

## Лекція №24-26.

### Тема: Вуглеводи.

#### План

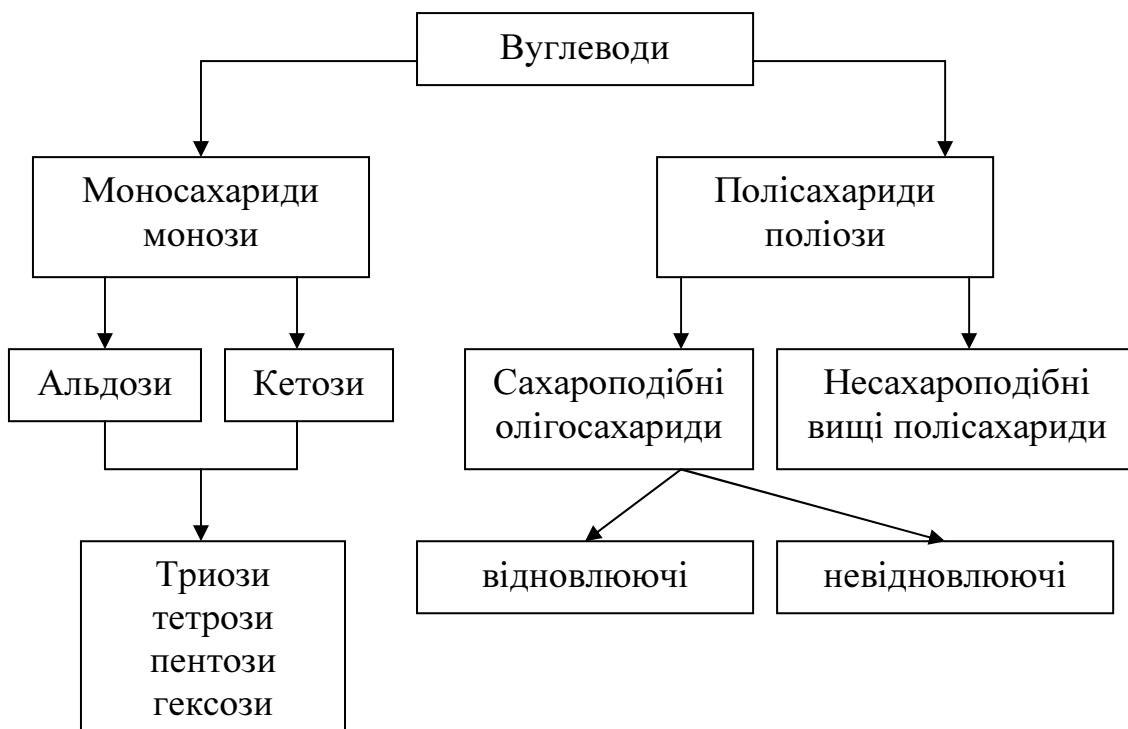
1. Загальна характеристика. Їх значення. Класифікація.
2. Номенклатура. Ізомерія. Оксикарбонільні форми моносахаридів.
3. Циклічні форми моносахаридів.
4. Таутомерія та мутаротація.
5. Хімічні властивості моносахаридів.
6. Дисахариди. Їх будова і властивості.
7. Вищі полісахариди. Їх будова і властивості.

#### **1. Загальна характеристика. Їх значення. Класифікація.**

Органічні речовини, які відносять до класу вуглеводів, широко розповсюджені в живій природі. Представниками вуглеводів є виноградний цукор (глюкоза), фруктовий цукор (фруктоза), буряковий і тростинний цукор (сахароза), крохмаль, целюлоза та ряд інших. У результаті процесу фотосинтезу рослинами щорічно на нашій планеті синтезується велика маса вуглеводів, яка оцінюється вмістом вуглецю, що становить  $4 \cdot 10^{10}$  т. Близько 80% сухої речовини рослин припадає на вуглеводи.

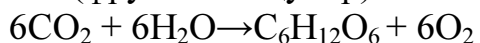
Вуглеводи входять до складу їжі і є одними з найважливіших харчових продуктів людини. Потреба людини в енергії покривається при харчуванні значною мірою як раз за рахунок вуглеводів. Вуглеводи є необхідною складовою частиною організму людини і тварин, це вони виконують важливі біологічні функції. Вуглеводи поділяють на 2 великі групи: прості вуглеводи, або моносахариди (монози), і складні вуглеводи, або полісахариди (полози). Простими називають такі вуглеводи, які не піддаються гідролізу з утворенням простих сахаридів.

Хімічний склад простих вуглеводів можна подати загальною формулою  $C_nH_{2n}O_n$ , де  $n = 4, 5, 6, 7$  і т.д. Складні вуглеводи здатні гідролізуватися і утворювати при цьому прості сахариди. Полісахариди, в свою чергу, поділяють на низькомолекулярні (олігосахариди) і високомолекулярні (полісахариди). Олігосахариди утворені з невеликої кількості залишків молекул моносахаридів – від 2-х до 10-ти. Найпростішими олігосахаридами є дисахариди, молекули яких складаються з 2-х залишків моносахаридів. Полісахариди складаються з великої кількості залишків молекул моносахаридів.



**2. Хімічний склад** моносахаридів описується загальною формулою  $C_nH_{2n}O_7$ . Назву моносахаридів утворюють з грецької назви числівника, який вказує кількість вуглецевих атомів у молекулі моносахариди, і закінчення *-оза*. Так, моносахариди, в молекулі яких є 5 атомів карбону, називають пентозами, моносахариди, молекули яких мають 6 вуглецевих атомів, називають гексозами.

Молекули моносахаридів мітять від 4 до 10 атомів вуглецю, проте найбільше значення мають моносахариди з 5 і 6 атомами вуглецю тобто пентози  $C_5H_{16}O_5$  і гексози  $C_6H_{12}O_6$ , а з гексоглюкози (виноградний цукор) і фруктози (фруктовий цукор).



Глюкоза – багатоатомний спирт; містить 5 ОН-груп, альдегідну групу.

Класифікація. Моносахариди поділяють на групи залежно від:

- 1) кількості атомів вуглецю в молекулі;
- 2) наявності в них альдегідної або кетонної групи;
- 3) конфігурації їх молекул, тобто від просторового розміщення груп атомів біля найвіддаленішого від карбонільної групи асиметричного атома вуглецю.

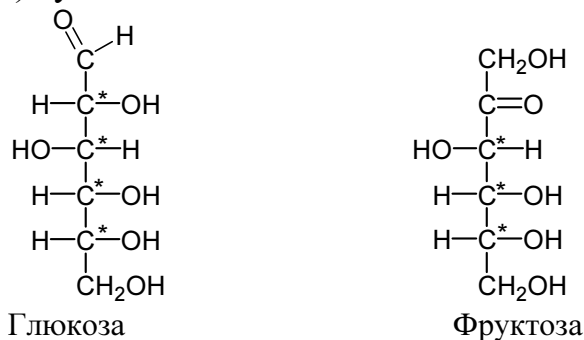
Так, залежно від кількості вуглецевих атомів моносахариди поділяють на тетрози, пентози, гексози.

Разом з тим моносахариди, які містять альдегідну групу, відносять до групи альдоз, а моносахариди з кетонною групою – до групи кетоз. Глюкоза є альдогексозою, оскільки в її молекулі є альдегідна група і 6 вуглецевих атомів. Фруктоза є кетогексозою.

Ізомерія. Для моносахаридів характерні кілька видів ізомерії:

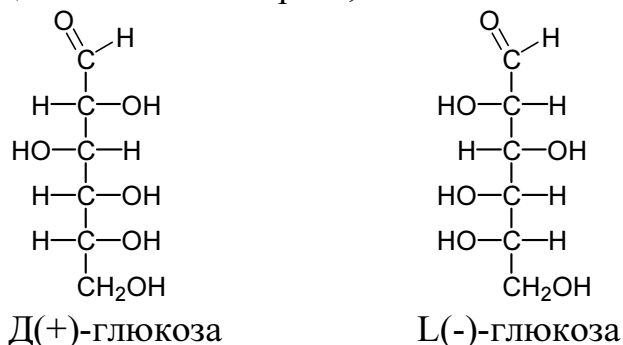
1) ізомерія, зумовлена наявністю альдегідної або кетонної групи. Прикладом такої ізомерії є глюкоза і фруктоза. Вони мають однакову молекулярну формулу  $C_6H_{12}O_6$ , але відрізняються тим, що глюкоза містить альдегідну групу, а фруктоза – кетонну;

2) ізомерія, зумовлена наявністю асиметричних атомів вуглецю. У молекулі альдогексози (наприклад, глюкози) і кетогексози (наприклад, фруктози) є асиметричні (сполучені з 4-ма різними атомами або групами атомів) вуглецеві атоми. Вони в хімічних формулах позначені зірочками:



Альдогексоза має 4 асиметричних вуглецевих атоми кетогексоза – 3. Отже, глюкоза і фруктоза є оптично активними речовинами. Вони обертають площину поляризації світла. Всі моносахариди мають асиметричні атоми карбону і існують у вигляді декількох оптичних ізомерів. Загальна кількість ізомерів визначається за формулою німецького вченого Фішера:  $N = 2^n$ , де  $N$  – кількість оптичних ізомерів,  $n$  – число асиметричних вуглецевих атомів. На основі цієї формули легко обчислити, що для альдогексози, яка має 4 асиметричних атоми вуглецю, повинно існувати 16 просторових оптичних ізомерів ( $2^4=16$ ). Одним з цих ізомерів є глюкоза, 8 з цих 16 ізомерів мають D-, тобто праву конфігурацію, а 8 – L-, ліву. Для кетогексози, яка містить 3 асиметричних атомів вуглецю повинні існувати 8 просторових ізомерів ( $2^3=8$ ), 4 з них мають D-конфігурацію, а 4 – L-конфігурацію. Одним з цих ізомерів є фруктоза.

У молекулі природної глюкози гідроксильної групи біля асиметричних вуглецевих атомів розміщуються в просторі так : біля 2-го, 4-го і 5-го вуглецевих атомів – справа, а біля 3-го – зліва:



Для кожного з оптичних ізомерів існує єдиний його антипод або дзеркальний ізомер, або енантіомер. Всі інші ізомери є діастереомерами.

Так як оптичні антиподи однакові по фізичним та хімічним властивостям, то для того, щоб вказати на протилежність їх просторової

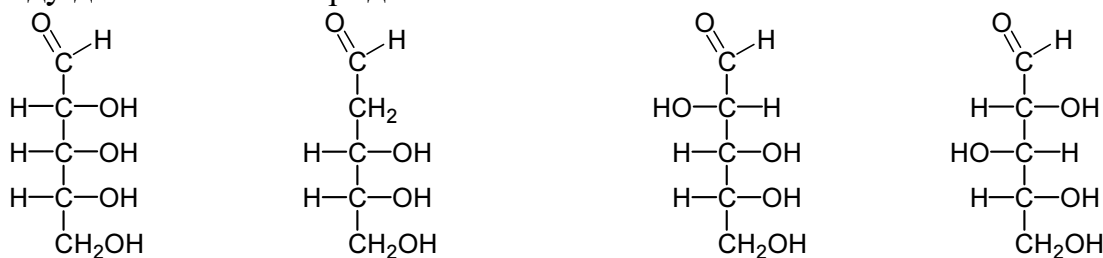
конфігурації, до назви цукру додають букву D або L. D-ізомером називають той, у формулі якого OH-група останнього асиметричного атому вуглецю (рахують від карбонільної групи) повернута праворуч, а у L-ізомера – ліворуч.

Належність моносахаридів до D або L-ряду має величезне біологічне значення в рослинних та тваринних організмах. У більшості випадків утворюються тільки D-ізомери моносахаридів, майже всі L-ізомери добувають тільки синтетичними методами. Тваринні організми засвоюють лише моносахариди D-ряду.

Для зручного написання конфігурації моносахаридів Фішер запропонував відображати їх проєкційними формулами. Вуглецевий ланцюг відобразився вертикальною лінією, на кінцях якої пишуть першу і останню функціональну групи (альдегідну групу завжди пишуть зверху). Групи H і OH пишуть праворуч і ліворуч від ланцюга, узгоджено з їх просторовим розташуванням в молекулі. Такі формули називають оксикарбонільними.

Найбільш широко розповсюджені в природі пентози і гексози.

Серед альдопентоз найбільш відомі D-рибоза, D-дезоксерибоза, які входять до складу нуклеїнових кислот, і D-аробіноза, D-ксилоза, які входять до складу деяких полісахаридів:

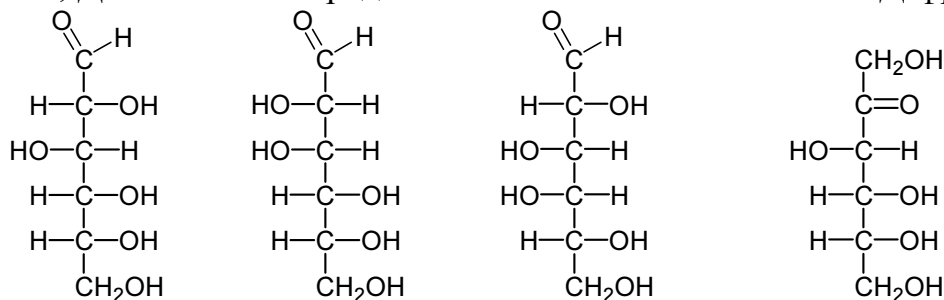


D-рибоза                      2-дезоксид-рибоза                      D-аробіноза                      D-ксилоза

За формулою Фішера розраховують кількість оптичних ізомерів.

Гексози мають 16 ізомерних форм, 15 з них – оптичні ізомери.

Серед 16 стереоізомерних альдогексоз найважливішими є D-глюкоза, D-маноза, D-галактоза. Серед кетоз найбільше значення має D-фруктоза:



D-глюкоза                      D-маноза                      D-галактоза                      D-фруктоза

D-глюкоза, D-маноза, D-галактоза є діастереомерами, вони не оптичні антиподи (дзеркальні ізомери).

Діастереомерні моносахариди, які відрізняються конфігурацією груп тільки при α-вуглецевих атомах та альдегідній групі, називають епімерами. Наприклад, епімерами є D-глюкоза і D-маноза, D-галактоза.

### 3. Циклічні форми моносахаридів.

### 4. Таутомерія і мутаротація.

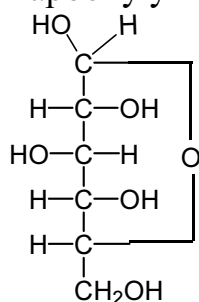
На підставі оксикарбонільних форм моносахаридів можливо припустити що вони проявляють відповідно до оксикарбонільної структури властивості, які характеризують їх, як багатоатомні спирти та альдегіди або кетони. Про те вивчення хімічних властивостей показало, що в деяких випадках моносахариди не дають характерних реакцій по альдегідній та кетонній групах.

Для пояснення цих протиріч ще в кінці минулого століття було виявлено деяке припущення, - що монози мають подвійну будову:

- 1) вони можуть знаходитися в оксикарбонільній формі, яка має вільну альдегідну або кетонну групи;
- 2) можуть знаходитися у циклічній або напівацетальній формі, яка не має вільної альдегідної або кетонної груп.

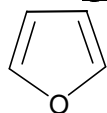
В результаті подальших досліджень встановили, що в твердому стані моносахариди мають циклічну будову, а в розчинних – вони можуть знаходитися в оксикарбонільній і циклічній формах, які можуть взаємно переходити одна в одну.

Утворення циклічних (напівацетальних) форм здійснюється в результаті взаємної альдегідної групи глюкози з гідроксилом 5-ого або 4-ого вуглецевого атому. Ці групи, які взаємодіють між собою, можуть зближуватися одна з одною у просторі конфігурації вуглецевого ланцюга. А оскільки ці групи полярні то, вони притягуються і взаємодіють між собою відповідно до полярності їх зв'язків. В наслідок такої взаємодії розривається  $\pi$ -зв'язок карбонільної групи і атом водню гідроксилу 5-го вуглецевого атома приєднується до карбонільного атома кисню. Таким чином біля першого атома карбону утворюється новий гідроксил (глікозидний).

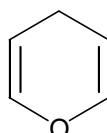


$\alpha$ , Д-глюкопіраноза

Моносахариди, які мають в циклі 5 атомів: 4 – карбону та 1 – кисню називають фуранозами:



Напівацетальні структури, які мають цикл утворений з 6 атомів (5 – С, 1 – О) називають піранозними:



В оксикарбонільній формі перший атом вуглецю, який входить до альдегідної групи – не асиметричний. При утворенні не напівацетальних форм перший атом вуглецю стає асиметричним. Тому в напівацетальній формі з'являється п'яти асиметричний атом. В результаті, при замкненні циклу, утворюється 2 циклічні напівацетальні форми, які розрізняються між собою просторовим розташуванням напівацетального гідроксильного атома.

Для моносахаридів D-ряда та циклічна форма, у якій напівацетальний гідроксил розташований праворуч відносно площини кільця, називається  $\alpha$ -формою, а та форма, в якій він повернутий ліворуч –  $\beta$ -формою.

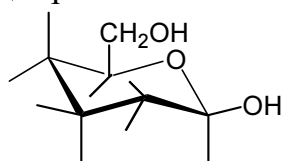
Таким чином для глюкози можливе існування оксикарбонільних форм: 2  $\alpha$ -форми та 2  $\beta$ -форми; перша – піранозна, друга – фуранозна.

Таким чином в напівацетальних структурах 1-й атом карбону стає асиметричним. Його характеризують  $\alpha$ - та  $\beta$ -форми.

$\alpha$ - і  $\beta$ -форми є дзеркальними ізомерами або антиподами, вони є діастереомери (аномерні).

Таким чином глюкоза може мати 5 форм, але в природі найчастіше зустрічається у вигляді  $\beta$ -глюкопіранози.

Для D-глюкози найбільше енергетично вигідним є розташування у вигляді крісла:



Майже аналогічно виглядає і фруктоза.

Таким чином з оксикарбонільної форми D-глюкози можуть бути отримані 4 напівацетальні форми:  $\alpha$ -D-глюкопіраноза,  $\beta$ -D-глюкопіраноза,  $\alpha$ -D-глюкофураноза,  $\beta$ -D-глюкофураноза.

При настанні таутомерної рівноваги в рівноважній системі переважають  $\alpha$ - і  $\beta$ -піранозні форми, дуже мало напівацетальних  $\alpha$ - і  $\beta$ -фуранозних форм, а оксикарбонільних – менше 1%.

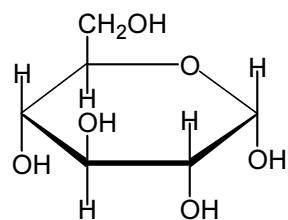
Таутомерію D-фруктози можна зобразити схемою:

Процес розчинення моносахаридів у воді супроводжується своєрідним оптичним ефектом, який отримав назву явища мутаротації. Воно полягає в тому, що кут обертання свіжоприготовленого розчину моносахаридів протягом деякого часу змінюється (зростає або зменшується), поки не досягне деякої постійної величини, яка характерна для певного моносахариду.

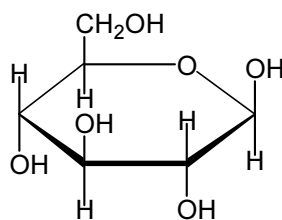
Мутаротацією пояснюється утворення різних напівацетальних форм, які взаємно переходять одна в одну.

Для більш реального зображення циклічних молекул моносахаридів використовують так звані формули Хеуорса. В цих формулах фуранозні і піранозні цикли молекул моносахаридів зображують у вигляді правильних 5-ти та 6-тикутників, розміщених перпендикулярно до площини малюнка. Групи атомів, які розміщені в просторі біля асиметричних атомів вуглецю

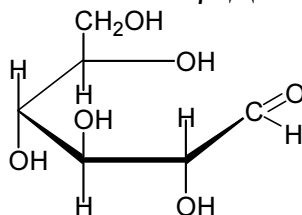
справа, у цих формулах записують знизу, під циклом. Зверху, над циклом, записують групи атомів, розміщені в просторі зліва. Атоми вуглецю в циклі, як правило, не записують:



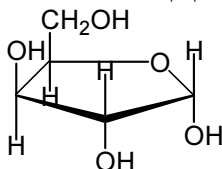
$\alpha$ -Д-глюкопіраноза



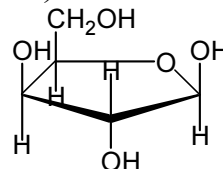
$\beta$ -Д-глюкопіраноза



Д-глюкоза (оксикарбонільна форма)



$\alpha$ -Д-глюкофураноза

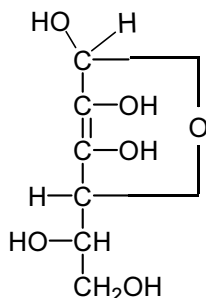


$\beta$ -Д-глюкофураноза

Циклічні піранозні форми моносахаридів стійкіші, ніж фуранозні, тобто шестичленні цикли молекул моносахаридів міцніші, ніж п'ятичленні.

#### Аскорбінова кислота.

Генетично близький за будовою до моносахаридів вітамін С, або аскорбінова кислота, яка належить до 4-ряду.



Аскорбінова кислота (антицинговий вітамін) широко розповсюджена в природі: плоди шипшини (до 1 т на 100 г), цитрусові (50 мг на 100 г), петрушка (150 мг).

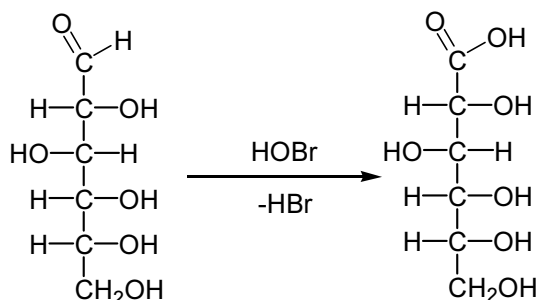
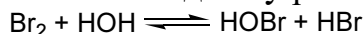
Добова потреба людини в вітаміні близько 40 мг, але вона змінюється залежно від умов хвороби, куріння, фізичної праці. В зв'язку зі своєю будовою аскорбінова кислота малостійка. При нагрівання, зберіганні та доступі кисню вона швидко окислюється.

### **5. Хімічні властивості моносахаридів.**

Моносахариди являють собою сполуки зі змішаними функціями. Так, як в розчинах вони існують в декількох таутомерних формах, зв'язаних між собою в рівновагу, в залежності від умов і природи діючого реагенту в реакцію можуть вступати або оксикарбонільна форма, або циклічні

напівацетальні форми. При цьому рівновага буде безперервно посуватися в бік утворення той форми, яка вступає до взаємодії.

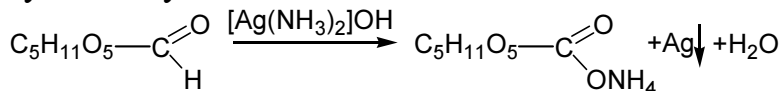
1) Окислення. В реакції окислення моносахариди вступають в оксикарбонільній формі, по альдегідній групі. Використовують м'які окислювачі, тому що під дією сильних окислювачів утворюються більш складні продукти. Наприклад, при окисненні Д-глюкози бромною водою, утворюється Д-глюконова кислота. Окислювач HOBr (кислота), яка утворюється в водному розчині броду:



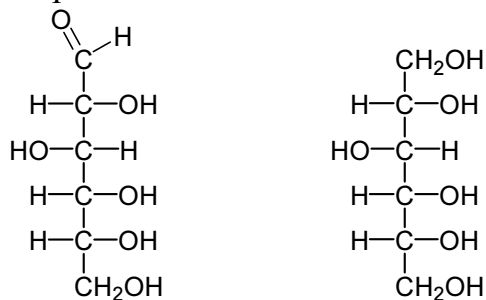
Д-глюкоза

Д-глюконова кислота

Якісними реакціями на моносахариди є реакції окислення аміачним розчином оксиду срібла та рідиною Фелінга. При цьому утворюється осад металевого срібла в першому випадку або цегляного – червоний осад  $\text{Cu}_2\text{O}$  у другому випадку:



2) Відновлення. При відновленні Д-глюкози воднем при наявності kat (Ni) утворюється шестиатомний спирт – Д-сорбіт:



Д-глюкоза

Д-сорбіт

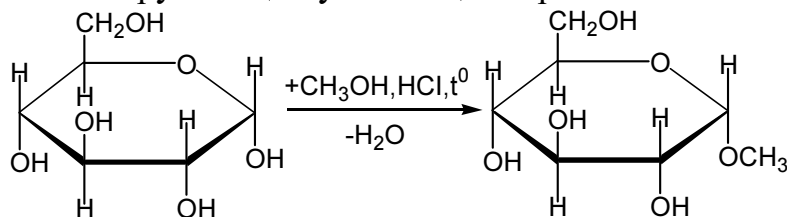
Цю реакцію також дає і фруктоза. Сорбіт використовують, як замітник сахарози в харчуванні людей, хворих на цукровий діабет.

3) Утворення простих ефірів. Завдяки присутності в молекулах моносахаридів декількох гідроксильних груп, моносахариди проявляють властивості багатоатомних спиртів. Найбільше значення мають реакції етерифікації (утворення складних ефірів).

Серед гідроксильних груп моносахаридів найбільш активний в реакціях напівацетальний гідроксил, висока рухомість атома водню в цьому гідроксилі обумовлена здібністю перетворення напівацетальних форм у оксикарбонільні.



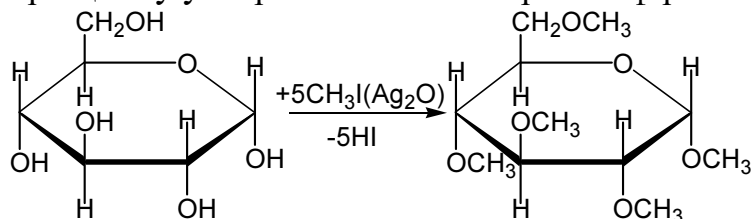
При взаємодії моносахаридів зі спиртами утворюються неповні прості ефіри – глікозиди. В цій реакції приймає участь лише напівацетальний гідроксил, який називають глікозидним гідроксидом. Інші спиртові гідроксильні групи в цих умовах ці спиртами не взаємодіють:



$\alpha$ -Д-глюкопіраноза метил- $\alpha$ -Д-глюкопіраноза

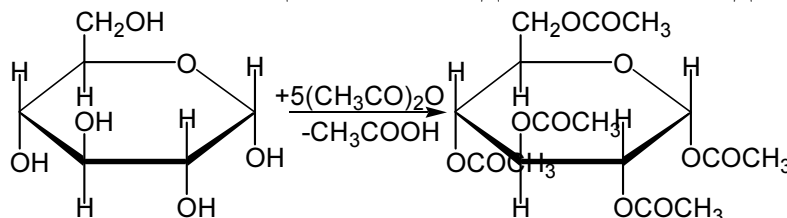
Глікозиди широко розповсюджені в природі і мають велике біологічне значення. В природних глікозидах моносахариди часто з'єднані з різноманітними не сахарними складними речовинами (барвники, алкалоїди). Не сахарний компонент, з'єднаний з глікозидом називають агліконом.

При дії на моносахариди йодистих алкілів можна замістити алкільними радикалами водень не тільки напівацетальної, але й всіх інших гідроксильних груп. При цьому утворюються повні прості ефіри моносахаридів:



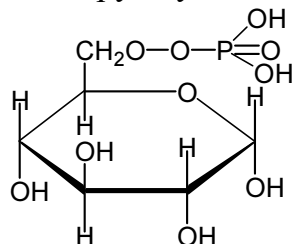
$\alpha$ -Д-глюкопіраноза пентаметил- $\alpha$ -Д-глюкопіраноза

4) Утворення складних ефірів. При дії на глюкозу оцтового ангідриду утворюються її пентацетальні похідні – повні складні ефіри.



$\alpha$ -Д-глюкопіраноза пентаацетил- $\alpha$ -Д-глюкопіраноза

В природі зустрічаються і мають велике значення неповні складні ефіри ортофосфорної кислоти і моносахаридів. Фосфати Д-глюкози і Д-фруктози утворюються як проміжні продукти при спиртовому бродінні. Фосфати беруть участь в утворенні нуклеїнових кислот.

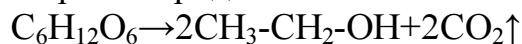


6-фосфат- $\alpha$ -Д-глюкопіранози

5) Бродіння моносахаридів. Бродінням називають розщеплення цукрі під впливом біологічних каталізаторів – ферментів. Процеси бродіння

відбуваються складними шляхами через ряд проміжних продуктів. Існують різні види бродіння, основні з них:

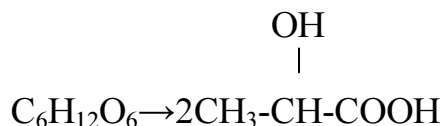
а) спиртове бродіння:



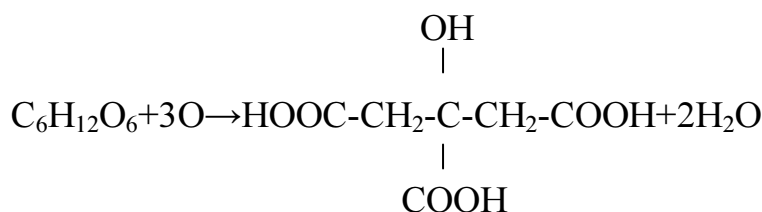
б) маслянокисле:



в) молочнокисле:



г) лимоннокисле:

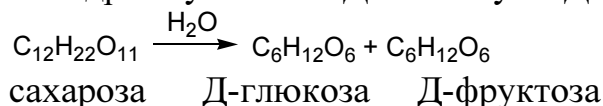


## 5. Дисахариди, їх будова і властивості.

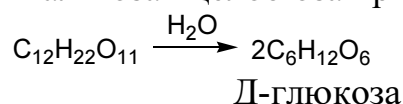
Дисахаридами називаються такі вуглеводи, які складаються з двох залишків моносахаридів. Молекула дисахариду приєднує молекулу води, утворює дві молекули моносахаридів.

Найпростішими природними дисахаридами є солодовий цукор, або мальтоза, целобіоза і буряковий, або тростинний цукор (сахароза). Всі ці дисахариди мають однакову формулу  $C_{12}H_{22}O_{11}$ .

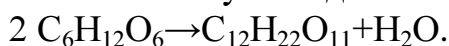
Склад дисахаридів легко з'ясувати, якщо провести гідроліз. Так, сахароза гідролізується на Д-глюкозу та Д-фруктозу.



Мальтоза і целобіоза при гідролізі дають 2 молекули Д-глюкози:



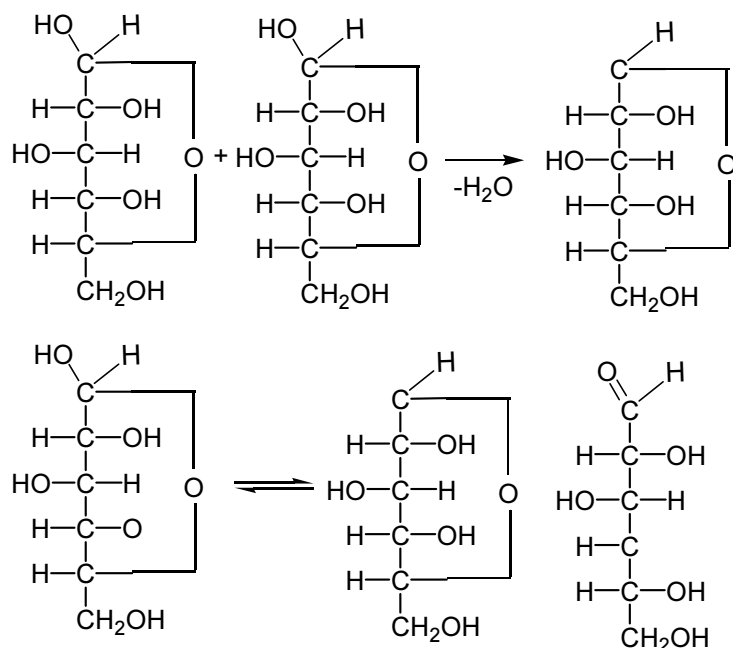
Дисахариди утворюються з двох молекул моносахаридів за рахунок відщеплення молекули води:



В утворенні зв'язку між молекулами моносахаридів приймають участь від однієї молекули обов'язково глікозидний гідроксил (напівацетальний), а від другої молекули – або спиртовий гідроксил (глюкозний), або глікозидний. В залежності від того, за рахунок яких гідроксилів утворюється вода і здійснюється зв'язок залишків моносахаридів, дисахариди поділяються за характером зв'язків на глікозид-глікози та глікозид-глікозиди, а за властивостями – на відновлюючі та невідновлюючі.

Якщо у творенні дисахариду приймає участь глікозидний і спиртовий (глюкозний) гідроксили, тобто залишки моносахаридів з'єднуються глікозид-глікозним зв'язком, утворюється відновлюючий дисахарид (наприклад, мальтоза і целобіоза).

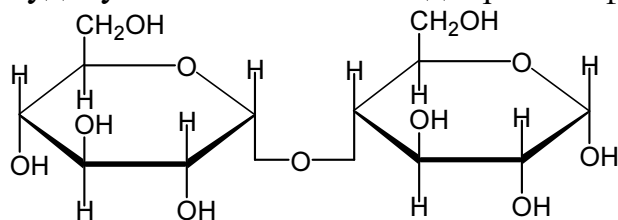
Мальтозу утворюють 2 молекули Д-глюкози в  $\alpha$ -піранозній формі:



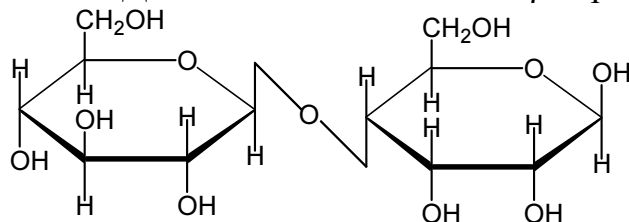
В другому моносахаридному залишку молекули мальтози залишається вільна напівацетальна гідроксильна група і в розчинах вона може таутомерно переходити в оксикарбонільну форму. Таким чином, мальтоза проявляє таутомерію і в водних розчинах існує в двох таутомерних формах.

В оксикарбонільній формі мальтоза дає всі реакції за рахунок альдегідної групи. При дії окислювачів альдегідна група мальтози окислюється до карбонільної, при цьому утворюється мальтобіонова кислота. Тому мальтоза відновлює іони  $Cu^{2+}$  (рідина Фелінга) і іони  $Ag^+$  (реакція срібного дзеркала), тому такі дисахариди називають відновлюючими дисахаридами.

Будову мальтози можна відобразити формулою Хеурса:



Целобіоза також складається з двох молекул Д-глюкози, але на відміну від мальтози Д-глюкоза знаходиться в  $\beta$ -піранозній формі:



Якщо в утворенні дисахариду беруть участь обидва глікозидних гідроксили, то два залишки об'єднуються глікозид-глікозидним зв'язком і утворюється невідновлюючий дисахарид (наприклад, сахароза).



Вищі полісахариди це природні полімери, які постають продуктами поліконденсації великої кількості (від декількох десятків до сотен тисяч) молекул моносахаридів. Залишки моносахаридів з'єднані кисневими містками у довгі нерозгалужені або розгалужені ланцюги.

При утворенні ланцюгів глікозидний гідроксил однієї молекули взаємодії зі спиртовим гідроксилом четвертого атому вуглецю іншої молекули. Таким чином, в полісахаридах залишки моносахаридів з'являються зв'язаними глікозид-глікозними зв'язками.

Вищі полісахариди гідролізуються кислотами або ферментами на більш прості цукри, майже до вихідних моносахаридів. Важливішими представниками вищих полісахаридів є крохмаль і целюлоза (клітковина).

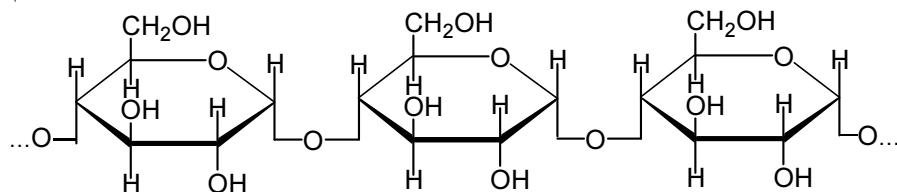
Молекули крохмалю і целюлози побудовані з залишків  $\alpha$ -Д-глюкопіранози, тому склад їх має загальну формулу  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , де  $n$  – величина порядку сотен, тисяч.

Крохмаль – дуже поширений в природі полісахарид, який утворюється в рослинах як кінцевий продукт (фотосинтезу) асиміляції ними  $CO_2$  з повітря під впливом енергії сонця. Накопичується як резервний матеріал у зернах злакових рослин, бульбах картоплі, є важливішою складовою частиною харчових продуктів рослинного походження.

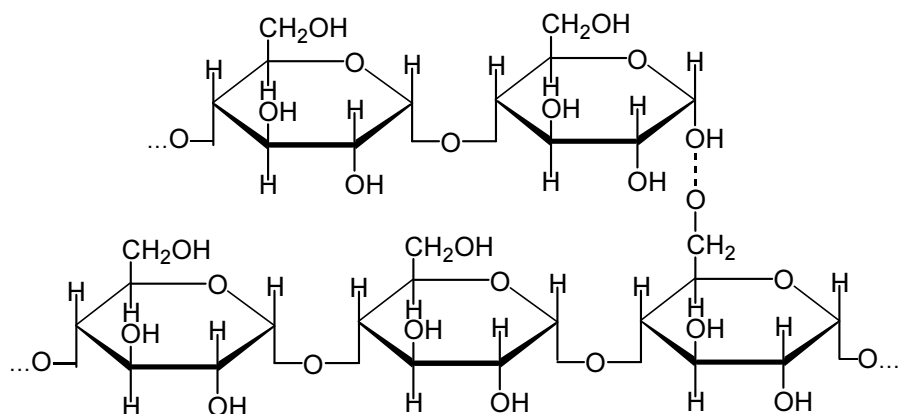
Крохмаль – неоднорідна речовина, це суміш полісахаридів  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , які відрізняються значенням  $n$ ; тобто молекули, утворені різною кількістю глюкопіранозних ланок і мають різну молекулярну масу.

При обробці крохмалю теплою водою його вдається розділити на 2 фракції: одна, яка розчиняється в теплій воді (складає 15-25%) називається амілозою; друга, нерозчинна і лише набрякає в теплій воді – амілопектин (75-85%).

Полісахариди амілози являють собою нерозгалужені ланцюги, побудовані по типу дисахариду мальтози. Залишки глюкози, в утворенні яких приймають участь  $\alpha$ -глікозидні і глікозні гідроксили у четвертого атома вуглецю:



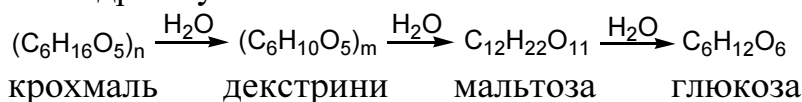
Молекули амілопектину більш складні, ніж амілози. Вони являють собою дуже розгалужені ланцюги:



Залишки глюкози у нерозгалуженій частині ланцюга амілопектину, як і амілози, зв'язані кисневими містками, утвореними  $\alpha$ -1,4-глікозид-глікозними зв'язками. У місцях розгалуження ланцюга утворюються додатково  $\alpha$ -1,6-глікозид-глікозні зв'язки.

За зовнішнім виглядом крохмаль – біла порошкоподібна речовина. У холодній воді крохмаль не розчинний, в гарячій – зерна його набрякають і утворюється колоїдний розчин – крохмальний клейстер. Йод дає з крохмалем характерне синє забарвлення. Крохмаль не виявляє відповідних властивостей.

При нагріванні з розведеними кислотами або під дією ферментів крохмаль гідролізується:

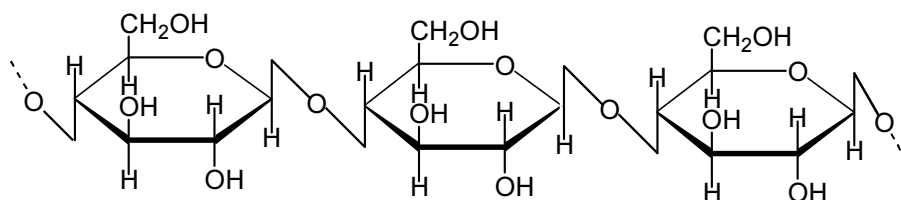


Спочатку при гідролізі утворюються декстрини, вони являють собою полісахариди зі значно більше короткими ніж у крохмалю ланцюгами, тобто  $m < n$ .

Декстрини утворюються з крохмалю також при дії на нього високих температур; так, в процесі випікання хлібу частина крохмалю борошно перетворюється у декстрини (утворення корки).

Целюлоза або клітковина – це полісахарид, який являє собою основну речовину з якої будуються стінки рослинних клітин. Целюлоза є головною складовою частиною деревини (до 70%), міститься в оболонці плодів, насіння та ін. Частина целюлози являє собою волокно бавовнику (вата). Клітковину містять і багато харчових продуктів (борошно, крупа, картопля, овочі).

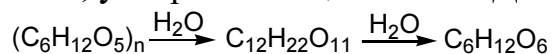
Також як і молекули крохмалю, молекули целюлози являють собою ланцюги, побудовані з залишків D-глюкози в піранозній формі. Основна різниця в будові крохмалю і целюлози полягає в тому, що в складі останніх глюкоза входить не в  $\alpha$ -, а в  $\beta$ -піранозній формі. Таким чином, ланцюги целюлози побудовані по типу дисахариду целюлози з багатьма  $\beta$ -1,4-глікозид-глюкозних зв'язків.



Не дивлячись на незначну різницю в будові молекул целюлози і крохмалю, вони різко відрізняються за властивостями.

Целюлоза являє собою волокнисту, дуже міцну речовину. Не розчинна у воді і в інших органічних речовинах. З розчином йоду не дає синього забарвлення.

При гідролізі, який проходить при тривалому кип'ятінні з розведеними кислотами, утворюється целобіоза і Д-глюкоза.

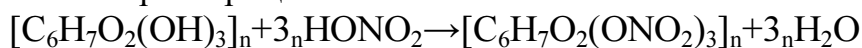


целюлоза      целобіоза      Д-глюкоза

В багатьох реакціях целюлоза проявляє властивості багатоатомного спирту. Кожна глюкозна ланка має 3 вільних гідроксили, тому загальна формула целюлози  $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ .

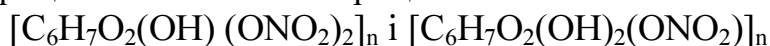
За рахунок вільних спиртових гідроксилів целюлоза утворює складні ефіри, які мають велике практичне значення.

При дії на целюлозу азотної кислоти в присутності сірної кислоти, утворюється тринітроцелюлоза.



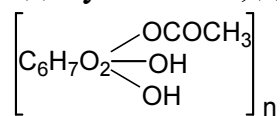
Тринітроцелюлоза (піроксилін) являє собою вогнебезпечну, дуже вибухову речовину і використовується для виготовлення бездимного пороху.

При неповному заміщенні водню гідроксильних груп утворюється динітроцелюлоза і моно нітроцелюлоза:

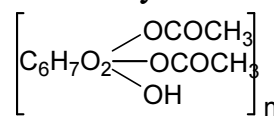


Суміш моно- і динітроклітковини називається колоїдною ватою, або колоксиліном. Розчин колоксиліну в суміші спирту й ефіру називають колодієм і застосовують у медицині для закріплення пов'язок. Колоксилін використовують також для виготовлення нітролаквів. Із суміші колоксиліну з камфорою виготовляють целулоїд. Повністю нітрована целюлоза (тринітрат клітковини) називається піроксиліном. Піроксилін є вибуховою речовиною і використовується для виготовлення бездимного пороху.

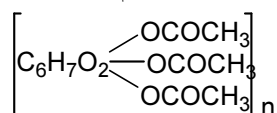
При взаємодії клітковини з сумішчю оцтового ангідриду і оцтової кислоти (при наявності  $kat - H_2SO_4$ ) утворюється ефіри клітковини і оцтової кислоти. Залежно від кількості введеного в реакцію оцтового ангідриду можна добути моно-, ді- і триацетилклітковину:



Моноацетилклітковина



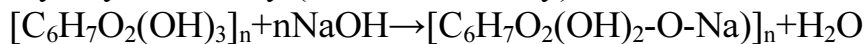
Діацетилклітковина



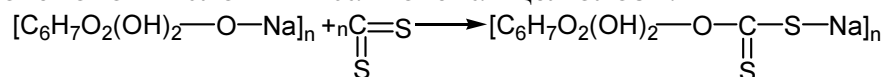
## Триацетилклітковина

Найширше застосування мають ді- і триацетилклітковина, з яких виготовляють ацетатний шовк (ацетатне волокно), негорючу рентгенівську і кіноплівку, лаки.

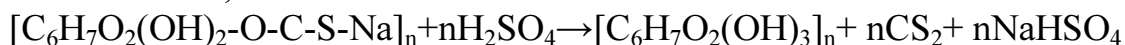
Целюлоза легко реагує з концентрованим розчином лугу і утворює при цьому лужну целюлозу (алкаліцелюлозу):



У промисловості цей процес називають мерсеризацією. Лужна целюлоза, взаємодіючи з сірковуглецем  $CS_2$ , утворює натрієву сіль ефіру ксантогенової кислоти – ксантогенат целюлози:



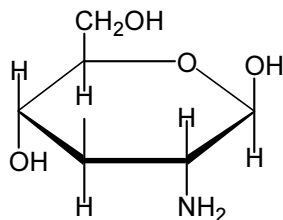
Цей ксантогенат має здатність розчинятися в лугах. Такий розчин називають віскозою. При продавлюванні віскози крізь фільтри у водний розчин  $H_2SO_4$  виділяється целюлоза, але у вигляді нитки. Таким методом добувають волокно, яке називають віскозним шовком:



Якщо віскозу, пластифіковану гліцерином, продавлювати в розчин кислоти крізь вузькі щілини, то утворюється тонка прозора пластина целюлози – целофан.

Ацетатний і віскозний шовк є штучними волокнами.

Хітин – це полісахарид, з якого побудовані міцні покриття комах, ракоподібних та деяких грибів. Він не розчиняється у воді, органічних розчинниках, дуже стійкий до дії лугів. Хітин побудований із залишків N-ацетилглюкозаміну (хітозаміну), які сполучені між собою  $\beta$ -1,4-глікозидними зв'язками:



В-Д-глюкозамін

## Література

1. Степаненко Б.Н. Курс органической химии. (в 2-х частях), ч. 2. Карбоциклические и гетероциклические соединения. Учеб. для вузов. 6-е перер. и доп. М.: Высшая школа. 1981.
2. Тейлор Г. Основы органической химии для студентов нехимических специальностей./ пер. с англ. Е.Д./ М.: Мир. 1989.
3. Черных В.П., Зименковский Б.С., Гриценко И.С. Органическая химия. В 3-х томах. Харьков: Основа. 1993, 1995, 1998.
4. Домбровський А.В. Органічна хімія. Навч. посіб. – К.: Вища школа. 1991