (ближняя к читателю грань кольца изображается жирными линиями), а атомы Н и гидрокислы располагаются над или под плоскостью цикла. Углеродные атомы, входящие в цикл, не изображаются, а только нумеруются. Через них проводят вертикальные линии, на концах которых пишут Н и ОН в соответствии с их пространственным расположением в молекуле (атомы Н обычно не изображают)

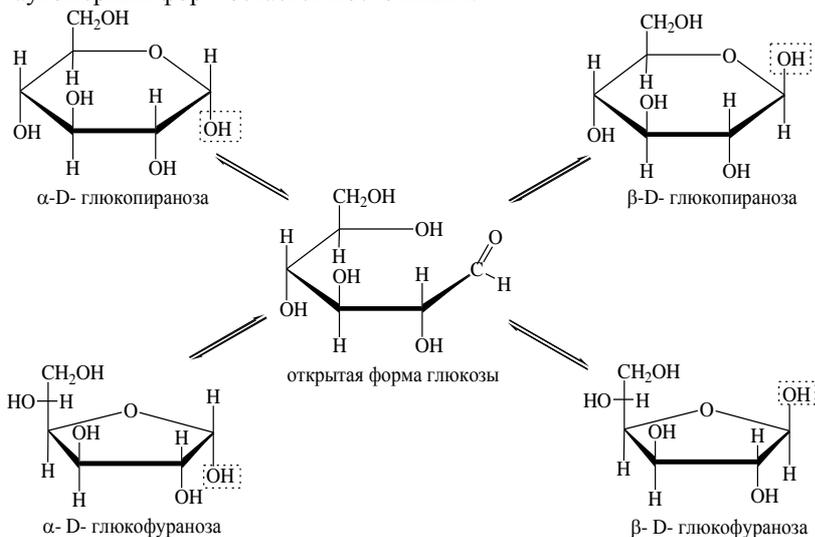


Гидрокислы, изображенные на формулах Фишера-Толленса слева от углеродной цепи монозы, на формулах Хеуорса изображаются сверху; правые – снизу от плоскости цикла. Таким образом, на формулах Хеуорса полуацетальный гидроксил и концевая группа  $\text{CH}_2\text{OH}$  располагаются: у  $\alpha$ -аномеров по разные стороны условно плоского кольца молекулы, а у  $\beta$ -аномеров – по одну сторону ( $\uparrow\downarrow$  и  $\uparrow\uparrow$  соответственно).

## Циклопная таутомерия моносахаридов в растворах

Таутомерия – подвижное равновесие между изомерными структурами (взаимопревращения изомеров, самопроизвольная изомеризация). Исторически впервые явление таутомерии наблюдалось именно на сахарах, проявляясь внешне в виде изменения угла вращения плоскости поляризации света.

В кристаллическом состоянии моносахариды имеют циклическую (полуацетальную) структуру. В растворе под влиянием растворителя часть из них изменяет свою структуру и переходит из циклической формы в открытую (идет процесс обратный замыканию цикла). Часть молекул снова переходит в полуацетальную форму, давая не только исходную, но и другие варианты структуры (см. схему 4). процессы взаимопревращений (аномеризации) идут непрерывно до наступления динамического равновесия, при котором количество всех таутомерных форм остается постоянным.



Большая часть (до 98%) глюкозы находится в различных циклических формах и только малая ее часть – в открытой альдегидной форме, чем и объясняется тот факт, что водные растворы альдоз не дают некоторых реакций на альдегидную группу или такие реакции идут очень медленно.

Чистая  $\alpha$ -D- глюкоза (получается кристаллизацией из абсолютного спирта) имеет в воде угол вращения  $+113^\circ$ ; по мере установления

равновесия угол вращения уменьшается до  $+52,5^\circ$ . Чистая  $\beta$ -D- глюкоза (получается кристаллизацией из пиридина) имеет в воде угол вращения  $+19^\circ$ , который к равновесию увеличивается до  $52,5^\circ$  (правовращающее вещество).

Изменение угла вращения свежеприготовленных растворов моносахаридов называется *мутаротацией*. Она связана с переходом одной формы сахара в другую до установления таутомерного равновесия.

Фруктоза (кетогексоза) также подвергается циклизации, а при растворении в воде – мутаротации.

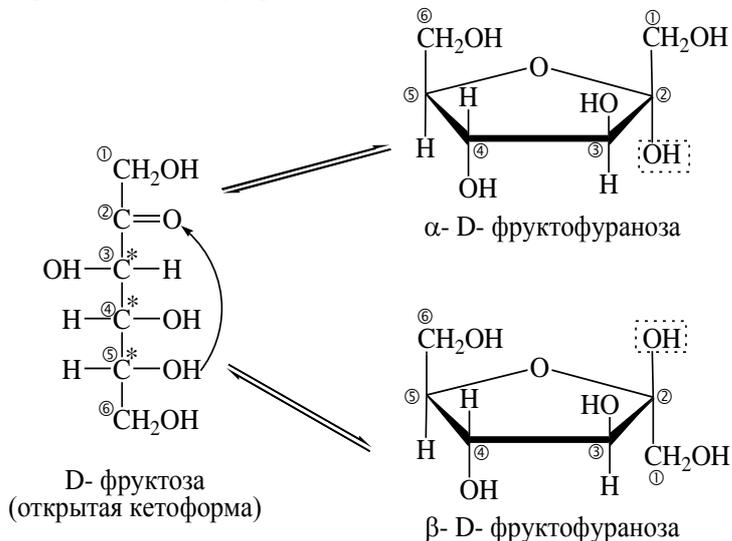


Схема 5. Таутомерия D- фруктозы.

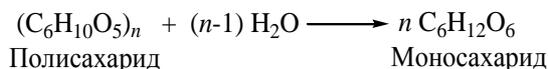
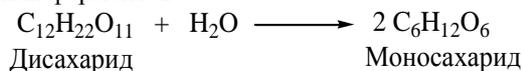
Наиболее распространенной в природе является  $\beta$ -D- фруктофураноза. Угол вращения в воде  $-133,5^\circ$ . Для  $\alpha$ - D- фруктофуранозы угол вращения  $-63,6^\circ$ . Таутомерное равновесие в воде наступает при  $-92,5^\circ$  (левовращающее вещество).

Фруктоза встречается в свободном виде во многих фруктах и плодах; особенно богаты ею пчелиный мед (до 60%), помидоры, яблоки; входит в состав сахарозы и некоторых полисахаридов, например, инсулина.

## Получение моносахаридов

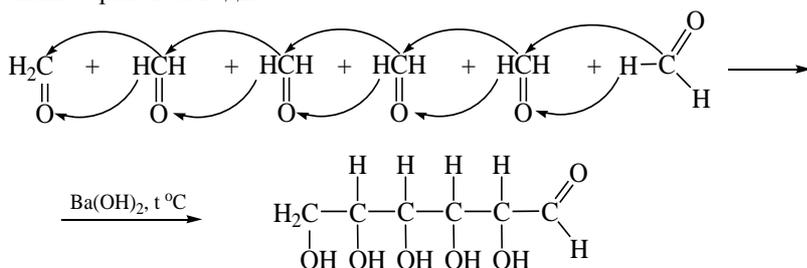
### 1) Гидролиз ди – полисахаридов

Это самый распространенный способ получения моноз, имеющий большое практическое значение. Гидролиз происходит под действием кислот или ферментов

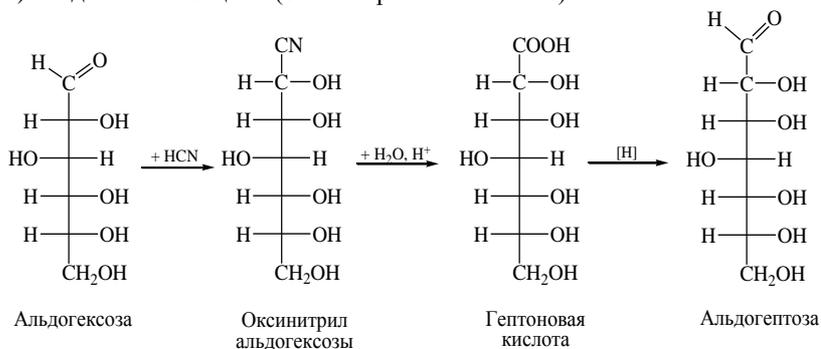


### 2) Альдольная конденсация по А.М.Бутлерову

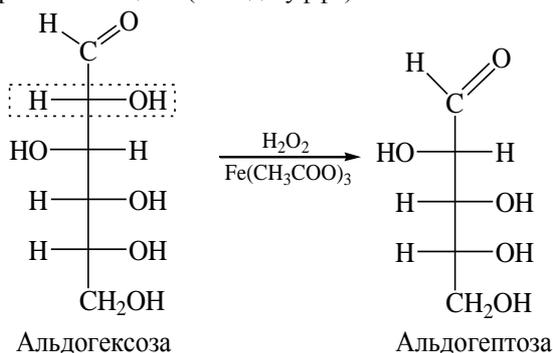
Первое синтетическое сахаристое вещество было получено Бутлеровым в 1881 г. Альдольной конденсацией формальдегида в присутствии баритовой воды



### 3) Удлинение C-цепи (оксинитрильный синтез)



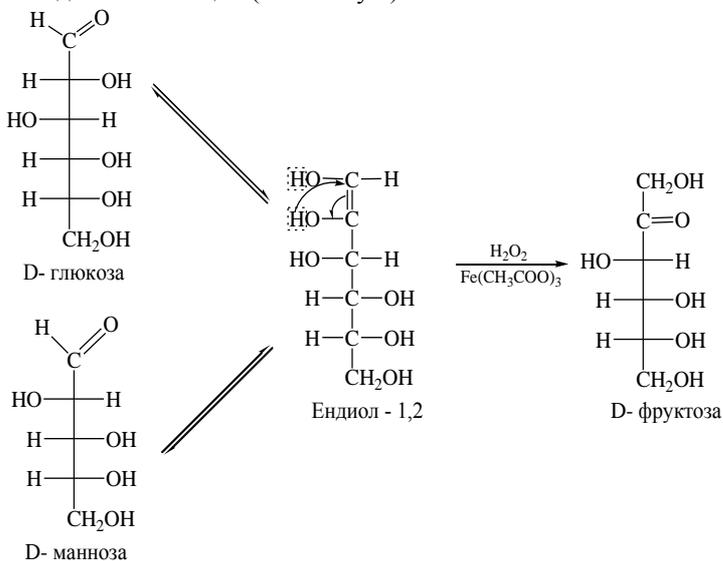
4) Укорочение С-цепи (метод Руффа)



5) Эпимеризация

Эпимеры – стереоизомерные моносахариды, отличающиеся только одним элементом асимметрии – пространственным расположением групп у \*С, находящегося непосредственно около карбонильной группы (рибоза – арабиноза; гулоза – идоза и др., см. схему 2).

Разбавленные растворы щелочей и гидроксидов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , а также пиридин и хинолин при нагревании (или специфические ферменты) вызывают эпимеризацию – превращение одного эпимера в другой. Идут эти процессы изомеризации моносахаридов через стадию енолизации (см. схему 6).









Озаны – кристаллические вещества желтого цвета, трудно растворимые в воде. Используются для выделения сахаров и их идентификации по форме кристаллов и температуре плавления.

Поскольку реакция затрагивает только углероды C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub> моносахаридов, то эпимерные альдозы и изомерные им кетозы (например, глюкоза, манноза и фруктоза D- ряда) образуют один и тот же озон: углерод C<sub>2</sub> в озонах эпимеров перестает быть асимметрическим.

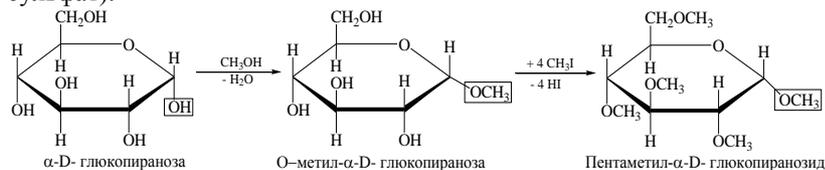
## Б. Свойства моноз в циклической форме

### 4) Образование гликозидов

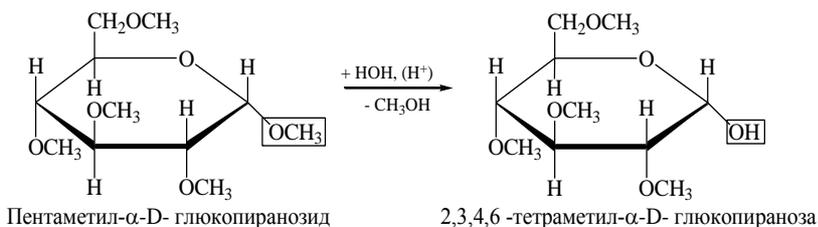
Полуацетальный гидроксил циклической формы моносахарида обладает резко повышенной активностью. Остаток моносахарида без полуацетального гидроксила называется г л и к о з и л о м .

**Гликозиды** – производные сахаров (моно- и олигосахаридов), в которых гликозил связан через атом кислорода, серы или азота с радикалом органического соединения, не являющегося сахаром и называемого а г л и к о н о м (соответственно O-, S- или N-гликозиды). Гликозиды, образуемые пиранозными гликозилами, называются пиранозидами, фуранозными гликозилами – фуранозидами. Различают также α- и β- гликозиды (по типу полуацетального гидроксила). В природе в большинстве случаев встречаются β- гликозиды. Агликон гликозида может принадлежать к жирному, ароматическому или гетероциклическому ряду.

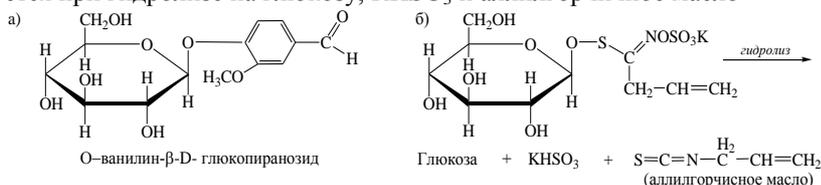
**Полуацетальный** (гликозидный) гидроксил легко взаимодействует с CH<sub>3</sub>OH в присутствии HCl. Спиртовые гидроксилы в этих условиях не затрагиваются; для их алкилирования нужны более сильные алкилирующие агенты (например, алкилгалогенид или диметилсульфат):



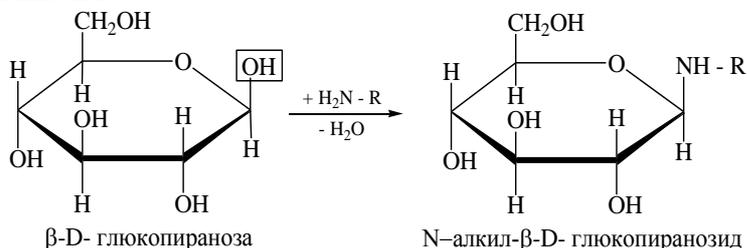
Монометилгликозид гидролизуется легко (в отличие от простых эфиров). А при гидролизе полностью алкилированного моносахарида отщепляется только полуацетальная группа



Примеры природных O-гликозидов: гликозид ванилина (а) (содержится в стручках ванили) и синигрин – гликозид семян горчицы и хрена (б), который под влиянием находящегося там фермента распадается при гидролизе на глюкозу,  $\text{KHSO}_3$  и аллилгорчичное масло



**N- гликозиды** (вторичные или третичные гликозиламины) образуются в результате замещения водородного атома в молекуле амина на гликозил

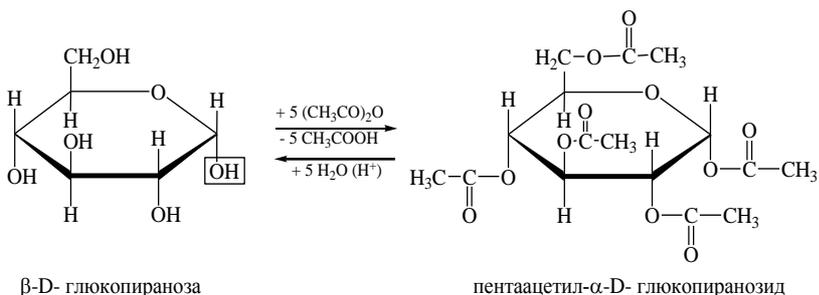


К числу N- гликозидов относятся исключительно важные для биохимии соединения: нуклеозиды и нуклеотиды, АТФ, некоторые антибиотики и др.

**S- гликозиды** (тиогликозиды) – наименее распространенная группа гликозидов. Некоторые ароматические тиогликозиды обладают противомаларийным действием.

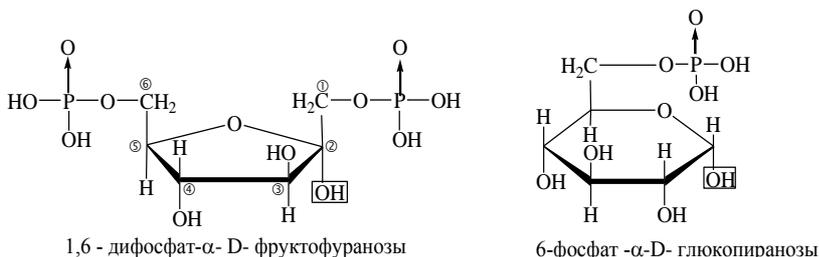
### 5) Ацилирование сахаридов

При действии на сахарады ацилирующих агентов (ангидриды или галогенангидриды кислот) происходит образование сложноэфирных групп по всем гидроксилам моносахарида



При гидролизе пентаацетилпроизводного монозы отщепляются все пять ацильных групп (в отличие от гидролиза пентаалкилпроизводного).

Важными природными соединениями являются фосфорные эфиры моносахаридов, играющие важную роль в процессах фотосинтеза. Фосфотируются только «хвостовые»  $\text{CH}_2\text{-OH}$  группы или другие «спиртовые»  $\text{OH}$  группы (см. рис. 17), но не полуацетальный гидроксил:



Фосфатными эфирами рибозы и 2- дезоксирибозы являются РНК и ДНК.

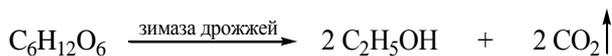
### В. Брожение моносахаридов (ферментация)

Брожением называется сложный процесс расщепления моносахаридов под влиянием различных микроорганизмов, сопровождающийся в большинстве случаев выделением газообразных продуктов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  и др.).

Разложение сахаров с участием кислорода называется аэробным, без участия кислорода – анаэробным. Освобождающаяся при брожении энергия необходима микроорганизмам для их жизнедеятельности, а простые продукты разложения используются ими для биосинтеза.

Вариантов брожения – много (более 20 видов). Наиболее важными из них являются:

а) *Спиртовое брожение*



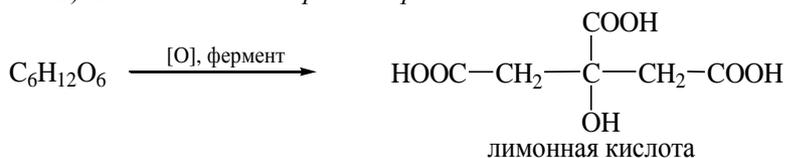
лежит в основе ряда пищевых производств: виноделие, пивоварение, получение этилового спирта.

б) *Молочнокислое брожение*



лежит в основе производства молочно-кислых продуктов - кефира, простокваши, ацидофилина; в приготовлении кваса, квашении овощей; в силосовании кормов.

в) *Лимонно-кислое аэробное брожение*



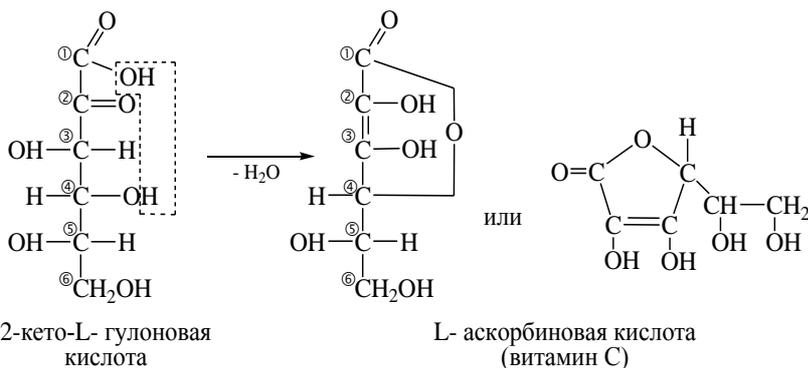
Брожением углеводов могут быть получены разные технически важные продукты: ацетон и глицерин, пропанол и бутанол, многие кислоты – уксусная, винная, масляная, янтарная, пировиноградная и др.

В организмах высших животных непрерывно протекают процессы биохимического расщепления (катаболизма) и синтеза (анаболизма) моносахаридов. Так, например, при мышечных сокращениях в результате расщепления углеводов образуется молочная (мясомолочная) кислота, накопление которой в мышцах и проявляется в виде ощущения усталости.

**В и т а м и н С**

Из родственных моносахаридам соединений очень важным для человека является витамин С или L- аскорбиновая кислота, являющаяся противцинготным фактором. Витамин С широко распространен в природе, он содержится в лимонах, апельсинах, черной смородине, луке, свежей капусте, плодах шиповника и т.д. суточная потребность человека около 100 мг. Недостаток витамина С вызывает цингу, а также повышенную восприимчивость к инфекциям. Производится в больших количествах в промышленном масштабе.

Имеет состав  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  и по структуре является енолом-1,4-лактона-2-кето-L-гулоновой кислоты



Представляет собой бесцветные кристаллы с Т.пл. = 190 - 192 °С (с разложением), хорошо растворимые в воде, хуже – в спирте, плохо – в ацетоне и глицерине. Получают синтетически из D- глюкозы в несколько стадий.

### Низкомолекулярные сложные сахара (олигосахариды)

В зависимости от числа молекул простых сахаров, образующихся при гидролизе молекулы сложного углевода, различают ди-, три-, тетра- и т.д. сахара, - сахароподобные вещества, обладающие определенным молекулярным весом, хорошо кристаллизующиеся, растворимые в воде, сладкие на вкус.

Простейшими из них и наиболее распространенными являются дисахариды состава  $C_{12}H_{22}O_{11}$ .

Образуются дисахариды из двух моносахаридов путем их межмолекулярной дегидратации. Все дисахариды построены как гликозиды, т.е. в их образовании всегда участвует хотя бы один полуацетальный (гликозидный) гидроксил. Второй моносахарид в построении молекулы дисахарида участвует либо тоже полуацетальным гидроксилом (гликозид-гликозидная связь), либо одним из спиртовых (гликозных) гидроксидов (гликозид-гликозная связь).

Моносахариды в составе дисахарида могут быть как одинаковыми, так и различными. В структуру дисахаридов моносахариды входят в циклической форме. Общие названия дисахаридов (д/с):

- восстанавливающий – [гликозидо-глюкоза];
- невосстанавливающий – [гликозидо-гликозид].

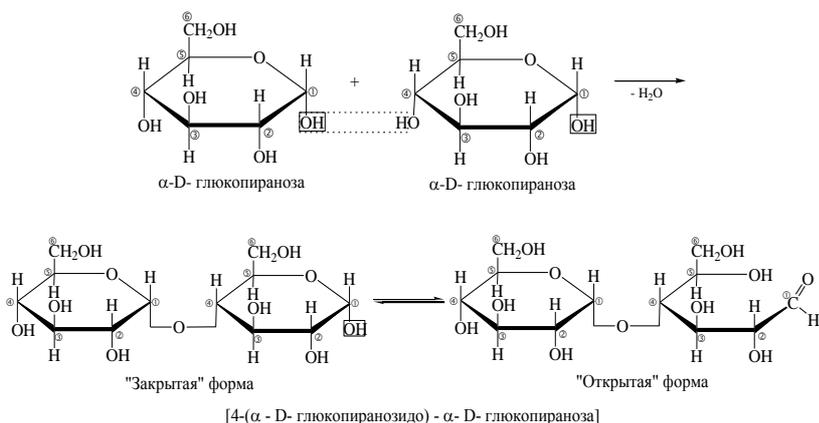
В названии конкретного д/с приводятся корни названий м/с (вместо «глик»), вид циклов (пирано- или фурано-).

Кроме того, для восстанавливающих д/с указывается номер спиртового (гликозного) гидроксила, который взаимодействовал с полуацетальным. Номера полуацетальных гидроксильных групп обычно не указываются. Примеры – см. ниже названия конкретных дисахаридов. Наиболее распространенными являются следующие дисахариды.

### Восстанавливающие дисахариды

Здесь один из двух соединенных между собой циклов может раскрываться, при этом регенерируется альдегидная группа, способная к окислению.

#### Мальтоза (солодовый сахар)



В молекуле мальтозы между моносахаридными звеньями  $\alpha$ -гликозидная связь гидролизуется в организмах за счет фермента мальтазы ( $\alpha$ -гликозидазы), а в лаборатории, - растворами кислот.

Мальтоза восстанавливает растворы Фелинга и Толленса (м а л т о з е о к и с л е н и е), окисляясь до мальтобионовой кислоты, гидролиз которой приводит к глюконовой кислоте и глюкозе (см. схему 7, а).

При жестком окислении мальтозы, кроме ее альдегидной группы, до карбоксильных окисляются и обе концевые (6 и 6')  $\text{CH}_2\text{OH}$  – группы; после гидролиза этой кислоты получаются глюкуроновая и глюкаровая кислоты (см. схему 7, б).

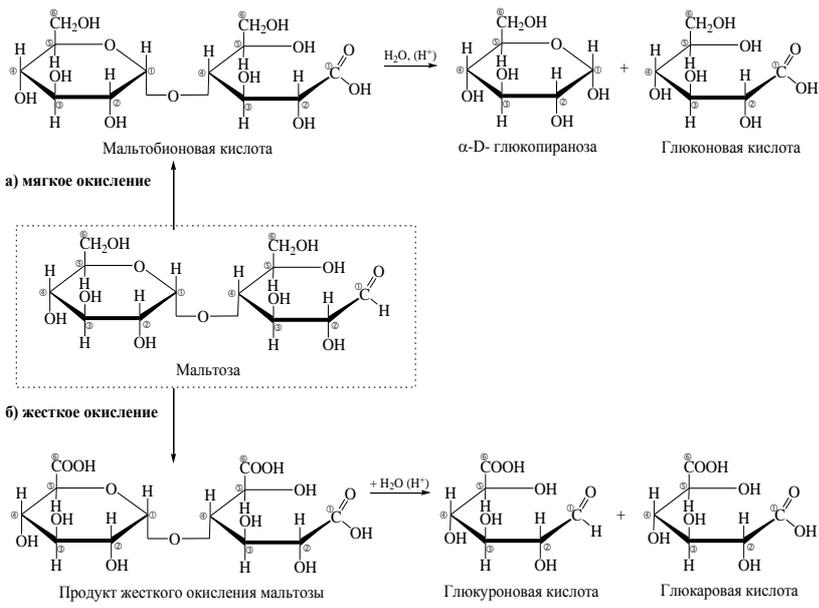
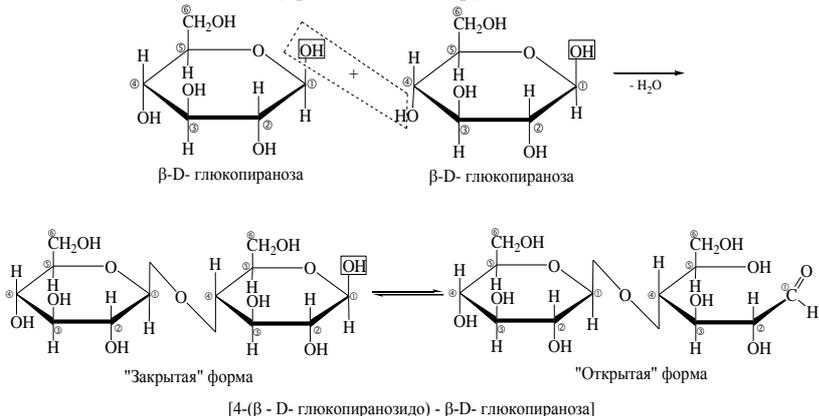


Схема 7. Окисление мальтозы с последующим гидролизом продуктов окисления.

Получают мальтозу гидролизом крахмалосодержащего сырья. Применяют в винокурении и пивоварении, в пищепроме в виде мальтозной патоки.

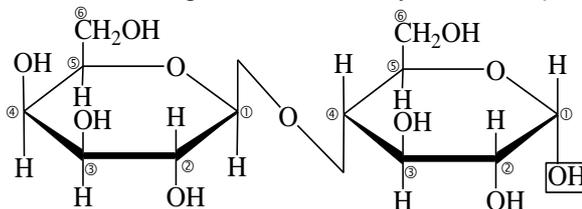
**Целлобиоза (древесный сахар)**



Между монозвеньями β- глюкозы в молекуле целлобиозы β- гликозидная связь, для гидролиза которой нужен другой фермент – эмульсин (β- гликозидаза).

При окислении целлобиозы (мягком) образуется целлобионовая кислота. Получается Целлобиоза при гидролизе целлюлозы (см. ниже).

**Лактоза** (молочный сахар) построена из β- D- галактозы и α- D- глюкозы, остатки которых связаны между собой 1,4- β- связью



"Закрытая" форма

[4- (β-D- галактопиранозидо)- α- D- глюкопираноза]

Содержится в коровьем (4-5,5%) и в женском (5,5-8,4%) молоке, откуда и название (от лат. *lactis* – молоко). Применяется как питание для грудных детей и как фармацевтический препарат. Примерно в пять раз менее сладка, чем сахароза.

### Невосстанавливающие дисахариды

Здесь связь между монозвеньями образована с участием обоих полуацетальных гидроксильных групп (гликозид-гликозидная связь), поэтому структуры таких дисахаридов характеризуются закрепленными циклическими формами и потерей способности к мягкому окислению.

**Сахароза** (свекловичный или тростниковый сахар). Содержится также во многих плодах (абрикос, персик, груша, ананас и др.), в соке клена, пальмы, кукурузы. Монозвеньями сахарозы являются α- D- глюкопираноза и β- D- фруктофураноза, соединенные 1,2-гликозид-гликозидной связью (рис. 2).

Белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Удельное вращение водного раствора сахарозы +66,5°. гидролизат – ферменты сахарозы, - мальтоза или эмульсин. После гидролиза образуется смесь равных количеств глюкозы (+52,5°) и фруктозы (-92°). изменение направления (не только величины) угла вращения сахарозы в результате гидролиза (от +66,5 до -20°) называется инверсией, а продукт гидролиза – инвертным сахаром.

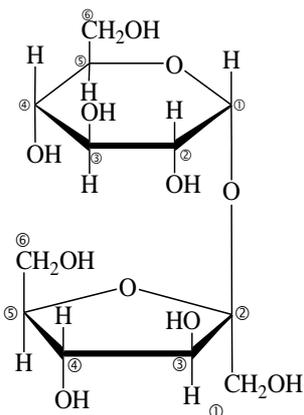


Рис. 2. [(α-D- глюкопиранозидо)-β-D- фруктофуранозид]

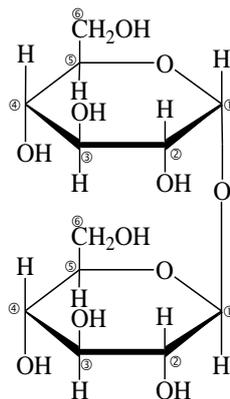


Рис. 3. [(α-D- глюкопиранозидо)-β-D- глюкопиранозид]

**Трегалоза** (грибковый сахар). Содержится во многих грибах и в некоторых растениях. Обнаружена также в бициллах проказы. Построена из глюкопиранозных звеньев, между которыми 1,1- гликозид-гликозидная связь (рис. 3). Гидролизуется ферментом трегалазой, который найден в микроорганизмах, в растениях и животных. Кроме дисахаридов, сравнительно распространенными являются многочисленные трисахариды, например: раффиноза, содержащаяся в сахарной свекле. Невосстанавливающий трисахарид [4- (β- D- галактопиранозидо)- α- D- глюкопиранозидо- β- D- фруктофуранозид] (или упрощенно – галактоза < глюкоза > фруктоза). Вид продуктов гидролиза зависит от условий его проведения.



**Мелецитоза** – восстанавливающий дисахарид

(глюкоза < фруктоза > глюкоза);

**плантеоза** – восстанавливающий трисахарид

(галактоза < фруктоза < глюкоза).

Из тетрасахаридов наиболее известна стахиоза

(галактоза < галактоза < глюкоза > фруктоза), -

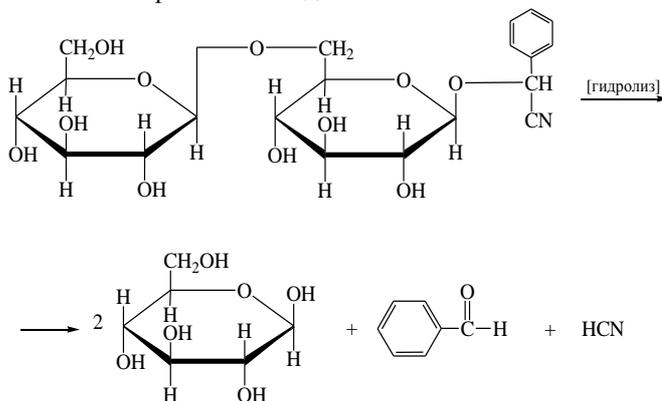
содержится в бобовых растениях.

## Свойства олигосахаридов

Все они являются кристаллическими веществами, растворимы в воде, сладкие на вкус.

Восстанавливающие олигосахариды мутаротируют, так как в смеси содержатся два аномера ( $\alpha$ - и  $\beta$ -) по полуацетальному гидроксигруппе. Невосстанавливающие таким свойством не обладают.

Восстанавливающие олигосахариды, как и моносахариды, образуют гликозиды, в виде которых такие сахара чаще всего и встречаются в природе; например, гликозид амигдалин содержится в семенах горького миндаля, косточках персика, абрикосов, слив, вишен, яблок, груш, в листьях лавровишни и т.д.:



Одним из продуктов гидролиза амигдалина является синильная кислота, которая может образоваться при неправильном приготовлении плодовых настоек и вызвать отравление.

## Полисахариды

Высокомолекулярные полисахариды содержат сотни и тысячи моносахаридных звеньев, не имея строго определенной молекулярной массы. По структуре они представляют собой прямые или разветвленные цепи, в которых монозвенья связаны между собой кислородными мостиками за счет полуацетального (гликозидного) гидроксила предыдущего остатка моносахарида и спиртового (гликозного) гидроксила последующего, т.е. полиозная цепь является полигликозидом.

## Крахмалы ( $\alpha$ - полисахариды)

Растительный крахмал образуется при фотосинтезе в зеленых листьях в виде зерен. В листьях же крахмал расщепляется на олиго- или моносахариды, которые, перемещаясь в подземные клубни или зерна злаков, снова превращаются в крахмальные зерна. Наибольшее содержание крахмала в следующих культурах (%): в зерне риса – 62-82; кукурузы – 65-75; пшеницы – 57-75; в клубнях картофеля – 12-24 .

### Свойства

Крахмал – белый аморфный порошок, похожий на муку. Всегда содержит 10-20 % воды, удалить которую можно медленным нагревателем до 100-110 °С. Высушенный крахмал очень гигроскопичен.

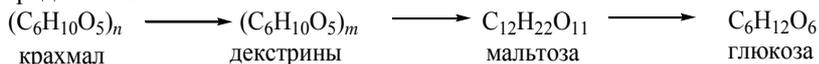
В горячей воде зерна крахмала набухают, при этом небольшая часть полисахаридов переходит в раствор. При выливании суспензии крахмала в кипящую воду образуется коллоидный раствор – клейстер.

С йодом известна очень чувствительная цветная реакция. возникающее при этом синее окрашивание исчезает при кипячении и вновь появляется при охлаждении. На йод-крахмальной реакции основано использование крахмала в аналитической химии – в качестве индикатора в йодометрии.

Крахмал не восстанавливает ни  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , ни реактивы Фелинга или Толленса (количество свободных альдегидных групп – ничтожно).

Быстрое нагревание крахмала приводит к расщеплению полисахаридной цепи на более короткие фрагменты – декстрины, которые отличаются от крахмала гораздо меньшей степенью полимеризации.

Кислотный или ферментативный гидролиз крахмала можно представить так:



При хлебопечении крахмал муки частично превращается в декстрины, которые более растворимы в воде, а поэтому лучше перевариваются и усваиваются. Ферменты пищеварительных соков (амилазы) гидролизуют крахмал до глюкозы.

### Виды крахмалов и их строение

Обычный растительный крахмал – не индивидуальное вещество: это смесь полисахаридов, различных как по степени полимеризации, так и по строению. Состоит из двух основных фракций: амилозы - ядрышко зерна крахмала 15-25 % и амилопектина – оболочка зерна крахмала – 75-85 % (по массе).

**Амилоза** растворяется в горячей воде, построена из мономеров  $\alpha$ -D- глюкопиранозы, имеет практически неразветвленную линейную структуру. Молекулы состоят из 200-1000 остатков  $\alpha$ - глюкозы, связанных между собой 1,4-  $\alpha$ - гликозидными связями

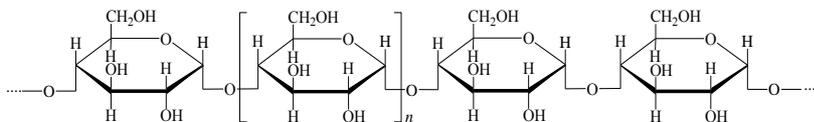


Рис. 4. Участок цепи амилозы

По данным рентгеноструктурного анализа полимерная молекула амилозы свернута в спираль; внутри нее остается канал диаметром около 5 нм, в котором могут располагаться подходящие по размеру молекулы, в частности, йода. Именно амилоза дает цветную реакцию с йодом.

**Амилопектин** в воде только набухает. Молекулы также построены из мономеров  $\alpha$ -D- глюкопиранозы, но имеет сильно разветвленную структуру и гораздо более высокую, чем у амилозы степень полимеризации. Молекулы состоят из 600-6000 остатков  $\alpha$ - глюкозы, связанных  $\alpha$ - 1,4- гликозидными связями, а в местах ответвлений,  $\alpha$ -1,6 – гликозидные связи (рис. 5).

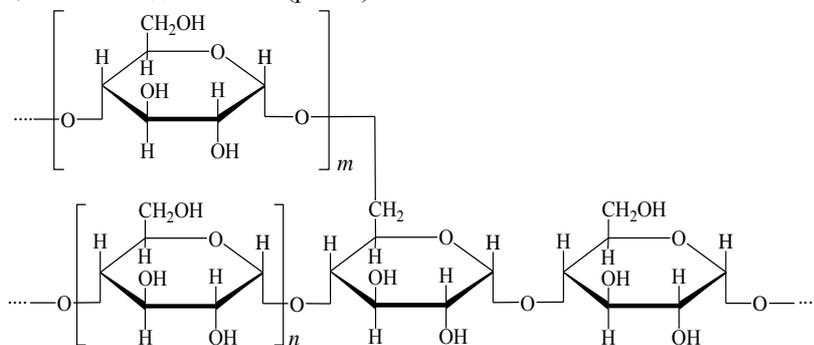


Рис. 5. Участок цепи амилопектина с точкой ветвления

Между точками ветвления – 20-25 глюкозных остатков. Рентген свидетельствует о сферической форме молекул амилопектина.

### **Применение растительного крахмала**

Крахмал является одним из основных компонентов пищевых продуктов. Мука, хлеб, картофель, крупы – главные источники углеводов в нашем питании. Очищенный крахмал применяется в производ-

стве кондитерских и кулинарных изделий, колбас. Подвергая крахмал кислотному гидролизу, можно получить глюкозу в виде чистого кристаллического препарата или в виде патоки, - окрашенного некристаллизующегося сладкого сиропа. Патока широко используется в кондитерской промышленности.

Крахмал используется в качестве сырья для получения методами брожения: этилового спирта (ректификат), пропанола изопропанола. Бутанолов, ацетона, глицерина, 2,3-бутиленгликоля; кислот - молочной, лимонной, масляной.

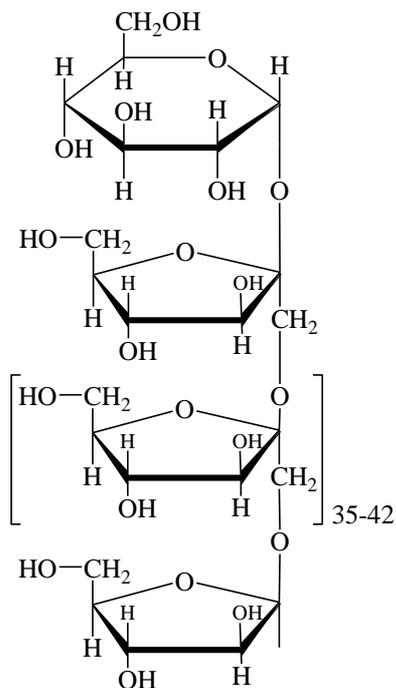
В составе питательных сред используется в производстве витаминов и антибиотиков.

Широко применяется в текстильной и картонажной промышленности, в переплетном деле. Из амилозы получают целлофановые пленки, нерастворимые в воде и органических растворителях. Из амилопектина – клей.

**Гликоген** или животный крахмал является запасным полисахаридом животных. Он является одним из важнейших источников энергии для живого организма. Все биомеханические процессы сопровождаются гликолизом, - расщеплением гликогена и образованием молочной кислоты.

Гликоген содержится во всех клетках живого организма, особенно много его в мышечных тканях (до 40%) и в печени (10-20 %).

Гликоген – белый аморфный порошок, хорошо растворимый даже в холодной воде с образованием опалесцирующих растворов; легко гидролизуется кислотами и ферментами по схеме: декстрины → мальтоза → глюкоза.



Построена молекула гликогена аналогично амилопектину: разветвленные цепи из монозвеньев  $\alpha$ -D- глюкопиранозы, связанных  $\alpha$ - 1,4- и  $\alpha$ - 1,6- гликозидными связями. Отличается от амилопектина еще большей разветвленностью (ответвления через каждые 8-16 остатков глюкозы) и более высокой степенью полимеризации.

С йодом растворы гликогена дают окрашивание от винно-красного до красно-

Рис. 6. Структура молекулы инулина

бурого. Окрашивание исчезает при кипячении и вновь появляется при охлаждении.

**Инулин** – запасный полисахарид некоторых растений (например, топинамбура, георгина, цикория), построенный из остатков β-D-фруктофуранозы (около 96%), связанных β- 1,2- гликозидными связями и α- D- глюкопиранозы (около 4%) (рис. 6).

Молекула представляет собой неразветвленную цепь связанных между собой β- D- фруктофуранозных остатков. Звено α- D- глюкопиранозы связаны полуацетальным гидроксильным с последним полуацетальным гидроксильным фруктозы, - невосстанавливающий полисахарид. Легко гидролизуется с образованием (на промежуточной стадии) дисахарида инулибиозы [(β- D- фруктофуранозидо)- β- D- фруктофураноза]. Очень легко усваивается организмом человека и животных; используется в бродильной и пищевой промышленности; для производства фруктозы; при клинических исследованиях деятельности почек.

### Целлюлоза (клетчатка) (β- полисахарид)

Клетчатка (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>) является высокомолекулярным полисахаридом, входящим в виде главной составной части в растительные клетки, - откуда и название. Название целлюлозы – того же происхождения (от лат. cellula – клетчатка).

Содержится целлюлоза в основном в волосках семян некоторых растений, например, хлопка (97-98 %), льна (до 90 %), джута (до 75 %), в древесине 40-60 % клетчатки в пересчете на сухое вещество, в стеблях кукурузы, подсолнечника и др. 30-40 % целлюлозы.

Важнейшими сопутствующими клетчатки веществами являются лигнин (до 25 % массы древесины), а также гемицеллюлозы, пентозаны, пектиновые и некоторые другие вещества, относящиеся к классу углеводов.

По структуре целлюлоза – гомополисахарид линейного строения, молекулы которого построены из монозвеньев β- D- глюкопиранозы, объединенных 1,4- β- гликозидными связями.

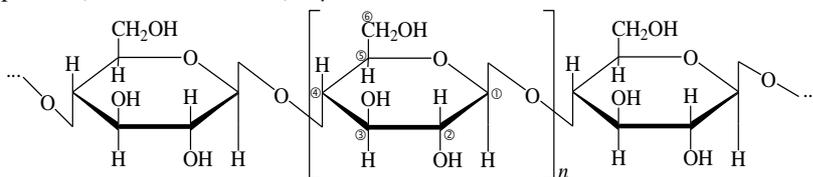


Рис. 7. Участок цепи целлюлозы

В молекулу полисахарида входит 6000-12000 звеньев, что соответствует молекулярной массе  $1-2 \cdot 10^6$ . Большинство фрагментов глюкозы в клетчатке содержит три свободных гидроксильных ( у C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> и C<sub>6</sub>), т.е. общую формулу клетчатки можно представить в виде  $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ .

Получают чистую целлюлозу из растительных материалов путем растворения и удаления сопутствующих нецеллюлозных компонентов растворами щелочи (натронный и сульфатный способы) или гидросульфита (сульфитный способ) при 120-160 °С и небольшом давлении (в зависимости от вида исходного сырья). Эти способы основаны на высокой химической стойкости целлюлозы, не взаимодействующей с упомянутыми растворителями.

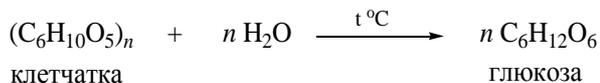
### **Свойства и применение**

Кроме химической стойкости, целлюлоза обладает и высокой механической прочностью. Она растворима лишь в ограниченном числе растворителей: в концентрированных минеральных кислотах (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>); в соляно-кислых растворах хлорида цинка и некоторых других солей; в реактиве Швейцера – раствор гидроксида тетрааммиака меди в концентрированном аммиаке.

Гидролиз целлюлозы происходит под действием катализаторов; к действию щелочей гликозидные связи очень устойчивы. Биологический гидролиз идет за счет фермента эмульсина, который имеется в организме жвачных животных и почти отсутствует у человека.

Кислотный гидролиз клетчатки имеет большое техническое значение: он служит основой производства этилового спирта (гидролизного), получаемого гидролизом отходов древесины с последующим сбраживанием образующейся глюкозы.

Осуществляется гидролиз до глюкозы предварительным растворением клетчатки в серной кислоте с последующим разбавлением раствора водой и длительным кипячением



Химические свойства целлюлозы определяются прежде всего наличием гидроксильных групп: образование алкоколятов и эфиров целлюлозы.

Так, действуя металлическим натрием, можно получить тринарийалкоколят целлюлозы



клетчатка

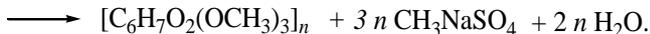
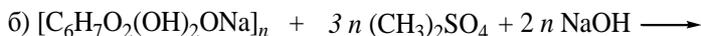
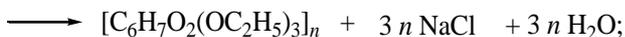
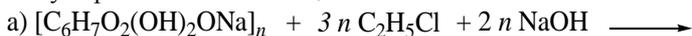
При обработке целлюлозы концентрированным раствором едкой щелочи получают прочные соединения (алкилцеллюлоза), имеющие строение моноалкоголятов.



Такой процесс получил название мерсеризации. При этом происходит набухание волокна и повышается его восприимчивость к красителям. Алкилцеллюлоза также является промежуточным продуктом при производстве вискозного волокна.

Будучи многоатомным спиртом, целлюлоза способна образовывать сложные и простые эфиры.

Общим способом получения простых эфиров целлюлозы является взаимодействие алкилцеллюлозы с алкилгалогенидами или алкилсульфатами в избытке щелочи



Метилцеллюлоза используется для замены крахмала в текстильной, картонажной и косметической промышленности. Этилцеллюлоза обладает высокой механической и химической прочностью, термо- и морозостойкостью. Идет на производство пленок, пластмасс и лаков

Из сложных эфиров целлюлозы наибольший практический интерес представляют эфиры азотной и уксусной кислот и ксантогена целлюлозы. Азотно-кислые эфиры (нитраты) целлюлозы получают действием на ее смесь азотной и серной кислот.

**Тринитрат целлюлозы**  $[(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{ONO}_2)_3)]_n$  известен под названием «пироксилин», - детонирующее взрывчатое вещество; не растворяется ни в воде, ни в спирте, ни в эфире; в ацетоне или уксусноамиловом эфире – набухает, - желатинируется. Эта высохшая масса – бездымный порох. Пироксилин, желатинированный нитроглицерином, - динамит.

**Динитрат целлюлозы**  $[(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{ONO}_2)_2)]_n$  – «коллоксилин». При действии на него смеси спирта и эфира образуется вязкий раствор – коллодий, - густая клейкая жидкость, дающая при высыха-



прочности и гладкой поверхности. Химический принцип переработки древесины на бумагу – растворение и удаление нецеллюлозных примесей? Лигнина, смол, жиров, гемицеллюлоз и др. отход сульфитной «варки» древесины – сульфитный шелок, содержащий наряду с другими веществами способные к брожению моносахариды, - используется как сырье для получения этилового (гидролизного) спирта.

### Гетерополисахариды

**Гетерополисахариды** – углеводы, содержащие в качестве монозвеньев различные моносахариды: пентозы (арабинозу, ксилозу), галактозу, уроновые кислоты и др.

**Пентозаны** – полисахариды, построенные из остатков пентоз. В природе распространены пентозаны двух типов – арабаны и ксиланы, построенные соответственно из  $\alpha$ -L- арабофуранозных и  $\beta$ -D- ксилопиранозных монозвеньев



Рис. 8. Монозвенья пентазанов

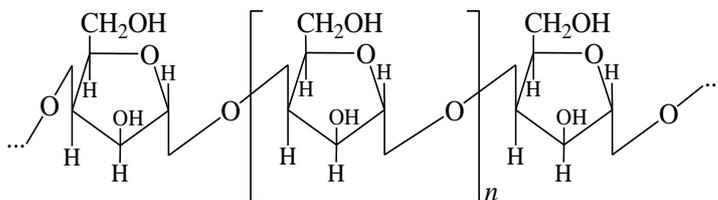


Рис. 9. Участок цепи арабана (1,3-  $\alpha$ - связи между монозвеньями)

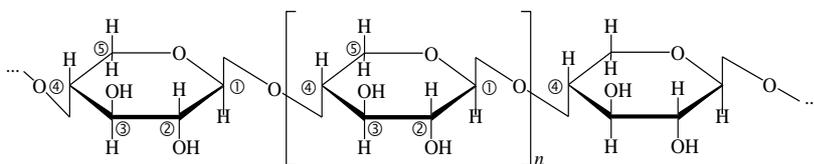


Рис. 10. Участок цепи ксилана (1,4-  $\beta$ - связи между монозвеньями)

**Пектиновые вещества** встречаются во многих растениях, содержатся в растительных соках, плодах, ягодах, корнеплодах. Основу их составляет полигалактуроновая (пектовая) кислота, построенная из остатков D- галактуроновой кислоты,  $\alpha$ - 1,4- гликозидными связями

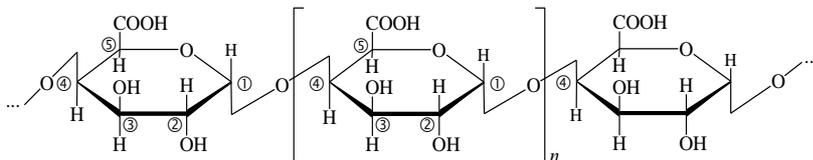


Рис. 11. участок цепи полигалактуроновой (пектовой) кислоты

В построении пектинов, наряду с галактуроновой кислотой участвует также L- арабиноза, D- галактоза и L- рамноза (6- дезокси-манноза).

Пектиновые вещества легко образуют студни с сахарами и кислотами, что очень широко используется в пищевой промышленности для приготовления желе и мармеладов.

**Камеди** – прозрачные густые массы. Выделяющиеся при повреждении растений. Являются гетерополисахаридами, состоящими из нескольких видов моносахаридов, среди которых может быть одна или несколько уроновых кислот.

**Слизи** – полисахариды, родственные камедям, но присутствующие в неповрежденных растениях. Их источники – кора, корни, листья, семена. Являются продуктами нормального метаболизма растений и служат либо пищевым резервом, либо веществами, удерживающими воду.