

### 3. ВЫСШИЕ ПОЛИСАХАРИДЫ (НЕСАХАРОПОДОБНЫЕ СЛОЖНЫЕ УГЛЕВОДЫ)

Как уже было указано, несахароподобные сложные углеводы представляют собой высшие полисахариды, являющиеся высокомолекулярными веществами, молекулы которых при полном гидролизе распадаются на очень большое число молекул моносахаридов.

По характеру связей между моносахаридными остатками высшие полисахариды являются полигликозидами; моносахаридные молекулы входят в их состав в циклических полуацетальных формах, и каждая из молекул образует за счет своего полуацетального гидроксила гликозидную связь, взаимодействуя (с выделением воды) с одним из спиртовых гидроксильных соседней молекулы. Таким образом, получают длинные неразветвленные или разветвленные цепи из циклических моносахаридных звеньев; эти цепи, содержащие множество гликозидных связей, и представляют собой сложные молекулы полисахаридов.

В природе встречаются полисахариды, образованные как пентозами (пентозаны), так и гексозами (гексозаны). Последние имеют наибольшее значение; важнейшими представителями их являются: а) крахмал, б) гликоген (животный крахмал) и в) целлюлоза (клетчатка).

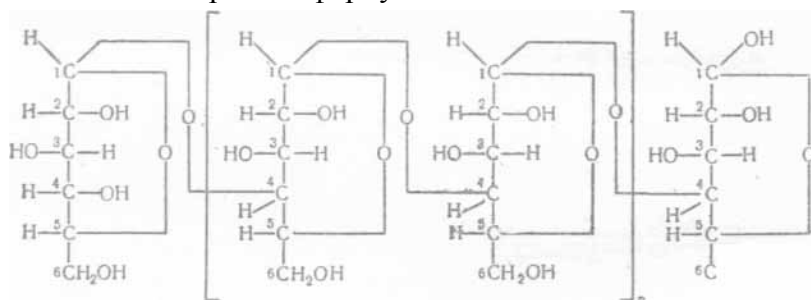
Молекулы крахмала, гликогена и целлюлозы построены из пиранозных (с шестичленным кольцом) звеньев D-глюкозы; последняя является конечным продуктом гидролиза всех этих полисахаридов, поэтому состав любого из них выражается общей формулой  $(C_6H_{10}O_5)_x$ , где  $x$  — величина порядка сотен и тысяч.

Крахмал  $(C_6H_{10}O_5)_x$ . Крахмал — широко распространенный в природе полисахарид, образующийся в растениях как конечный продукт ассимиляции ими двуокиси углерода из воздуха под влиянием солнечной энергии (стр. 244). Накапливается как резервный материал в зернах злаковых растений, в клубнях картофеля и т. п., является важнейшей составной частью пищевых продуктов растительного происхождения.

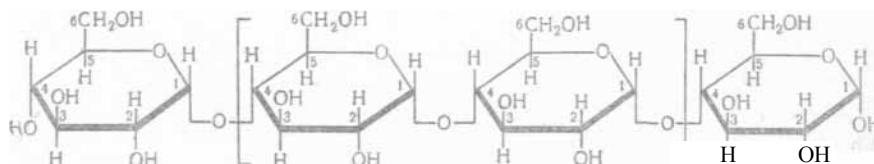
**Строение крахмала.** Крахмал — неоднородное вещество; он представляет собой смесь полисахаридов  $(C_6H_{10}O_5)_x$ , гигантские молекулы которых не одинаковы по величине, т. е. образованы различным числом глюкопиранозных звеньев и, следовательно, имеет различную молекулярную массу. Кроме того, цепи молекул крахмала различаются и по структуре.

При обработке крахмала теплой водой его удается разделить на две части (фракции): одна, растворимая в теплой воде (составляет 10—20%), называется амилозой; вторая, нерастворимая и лишь набухающая в теплой воде, — амилопектином (80—90%).

Полисахариды крахмала построены по типу дисахарида мальтозы (стр. 251): молекулы D-глюкозы участвуют в образовании этих полисахаридов в  $\alpha$ -пиранозной форме. В полисахаридах амилозы соединение молекул глюкозы осуществляется в результате выделения воды за счет полуацетального гидроксила одной молекулы (при 1-м атоме углерода) и спиртового гидроксила при 4-м атоме углерода следующей молекулы. Таким образом, в длинных цепях полисахаридов амилозы через кислород соединяются 1-й и 4-й углеродные атомы циклических звеньев глюкозы, т. е. образуются  $\alpha$ -1,4-гликозидные связи. Строение цепи амилозы выражает формула



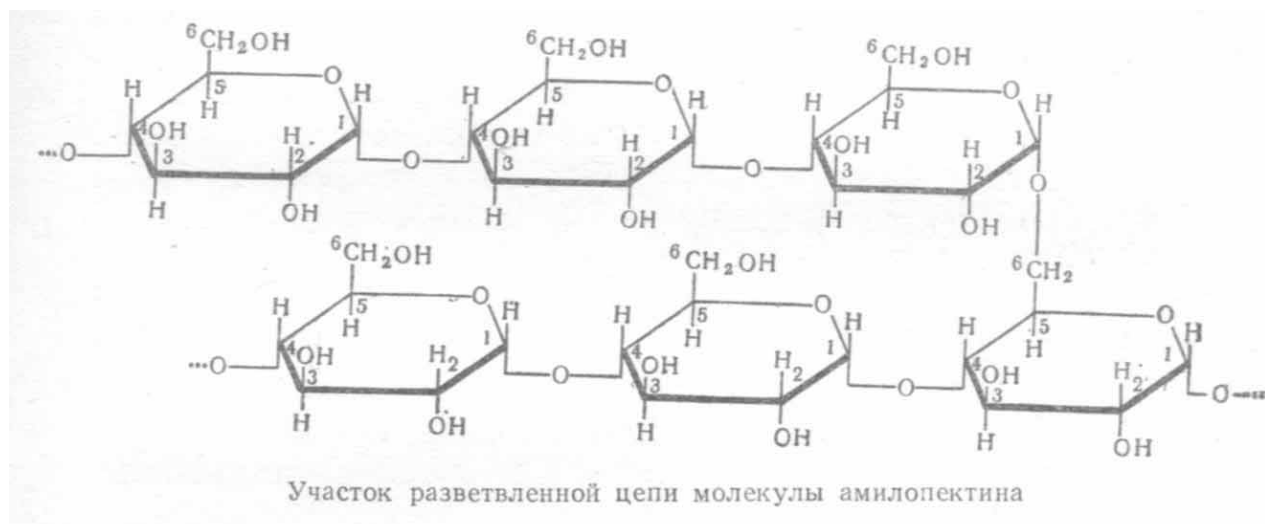
То же самое можно представить, используя перспективные формулы



Строение цепи молекулы амилозы

Амилоза состоит из почти неразветвленных молекул, цепи которых содержат от 200 до 400 глюкопиранозных звеньев; молекулярная масса амилозы в среднем составляет 32 000—160 000. В приведенных формулах квадратными скобками выделен участок цепи, представляющий остаток дисахарида мальтозы.

Цепи молекул амилопектина построены подобно молекулам амилозы, но они значительно разветвлены. Это объясняется тем, что в некоторых входящих в цепь звеньях глюкозы 6-ой (спиртовый) углеродный атом образует через кислород связь с 1-м (полуацетальным) углеродом одного из звеньев другой цепи:



Таким образом, наряду с  $\alpha$ -1,4-гликозидными связями в амилопектине имеются  $\alpha$ -1,6-гликозидные связи. Общее число глюкопиранозных звеньев в молекулах амилопектина значительно больше, чем в амилозе, и достигает 600—6000, а его молекулярная масса находится в пределах 100000—1000 000.

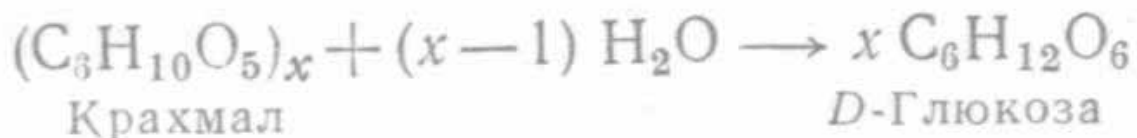
**Свойства крахмала.** По внешнему виду крахмал — белое порошкообразное вещество; под микроскопом можно видеть, что он состоит из своеобразных зерен, величина которых для крахмала из разных растений неодинакова. Внешняя часть крахмальных зерен состоит из амилопектина, внутренняя — из амилозы.

В холодной воде крахмал не растворим, в горячей — зерна его набухают и образуется коллоидный раствор — клейкая жидкость, называемая крахмальным клейстером. Растворы крахмала вращают плоскость поляризации вправо.

Как видно из приведенной формулы амилозы, в очень длинных цепях молекул полисахаридов крахмала лишь на концах имеются глюкопиранозные звенья со свободным полуацетальным гидроксильным; поэтому крахмал почти не проявляет восстановительных свойств (не дает реакции с жидкостью Фелинга, стр. 235).

Раствор иода дает с крахмалом характерное синее окрашивание, исчезающее при нагревании до кипения и проявляющееся снова при охлаждении.

**Гидролиз крахмала.** При нагревании с разбавленными минеральными кислотами, а также под влиянием ферментов крахмал подвергается гидролизу. Конечным продуктом является D-глюкоза. Полный гидролиз крахмала можно представить следующим суммарным уравнением:

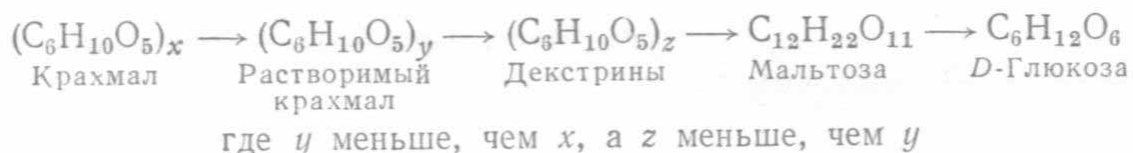


Вообще же расщепление молекул крахмала при гидролизе протекает ступенчато, и при определенных условиях или под влиянием специфических ферментов из него могут быть получены различные по сложности продукты.

При частичном гидролизе вначале получается растворимый крахмал, уже не образующий клейстера, но еще дающий синее окрашивание с иодом.

При более глубоком гидролизе крахмал превращается в так называемые декстрины; они представляют собой полисахариды со значительно более короткими, чем у полисахаридов крахмала, цепями. Высшие декстрины дают с иодом уже не синюю, а фиолетовую окраску; при еще большем укорочении их цепей по мере гидролиза окраска с иодом становится красно-фиолетовой, затем оранжевой; по завершении гидролиза продукт его уже не изменяет обычную желтую окраску иода. У декстринов появляется сладковатый вкус и в некоторой степени восстановительные свойства.

Предпоследней ступенью гидролиза крахмала является дисахарид мальтоза, которая затем расщепляется, образуя конечный продукт — D-глюкозу. Ступенчатый гидролиз крахмала можно представить следующей схемой:



Декстрины образуются из крахмала и при действии на него высоких температур; так, в процессе печения хлеба часть крахмала муки превращается в декстрины (образование корки).

**Применение крахмала.** Крахмал — одно из важнейших питательных веществ. В промышленности из него путем частичного гидролиза получают декстрины, используемые в качестве клеев, патоку, применяемую в кондитерской промышленности, а при полном гидролизе — глюкозу; все эти процессы называют осахариванием крахмала. Долгое время крахмал был основным исходным веществом для получения спирта (стр. 116). Его применяют также в парфюмерной и текстильной промышленности и т. д.

Гликоген, или животный крахмал,  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$ . Представляет собой полисахарид, являющийся резервным материалом животных организмов; накапливается в тканях, особенно в печени и в мышцах; служит источником энергии при мышечной работе. Является ценной составной частью пищевых продуктов животного происхождения (содержится в рыбе, в мясе, в печени и др.).

По составу и строению гликоген подобен крахмалу и при гидролизе образует D-глюкозу; но цепи его молекул, построенные из α-глюкопиранозных остатков, сильно разветвлены (еще больше, чем в амилопектине). Число циклических глюкозных звеньев в молекулах гликогена во много раз больше, чем в крахмале (6000—24 000), и молекулярная масса его значительно выше (1 000 000—4 000 000).

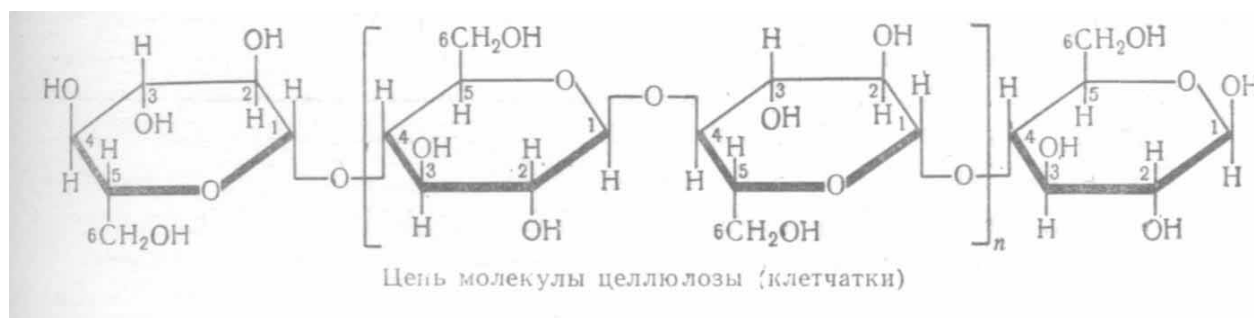
По внешнему виду гликоген — белый аморфный порошок, растворяющийся в воде. С иодом

дает красное окрашивание. Растворы вращают плоскость поляризации вправо.

**Целлюлоза, или клетчатка,  $(C_6H_{10}O_5)_x$ .** Это — полисахарид, представляющий собой основное вещество, из которого строятся стенки растительных клеток. Является главной составной частью древесины (до 70%), содержится в оболочках плодов, семян и т. п. Большое количество целлюлозы содержат различные растительные волокна: например, хлопковое волокно (вата) представляет собой почти чистую целлюлозу. Клетчатку содержат и многие пищевые продукты (мука, крупа, картофель, овощи).

Обычно клетчатке в древесине сопутствуют так называемые гемицеллюлозы (полуклетчатка) — полисахариды, образованные пентозами (пентозаны) и имеющие состав  $(C_5H_8O_4)_x$ , а также такими гексозами, как манноза (маннаны) или галактоза (галактаны). Кроме того, в древесине имеется лигнин — очень сложное вещество, содержащее шестичленные бензольные кольца (стр. 326); состав его еще до конца не изучен.

**Строение молекул целлюлозы.** Так же как молекулы крахмала, молекулы целлюлозы представляют собой цепи, построенные из остатков D-глюкозы в пиранозной форме, каждый из которых своим полуацетальным (1-м) углеродом через кислород соединен с 4-м углеродным атомом следующего глюкозного остатка. Основное различие в строении полисахаридов крахмала и целлюлозы заключается в том, что в состав последних глюкоза входит не в  $\alpha$ -, а в  $\beta$ -пиранозной форме. Таким образом, цепи целлюлозы построены по типу дисахарида целлобиозы (стр. 253) и представляют собой полигликозиды со множеством (3-1,4-гликозидных связей. Строение цепи молекулы целлюлозы наиболее наглядно выражается перспективной формулой:



Сопоставление этой формулы с формулой цепи амилозы (стр. 260) показывает, что благодаря наличию в молекулах целлюлозы  $\beta$ -гликозидных связей они отличаются от молекул крахмала пространственным расположением глюкопиранозных звеньев: в цепях целлюлозы плоскости этих звеньев поочередно повернуты по отношению друг к другу.

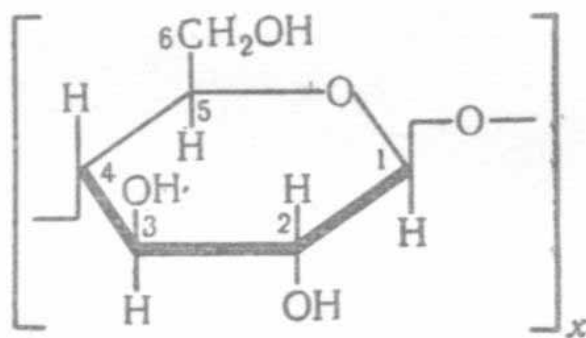
Число глюкопирановых звеньев в молекулах целлюлозы и ее молекулярная масса колеблются в широких пределах, в зависимости от того, из каких растений или каким способом целлюлоза получена. В среднем молекулярная масса целлюлозы колеблется в пределах 300 000—500 000, а общее число глюкопиранозных звеньев в ее молекулах — 1800—3000.

**Свойства целлюлозы.** Несмотря на незначительное различие в строении молекул целлюлозы и молекул крахмала, целлюлоза по свойствам резко отличается от крахмала. Она представляет собой волокнистое, очень прочное вещество. Совершенно не растворима в воде и в органических растворителях. С раствором иода не дает синего окрашивания.

Целлюлоза, подобно крахмалу, почти не проявляет восстановительных свойств, с реактивом Фелинга реагирует очень медленно.

Во многих реакциях целлюлоза проявляет свойства многоатомного спирта. Каждое глюкозное звено ее вместе с гликозидным кислородом имеет состав  $C_6H_{10}O_5$  и содержит три свободных спиртовых гидроксила\*: при 2-м, 3-м и 6-м углеродных атомах. Поэтому общую формулу целлюлозы  $(C_6H_{10}O_5)_x$  можно представить следующим образом, выразив строение

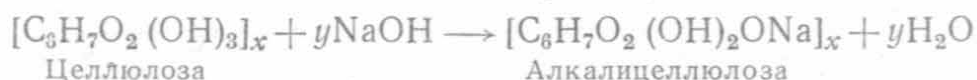
каждого звена



или упрощенно  $[C_6H_7O_2(OH)_3]_x$

За счет свободных спиртовых гидроксидов целлюлоза образует простые и сложные эфиры. Последние имеют большое практическое значение (см. ниже).

Целлюлоза сравнительно устойчива к действию щелочей. При обработке концентрированным раствором NaOH она набухает, образуя так называемую алкалицеллюлозу, или щелочную целлюлозу. Последняя, очевидно, представляет собой продукт неполного замещения водорода в гидроксиде целлюлозы на натрий (соединение типа алкоголятов, или, точнее, сахаратов)

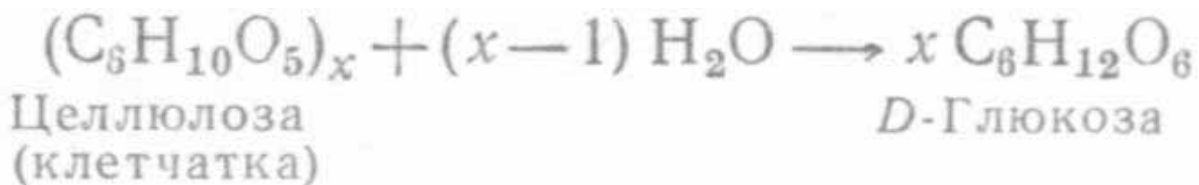


\* Только на концах цепей (см. формулу на стр. 263) имеются звенья с четырьмя гидроксидными, но их (учитывая гигантские размеры молекул целлюлозы) можно не принимать во внимание.

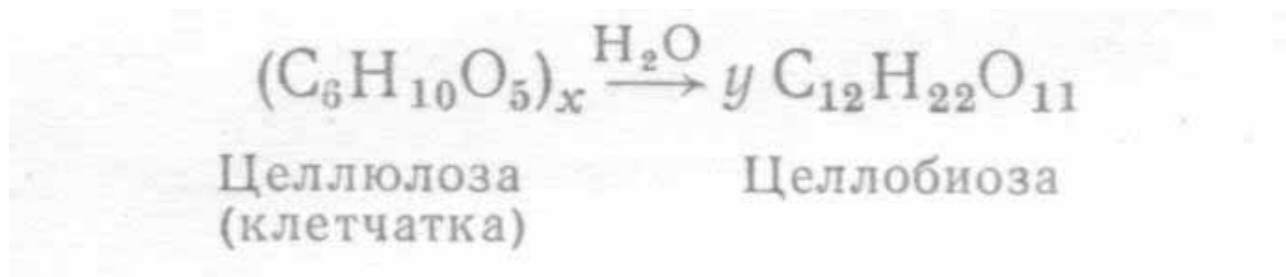
Водой алкалицеллюлоза разлагается с образованием щелочи и так называемой гидратцеллюлозы (или регенерированной целлюлозы). Последняя по химическому составу отличается от природной целлюлозы и представляет собой лишь ее структурную модификацию — с иным пространственным расположением в молекулах глюкопиранозных звеньев. Гидратцеллюлоза более гигроскопична, хорошо окрашивается и легче гидролизует. Обработку целлюлозы щелочью с последующей отмывкой водой называют мерсеризацией. В текстильной промышленности этот процесс применяют при выделке хлопчатобумажных тканей.

Целлюлоза хорошо растворяется в *реактиве Швейцера*. Это — специальный растворитель целлюлозы. Он представляет собой темно-синий раствор  $Cu(OH)_2$  в концентрированном растворе аммиака и содержащий комплексное соединение  $[Cu(MH_3)_4](OH)_2$ . Если раствор целлюлозы в этом реактиве вылить в подкисленную воду, то комплексное соединение гидролизует и целлюлоза снова выпадает в осадок, но уже в виде гидратцеллюлозы. Если раствор выпускать в подкисленную воду тонкими струйками (через приспособление, называемое фильерой, стр. 484), целлюлоза образует шелковистые нити. На этом основано производство одного из видов искусственного (медно-аммиачного) шелка.

**Гидролиз целлюлозы.** В отличие от крахмала целлюлоза значительно более устойчива к



действию разбавленных минеральных кислот: гидролиз ее протекает лишь при длительном кипячении с разбавленными кислотами, иногда под давлением. При полном гидролизе целлюлозы образуется D-глюкоза



При более умеренном воздействии кислот, а также под влиянием специфического фермента целлюлоза гидролизуется с образованием дисахарида целлобиозы

Целлобиоза же, как уже известно, при гидролизе образует D-глюкозу.

Гидролиз целлюлозы с целью получения глюкозы (осахаривание) используют в производстве этилового спирта (стр. 117).

Целлюлоза растворяется на холоду в концентрированной серной кислоте; при выливании получаемого раствора в воду образуется осадок, представляющий собой в значительной мере гидролизованную целлюлозу, которую называют амилоидом. Если в серную кислоту ненадолго опустить фильтровальную бумагу, которая представляет собой почти чистую целлюлозу, то на ее поверхности образуется слой амилоида. После промывки водой и высушивания бумага становится плотной, не пропускает жиров и воды (пергаментная бумага).

**Применение целлюлозы.** Добыча и переработка целлюлозы имеет исключительно важное значение для народного хозяйства, в частности для производства промышленных товаров. Огромное количество целлюлозы идет на получение различных сортов бумаги. Хлопчатобумажные и льняные ткани изготавливаются из волокон, состоящих в основном из целлюлозы. За годы Советской власти в СССР была создана мощная целлюлозная промышленность; в 1965 г. производство целлюлозы достигло 3,2 млн. т, а в 1970 г. его намечено увеличить более чем в 2,2 раза. В 1966 г. в нашей стране произведено 3,5 млн. т бумаги, 6,0 млн. т хлопка-сырца, выпущено 5,701 млрд. м<sup>2</sup> хлопчатобумажных и 591 млн. м<sup>2</sup> льняных тканей.

В больших количествах целлюлозу перерабатывают (см. ниже «Сложные эфиры

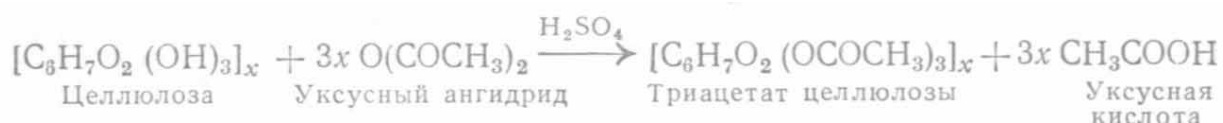
целлюлозы») с целью получения различных видов искусственного шелка, бездымного пороха, пластических масс (например, целлулоида), лаков и для многих других целей.

**Сложные эфиры целлюлозы.** При замещении в звеньях молекул целлюлозы водорода гидроксильных групп кислотными остатками получают ее неполные или полные сложные эфиры.

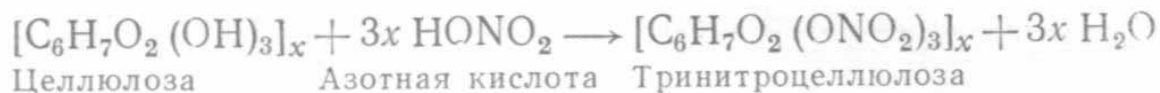
Нитроцеллюлоза (нитроклетчатка). Так неправильно называют азотнокислые эфиры целлюлозы (ср. стр. 125), получаемые при действии на нее азотной кислоты (в присутствии



серной кислоты как водоотнимающего средства). В результате замещения водорода всех гидроксильных групп образуется тринитроцеллюлоза



При неполном замещении водорода гидроксильных групп образуется динитроцеллюлоза и мононитроцеллюлоза



Обычно получают смеси азотнокислых эфиров целлюлозы, состав которых характеризуется содержанием азота. Теоретически тринитроцеллюлоза в соответствии с указанной формулой должна содержать 14,14% азота. Однако в практике не достигается этерификация всех групп OH в целлюлозе. Нитроцеллюлоза с наибольшим содержанием азота (около 13—13,5%), по составу (близкая к тринитроэфире, представляет собой огнеопасное, сильно взрывчатое вещество (пироксилин) и применяется для изготовления бездымного пороха.

Продукт неполного нитрования целлюлозы, содержащий 11 — 12% азота (коллоксилин), идет для приготовления специальных лаков (нитролаков) и пленок. Из коллоксилина и камфоры (стр. 320) изготавливают пластмассу целлулоид, применяемую для производства различных промышленных товаров. Коллоксилин крайне огнеопасен, но, в отличие от пироксилина, не взрывает.

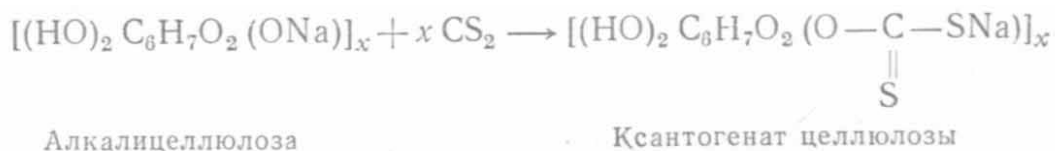
**Ацетилцеллюлоза.** Под этим названием объединяют уксуснокислые эфиры (ацетаты) целлюлозы, получаемые при обработке ее уксусным ангидридом в присутствии различных катализаторов (обычно серной кислоты)

Полный уксуснокислый эфир — триацетат целлюлозы (первичный ацетат) подвергают частичному гидролизу, т. е. обработке водой в присутствии избытка уксусной кислоты при 30—45° С. Тем самым получают смесь диацетата  $[\text{C}_6\text{H}_7(\text{OH})(\text{OCOCH}_3)_2]_x$  и моноацетата  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_2\text{OCOCH}_3]_x$  целлюлозы (вторичный ацетат).

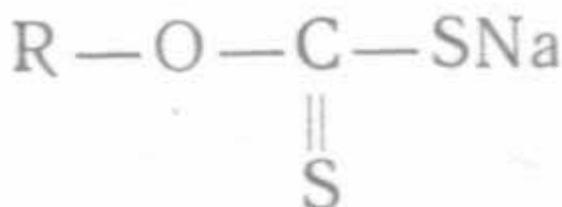
Ацетилцеллюлоза — ценный трудно воспламеняющийся материал, идет на производство пластмасс, негорючей кинопленки, лаков. Важное значение имеет изготавливаемый из нее искусственный так называемый ацетатный шелк. Последний получают, пропуская

ацетоновый раствор ацетилцеллюлозы (обычно вторичного ацетата) через мелкие отверстия специального приспособления — фильеры (стр. 484). Ацетон испаряется, и образуются тонкие шелковистые нити.

**Ксантогенаты целлюлозы.** При обработке целлюлозы щелочью, а затем сероуглеродом ( $CS_2$ ) образующаяся вначале алкалицеллюлоза (стр. 264) превращается в так называемый ксантогенат целлюлозы

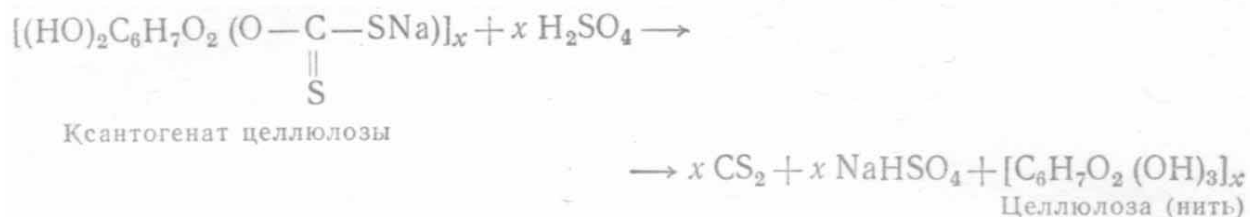


Как уже было указано, ксантогенатами называются соли ксантогеновых кислот, т. е. эфиров дитиоугольной кислоты; их общая формула (стр. 216)



Из сопоставления формулы ксантогенатов с формулой ксантогената целлюлозы видно, что последний представляет собой (в каждом звене цепи) ксантогенат, в котором радикалом К является остаток молекулы целлюлозы.

При растворении в разбавленных щелочах ксантогенаты целлюлозы образуют вязкую массу — так называемую вискозу. Если ее продавливать через фильеры и струйки направлять в раствор кислоты, ксантогенаты разрушаются — образуется гидратцеллюлоза в



виде тонких нитей по реакции

На этом основано производство еще одного вида искусственного так называемого вискозного шелка. Нити последнего, так же как и нити медно-аммиачного шатка (стр. 265), представляют собой чистую целлюлозу. Ацетатный шелк, изготовляемый из эфира целлюлозы, более прочен.

Из вискозы получают тонкие прозрачные целлюлозные пленки — целлофан, широко применяемый для упаковки продовольственных и промышленных товаров.



**Инулин ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>x</sub>.** Инулин представляет собой полисахарид, содержащийся в корнях и клубнях некоторых растений (в клубне цикория — до 10%, в георгинах). При гидролизе образует D-фруктозу. Последняя входит в состав молекул инулина в виде фруктофуранозы, т. е. в полуацетальной форме с пятичленным кольцом. Каждое фруктофуранозное звено цепи молекулы инулина своим 2-м (полуацетальным) углеродом гликозидно связано (через кислород) с 1-м углеродом следующего звена.

По внешнему виду инулин — бесцветный растворимый в горячей воде порошок; раствор его вращает плоскость поляризации влево; с иодом не дает окраски. Легко подвергается гидролизу (так как содержит фуранозные кольца).

**Пектиновые вещества.** Так называют соединения полисахаридного характера, содержащиеся в соках различных плодов (груш, яблок, лимонов), ягод, а также овощей (моркови, свеклы и др.). Основной составной частью пектиновых веществ является полигалактуроновая (пектовая) кислота — полисахарид, образованный звеньями α-пиранозной формы галактуроновой кислоты (стр. 239), соединенными α-1,4-гликозидной связью. Водородные атомы гидроксильных групп этих звеньев могут быть частично замещены метильными группами, а карбоксильных — ионами кальция или магния. В продуктах гидролиза пектиновых веществ всегда находится галактуроновая кислота.

По внешнему виду пектиновые вещества — серые аморфные порошки. При добавлении (около 1%) к сиропам сахарозы они вызывают их желатинизацию. На этом основано применение пектиновых веществ в кондитерском производстве при изготовлении мармеладов, пастилы, желе и др.