

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Факультет естественных наук

Углеводы

Избранные главы из курса «Органическая химия»

Я

Я

Новосибирск

2002

Пособие представляет собой часть курса лекций «Органическая химия», читаемого студентам 2-го курса специализаций «химия» и «экология», рекомендуется также студентам отделения «биология и медбиология» и изучающим органическую химию. Кроме того, пособие представляет интерес для аспирантов при сдаче экзамена по специальности «органическая химия».

Составители

проф. В. А. Резников,
проф. В. Д. Штейнгарц

Рецензент доц. А. В. Мануйлов

Пособие подготовлено при поддержке федеральной программы «Интеграция»

© Новосибирский государственный университет, 2002

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие

Моносахариды

Классификация и номенклатура

Мутаротация. Циклические формы моносахаридов

Реакции моносахаридов и установление их строения

Восстановление

Образование производных по карбонильной группе

Образование производных по гидроксильным группам

Окисление

Укорачивание углеродной цепи и общая методология установления строения моносахаридов

Удлинение углеродной цепи. Синтез моносахаридов

Прочие химические превращения моносахаридов

Ди- и полисахариды

Дисахариды

Полисахариды

Предисловие

Углеводы (сахариды) – природные соединения, состав которых чаще всего отвечает общей формуле $C_m(H_2O)_n$. Различают два типа углеводов – моносахариды и полисахариды. Моносахаридами являются соединения с $m = n$, а полисахаридам отвечает соотношение $m > n$, поскольку их молекулы построены из фрагментов моносахаридов, сочлененных по принципу образования простого эфира. В свою очередь, полисахариды могут быть условно разделены на две группы. К первой относятся олигосахариды, молекулы которых состоят из небольшого числа фрагментов моносахаридов. Их простейшие представители – дисахариды ($n = m-1$), наиболее важными из которых являются мальтоза, целлобиоза, лактоза, сахароза. Вторую группу составляют высокомолекулярные полисахариды, состав которых приближается к общей формуле $(C_6H_{10}O_5)_x$, например, такие важнейшие природные полисахариды, как крахмал и целлюлоза. Признаком принадлежности соединения к классу углеводов является присутствие в его названии суффикса «оз».

Моносахариды

Классификация и номенклатура

Поскольку углеводы известны давно как соединения природного происхождения, многие из них имеют тривиальные названия. Они, хотя и не отражают строение молекулы, существенно более компактны и соответственно более удобны для употребления, чем систематические названия (рис. 4).

В функциональном отношении моносахариды разделяются на два типа: полигидроксиальдегиды, или **альдозы**, и полигидроксикетоны, или **кетозы**. Кроме того, моносахариды классифицируют по количеству атомов углерода в молекуле. Например, в том случае, когда их шесть, моносахарид называется гексозой, если пять – пентозой, четыре – тетрозой, три – триозой. Часто используют названия, определяющие углевод по обоим признакам – типу карбонильной функции и числу углеродных атомов. Так, глюкоза, в молекуле которой шесть углеродных атомов и альдегидная группа, относится к альдогексозам, а фруктоза – к кетогексозам.

На рис. 1 представлены фишеровские проекции глюкозы и фруктозы, как их принято изображать, т. е. атом углерода с номером 1 располагается вверху.

Простейшей альдозой формально является гидрокси-уксусный (гликолевый) альдегид (альдодиоза) (рис. 2). Однако обычно родоначальником ряда альдоз считают альдотриозу – глицериновый альдегид, поскольку в составе его молекулы присутствует асимметрический атом углерода, конфигурация которого используется как стандарт для классификации углеводов по стереохимическому признаку. Простейшей кетозой является дигидроксиацетон (кетотриоза), который оптически неактивен.

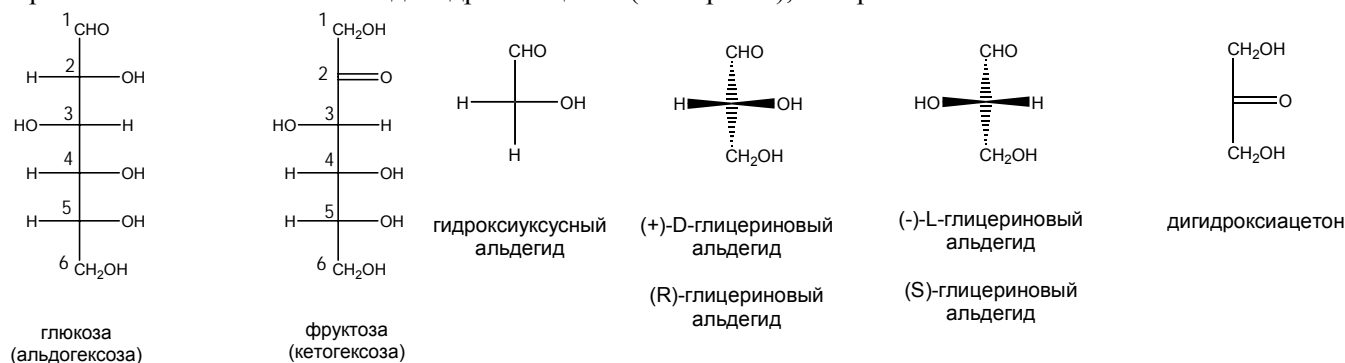


Рис.1

Рис. 2

Энантиомерам глицеринового альдегида Эмилем Фишером условно были приписаны изображенные на рис. 2 конфигурации, т. е. правовращающему энантиомеру (+) – конфигурация D (в современной универсальной классификации – R), а левовращающему (-) – L (S). К счастью, поскольку термины D и L стали применять ко всем моносахаридам, оказалось, что Фишер *угадал* абсолютные конфигурации асимметрических центров. Принадлежность к D- или L-ряду определяется конфигурацией нижнего асимметрического атома углерода: если гидроксигруппа у этого атома (на рис. 3 она выделена жирным шрифтом) находится в проекции Фишера слева, то моносахарид относят к L-ряду, если справа, то к D-ряду. Природные моносахариды, например глюкоза и фруктоза (см. рис. 1), обычно относятся к D-ряду. Важно иметь в виду, что альдогексоза, отличающаяся от D-глюкозы противоположной конфигурацией **только** этого атома углерода (C-5), хотя и принадлежит к L-ряду, не является L-глюкозой. Последняя – энантиомер D-глюкозы, а это означает, что **все** асимметрические атомы углерода в молекулах L- и D-глюкоз имеют противоположные конфигурации.

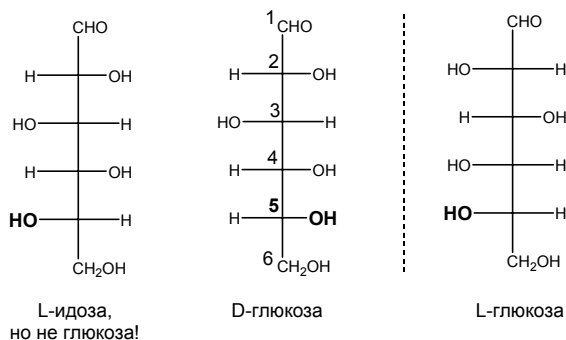


Рис. 3

Таким образом, группа гексоз включает 24 соединения – 8 энантиомерных пар альдогексоз и 4 энантиомерных пары кетогексоз. Кроме того, гексозы могут быть разделены на 8 триад, каждая из которых включает две диастереомерные альдозы и одну кетозу, объединяемые общностью конфигураций у атомов C³, C⁴ и C⁵. На рис. 4 приведены структуры альдоз D-ряда.

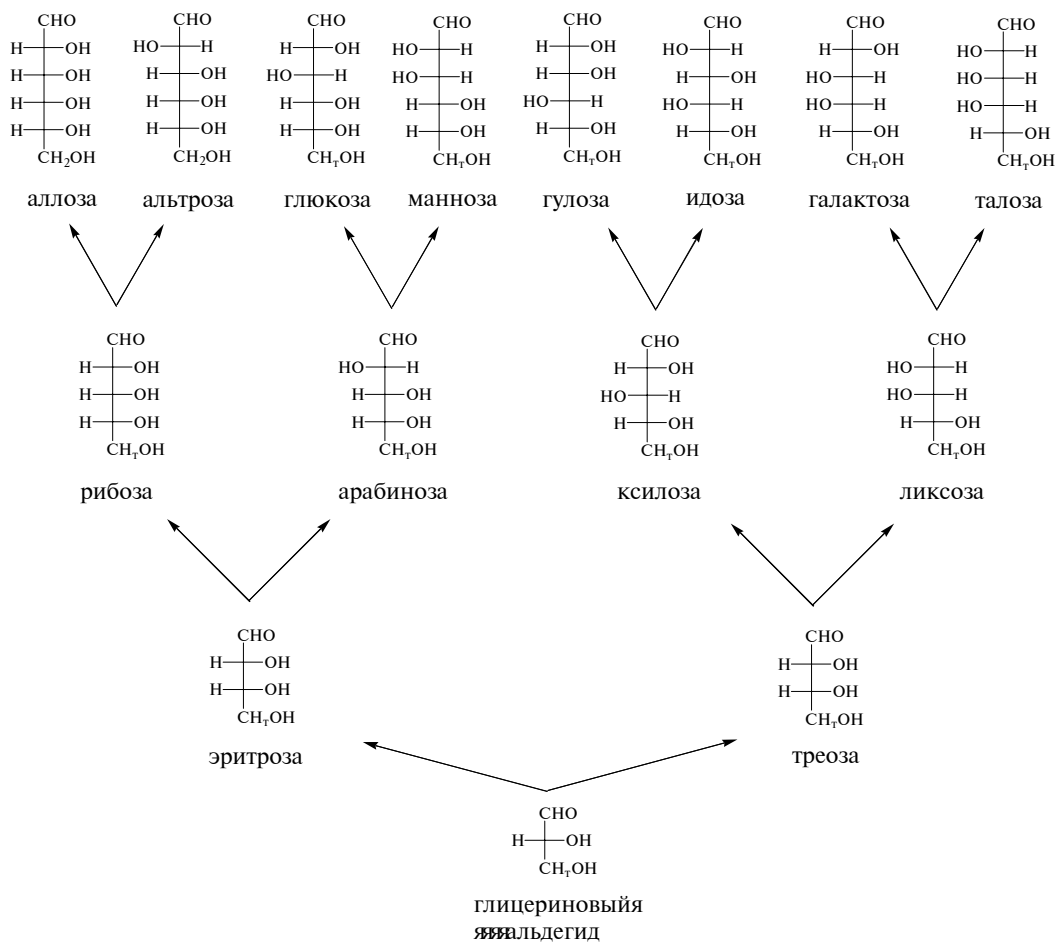


Рис. 4

Возвращаясь к тривиальной номенклатуре углеводов следует отметить, что в некоторых случаях, для запоминания названий помогают мнемонические фразы. Рекомендуется запомнить следующее высказывание, имеющее хождение среди оксфордских студентов, изучающих органическую химию: **All altruists gladly make gum in gallon tanks** (см. рис. 4).

К сахарам обычно относят также полигидроксиальдегиды и полигидроксикетоны, отличающиеся от соединений с общей формулой $C_m(H_2O)_n$ тем, что в их молекулах вместо одного из фрагментов $-CHOH-$ присутствует фрагмент $-CH_2-$. Такие соединения называют дезоксисахарами. Примером является 2-дезоксид-Д-рибоза, фрагмент которой входит в состав дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК).

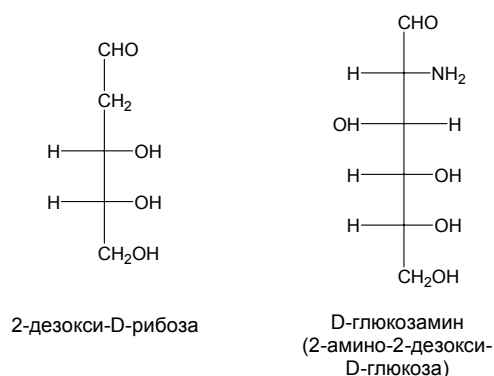


Рис. 5

В том случае, когда одна из гидроксильных групп в молекуле сахара замещена аминогруппой, подобные соединения называют аminosахарами. Примером аminosахара является Д-глюкозамин или 2-амино-2-дезоксид-Д-глюкоза (рис. 5). Амино-сахара в природе чаще встречаются в виде ацетамидных производных.

Мутаротация. Циклические формы моносахаридов

В соответствии с приведенными выше данными природные моносахариды являются оптически активными соединениями. Однако было обнаружено, что даже при фиксированных условиях они могут не иметь определенных значений величин удельного вращения. Так, при кристаллизации Д-глюкозы из воды или метанола получают образец вещества, свежеприготовленный раствор которого в воде имеет удельное оптическое вращение $+112,2^\circ$. В то же время при кристаллизации из уксусной кислоты или пиридина получают Д-глюкозу с величиной

удельного вращения свежеприготовленного раствора в воде +18,7°. Эти два образца D-глюкозы были названы α- и β-формами соответственно. Однако при выдерживании водных растворов каждой из форм величина удельного вращения изменяется до достижения в обоих случаях одной и той же величины +52,7°. Это явление было названо **мутаротацией**, которая является общим свойством альдоз и кетоз. Логично предположить, что суть его заключается в установлении равновесия между α- и β-формами.

Факт существования двух форм не находит объяснения на основе структуры, представленной на рис. 1. Природа мутаротации может быть понята, если учесть, что карбонильные соединения при обратимом взаимодействии со спиртами в присутствии щелочного катализатора образуют полуацетали. Если гидроксильная и карбонильная группы входят в состав одной молекулы, как это имеет место в случае моносахаридов, эта реакция может осуществляться внутримолекулярно с формированием пяти- или шестичленного цикла (рис. 6), а потому происходит особенно легко и не требует катализатора. Подвижное равновесие между нециклической (карбонильной) и циклической (полуацетальной) формами является частным случаем **кольчато-цепной таутомерии** и называется мутаротацией. Поскольку в молекуле моносахарида присутствуют карбонильная и несколько гидроксильных групп, возможно образование различных по размеру цикла полуацеталей. Если образуется шестичленный цикл, таутомерная форма называется пиранозной по аналогии с названием шестичленного гетероцикла с одним атомом кислорода – пирана, а пятичленный полуацетальный цикл называется фуранозным (от названия гетероцикла фуран).

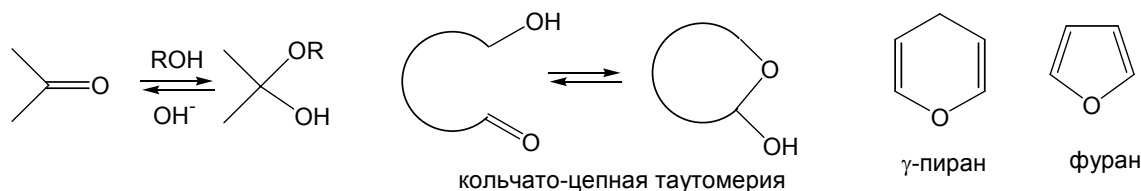


Рис. 6

Глюкоза образует практически исключительно пиранозный цикл с участием гидроксильной группы у атома С-5. Важно отметить, что при образовании полуацетального цикла атом углерода, входивший в карбонильную группу нециклической формы, становится асимметрическим. Поскольку для него возможны две конфигурации, а остальные асимметрические атомы при образовании полуацетала сохраняют свою конфигурацию, образуется два эпимера – диастереомера, отличающихся конфигурацией **только одного** асимметрического центра. В ряду моносахаридов они называются **аномерами**, а вновь возникший асимметрический атом углерода – аномерным (на рис. 6 он выделен жирным шрифтом). Это и есть упомянутые выше α- и β-формы. Для сахаров D-ряда в проекции Фишера α-формы гидроксильная группа при аномерном атоме углерода находится справа, а в случае ее аномера – β-формы – слева (рис. 7).

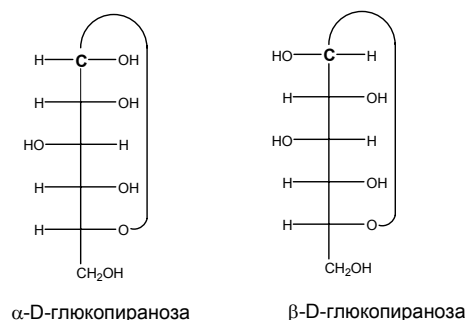


Рис.7

Поскольку изображение циклических структур в виде проекций Фишера не очень наглядно, используют структуры **Хеурса**, в которых полуацетальные формы моносахаридов выглядят как плоские шестиугольники (для пираноз) или пятиугольники (фуранозы). При этом аномерный атом углерода (С-1) размещают в углу справа, а атом кислорода в составе цикла – в верхнем правом углу для пираноз, или в верхнем углу в случае фураноз. У D-сахаров атом углерода С-6 располагается над плоскостью кольца, аномерная гидроксильная группа α-формы находится снизу, β-формы – сверху. Для того чтобы перейти от проекции Фишера альдозы к формуле Хеурса, надо «уронить» проекцию Фишера на бок таким образом, чтобы альдегидная группа (будущий аномерный атом углерода) была

расположена справа. При этом заместители, находящиеся справа, окажутся внизу, а те, что слева, – вверху. Далее осуществляют вращение относительно связи С4-С5 таким образом, чтобы гидроксильная группа, образующая в дальнейшем полуацетальную связь, была расположена по оси молекулы. При этом гидроксиметильная группа оказывается сверху. На рис. 8 приведены структуры аномерных D-

глюкопираноз и показан описанный выше способ перехода от ациклической формы в проекции Фишера к циклической формуле Хеуорса.

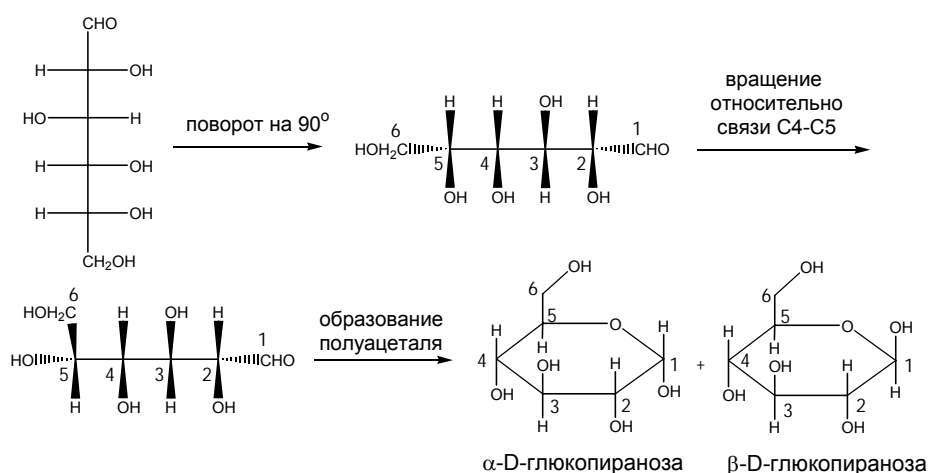


Рис. 8

Следует отметить, что в соответствии с предложенным способом заместители, которые находились в проекции Фишера слева, в проекции Хеуорса будут располагаться сверху.

Очевидно, что глюкоза могла бы образовывать и пятичленные полуацеталы (фуранозы) с участием гидроксильной группы у атома C-4, однако этого не происходит из-за большей напряженности самого пятичленного цикла по сравнению с шестичленным и большего вандерваальсовского взаимодействия заместителей в этом кольце, которое является почти плоским. В то же время некоторые моносахариды образуют именно фуранозную форму, например, тетразы (рис. 9), для которых пиранозная форма просто невозможна.

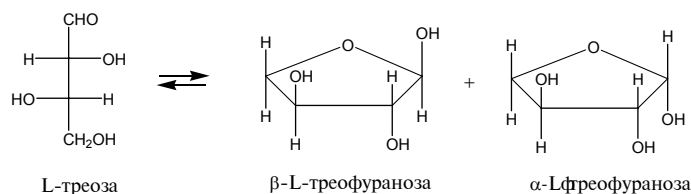


Рис. 9

Для альдопентоз в действительности возможно образование как фуранозной, так и пиранозной форм. Так, в случае рибозы в водном растворе реализуется равновесие фуранозных и пиранозных форм, в котором преобладают последние (76 %) как более устойчивые (рис. 10).

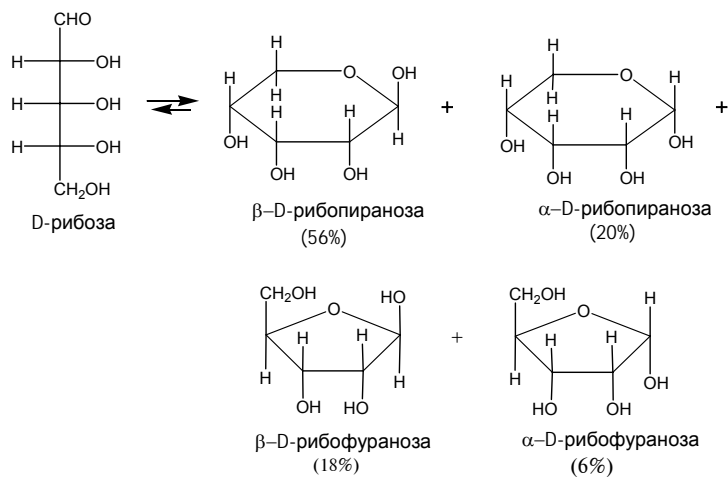


Рис. 10

Подобно альдогексозам, кетозы также могут существовать в циклической полуацетальной форме. Так, D-фруктоза существует в виде смеси двух фуранозных форм, приведенных на рис. 11.

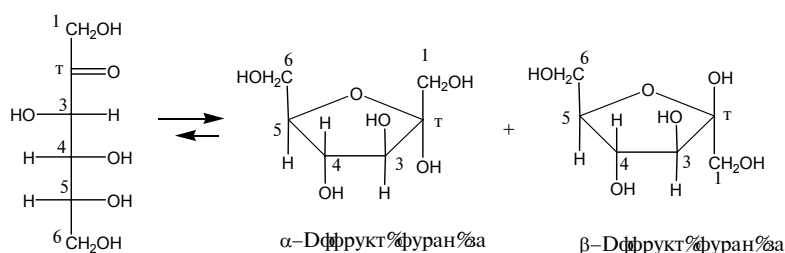


Рис. 11

Пятичленный цикл фуранозной формы практически плоский и поэтому формула Хеурса в случае фураноз отражает истинную геометрию молекулы. Наиболее устойчивой конформацией пираноз, как производных циклогексана или тетрагидропирана, является кресло. Для D-глюкопиранозы более устойчивой является β-форма, в которой все объемные заместители находятся в экваториальном положении. Вследствие этого содержание β-формы в водном растворе глюкозы после завершения мутаротации выше, чем α-формы: ~ 64 и ~ 36 % соответственно (рис. 12). Содержание нециклической формы составляет лишь ~ 0.02 %.

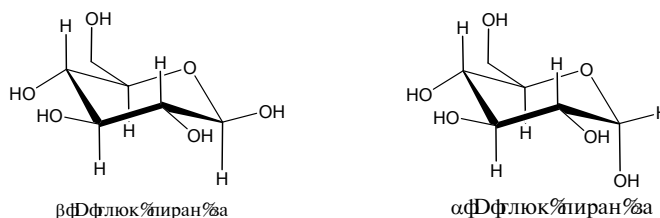


Рис. 12

Однако далеко не для всех пираноз β-форма является более устойчивой. Как известно, для монозамещенных производных циклогексана более выгодна конформация, в которой заместитель занимает экваториальное положение, что не всегда справедливо для производных тетрагидропирана. В том случае, когда заместитель в положении 2 тетрагидропиранового кольца имеет атом (в данном случае атом кислорода) с неподеленной парой электронов, предпочтительным является его аксиальное расположение. Это явление называется **аномерным эффектом**, и причиной его является отталкивание несвязывающих электронов атома кислорода и гетероатома, которое уменьшается при переходе от экваториального к аксиальному расположению заместителя (рис. 13).

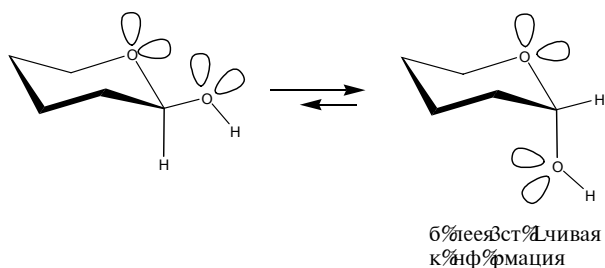


Рис. 13

Реакции моносахаридов и установление их строения

Восстановление

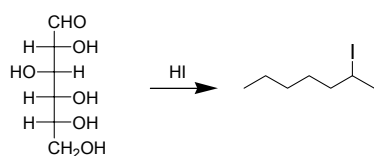


Рис. 14

Нормальное строение углеродной цепи подавляющего числа моносахаридов доказывается результатами их восстановления при нагревании с иодистоводородной кислотой. Например, из глюкозы образуется 2-иодгексан (рис. 14).

Несмотря на то что в растворе моносахариды существуют преимущественно в полуацетальной форме, подвижный характер

кольчато-цепного равновесия обуславливает то, что присутствующая хоть и в очень малой концентрации ациклическая форма проявляет себя в характерных для **карбонильной функции** реакциях.

Карбонильная группа в составе молекулы моносахарида восстанавливается в спиртовую при действии боргидрида натрия с образованием полигидроксисоединений, которые называются **глицитами**.

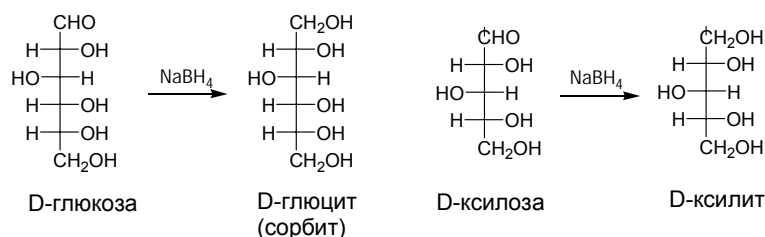


Рис. 15

Боргидрид натрия удобен для восстановления моносахаридов, поскольку и субстрат и реагент растворимы в воде. Например, D-глюкоза восстанавливается в этих условиях в глицит, который в данном случае называется **глюцитом** или **сорбитом**, а из D-ксилозы может быть получен **ксилит** (рис. 15).

Образование производных по карбонильной группе

При взаимодействии с гидроксиламином и цианистым водородом моносахариды образуют соответственно оксимы и циангидрины (рис. 16).

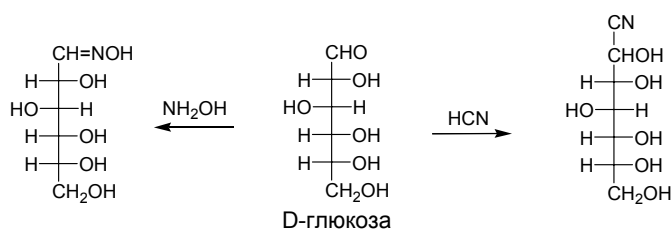


Рис. 16

Последняя реакция в сочетании с гидролизом циангидрина и восстановлением образующейся полигидроксикарбоновой кислоты иодистым водородом и фосфором подтверждает нормальное строение углеродной цепи и позволяет установить нахождение карбонильной функции (рис. 17).

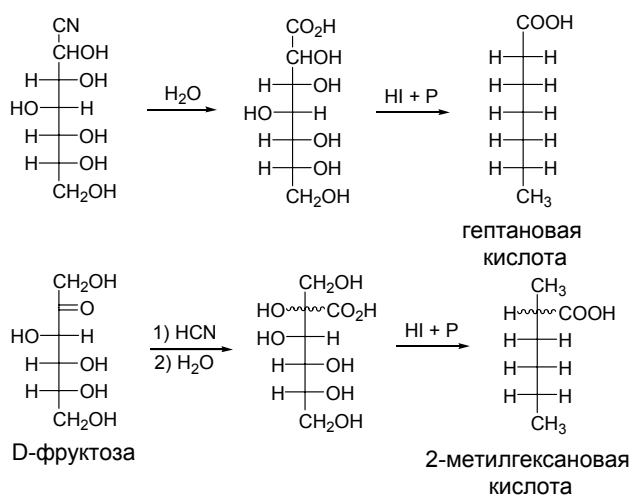


Рис. 17

Существенное значение для установления строения моносахаридов имела их реакция с фенилгидразином. На первой стадии происходит образование фенилгидразона, который существует в равновесии с энгидразинной (А) таутомерной формой, аналогично тому, как карбонильные соединения находятся в таутомерном равновесии с енолами. Эта форма одновременно является енольной формой по отношению к гидроксигруппе у атома С², вследствие чего в равновесии присутствует еще одна таутомерная форма – кетогидразинная (Б). Следовательно, возможно и ее взаимодействие с фенилгидразином, в результате чего образуется гидразиногидразон (В). Далее, под действием третьего эквивалента фенилгидразина, выступающего в качестве основания, происходит β-элиминирование с отщеплением молекулы анилина и образуется α-иминогидразон. Реакция завершается взаимодействием с еще одним эквивалентом фенилгидразина по иминогруппе, приводящим к **озазону** (рис. 18).

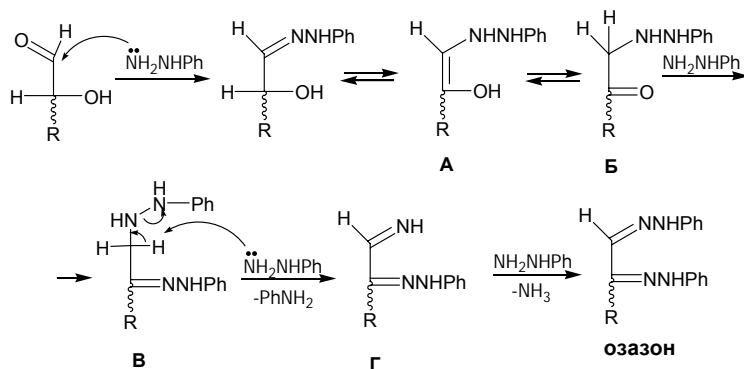


Рис. 18

Почему не идет превращение с участием остальных гидроксильных групп?

Озазоны существенно менее растворимы в воде, чем исходные соединения, хорошо кристаллизуются и имеют четкую температуру плавления, что позволяет использовать их для идентификации сахаров. Поскольку при переходе от сахаров к озаонам один из асимметрических атомов углерода становится ахиральным, один и тот же озазон образуется из двух альдоз и одной кетозы, например D-глюкозы, D-маннозы и D-фруктозы, указывая на общность в их молекулах конфигураций при асимметрических атомах С³-С⁵.

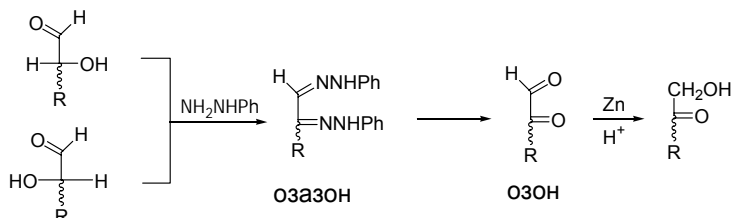


Рис. 19

Кислотно-катализируемый гидролиз озазонов приводит к **озонам** – α-дикарбонильным соединениям. **Присутствие формальдегида облегчает гидролиз озазонов (объясните почему)**. Из двух карбонильных функций озона легче восстанавливается альдегидная, что приводит к образованию кетозы. Таким образом, от входящих в триаду альдоз можно перейти к соответствующей им кетозе с помощью последовательности реакций, включающей взаимодействие с гидразином, гидролиз озазона и восстановление озона (рис. 19).

Образование производных по гидроксильным группам

Соответственно присутствию в молекуле **гидроксильных групп** для моносахаридов характерны реакции спиртов, которые используют при выявлении **циклической полуацетальной природы** этих соединений. При действии хлорангидридов или ангидридов гидроксильные группы превращаются в сложноэфирные. Реакция с ангидридами может катализироваться как кислотами (протонными, например серной, или Льюиса, например хлористым цинком), так и основаниями (например, ацетатом натрия или

пиридином). В обоих случаях ацилируются все гидроксильные группы, а количественное определение расхода ацилирующего агента позволяет установить число гидроксильных групп в молекуле. Само по себе это не позволяет различить ациклическую и циклическую формы, так как число гидроксильных групп в них одинаково. Однако циклические формы проявляют себя в том, что при варьировании условий ацилирования, например уксусным ангидридом, образуются разные стереоизомерные пентаацетаты. Так, из D-глюкозы и уксусного ангидрида в присутствии ацетата натрия при кипячении образуется пентаацетат β-аномера, а в присутствии хлористого цинка при 0 °С – пентаацетат α-аномера (рис. 20).

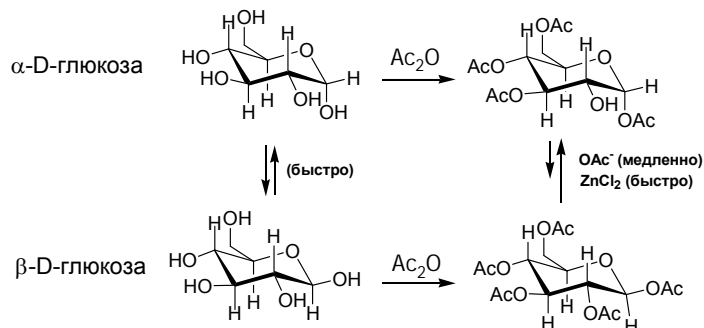


Рис. 20

Объясните роль основания в качестве катализатора реакции ацилирования.

Поскольку экваториально расположенная гидроксильная группа ацилируется существенно легче, чем аксиальная (*почему?*), в условиях основного катализа, не обеспечивающих взаимопревращения аномеров, в результате реализации кинетического контроля образуется преимущественно β-форма. В кислой среде устанавливается равновесие между эпимерными ацетатами, в результате чего смесь обогащается термодинамически более устойчивой α-формой (90 %). (*Почему в данном случае α-аномер устойчивее β-аномера?*)

Как и сложные эфиры вообще, ацетаты сахаров легко гидролизуются как в кислой, так и в щелочной среде. Для превращения сложного эфира в спирт (в данном случае в моносахарид) можно использовать и реакцию переэтерификации – взаимодействие с избытком спирта в присутствии основания.

Еще более наглядно циклическое полуацетальное строение моносахаридов проявляется в различии условий образования простых эфиров по спиртовым и полуацетальному гидроксилам, а также в различии свойств обычных простых эфиров и образующихся в последнем случае ацеталей. Известно, что при взаимодействии карбонильных соединений со спиртами в присутствии кислотного катализатора возможно образование ацеталей, которое происходит через стадию полуацеталей. Поскольку циклические формы сахаров являются полуацеталами, они также реагируют со спиртами в кислой среде с образованием ацеталей, которые в химии углеводов называются **гликозидами**. В общем случае к гликозидам относят не только ацетали, но и любые производные, отвечающие замещению водорода в аномерной гидроксильной группе. Заместитель у атома кислорода называется агликоном (не содержащий сахара), а соответствующая эфирная связь, образуемая аномерным атомом углерода, – **гликозидной** связью. Соответственно ацеталь пиранозной формы называется **пиранозид**, а фуранозной – **фуранозид**. Реакция сахаров со спиртами в кислой среде может быть осуществлена в мягких условиях, так что эфирная группа образуется только с участием полуацетальной гидроксильной группы, а остальные – спиртовые – не затрагиваются. Ход реакции представлен на рис. 21. Необходимо отметить, что легкость протекания процесса связана с высокой устойчивостью резонансно-стабилизированного карбокатиона А и, следовательно, с низкой энергией активации реакции.

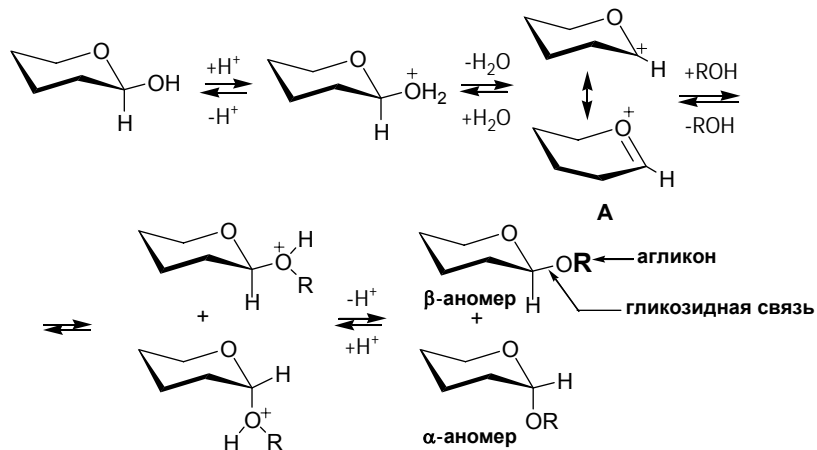


Рис. 21

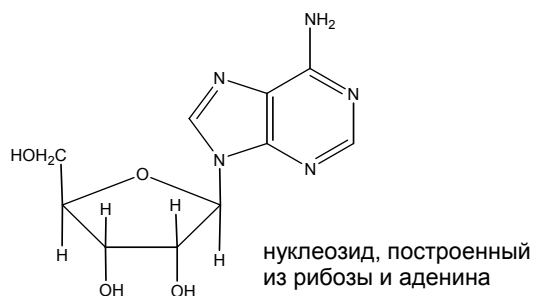
Все стадии процесса обратимы, и в кислой среде гликозиды легко гидролизуются в исходные сахара. Оба аномера образуют в результате отщепления молекулы воды один и тот же катион, в результате взаимодействия которого со спиртом образуются два аномерных гликозида.

Являясь ацетальми, гликозиды устойчивы в нейтральной и слабощелочной среде. Поэтому аномерные гликозиды не превращаются друг в друга в этих условиях и могут быть выделены в индивидуальном виде. Гликозиды, в которых связь с агликоном осуществляется через атом кислорода, называют O-гликозидами. Агликон может быть присоединен и через атом другого элемента, например через атом азота, такие гликозиды называются N-гликозидами.

Какой из аномеров легче образует промежуточный карбокатион, взаимодействие которого с молекулой спирта приводит к гликозиду (см. рис. 21)?

Хотя ацетали легко гидролизуются в кислой среде, важное значение имеет ферментативный гидролиз гликозидной связи, поскольку в этом случае он высокоселективен: существуют ферменты, катализирующие гидролитическое расщепление только α-аномерной гликозидной связи, так что не затрагивается β-гликозидная связь, и наоборот.

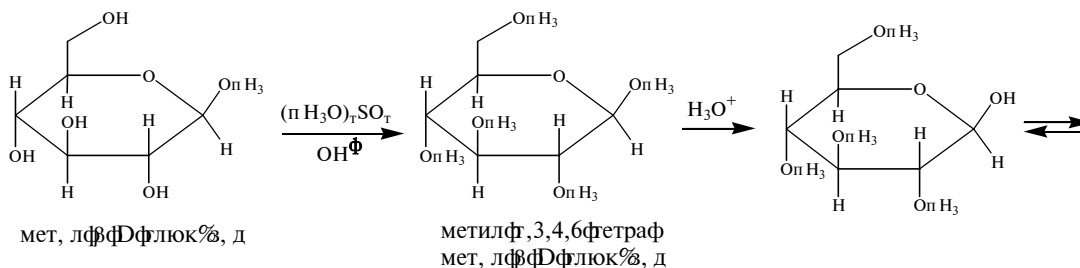
Гликозиды широко распространены в природе. Вспомним хотя бы нуклеиновые кислоты, в состав которых входят остатки рибозы, соединенные гликозидной связью с азотистым основанием в качестве агликона, например с аденином (рис. 22). Такие соединения называются нуклеозидами.



Р, сзят

Для того чтобы осуществить алкилирование и по остальным гидроксильным группам, гликозид вводят во взаимодействие с диметил-сульфатом в щелочной среде (рис. 23).

Гидролиз образующегося пентаметильного производного в мягких условиях приводит к расщеплению только одной эфирной - гликозидной - связи, в результате чего образуется тетраметильное производное, поскольку обычные простые эфиры в этих условиях не гидролизуются. Это обстоятельство позволяет определить, какая именно гидроксильная группа участвует в образовании циклической формы, т. е. **размер цикла** (см. рис. 23).



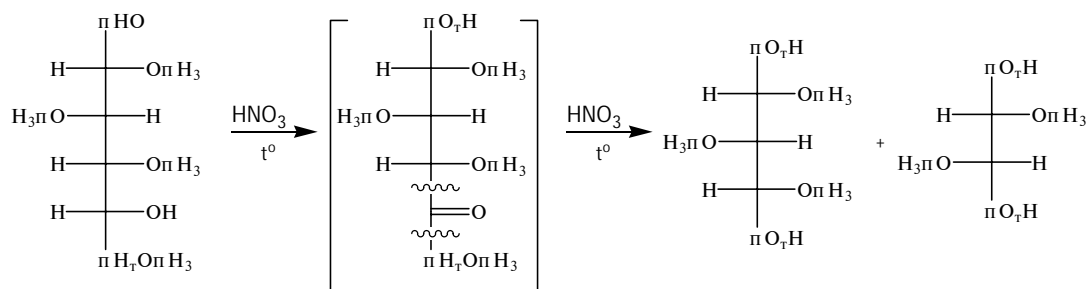


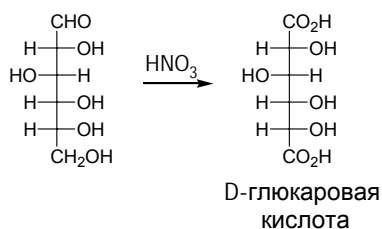
Рис. 23

Будучи гликолями, моносахариды образуют циклические ацетали и кетали с карбонильными соединениями. Чаще всего осуществляется реакция с ацетоном, которая специфична для cis-ориентированных соседних гидроксильных групп и используется для их защиты при модификации иных фрагментов молекулы (с. 26).

Окисление

В совокупности методов и подходов, используемых для установления как химического, так и пространственного строения моносахаридов, большое значение имеют разнообразные варианты их окисления. При действии на моносахариды – альдозы и кетозы – азотной кислотой затрагиваются обе концевые группы, в результате чего образуются дикарбоновые кислоты, которые называются **гликарвыми (сахарными)**. Так, при окислении D-глюкозы азотной кислотой образуется D-глюкарвая кислота (рис. 24).

Для суждения о конфигурации при атоме C² показательным то, что глюкарвая кислота может быть получена аналогичным образом из альдозы L-ряда (*какой? может ли быть получена окислением альдозы L-ряда D-маннаровая кислота?*).



Р с. 24

Предложите структуры оптически активных гексоз (по одному энантиомеру), при окислении которых образуются оптически неактивные гликарвые кислоты, а при восстановлении – оптически неактивные глициты.

При окислении альдоз более мягким окисляющим агентом – бромной водой – затрагивается только альдегидная группа и образуются **гликоновые** кислоты. Реакцию проводят в присутствии каталитического количества основания, например карбоната кальция. Учитывая, что обычно при окислении альдегида активным интермедиатом является его гидратированная форма, можно полагать, что при окислении альдозы реагирует циклическая полуацетальная форма. Сначала происходит депротонирование аномерной гидроксильной группы, затем электрофильная атака брома по отрицательно заряженному атому кислорода, после чего происходит осуществляемое основанием отщепление элементов бромистого водорода (β -элиминирование относительно связи C–O) с образованием внутримолекулярного сложного эфира – лактона (см. «Оксикислоты»). Последующий гидролиз лактона приводит к гликоновой кислоте (в случае D-глюкозы – D-глюколактон и D-глюконовая кислота соответственно). При упаривании раствора последней образуется γ -лактон, восстановлением которого амальгамой натрия можно вернуться к D-глюкозе (рис. 25).

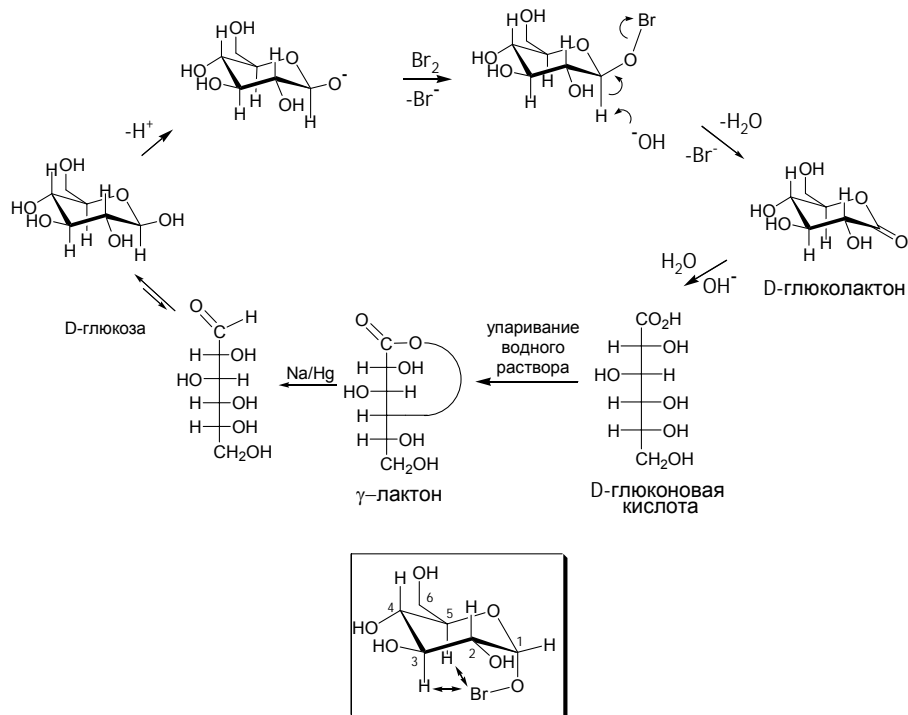


Рис. 25

Интересно отметить, что β -аномер окисляется быстрее α -аномера, вследствие того что конформация α -аномера, необходимая для реализации стадии отщепления, дестабилизирована взаимодействием атома брома с аксиально расположенными атомами водорода в положениях 3 и 5 (**объясните этот факт с точки зрения механизма реакции элиминирования типа E_2**).

По своему отношению к окислителям сахара делят на два типа – *восстанавливающие* и *невосстанавливающие*. При действии реактивов Бенедикта, Фелинга и Толленса восстанавливающие сахара окисляются в соответствующие им гликоновые (альдоновые) кислоты. Реактив Толленса представляет собой раствор соли $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$, образующийся при растворении нитрата серебра в водном аммиаке. При его взаимодействии с альдозой ее альдегидная группа окисляется в карбоксильную, а катион серебра восстанавливается до металлического серебра. Внешне это выглядит как образование зеркальной поверхности на стенках пробирки, в которой проводят реакцию, с чем и связано ее название как качественной пробы – **реакция серебряного зеркала**. Кстати, лучшие зеркала получают именно с использованием этой реакции, проводя восстановление соли серебра глюкозой на поверхности стекла. Действие реактивов Фелинга и Бенедикта основано на восстановлении сахаром соли двухвалентной меди в оксид меди (I) в щелочной среде. Отличие этих реактивов заключается в способе стабилизации ионов двухвалентной меди в щелочной среде: реактив Фелинга представляет собой раствор комплекса соли меди (II) с винной кислотой, а реактив Бенедикта – с лимонной.

Как известно, кетоны, в отличие от альдегидов, не окисляются такими мягкими окислителями, как ионы одновалентного серебра или двухвалентной меди. Тем не менее кетозы, например фруктоза, также являются восстанавливающими сахарами. Дело в том, что в щелочной среде реализуется равновесие между фруктозой, глюкозой и маннозой, составляющими, как указывалось выше, триаду однотипных по конфигурации $\text{C}^3\text{--}\text{C}^5$ моносахаридов. Их взаимопревращение осуществляется через общую для всех трех *виц*-ендиольную таутомерную форму, и окислению подвергается не сама фруктоза, а находящиеся в равновесии с ней альдозы (рис. 26).

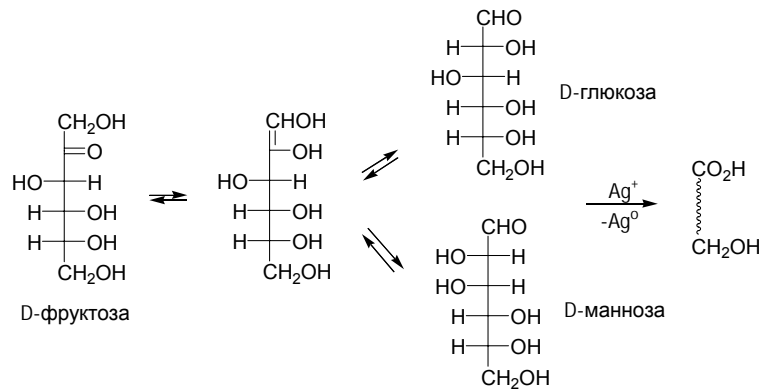


Рис. 26

Непросто получить кислоту, соответствующую окислению концевой первичной спиртовой группы альдозы с сохранением альдегидной группы. Соединения этого типа называют **гликуроновыми** кислотами. Как правило, их получают не путем прямого окисления, а опосредованно – через последовательность реакций (рис. 27). Тем не менее, гликуроновые кислоты довольно широко распространены в природе.

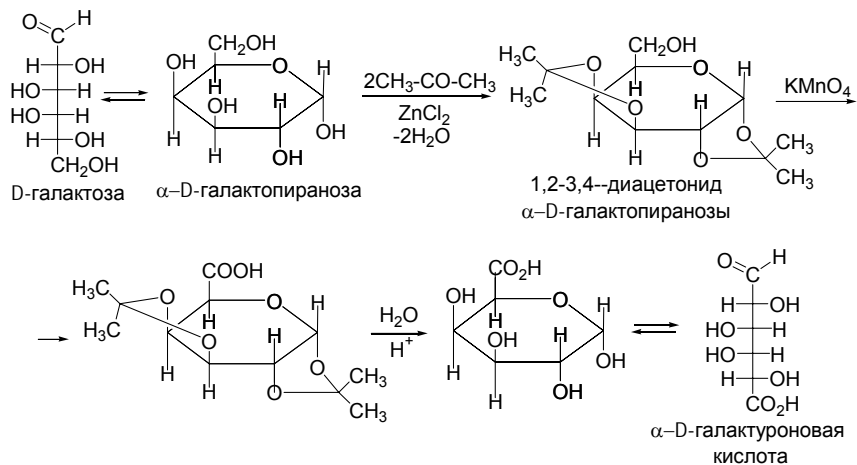


Рис. 27

Предложите механизм реакции α -D-галактопиранозы с ацетоном. В чем заключается роль хлорида цинка?

Как известно, α -гликоли окисляются периодат-ионом с расщеплением связи C-C. Эта реакция характерна также и для β -амино-спиртов, ацилоинов и α -гидроксикарбоновых кислот (рис. 28).

Подобным образом окисляются альдозы и кетозы, а также их разнообразные производные. Расход окислителя и состав продуктов этой окислительной фрагментации характеристичны в отношении строения исходного соединения, благодаря чему она нашла применение для установления строения моносахаридов.

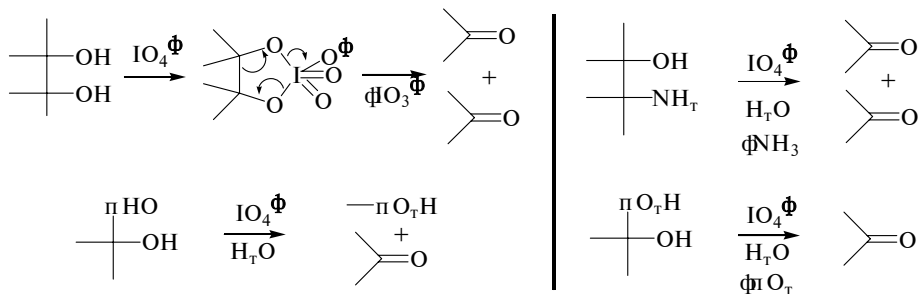


Рис. 28

Так, на окисление глюкозы расходуется 5 молей периодата, и образуется 5 молей муравьиной кислоты и 1 моль формальдегида. (рис. 29).

Окислительную деградацию углеводы претерпевают и при энергичном действии азотной кислоты. Особенно эффективно в плане установления строения моносахаридов, например размера полуацетального цикла и конфигурационной принадлежности, применение окислительной деградации в комбинации с этерификацией гидроксильных групп (см. выше). Так, при окислении O-метилглюкопиранозида расходуется 2 моля периодата, с образованием 1 моля муравьиной кислоты и диальдегида (Г), который далее превращается в щавелевую и D-глицериновую кислоты.

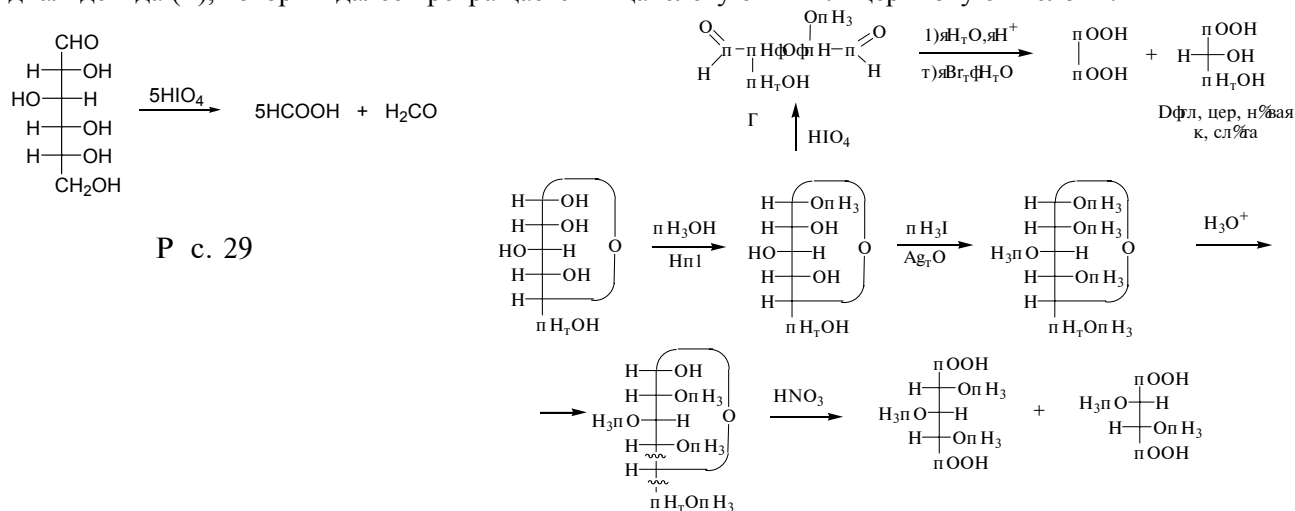
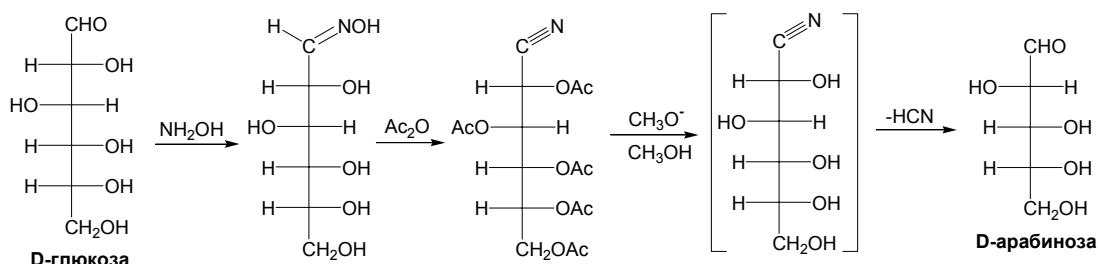


Рис. 30

Последнее обстоятельство указывает на принадлежность исходного моносахарида к D-ряду. В стереохимическом аспекте важно и то, что конечными продуктами деградации являются оптически неактивная триметоксиглутаровая и D-диметоксиянтарная кислоты (рис. 30).

Укорачивание углеродной цепи и общая методология установления строения моносахаридов

Поскольку образование циангидрина при взаимодействии альдегида с цианистым водородом обратимо и положение равновесия зависит от pH среды и соотношения реагентов, это обстоятельство может быть использовано для укорачивания углеводной цепи. Пример реализации этого процесса (метод **Воля**) приведен на рис. 31.



На первой стадии при взаимодействии альдозы с гидроксиламином образуется оксим, который дегидратируется при действии уксусного ангидрида (*предложите механизм этой реакции*). Одновременно происходит ацилирование всех свободных гидроксильных групп. Последующая переэтерификация при взаимодействии с метанолом приводит к расщеплению сложноэфирных групп и возникает циангидринная группировка, которая под действием основания теряет цианистый водород, превращаясь в альдегидную группу. Для связывания цианид-иона и, следовательно, смещения равновесия в сторону альдегида процесс можно проводить в нейтральной среде в присутствии ионов серебра, которые образуют прочный комплекс с цианид-ионом. (*Объясните, почему в этом случае не происходит окисление альдегидной группы?*) На рис. 31 приведен переход от D-глюкозы к D-арабинозе

(какая альдоза образуется, если приведенную последовательность превращений провести с D-маннозой?).

Для укорачивания углеводной цепи применяют и метод **Рурфа**, представленный на рис. 31 на примере превращения D-глюкозы в D-арабинозу. Ключевая стадия в этом методе – свободнорадикальное декарбосилирование кальциевой соли глюконовой кислоты (глюконата кальция) под действием смеси перекиси водорода и солей трехвалентного железа (реактив Фентона). Выход на этой стадии обычно не превышает 30–40 %.

Приведенные выше методы укорачивания углеродной цепи моносахаридов являются важной составной частью общей методологии установления их строения, в рамках которой эти методы применяются в комбинации с иными превращениями. В качестве примера может быть рассмотрена схема, представленная на рис. 32.

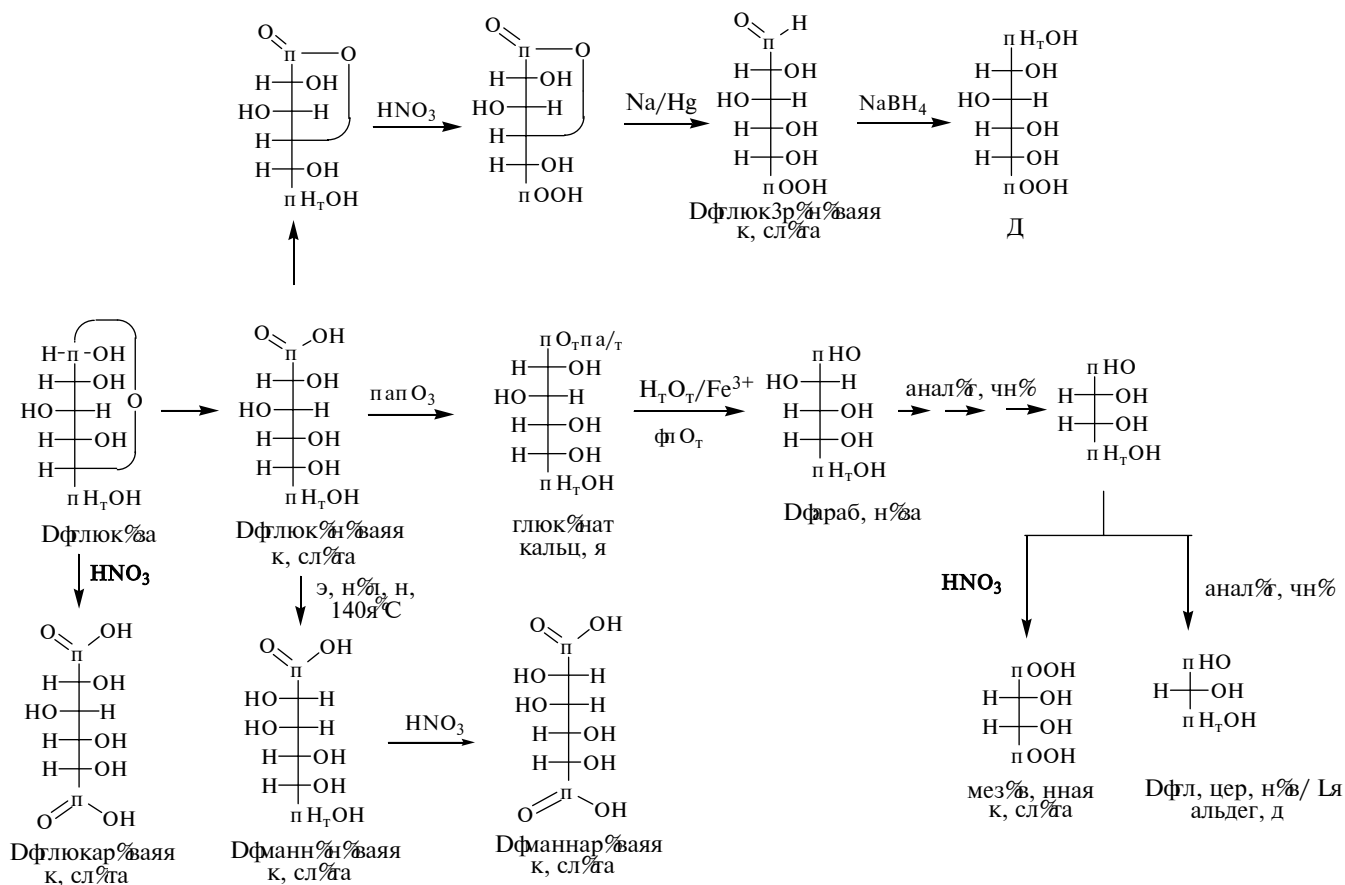


Рис. 32

Окислением альдозы, в данном случае D-глюкозы, азотной кислотой получена оптически активная гликаровая кислота, что исключает комбинации конфигураций при асимметрических атомах углерода, отвечающих оптически неактивному соединению. Кроме того, эта же кислота может быть получена из другой альдозы, что указывает на противоположность конфигураций при атомах C-2 и C-5 гликаровой кислоты и соответственно на соотношение конфигураций при этих атомах в исходной альдогексозе.

Правомерность такого вывода иллюстрируется тем, что в результате нагревания полученной из альдозы гликоновой кислоты в хинолине, вызывающем аномеризацию по C-2, и последующего окисления аномера образуется оптически активная аровая кислота, которая может быть получена прямым окислением только одной из альдогексоз. Дополнительную информацию аналогичного плана дает показанное на схеме превращение исследуемой альдогексозы через гликоновую кислоту в уроновую и затем в гликоновую кислоту Д.

Определите, из какой альдозы может быть получена прямым окислением кислота Д и к какому конфигурационно-му ряду относится эта альдоза.

Далее осуществляется укорачивание углеродной цепи по Руффу, а получаемая альдопентоза подвергается аналогичному исследованию с соответствующими выводами о соотношении конфигураций при асимметрических атомах углерода. Следующее укорачивание приводит к альдотетрозе, дающей оптически неактивную «аровую» кислоту, а завершающее – к стандартному соединению – D-глицериновому альдегиду, что характеризует конфигурацию при C-5 исследуемой альдогексозы. Совокупность результатов всех представленных на рис. 32 превращений дает полную информацию о строении исследуемого моносахарида.

Удлинение углеродной цепи. Синтез моносахаридов

В исследовании строения и синтезе моносахаридов важная роль принадлежит и методам удлинения углеродной цепи. Чтобы нарастить ее на один атом углерода, применяют метод **Килиани–Фишера** (рис. 33).

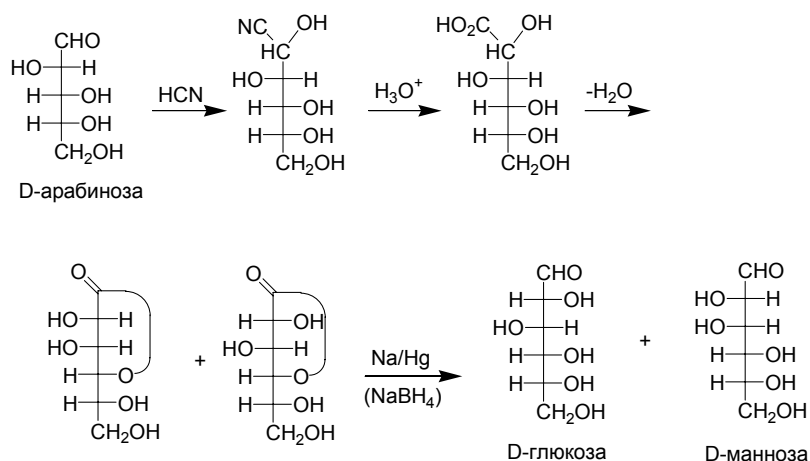


Рис. 33

На первой стадии проводят взаимодействие альдозы с цианистым водородом с образованием циангидрина. Поскольку в результате этого формируется новый асимметрический центр, возникают два эписмерных циангидрина. Вторая стадия – гидролиз нитрильной группы – приводит к двум эписмерным гликоновым кислотам, которые дегидратируются, давая соответствующие лактоны. Смесь этих лактонов может быть легко разделена и далее каждый из них восстанавливают либо амальгамой натрия, либо боргидридом натрия в соответствующие альдозы. Так, из D-арабинозы могут быть получены D-глюкоза и D-манноза, а из D-глицеринового альдегида – все альдопентозы и -гексозы D-ряда.

А. М. Бутлеров показал, что в слабощелочном растворе формальдегида в результате реакции, аналогичной бензоиновой конденсации, возникает простейшая альдоза – гликолевый альдегид, из которого далее в результате альдольной конденсации образуются рацемические смеси альдотетроз и -гексоз (рис. 34).

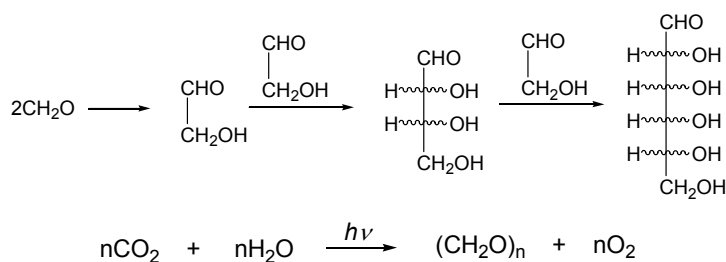


Рис. 34

В природе моносахариды образуются в результате ассимиляции углекислоты в сложном процессе фотосинтеза, протекающем с участием хлорофилла и ферментов.

Прочие химические превращения моносахаридов

Моносахариды содержат функции, природа и взаимное расположение которых создают возможность для формирования эфирных связей в циклическом варианте, т. е. образования кислородсодержащих гетероциклов. К этому типу превращений по существу относится рассмотренное выше замыкание полуацетального цикла в результате внутримолекулярного взаимодействия спиртовой и альдегидной групп. Наряду с этим присутствие уже только спиртовых гидроксильных групп предопределяет способность моносахаридов к внутримолекулярному образованию простых эфирных связей и дегидратации с формированием ароматического гетероциклического фрагмента фурана. Такие превращения происходят при **взаимодействии моносахаридов с кислотами**. Например, при нагревании пентоз с разбавленной серной кислотой образуется важное производное фурана – фуран-2-альдегид или фурфурол (рис. 35).

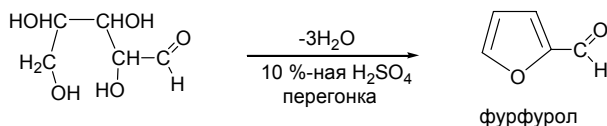


Рис. 35

На этом превращении основано производство фурфурола, в котором в качестве сырья используются материалы растительного происхождения (отруби, кочерыжки, шелуха семян подсолнечника или ячменя), богатые пентозанами – полисахаридами с высоким содержанием пентозных фрагментов. В промышленном производстве фурфурола эти материалы нагревают с перегретым водяным паром – полисахарид подвергается гидролизу, а образующиеся при этом пентозы превращаются в фурфурол.

Подобное превращение претерпевают при нагревании с концентрированными кислотами и гексозы, однако образующийся в ходе реакции оксиметилфурфурол в условиях ее протекания претерпевает превращение, показанное на рис. 36 приводящее к простейшей γ -кетокислоте – леулиновой кислоте.

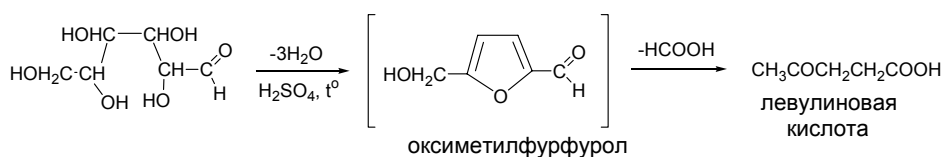


Рис. 36

При действии на моносахариды разбавленных щелочей происходит эпимеризация с установлением равновесия между относящимися к одной триаде двумя альдозами и кетозой (см. выше). Действие концентрированной щелочи приводит к их глубокому разложению.

Большое значение имеют превращения, претерпеваемые моносахаридами в ходе биохимических процессов. При этом моносахариды образуются, как правило, в результате ферментативного гидролиза полисахаридов, проходящего через стадию образования дисахаридов (см. ниже). Эти превращения могут происходить двояким образом: в отсутствие кислорода (*анаэробные процессы*) и в его присутствии (*аэробные процессы*). Типичным анаэробным процессом является спиртовое брожение. В промышленном производстве питьевого спирта в качестве растительного сырья чаще всего используется пшеница, содержащая полисахарид крахмал, который под действием ферментов, присутствующих в проросших зернах ячменя (солгод), гидролизует с образованием дисахарида мальтозы. Может также использоваться сырье, содержащее дисахарид – сахарозу (например, сахарная свекла или сахарный тростник). При производстве технического этилового спирта чаще всего перерабатывают всевозможные материалы, содержащие полисахарид целлюлозу, которая при ферментативном гидролизе дает дисахарид целлобиозу. Все указанные дисахариды при гидролизе с участием ферментов, содержащихся в случае мальтозы и сахарозы в дрожжах, продуцируют глюкозу. Из глюкозы в результате сложной последовательности катализируемых ферментами превращений образуется пировиноградная кислота, которая далее декарбоксилируется до ацетальдегида, восстанавливающегося до этилового спирта (рис. 37).

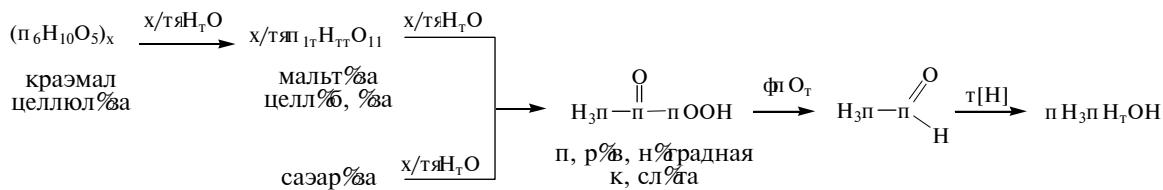


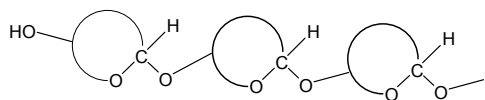
Рис. 37

Пировиноградная кислота является ключевым промежуточным продуктом и в других анаэробных и аэробных процессах превращения углеводов. В анаэробном процессе, протекающем в мышцах и иных тканях (гликолиз), глюкоза превращается в полисахарид гликоген, в форме которого организм запасает глюкозу. По мере необходимости гликоген снова продуцирует глюкозу, окисление которой кислородом до углекислоты и воды является источником энергии. В мышцах при недостатке кислорода пировиноградная кислота восстанавливается до L(+)-α-гидрокси-пропионовой (L(+)-молочной) кислоты.

Пировиноградная кислота является ключевым полупродуктом и в аэробных процессах брожения и клеточного дыхания. Однако в этих условиях она превращается не в этиловый спирт, а в иные продукты (уксусная, масляная, яблочная, лимонная, рацемическая молочная и другие кислоты, бутиловый спирт, ацетон и др.).

Ди- и полисахариды

В природе углеводы встречаются обычно в виде олиго- и полисахаридов – полиэфиrow, образованных моносахаридами. При этом фрагменты моносахаридов могут быть одинаковыми или различными. Соответственно такие полисахариды подразделяют на гомо- и гетерополисахариды. По крайней мере, со стороны одного из двух фрагментов моносахарида, образующих эфирную связь, она



Р, с. 38

формируется с участием аномерной гидроксильной группы, стоящей у атома С-1, а со стороны другого, как правило, с участием гидроксильной группы, стоящей у атома С-4, реже какой-либо иной, в том числе и аномерной гидроксильная группа. На рис. 38 схематически представлено строение фрагмента линейного полисахарида.

Растения и животные обычно запасают углеводы в виде гомополисахаридов.

Дисахариды

Мальтоза представляет собой дисахарид, молекула которого состоит из двух одинаковых фрагментов – остатков глюкозы (рис. 38).

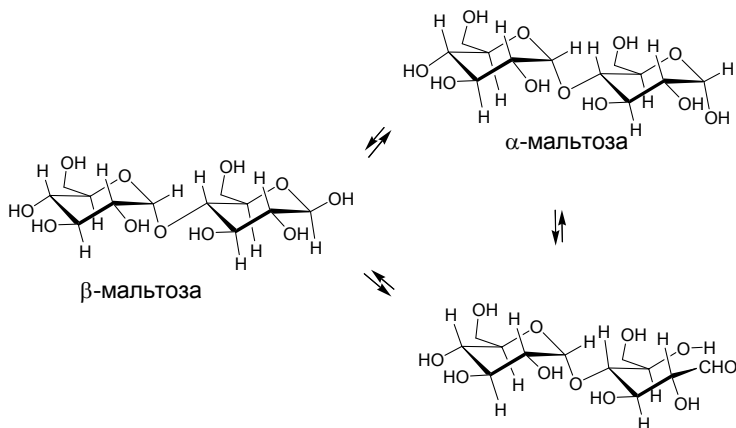


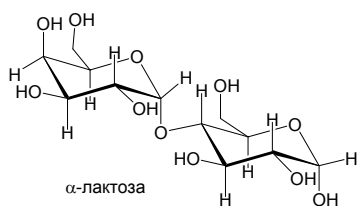
Рис. 39

Систематическое название β -мальтозы – O- α -D-глюкопиранозил-(1,4)- β -D-глюкопираноза. Символ «O» говорит о том, что фрагменты глюкозы соединены между собой гликозидной связью через атом кислорода. Цифры в скобках указывают на расположение гидроксильных групп, которые образуют гликозидную связь.

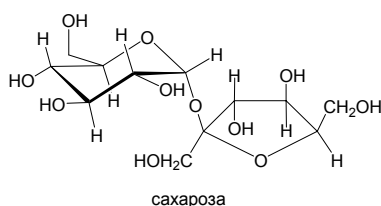
Приведенное название соответствует тому, что соединение рассматривается как глюкоза (вторая часть названия), в которой атом водорода гидроксильной группы, стоящей у C-4, заменен радикалом, отвечающим первой части названия, на что указывает суффикс «ил». Символы α и D означают, что гликозидная эфирная связь со стороны заместителя образована α -ориентированной аномерной гидроксильной группой моносахарида, относящегося к D-ряду. Символ β свидетельствует о том, что свободная полуацетальная гидроксильная группа моносахарида, составляющего основу названия, является β -ориентированной. Кроме того, обе части названия показывают, что полуацетальные циклы в обоих моносахаридных фрагментах являются пиранозными. Поскольку в молекуле присутствует свободная аномерная гидроксильная группа, β -мальтоза, во-первых, способна подвергаться мутаротации, а стало быть, существует и α -мальтоза, и, во вторых, относится к восстанавливающим сахарам. Все эти особенности строения β -мальтозы важны в том отношении, что она воспроизводит элементарное дисахаридное звено полисахаридов группы крахмала (см. ниже).

Целлобиоза или O- β -D-глюкопиранозил-(1,4)- β -D-глюкопираноза во всем сходна с мальтозой с тем отличием, что гликозидная связь образована β -ориентированной гидроксильной группой. Целлобиоза воспроизводит элементарное дисахаридное звено полисахарида целлюлозы (см. ниже).

Лактоза или молочный сахар (полное название O- β -D-галактопиранозил-(1,4)- α -D-глюкопираноза) – дисахарид, содержащийся в молоке млекопитающих. В промышленности лактозу получают из молочной сыворотки. В состав молекулы лактозы входят остатки двух различных гексоз – галактозы и глюкозы. Ее структура приведена на рис. 40.



Р, с340



Р, с341

Интерпретируйте название α -лактозы, укажите аномерный атом углерода, за счет которого происходит мутаротация. Относится ли лактоза к восстанавливающим сахарам?

Сахароза, O- α -D-глюкопиранозил-(1,2)- β -D-фруктофураноза (рис. 41), она же свекловичный или тростниковый сахар – дисахарид, в состав молекулы которого входят

фрагменты двух разных моносахаридов – глюкозы и фруктозы.

Особенностью сахарозы, отличающей ее от рассмотренных выше дисахаридов, является то, что фрагменты моносахаридов соединены гликозидной связью, сформированной двумя аномерными гидроксильными группами, т. е. оба остатка моносахарида – и фруктофураноза, взятая за основу названия, и глюкопираноза, трактуемая как заместитель, являются **гликозидами**. Отсюда ясно, что не может существовать α - и β -форм сахарозы – есть только одна форма, не подверженная мутаротации, и, следовательно, сахароза не относится к восстанавливающим сахарам, т. е. не окисляется ни реактивом Толленса, ни раствором Бенедикта.

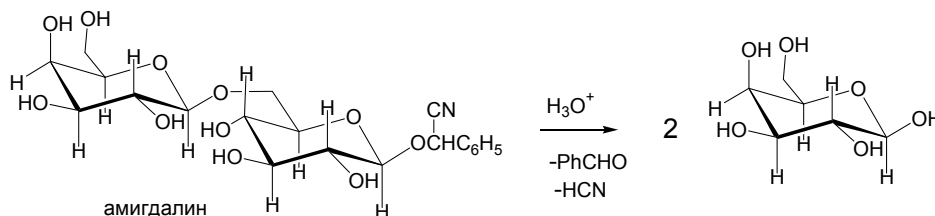


Рис. 42

В природе встречаются также гликозиды дисахаридов. Типичным примером является **амигдалин**, содержащийся в косточках горького миндаля, слив, черешен, персиков и др. Он является β -гликозидом дисахаридов гентиобиозы – O- β -D-глюкопиранозил-(1,5)- β -D-глюкопиранозы, агликоном в котором

является остаток нитрила D-(-)-миндальной кислоты (см. «Оксикислоты»). Соответственно при кислотном гидролизе амигдалин дает две молекулы глюкозы, по одной молекуле бенzalдегида (так он впервые и был получен) и цианистого водорода (рис. 42).

Полисахариды

Природные полисахариды – полиэферы, которые могут содержать тысячи фрагментов моносахаридных остатков. Их наиболее важными представителями являются крахмал и целлюлоза.

Крахмал представляет собой основной источник резервной энергии в растительных клетках, в которых он присутствует в виде гранул, содержащих две основные фракции – **амилозу** (около 20 %) и **амилопектин** (80 %). Кислотный гидролиз как амилозы, так и амилопектина приводит к единственному моносахариду – D-глюкозе, т. е. оба эти соединения являются гомополиэфирами, образованными фрагментами D-глюкозы.

Единственный дисахарид, который образуется при гидролизе амилозы – (+)-мальтоза, следовательно, фрагменты глюкозы в ее составе соединены только атомами C-4 и C-1, а гликозидная связь имеет α -ориентацию (рис. 43).

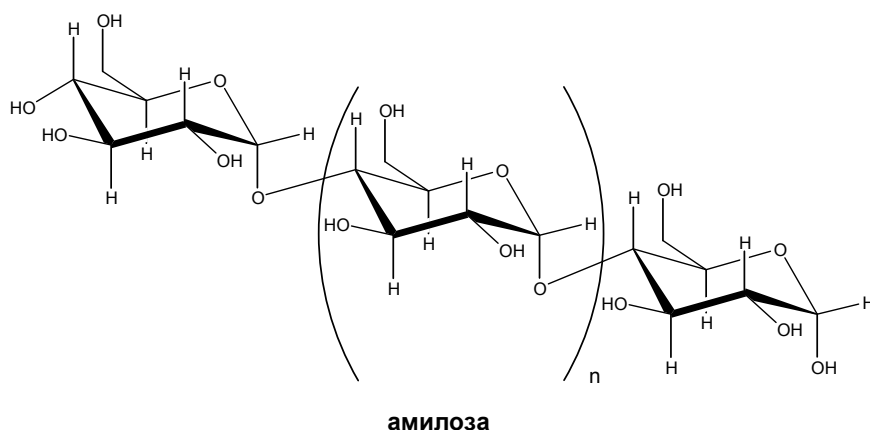


Рис. 43

Длина амилозной цепи составляет примерно 200 моносахаридных единиц, что соответствует молекулярной массе $\sim 40\ 000$. Эта величина может быть получена и без привлечения специальных физических методов исследования – путем осуществления несложных химических превращений. Первая стадия – исчерпывающее метилирование свободных гидроксильных групп, за которым следует гидролиз до метилированных производных глюкозы. Легко видеть, что в центральных звеньях имеется три доступных для метилирования гидроксильных группы – в положениях 2, 3 и 6. Что касается концевых фрагментов, то в каждом глюкозном фрагменте их по четыре – соответственно в положениях 2, 3, 4, 6 (слева) и 1–3, 6 (справа). Поэтому после гидролиза метилированной амилозы образуется смесь тетра- и триметилированных производных глюкозы, в которой доля тетраметилированного производного, соответствующего концевому слева фрагменту глюкозы, составляет примерно 0,5 %, т. е. общее число глюкозных фрагментов составляет примерно 200.

Какое производное глюкозы образуется при гидролизе полностью метилированной амилозы из расположенного справа на рис. 43 концевого фрагмента глюкозы?

Макромолекула амилозы свернута в спираль и хорошо известная реакция йода с крахмалом (йодкрахмальная проба) – появление интенсивно-синей окраски – связана с образованием молекулярного комплекса, в котором молекула йода размещается внутри спирали амилозы.

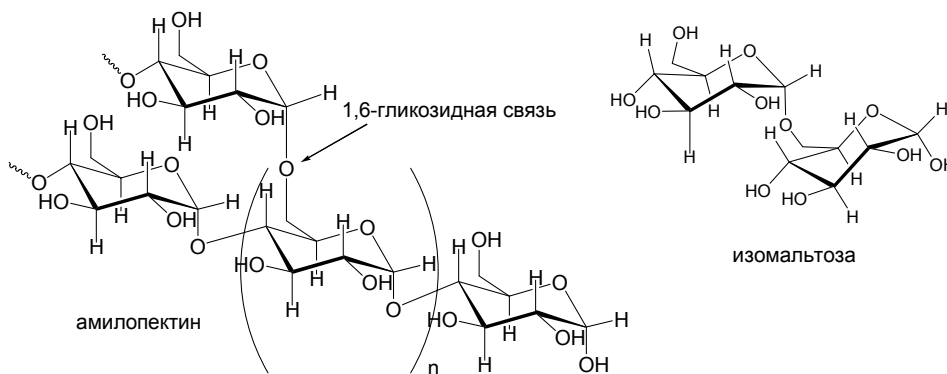


Рис. 44

При гидролизе амилопектина наряду с мальтозой образуется небольшое количество изомальтозы (рис. 44). Этот факт свидетельствует о том, что молекула амилопектина также построена из остатков D-глюкозы, однако, в отличие от амилозы, это не линейный, а разветвленный полиэфир, разветвления в котором обусловлено образованием 1,6-гликозидной связи. Учитывая относительно небольшое количество образующейся при гидролизе изомальтозы, можно сделать вывод о том, что степень разветвления невелика. Действительно, молекула амилопектина состоит примерно из 1 000 остатков D-глюкозы, причем точки отщепления разделены 20–25 глюкозными фрагментами.

Определите, какой аномер изомальтозы изображен на рис. 44. Укажите аномерные гидроксильные группы. Является ли изомальтоза восстанавливающим сахаром? Относятся ли амилоза и амилопектин к восстанавливающим сахарам?

Цепи в молекуле амилопектина до точек разветвления имеют достаточную длину для того, чтобы образовывать на этих участках спиральную структуру, благодаря чему амилопектин также дает цветную реакцию с йодом. При частичном гидролизе амилопектина образуется смесь олигосахаридов, которые называются **декстринами**. Одно из применений декстринов – использование их в качестве загустителей, например в типографских красках.

В организме животных вырабатывается аналог амилопектина – **гликоген**, отличающийся большей разветвленностью молекулы. Гликоген является источником резервной энергии, поскольку при физических нагрузках он превращается в глюкозу. Накапливание гликогена происходит преимущественно в печени и в мускулатуре.

Максимально возможное содержание гликогена в тканях человека составляет 50–60 г. При дальнейшем поступлении энергии гликоген перестает вырабатываться и начинается синтез жиров.

Целлюлоза – линейный полиэфир, образованный 1,4-сочлененными фрагментами D-глюкозы и отличающийся от амилозы β -ориентацией гликозидных связей (рис. 45).

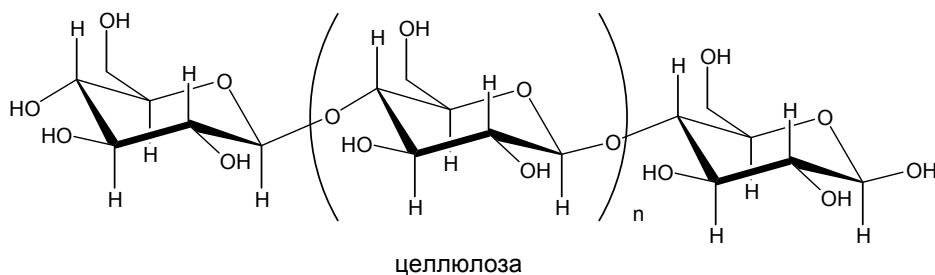


Рис. 45

Целлюлоза содержится в большинстве растений и, в отличие от крахмала, не гидролизруется в организме большинства животных и человека. Таким образом, казалось бы, незначительная разница в строении амилозы и целлюлозы приводит к тому, что последняя не является для них источником энергии. В отличие от этого, многие микроорганизмы способны расщеплять β -гликозидные связи, превращая целлюлозу в D-глюкозу. Именно благодаря этому жвачные животные способны питаться целлюлозой, а поверхность планеты очищается от остатков погибших растений. Применение

ферментативного расщепления позволяет использовать целлюлозу и как доступное сырье, например, для производства технического (гидролизного) этилового спирта (см. выше).

Хлопковое волокно представляет собой практически чистую целлюлозу, отличающуюся тем, что она сформирована в виде волокон, пригодных для непосредственного использования в производстве ткани. Из целлюлозы древесины невозможно изготовить волокна физическим воздействием и значительная ее часть используется после очистки в производстве бумаги. Тем не менее целлюлоза древесины тоже используется для производства ткани. Для того чтобы получить волокна, ее переводят в растворимую в воде форму действием сероуглерода в щелочной среде. При этом часть гидроксильных групп превращается в анионные ксантогенатные группы, что и придает модифицированной таким образом целлюлозе растворимость в воде. При выливании такого раствора (он называется **вискозой**) тонкими струйками в водный раствор кислоты (экструзия) происходит обратный процесс – расщепление поликсантогената с образованием исходной целлюлозы, теперь сформированной в виде волокон, и сероуглерода, который отделяют и возвращают в процесс (рис. 46).

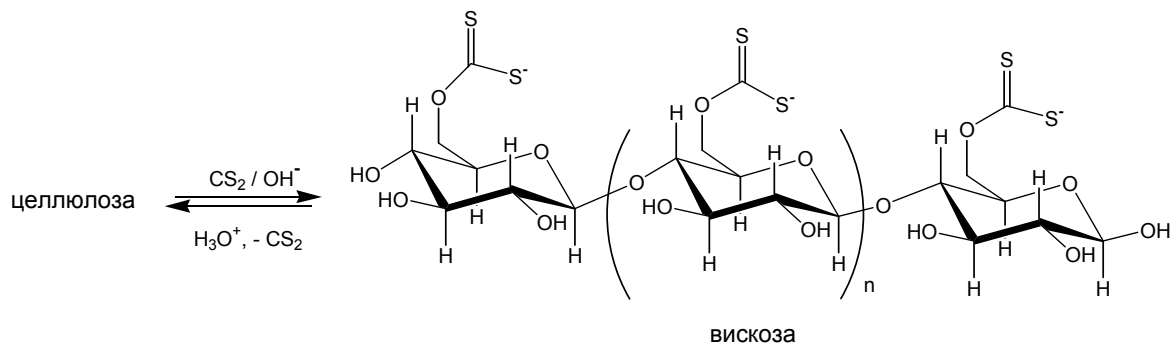


Рис. 46

Из производимого таким способом волокна получают вискозную ткань (так называемый вискозный шелк). С помощью аналогичных по химизму, но иных по аппаратному оформлению операций получают **целлофан** (которые многие путают с полиэтиленом) и искусственный заменитель кожи – **кирзу**. С полным основанием можно сказать, что кирзовые сапоги изготовлены из древесины.

Предложите качественную пробу, позволяющую отличить полиэтилен от целлофана.

Волокно хлопчатника используют для изготовления не только непосредственно хлопчатобумажных тканей, но также и ацетатного шелка, киноплёнки и некоторых других материалов. Для этого целлюлозу превращают в триацетат (в расчете на фрагмент глюкозы) взаимодействием с уксусным ангидридом – термопластичный полимер, из которого можно формировать плёнки или волокна. При нитровании целлюлозы нитрующей смесью образуется тринитрат, который называется **пироксилином** или бездымным порошком. Твердый раствор нитроцеллюлозы, отвечающий меньшей, чем в предыдущем случае, степени нитрования, в камфоре называется **целлулоидом**. Он используется для изготовления игрушек, мячей для настольного тенниса и т. п. Недостатком целлулоида является его высокая горючесть. В свое время из него изготавливали фото- и киноплёнку, однако по указанной причине в настоящее время для этих целей используют ацетат целлюлозы.

Изобразите структурные формулы ацетата и нитрата целлюлозы. Что вы можете сказать об устойчивости хлопчатобумажной и вискозной тканей, а также ацетатного шелка по отношению к кислотам и щелочам?

Ракообразные и многие насекомые (например, тараканы) имеют панцирь – наружный скелет, состоящий преимущественно из **хитина** – полимера 2-ацетамидо-2-дезоксид-D-глюкозы (рис. 47). Кроме хитина в состав материала панциря входит некоторое количество неорганических солей, которые могут быть отмыты разбавленной соляной кислотой.

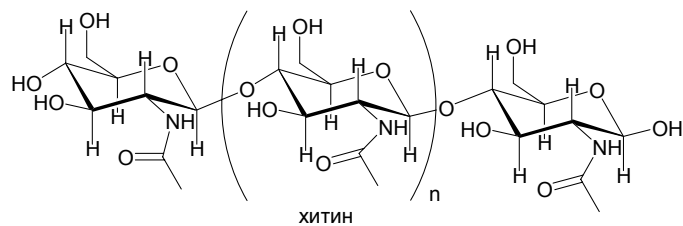


Рис. 47

Хитиновый панцирь не растет в процессе развития организма, поэтому насекомые и ракообразные время от времени по мере роста линяют – меняют панцирь. При нагревании хитина в щелочном растворе происходит гидролиз ацетамидных групп с сохранением полимерной углеводной цепи. Полученный при этом полимер называется хитазаном. Хитин также является доступным сырьем для получения 2-амино-2-дезоксид-Д-глюкозы, которая образуется при его кислотном гидролизе с выходом до 70 %.

Изобразите 2-амино-2-дезоксид-Д-глюкозу в проекции Фишера и в виде формулы Хеурса.