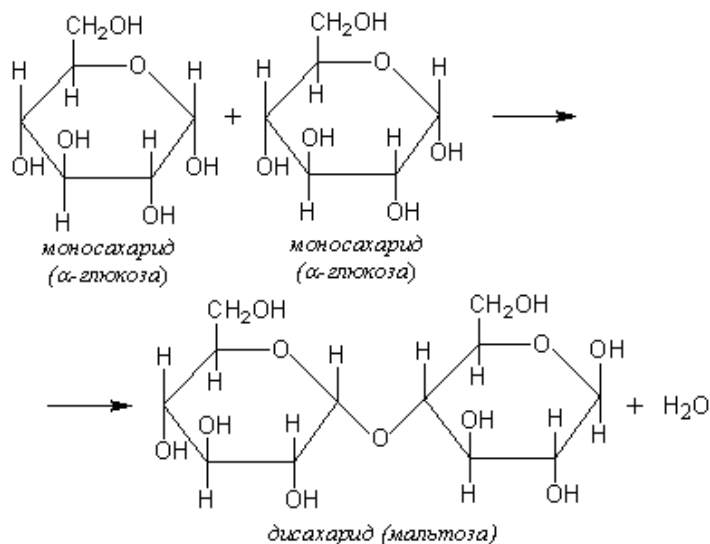
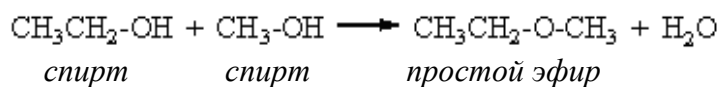


Олиго- и полисахариды

Молекулы моносахаридов в определенных условиях способны взаимодействовать друг с другом. Подобно тому, как спирты образуют простые эфиры, остатки моносахаридов соединяются друг с другом через атом кислорода:

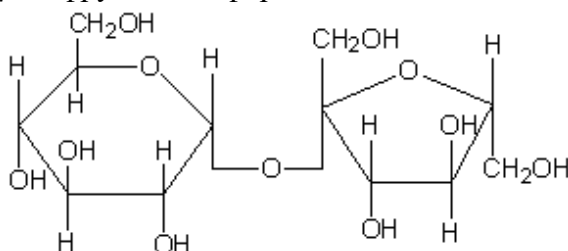


В приведенном примере для образования связи один из глюкозных остатков использовал гликозидный гидроксил, а второй – гидроксил при 4-м атоме углерода.

Если молекула углевода содержит два моносахаридных остатка, то такое вещество называют **дисахаридом**, три – трисахаридом и т.д. Общее название углеводов, молекулы которых включают несколько остатков моносахаридов – **олигосахариды**.

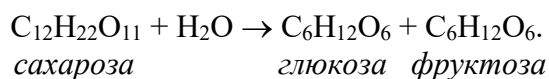
Обратите внимание на то, что при образовании молекулы дисахариды выделяется молекула воды. *Как вы думаете, сколько молекул воды получится при образовании одной молекулы пентасахариды?*

Наиболее распространены в природе дисахариды, среди которых самый известный – сахароза (обычный сахар). Сахароза состоит из остатков α-D-глюкозы в форме шестичленного цикла и β-D-фруктозы в форме пятичленного цикла:



Конечно, связи между атомами углерода и кислорода не загибаются под прямым углом, а циклы углеводов не плоские. Мы пользуемся условным, хотя и удобным общепринятым написанием структурной формулы сахара.

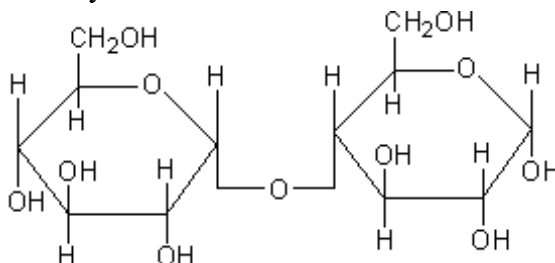
Некоторые химические свойства олигосахаридов отличаются от свойств моносахаридов. Олигосахариды реагируют с водой – *гидролизуются* с образованием моносахаридов. Реакция идет при нагревании в кислой среде или при действии природных катализаторов – ферментов. Из сахарозы образуются молекулы глюкозы и фруктозы:



Сахароза не проявляет реакций, характерных для альдегидных групп, например, не

окисляется водно-аммиачным раствором оксида серебра. Поэтому сахарозу относят к **невосстанавливающим** сахарам. Ни один из циклов сахарозы не может раскрыться с образованием альдегидной группы (*попробуйте проанализировать, почему*).

Однако некоторые дисахариды вступают в подобные реакции. Примером такого дисахаридом может служить мальтоза – углевод, который содержится в семенах хлебных злаков. Мальтоза состоит из двух остатков α -D-глюкозы:

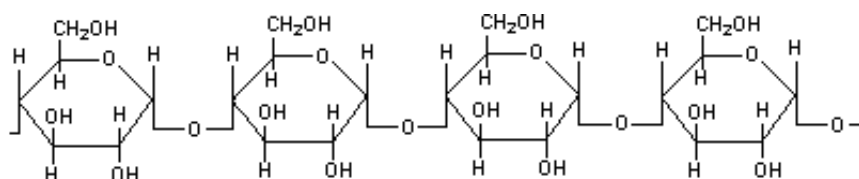


В водном растворе один из циклов мальтозы (*какой?*) способен раскрываться с образованием альдегидной группы. Мальтоза является **восстанавливающим** углеводом.

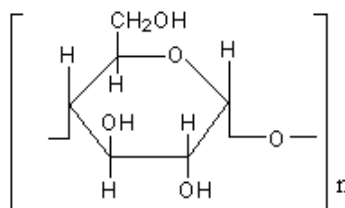
Полисахариды – это высокомолекулярные вещества, элементарное звено которых представляет собой остаток моносахарида. Мы познакомимся с двумя природными полисахаридами – целлюлозой и крахмалом. Оба вещества имеют одинаковый состав $(C_6H_{10}O_5)_n$, но различия в строении этих веществ приводят к сильному различию их свойств.

Крахмал – основной резервный полисахарид растений, он накапливается в виде зерен в семенах, луковицах, клубнях. Крахмалсодержащая пища – основной источник углеводов для организма человека.

Молекула крахмала состоит из остатков α -D-глюкозы. Связь С-О-С соединяет первый атом углерода одного остатка моносахарида с четвертым атомом углерода другого (ср. с мальтозой):

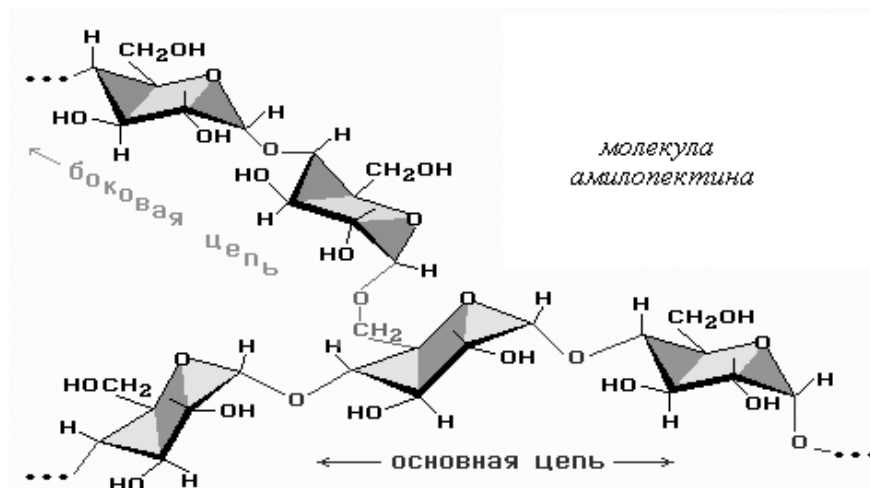
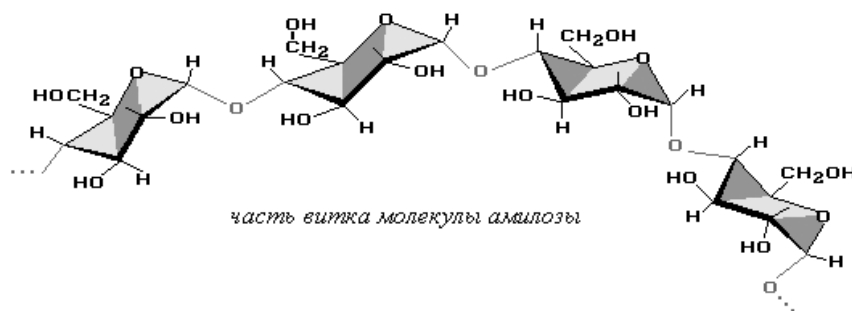


Мономерное звено крахмала можно представить следующим образом:



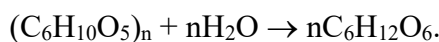
Греческое название крахмала – *амилон* – произошло от слова «*милон*» – жернов, т.е. крахмал – это мука, приготовленная без жернова. Природный крахмал существует в виде смеси двух полимеров, названия которых сохранили греческий корень – *амилозы* и *амилопектина*.

Молекула амилозы – неразветвленная, содержит от 1 до 3 тысяч остатков глюкозы и свернута в спираль. В молекуле амилопектина остатков глюкозы значительно больше, чем в молекуле амилозы. Они соединены не только через первый и четвертый, но также и через первый и шестой атомы углерода, и поэтому молекула амилопектина содержит много разветвлений.



В холодной воде крахмал нерастворим, а в горячей молекулы крахмала «набухают», во много раз увеличиваются в объеме, так как гидроксильные группы крахмала взаимодействуют с молекулами воды. Образуется вязкая жидкость – крахмальный клейстер.

Крахмал при кипячении его подкисленного водного раствора подвержен гидролизу с образованием моносахарида – α -D-глюкозы:



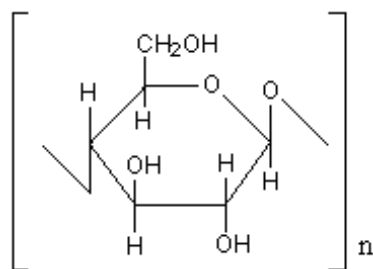
Реакция протекает постепенно, с образованием промежуточных продуктов – *декстринов*. Эти углеводы содержат десятки (а не сотни и тысячи, как молекулы крахмала) остатков глюкозы. При более полном гидролизе образуется дисахарид мальтоза. Конечный продукт гидролиза крахмала – α -D-глюкоза.

Крахмал гидролизует под воздействием ферментов в организмах животных или человека. Благодаря этой реакции крахмал и является одним из важнейших пищевых веществ. Чтобы облегчить задачу переваривания крахмалсодержащей пищи для организма, ее подвергают тепловой обработке: варят, пекут, жарят и т.п. При этом молекулы крахмала набухают и частично гидролизуются. Хрустящая корочка хлеба и жареной картошки состоит из декстринов.

Если к крахмальному клейстеру добавить раствор иода, то раствор окрасится в темно-синий цвет. Эта реакция применяется в анализе для обнаружения как иода, так и крахмала.

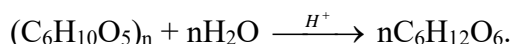
В организмах млекопитающих и человека углеводы запасаются в печени и скелетной мускулатуре в виде полисахарида *гликогена*. Строение гликогена подобно строению крахмала – его молекула также состоит из остатков α -D-глюкозы. Однако у гликогена больше степень полимеризации, чем у крахмала, и молекула гликогена более разветвлена.

Целлюлоза, которую в биологии часто называют клетчаткой, содержится в древесине, хлопчатнике. Из практически чистой целлюлозы состоит аптечная вата. Молекула целлюлозы построена из остатков β -D-глюкозы, она не имеет разветвлений:



Степень полимеризации целлюлозы намного больше, чем крахмала. В одну молекулу целлюлозы входит от 1,5 до 12,5 тысяч остатков глюкозы. Благодаря вытянутой форме молекул целлюлоза, в отличие от белого порошка крахмала, представляет собой волокна.

При нагревании в кислой среде целлюлоза гидролизуется с образованием глюкозы. Гидролиз целлюлозы протекает в значительно более жестких условиях, чем гидролиз крахмала:



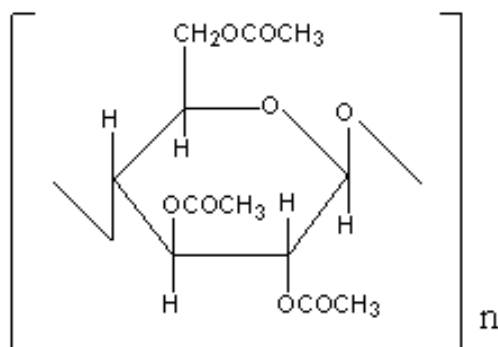
Ферменты, гидролизующие крахмал, на целлюлозу не действуют, поэтому она не служит питательным веществом для человеческого организма. Но пищу, богатую клетчаткой (морковь, зелень), человеку есть необходимо. Проходя через кишечник, целлюлоза «очищает» его, поглощая с его стенок остатки от переваривания пищи.

Нагревание целлюлозы без доступа воздуха – так называемая сухая перегонка – приводит к ее термическому разложению. В результате образуется древесный уголь и летучие органические вещества, такие как метанол, ацетон, уксусная кислота и др.

Применение целлюлозы очень разнообразно. Древесину с давних времен и до сих пор используют и как строительный материал, и как топливо. Из древесных опилок – отходов деревообрабатывающей промышленности – получают технический этанол. Благодаря волокнистому строению целлюлозы ее используют для производства бумаги и тканей. Из целлюлозы состоят хлопчатобумажные и льняные ткани.

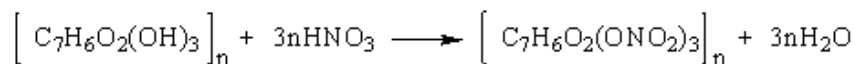
Широко применяются сложные эфиры целлюлозы. Молекула целлюлозы содержит гидроксильные группы, поэтому она, как и все спирты, реагирует с органическими и неорганическими кислотами, образуя сложные эфиры. Сложные эфиры целлюлозы хорошо растворяются в органических растворителях. Из таких эфиров изготавливают различные ткани, лаки, пленки и т.п. Продавливая вязкие растворы этих веществ через узкие отверстия, получают искусственные волокна.

Например, обрабатывая целлюлозу уксусным ангидридом, получают сложный эфир уксусной кислоты. Это – триацетат целлюлозы:



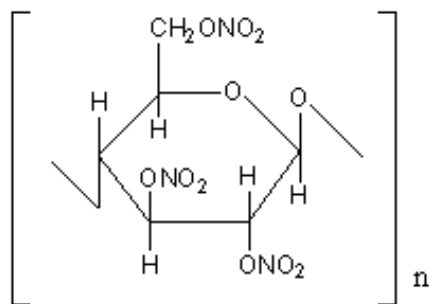
Ткань, изготовленная из волокон этого вещества, называется ацетатным шелком или ацетатом.

При взаимодействии целлюлозы со смесью концентрированных серной и азотной кислот образуется сложный эфир азотной кислоты – тринитрат целлюлозы или *пироксилин*:



Структурная формула мономерного звена тринитрата целлюлозы выглядит следующим

образом:



Ткани из тринитрата целлюлозы не производят, это вещество очень легко воспламеняется и сгорает без следа. По сравнению с обычным (черным) порохом, это вещество обладает в 3 раза большей взрывчатой силой, давая при этом намного меньше дыма. Пироксилин используют в качестве основы для так называемого бездымного пороха.