

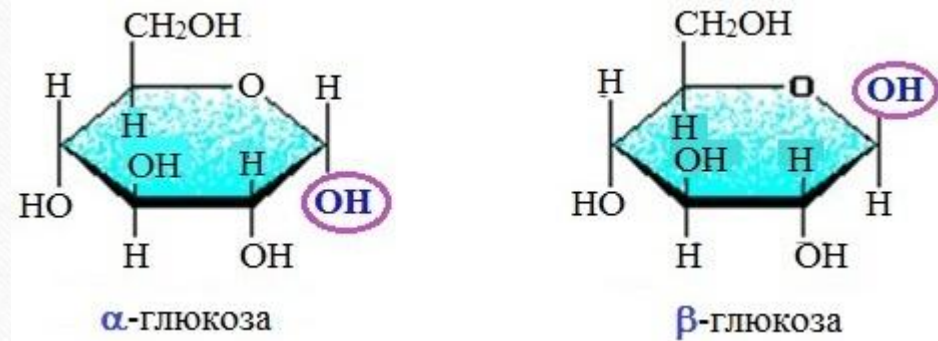
Углеводы
Полисахариды

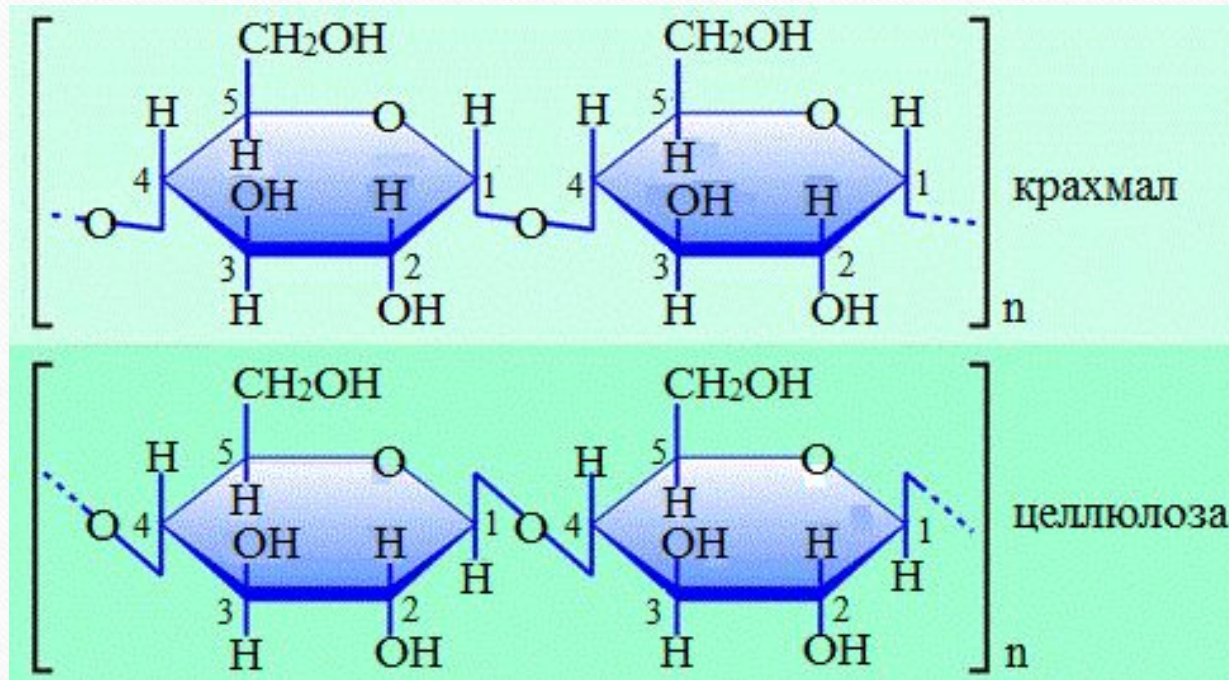
Полисахариды – это природные высокомолекулярные углеводы, макромолекулы которых состоят из остатков моносахаридов.

Полисахариды – высокомолекулярные несхароподобные углеводы, содержащие от десяти до сотен тысяч остатков моносахаридов (обычно гексоз), связанных гликозидными связями.

Основные представители - **крахмал** и **целлюлоза** - построены из остатков одного моносахарида - **глюкозы**. Крахмал и целлюлоза имеют одинаковую молекулярную формулу $(C_6H_{10}O_5)_n$, но совершенно различные свойства. Это объясняется особенностями их пространственного строения.

Крахмал состоит из остатков α -глюкозы, а целлюлоза – из β -глюкозы, которые являются пространственными изомерами и отличаются лишь положением одной гидроксильной группы (выделена цветом):





К важнейшим полисахаридам относится также **гликоген** $(C_6H_{10}O_5)_n$, образующийся в организмах человека и животных в результате биохимических превращений из растительных углеводов. Как и крахмал, гликоген состоит из остатков α-глюкозы и выполняет подобные функции (поэтому часто называется животным крахмалом).

Биологическая роль полисахаридов

Полисахариды необходимы для жизнедеятельности животных и растительных организмов. В живой природе они выполняют важные биологические функции:

- структурных компонентов клеток и тканей;
- энергетического резерва;
- защитных веществ.

Они являются одним из основных источников энергии, образующейся в результате обмена веществ организма. Принимают участие в иммунных процессах, обеспечивают сцепление клеток в тканях. Являются основной массой органического вещества в биосфере.

Структурные полисахариды придают клеточным стенкам прочность.

Водорастворимые полисахариды не дают клеткам высохнуть.

Резервные полисахариды по мере необходимости расщепляются на моносахариды и используются организмом.

Физические свойства

Полисахариды — аморфные вещества, не растворяются в спирте и неполярных растворителях, растворимость в воде варьируется. Некоторые растворяются в воде с образованием коллоидных растворов (амилоза, слизи, пектовые кислоты, арабин), могут образовывать гели (пектины, альгиновые кислоты, агар-агар) или вообще не растворяться в воде (клетчатка, хитин).

КРАХМАЛ - ОСНОВНОЙ УГЛЕВОД
ПИЩИ ЧЕЛОВЕКА

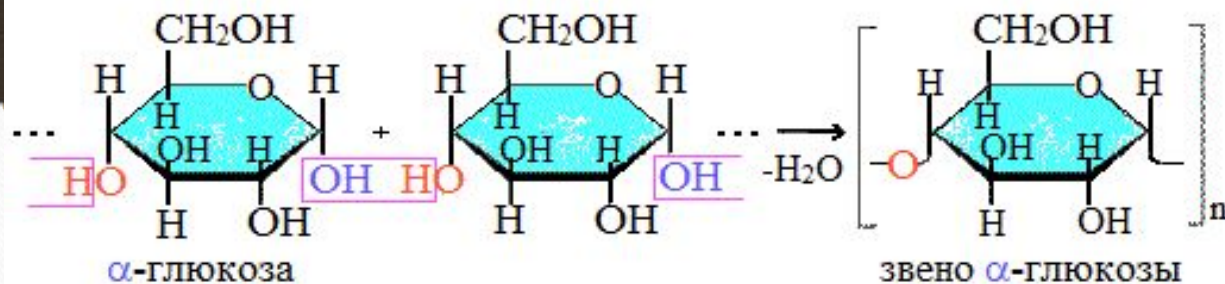


Крахмал – ценный питательный продукт. Он входит в состав хлеба, картофеля, круп и наряду с сахарозой является важнейшим источником углеводов в человеческом организме.

Химическая формула крахмала



Крахмал состоит из 2 полисахаридов, построенных из остатков циклической α -глюкозы.



Как видно, соединение молекул глюкозы происходит с участием наиболее реакционноспособных гидроксильных групп, а исчезновение последних исключает возможность образования альдегидных групп, и они в молекуле крахмала отсутствуют. Поэтому крахмал не дает реакцию «серебряного зеркала».

Крахмал состоит не только из линейных молекул, но и из молекул разветвленной структуры. Этим объясняется зернистое строение крахмала.

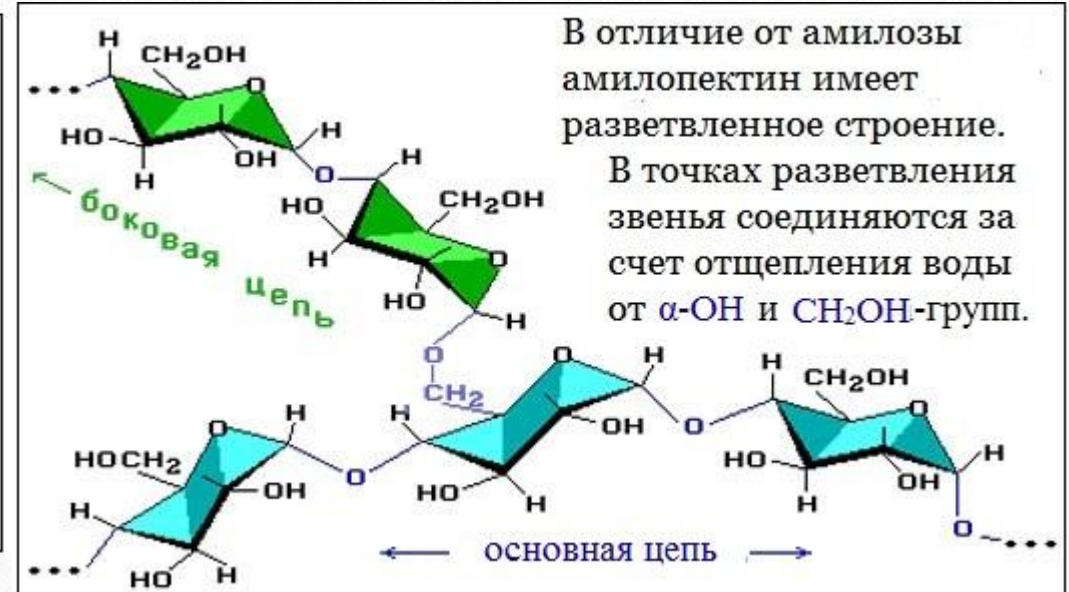
В состав крахмала входят:

- амилоза (внутренняя часть крахмального зерна) — 10-20%;
- амилопектин (оболочка крахмального зерна) — 80-90%.



Это уменьшает вероятность образования межцепных Н-связей, но увеличивает возможность возникновения таких связей с молекулами воды.

Поэтому амилоза растворяется в воде.



Биологическая роль крахмала. Гликоген

Крахмал – главное запасное питательное вещество растений, основной источник резервной энергии в растительных клетках.

Остатки глюкозы в молекулах крахмала соединены достаточно прочно и в то же время под действием ферментов легко могут отщепляться, как только возникает потребность в источнике энергии.

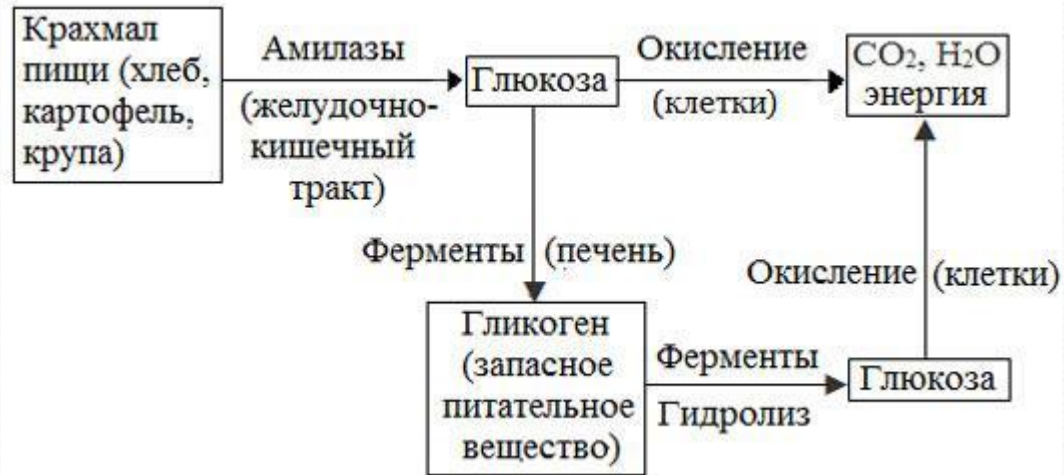
Амилоза и амилопектин гидролизуются под действием кислот или ферментов до глюкозы, которая служит непосредственным источником энергии для клеточных реакций, входит в состав крови и тканей, участвует в обменных процессах.

Гликоген (животный крахмал) – полисахарид, молекулы которого построены из большого числа остатков α -глюкозы. Он имеет сходное строение с амилопектином, но отличается от него большей разветвленностью цепей, а также большей молекулярной массой.



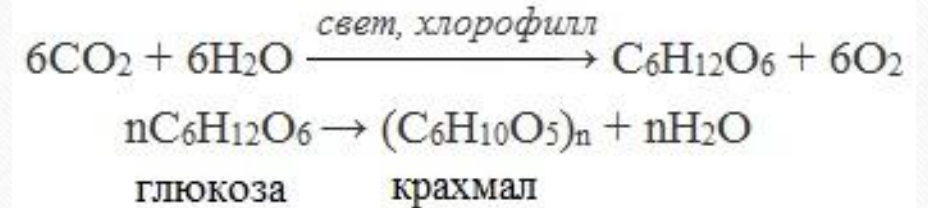
Содержится гликоген главным образом в печени и в мышцах. Гликоген – белый аморфный порошок, хорошо растворяется даже в холодной воде, легко гидролизуется под действием кислот и ферментов, образуя в качестве промежуточных веществ декстрины, мальтозу и при полном гидролизе – глюкозу.

Превращение крахмала в организме человека и животных



Нахождение в природе

Крахмал широко распространен в природе. Он образуется в растениях в процессе фотосинтеза и накапливается в клубнях, корнях, семенах, а также в листьях и стеблях.



Крахмал содержится в растениях в виде крахмальных зерен. Наиболее богато крахмалом зерно злаков: риса (до 80%), пшеницы (до 70%), кукурузы (до 72%), а также клубни картофеля (до 25%). В клубнях картофеля крахмальные зерна плавают в клеточном соке, в злаках они плотно склеены белковым веществом клейковиной.

Физические свойства

Крахмал – белое аморфное вещество, без вкуса и запаха, нерастворимое в холодной воде, в горячей воде набухает и частично растворяется, образуя вязкий коллоидный раствор (крахмальный клейстер).

Крахмал существует в двух формах: амилоза – линейный полимер, растворимый в горячей воде, амилопектин – разветвлённый полимер. не растворимый в воде. лишь набухает.

Получение крахмала

Из растений извлекают крахмал, разрушая клетки и отмывая его водой. В промышленном масштабе его получают главным образом из клубней картофеля (в виде картофельной муки), а также кукурузы, в меньшей степени – из риса, пшеницы и других растений.

Получение крахмала из картофеля

Картофель моют, измельчают и промывают водой и перекачивают в большие сосуды, где происходит отстаивание. Вода извлекает из измельченного сырья крахмальные зерна, образуя так называемое «крахмальное молоко».

Полученный крахмал ещё раз промывают водой, отстаивают и сушат в струе теплого воздуха.

Получение крахмала из кукурузы

Зерна кукурузы замачивают в теплой воде разбавленной сернистой кислоты с целью размягчения зерна и удаления из него основной части растворимых веществ.

Набухшее зерно дробят для удаления ростков.

Ростки, после всплывания на поверхность воды, отделяют и используют в дальнейшем для получения кукурузного масла.

Кукурузную массу повторно измельчают, обрабатывают водой для вымывания крахмала, затем отделяют отстаиванием или с помощью центрифуги.

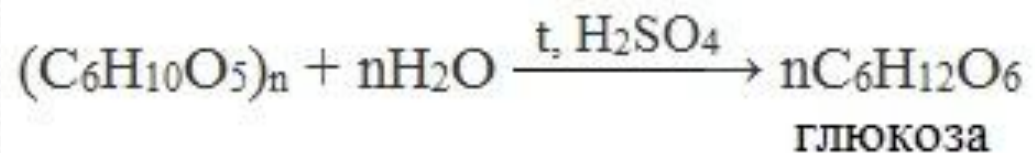
Химические свойства крахмала

Химические свойства крахмала объясняются его строением.

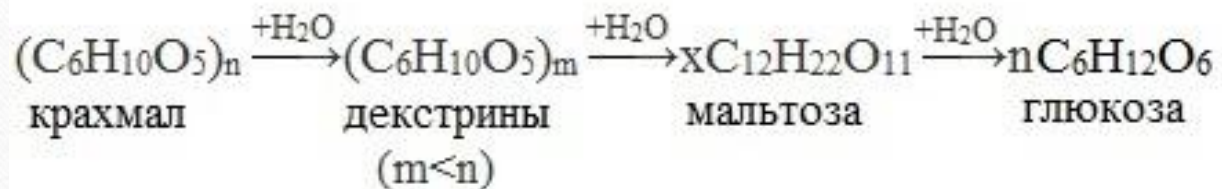
Крахмал не дает реакцию «серебряного зеркала», однако ее дают продукты его гидролиза.

1. Гидролиз крахмала

При нагревании в кислой среде крахмал гидролизуется с разрывом связей между остатками α -глюкозы. При этом образуется ряд промежуточных продуктов, в частности мальтоза. Конечным продуктом гидролиза является глюкоза:



Процесс гидролиза протекает ступенчато, схематически его можно изобразить так:



Реакцию превращения крахмала в глюкозу при каталитическом действии серной кислоты открыл в 1811 г. русский ученый К.Кирхгоф

2. Качественная реакция на крахмал

Так как молекула амилозы представляет собой спираль, то при взаимодействии амилозы с йодом в водном растворе молекулы йода входят во внутренний канал спирали, образуя так называемое *соединение включения*.

Раствор йода окрашивает крахмал в синий цвет. При нагревании окрашивание исчезает (комплекс разрушается), при охлаждении появляется вновь.

Крахмал + J₂ – синее окрашивание

3. Большинство глюкозных остатков в молекулах крахмала имеют по 3 свободных гидроксила (у 2,3,6-го атомов углерода), в точках разветвления – у 2-го и 3-го атомов углерода.

Следовательно, для крахмала возможны реакции, характерные для многоатомных спиртов, в частности образование простых и сложных эфиров. Однако эфиры крахмала большого практического значения не имеют.

Качественную реакцию на многоатомные спирты крахмал не дает, так как плохо растворяется в воде.

Применение крахмала

Крахмал широко применяется в различных отраслях промышленности (пищевой, фармацевтической, текстильной, бумажной и т. п.).

Он является основным углеводом пищи человека – хлеба, круп, картофеля.

В значительных количествах перерабатывается на декстрины, патоку и глюкозу, используемые в кондитерском производстве.

Из крахмала, содержащегося в картофеле и зерне злаков, получают этиловый, н-бутиловый спирты, ацетон, лимонную кислоту, глицерин.

Крахмал используется как клеящее средство, применяется для отделки тканей, крахмаления белья.

В медицине на основе крахмала готовятся мази, присыпки и т.д.



Крахмал используется как клеящее средство



Применяется для отделки тканей, крахмаления белья



В медицине на основе крахмала готовят мази, присыпки и т.д.

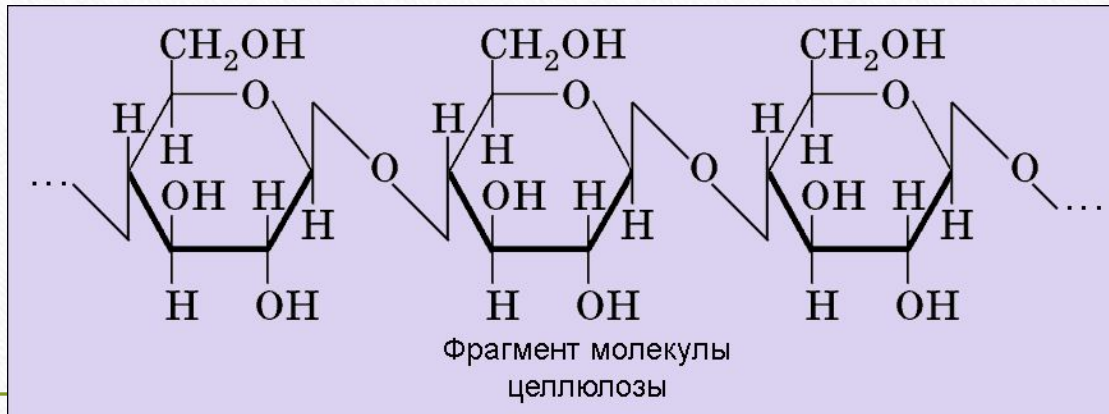
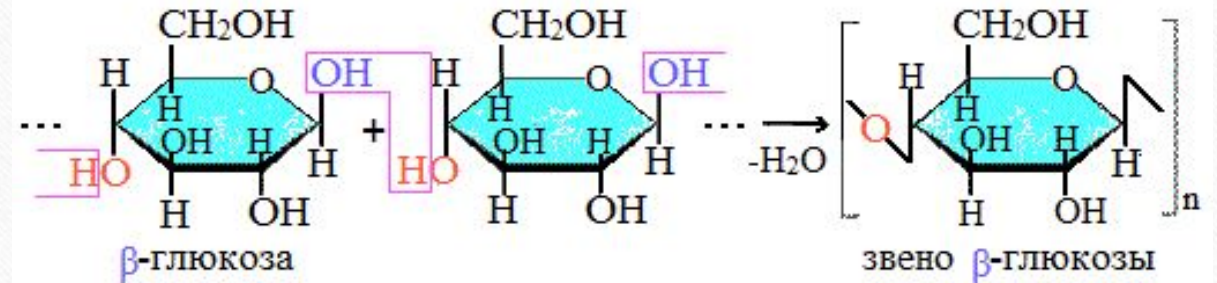
Целлюлоза (клетчатка) — растительный полисахарид, являющийся самым распространенным органическим веществом на Земле.

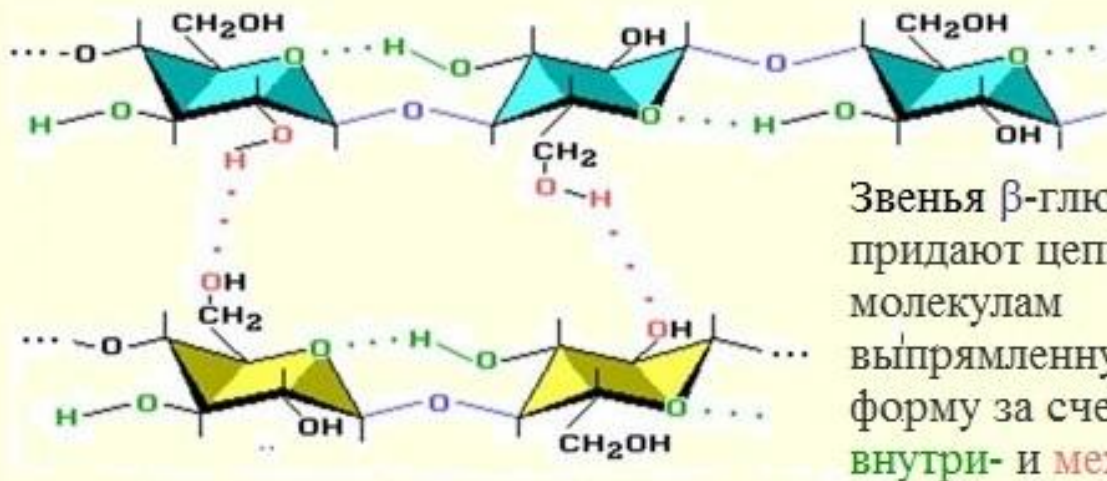
Этот биополимер обладает большой механической прочностью и выполняет роль опорного материала растений, образуя стенку растительных клеток.

Состав целлюлозы, так же как и крахмала, выражается формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Строение целлюлозы

Макромолекулы целлюлозы — это длинные цепи, состоящие из большого числа остатков β -глюкозы, связанных β -1,4-гликозидными связями.





Звенья β -глюкозы
придают цепным
молекулам
выпрямленную
форму за счет
внутри- и меж-

молекулярных Н-связей. Поэтому целлюлоза имеет волокнистую структуру и нерастворима.

Молекулы целлюлозы, в отличие от крахмала, имеют линейное (неразветвленное) строение, вследствие чего целлюлоза легко образует волокна.

Нахождение в природе

Целлюлоза была обнаружена и описана французским химиком Ансельмом Пайеном в 1838 году. В большом количестве целлюлоза содержится в тканях древесины (40-60%), в волокнах льна (60-85%) и хлопка (95-98%), в вате и фильтрованной бумаге – до 90%. Основная составная часть оболочки растительных клеток. Образуется в растениях в процессе фотосинтеза.



Строение
целлюлозы



Хитин (аналог целлюлозы) – основной компонент наружного скелета членистоногих и других беспозвоночных, а также в составе клеточных стенок грибов и бактерий.

Древесина состоит на 50% из целлюлозы, а хлопок и лён, конопля практически чистая целлюлоза.

ЦЕЛЛЮЛОЗА. НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ



Волокна хлопка, льна, конопли - почти чистая целлюлоза



Лён



Древесина содержит 50% целлюлозы



Солома содержит 30% целлюлозы



Конопля

Физические свойства целлюлозы

Целлюлоза – твердое волокнистое вещество белого цвета, без вкуса и запаха, нерастворимое в воде и органических растворителях, но хорошо растворимое в аммиачном растворе гидроксида меди (II) (реактив Швейцера). Из этого раствора кислоты осаждают целлюлозу в виде волокон (гидратцеллюлоза).

Волокна целлюлозы обладают высокой механической прочностью, так как она является основной составной частью стенок и клеток растений.

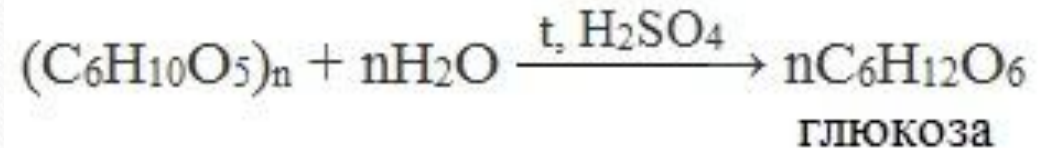
В отличие от крахмала она не может служить человеку пищей, поскольку не расщепляется в его организме под действием ферментов.



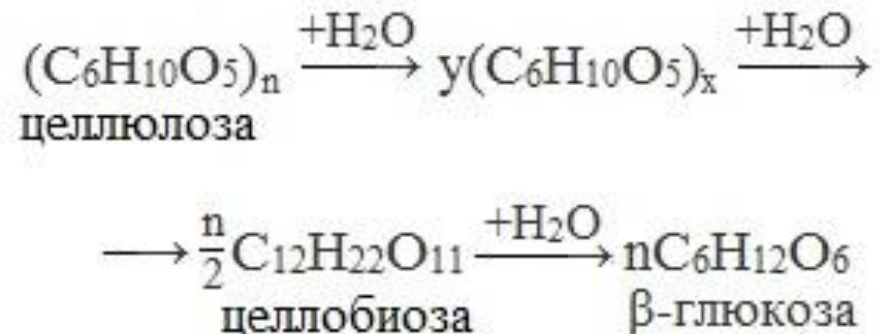
Химические свойства целлюлозы

1. Гидролиз целлюлозы

Подобно крахмалу, целлюлоза при нагревании с разбавленными кислотами подвергается гидролизу. Гидролиз целлюлозы происходит при нагревании в кислой среде. Конечным продуктом гидролиза является глюкоза



При длительном нагревании с минеральными кислотами или под действием ферментов (у жвачных животных) идет ступенчатый гидролиз целлюлозы:

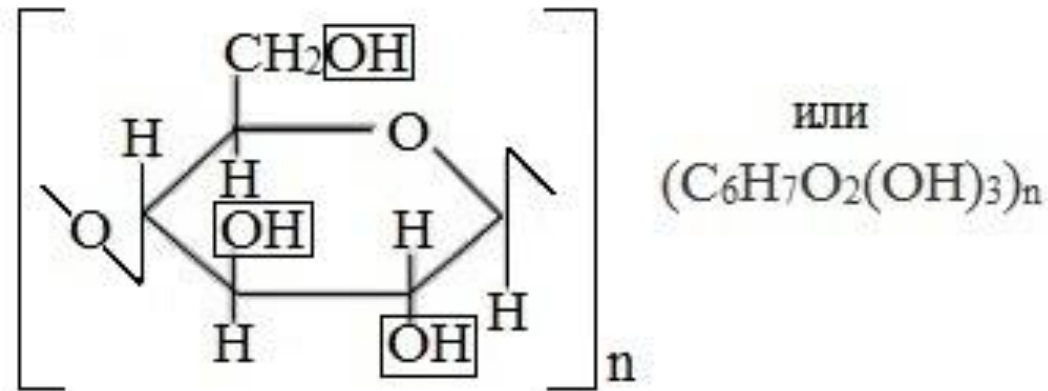


Гидролиз целлюлозы, иначе называемый осахариванием, — очень важное свойство целлюлозы, он позволяет получить из древесных опилок и стружек глюкозу, а сбраживанием последней — этиловый спирт. Этиловый спирт, полученный из древесины, называется гидролизным.

2. Образование сложных эфиров (реакция этерификации)

Целлюлоза также не дает реакцию «серебряного зеркала» (нет альдегидной группы), но для нее характерны реакции образования сложных эфиров.

Каждое структурное звено целлюлозы содержит три свободных гидроксила



Следовательно, целлюлоза может вступать в реакции, характерные для многоатомных спиртов.

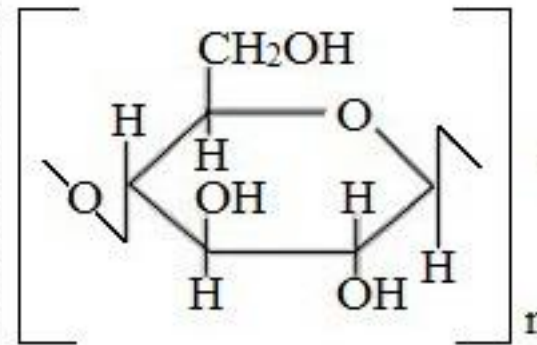
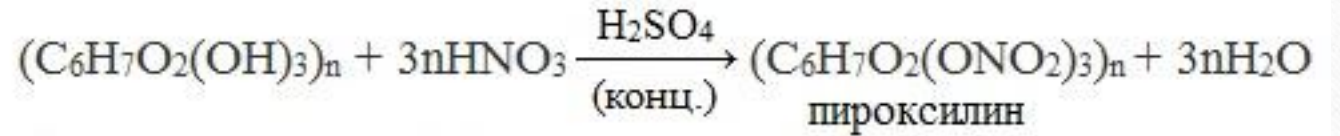
Наибольшее практическое значение имеют реакции с азотной кислотой и уксусным ангидридом.

а) Нитрование

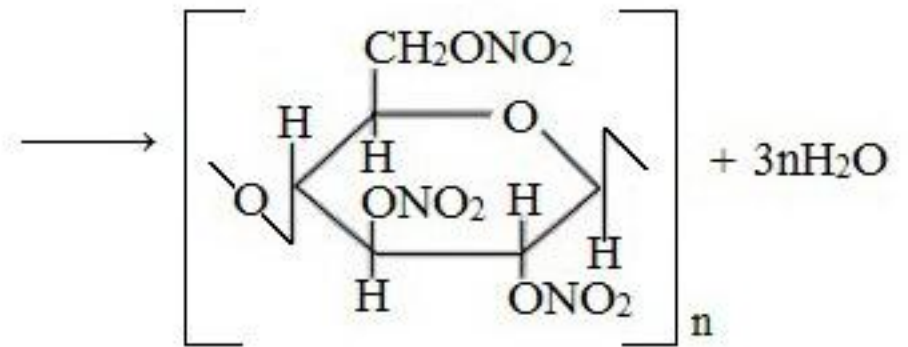
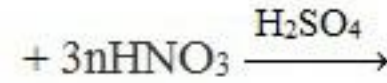
При обычной температуре целлюлоза взаимодействует лишь с концентрированными кислотами. При взаимодействии целлюлозы с концентрированной азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты в качестве водоотнимающего средства образуется сложный эфир -

Полностью этерифицированная клетчатка – это тринитрат целлюлозы (пироксилин) – взрывчатое вещество, на его основе изготавливают бездымный порох.

В зависимости от условий нитрования можно получить динитрат целлюлозы, который в технике называется коллоксилином. Он так же используется при изготовлении пороха и твердых ракетных топлив. Кроме того, на основе коллоксилина изготавливают целлулоид.



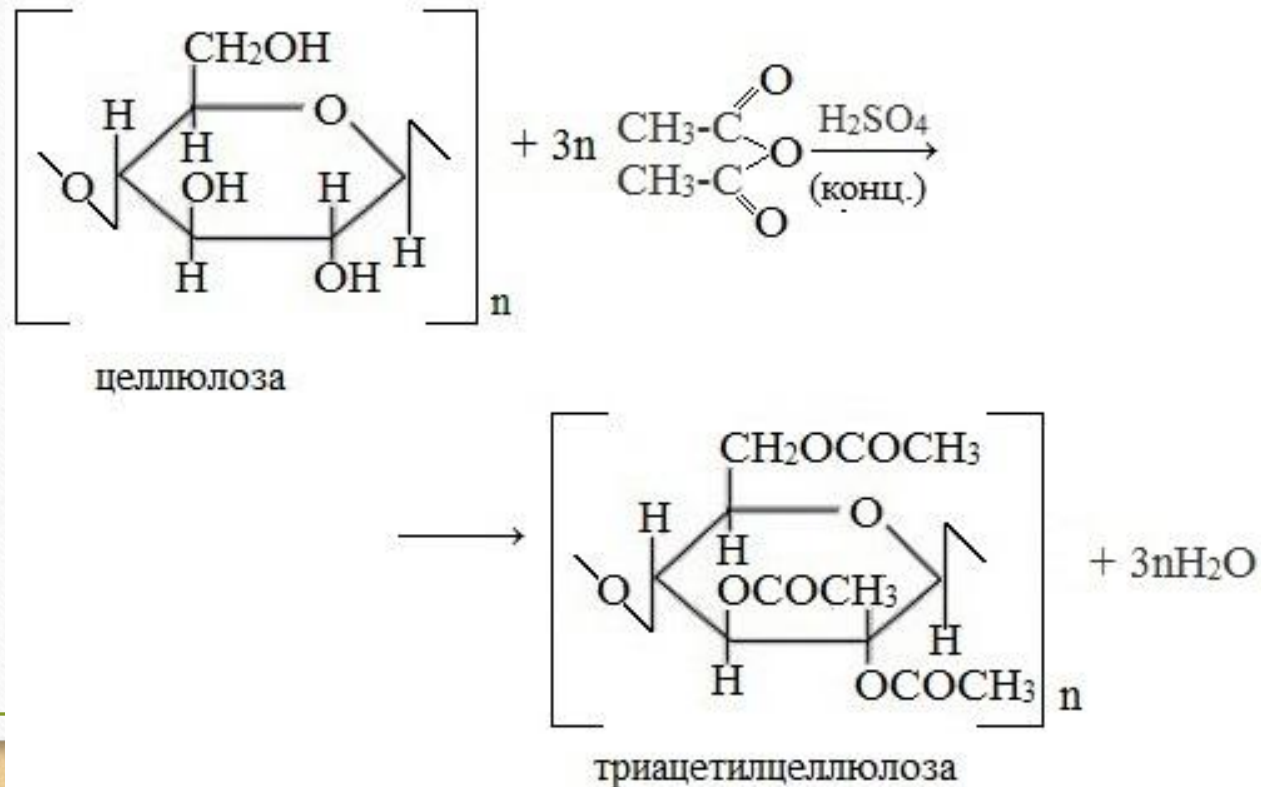
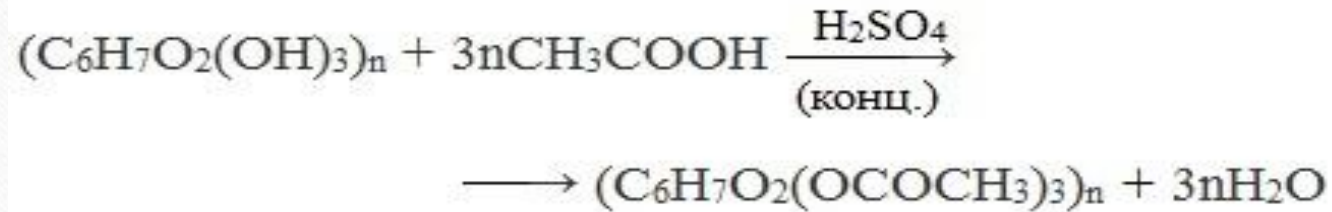
целлюлоза



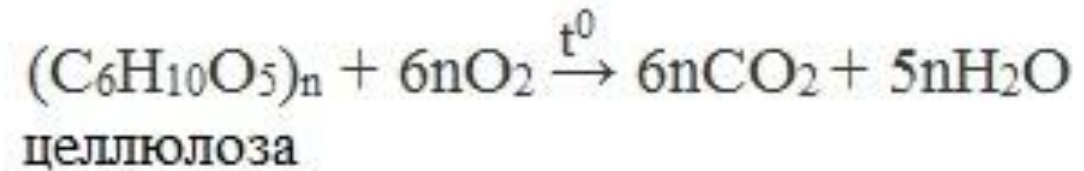
тринитрат целлюлозы
(тринитроцеллюлоза)

в) Взаимодействие с уксусным ангидридом

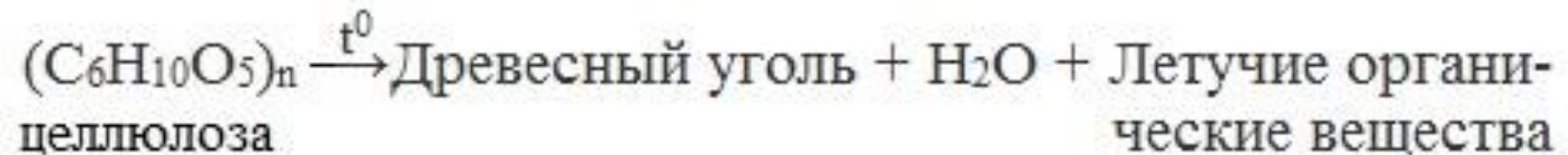
При взаимодействии целлюлозы с уксусным ангидридом в присутствии уксусной и серной кислот образуется триацетилцеллюлоза:



3. Горение – полное окисление



4. Термическое разложение целлюлозы без доступа воздуха



Получение целлюлозы

Промышленным методом целлюлозу получают методом варки щепы на целлюлозных заводах, входящих в промышленные комплексы (комбинаты). По типу применяемых реагентов различают следующие способы варки целлюлозы:

• *Кислые:*

- **Сульфитный.** Варочный раствор содержит сернистую кислоту и её соль, например гидросульфит натрия. Этот метод применяется для получения целлюлозы из малосмолистых пород древесины: ели, пихты.

• **Щелочные: Натронный.** Используется раствор гидроксида натрия. Натронным способом можно получать целлюлозу из лиственных пород древесины и однолетних растений. Преимущество данного метода — отсутствие неприятного запаха соединений серы, недостатки — высокая стоимость получаемой целлюлозы. Метод практически не используется.

• **Сульфатный.** Наиболее распространенный метод на сегодняшний день. В качестве реагента используют раствор, содержащий гидроксид и сульфид натрия, и называемый белым щелоком. Свое название метод получил от сульфата натрия, из которого на целлюлозных комбинатах получают сульфид для белого щёлока. Метод пригоден для получения целлюлозы из любого вида растительного сырья. Недостатком его является выделения большого количества дурно пахнущих сернистых соединений: метилмеркаптана, диметилсульфида и др. в результате побочных реакций.

Применение целлюлозы

Целлюлоза используется в производстве бумаги и картона, искусственных волокон, пленок, пластмасс, лакокрасочных материалов, бездымного пороха, взрывчатки, твердого ракетного топлива, для получения гидролизного спирта и многое другое.

- Изготовление нитей, канатов, бумаги.
- Получение глюкозы, этилового спирта (для получения каучука).
- Получение ацетатного шёлка – искусственное волокно, оргстекла, негорючей плёнки из *ацетилцеллюлозы*.
- Получение бездымного пороха из *триацетилцеллюлозы* (пироксилин).
- Получение коллодия (плотная плёнка для медицины) и целлулоида (изготовление киноленты, игрушек) из *диацетилцеллюлозы*.

