

А. А. СТРЕПИХЕЕВ

К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ ВЫСШИХ УГЛЕВОДОВ

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 27 V 1949)

Современный этап развития химии высших углеводов, обнимающий период около 20 лет, основан на теории, характеризующейся следующим:

1. В основе высших углеводов лежат цепные макромолекулы, состоящие из связанных глюкозидоподобно друг с другом ангидридов моноз.

Такие макромолекулы отличаются величайшей химической инертностью, вследствие которой все превращения их сводятся либо к разрыву глюкозидной связи между ангидридами моноз, либо к взаимодействию гидроксильных групп ангидридов моноз, без изменения скелета макромолекулы. Все другие возможные превращения высших углеводов могут протекать лишь в результате резкого изменения характера связей (окисление, пиролиз).

2. Все многообразие свойств и поведения высших углеводов объясняется физико-химическими особенностями и физической структурой таких химически инертных молекул, например: большей или меньшей гибкостью макромолекул, влиянием их размеров и полидисперсности, большей или меньшей способностью к кристаллизации или сохранению стеклообразного состояния, различным соотношением между количествами кристаллической и аморфной фаз или ориентированных и неориентированных участков, различной величиной межмолекулярных сил и т. д.

Принятие теории простых моделей для макромолекул высших углеводов имело то преимущество, что позволило физикам и физико-химикам, не имеющим в своем арсенале средств теоретического анализа совокупности сложно и разнородно построенных органических молекул, довести физико-химическую и физическую теорию поведения линейных химически инертных частиц до высокой степени совершенства.

В настоящее время, однако, это преимущество оказывается исчерпанным, и подкупающая простота и стройность теории линейных моделей высших углеводов превратилась в тормоз дальнейшего развития, заставив забыть о химии высших углеводов с точки зрения органической химии, вследствие чего в этой области за последние почти 20 лет не сделано ничего существенного. Вместе с тем, физическая и физико-химическая теория высших углеводов оказалась не в состоянии справиться с объяснением многих аномалий в их свойствах и поведении. К таким аномалиям относятся, например, образование высших углеводов в водных средах, существование в препаратах высших углеводов связей, гидролизующихся с различной скоростью, резкое различие в растворимости и скоростях гидролиза гликогена, крахмала и целлюлозы.

В целях сохранения теории простых линейных молекул стали широко использоваться представления о морфологических особенностях различных препаратов и наличии в макромолекулах случайных посторонних связей (например, сложнэфирных). Однако понятие о „морфологических особенностях“ в большинстве случаев совершенно лишено конкретного содержания, а существование посторонних связей не удастся экспериментально доказать.

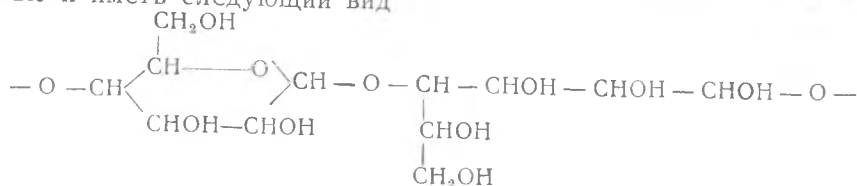
Величайшим недостатком этих дополнений оказалось то, что не давая ничего для развития общей теории высших углеводов, они лишили эту область химии всякой стройности и ясного представления о путях дальнейших исследований. По существу, каждый новый препарат требует в настоящее время построения своих специфических гипотез о его морфологии и наличии посторонних связей, могущих объяснить его поведение. К такому именно заключению пришел Штаудингер в 1947 г., полагая, что с термином „целлюлоза“ не следует связывать представление о каком-либо химическом соединении с определенной структурой и что этот термин является собирательным для огромного числа препаратов растительного происхождения, строение которых не объединено какой-либо общей системой.

Ясно, что подобная точка зрения приводит к полному разрушению химии высших углеводов как стройной части химии органических соединений.

Обосновано ли, однако, с точки зрения органической химии представление о химически инертных цепных макромолекулах, состоящих, как, например, для целлюлозы, крахмала, гликогена, из связанных глюкозидоподобно остатков *d*-глюкопиранозы?

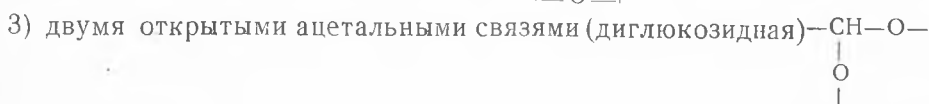
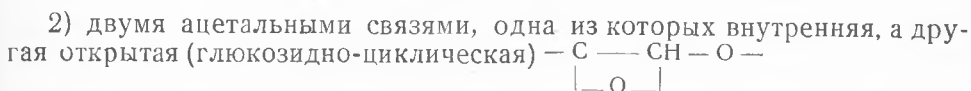
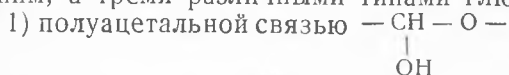
Согласно этим моделям, каждое элементарное звено $C_6H_{10}O_5$ обладает двумя ацетальными связями, одна из которых представляет собой внутренний глюкозидный мостик *d*-глюкопиранозы, другая — открытую глюкозидную связь. Расщепление открытой глюкозидной связи приводит к укорочению макромолекулы, но не вносит принципиальных изменений в ее структуру. Только такой тип расщепления ацетальной связи элементарных звеньев рассматривается современной химией высших углеводов. Внутренняя же связь предполагается всегда неизменной. Однако неизменность внутренней ацетальной связи не является очевидной и, напротив, при проведении хорошо доказанной и обычной в химии высокомолекулярных соединений аналогии свойств идентичных связей в низкомолекулярных соединениях и полимерах, должна быть подвергнута сомнению. Укажем, например, на все случаи мутаротации моносахаридов, связанных с лабильностью внутренней ацетальной связи, образование меркапталей *al*-форм, получение гептаацетата *al*-глюкозы ацелированием тетраацетата *d*-метилглюкозида. Таким образом, в условиях расщепления глюкозидных связей, внутренние кислородные мостики не только остаются незыблемыми, но, несомненно, в большей или меньшей степени должны также расщепляться.

Общеизвестный факт лабильности ацетальных связей дает основание изменить взгляд на строение высших углеводов. С этой точки зрения, макромолекулы целлюлозы, наряду с элементарными звеньями, представляющими собой остатки *d*-глюкопиранозы, должны содержать также гидратированные элементарные звенья с открытой цепью и иметь следующий вид



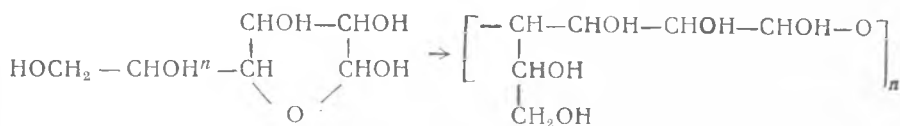
Дальнейшее превращение такой макромолекулы, например при дегидратации, определяется соотношением вероятностей интра- и интермолекулярных реакций глюкозидного гидроксила. Результатом интрамолекулярной дегидратации является образование остатка *d*-глюкопиранозы, результатом интермолекулярной реакции— образование второй открытой глюкозидной связи при первом углеродном атоме элементарного звена. Соотношение между вероятностями интра- и интермолекулярных реакций, в зависимости от внешних условий и строения исходного соединения, изучалось для превращения простейших бифункциональных соединений. Все общие закономерности, найденные для них, должны быть в полной мере приложены и к высшим углеводам.

Как известно, основную, определяющую направление реакции роль играют напряжения, возникающие в образовавшемся цикле, и вероятности интра- и интермолекулярных соударений функциональных групп. Изменение этих факторов может в широких пределах изменять число открытых и внутренних ацетальных связей, а следовательно, все свойства высших углеводов. Таким образом, первые углеродные атомы элементарных звеньев высших углеводов могут обладать не одним, а тремя различными типами глюкозидных связей:



Соотношение между содержанием таких звеньев в высших углеводах определяется степенью дегидратации и условиями, в которых дегидратация протекала. Преобладающим и наиболее прочным типом связи является, вероятно, 2), так как внутренняя ацетальная связь есть связь шестичленного кольца, как известно, наиболее устойчивая. Полуацетальная связь должна обладать наибольшей склонностью к гидролизу. Присутствие относительно прочных связей третьего типа определяет собою возникновение трехмерных структур в высших углеводах. В соответствии с общими свойствами интра- и интермолекулярных связей следует ожидать, что устойчивость этого типа связей будет меньше, чем связей второго типа.

Представление о гидратированных элементарных звеньях высших углеводов позволяет высказать гипотезу о механизме образования последних в природе в водных средах. Известно, что многие циклические соединения способны превращаться в высокополимерные соединения с открытой цепью. Основным условием возможности такой реакции является меньшая термодинамическая устойчивость циклического соединения по сравнению с полимером. Исключительно неустойчивыми циклическими углеводами являются γ -формы моносахаридов, пятичленный цикл которых, размыкаясь, превращается в звено линейной макромолекулы гидратированного высшего углевода с открытой цепью („протоуглевода“) с глюкозидными связями 1,4.



Дальнейшие превращения этого протоуглевода при дегидратации определяются конкурирующими интра- и интермолекулярными реакциями образования внутренних и поперечных ацетальных связей. От соотношения между содержанием всех трех типов связей в основном зависят химические, физико-химические и физические свойства высших углеводов.

Так например, можно предполагать, что в нативной целлюлозе преобладающую роль играют глюкозидно-циклические связи, но наряду с ними присутствуют также диглюкозидные связи, придающие природным волокнам характер трехмерных структур, разрушающихся лишь в результате сравнительно жесткой химической обработки. Наоборот, в крахмале, и особенно в гликогене, вероятно, основным типом связи является полуацетальная, присутствием которой объясняется исключительно легкая гидролизуемость этих полисахаридов, их растворимость в воде, способность к образованию устойчивых моногидратов (например, гликогенгидрата с эмпирической формулой $C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O$) и т. д.

Предположение о вероятности внедрения в макромолекулу протоуглеводов, наряду с γ -звеньями, также δ -звеньев может в еще большей степени расширить следствия, вытекающие из предлагаемой нами гипотезы о строении высших углеводов. Размеры данной статьи лишают нас возможности показать полное соответствие реакций и свойств высших углеводов с следуемыми из развиваемой нами теории, однако не трудно убедиться, что при таком рассмотрении строения высших углеводов делается излишним приписание особой специфики различным препаратам высших углеводов. Многочисленные следствия из этой теории мы по тем же причинам вынуждены оставить без рассмотрения.

Таким образом, нам кажется, что взгляды на строение высших углеводов должны исходить из следующих основных положений:

1. Образование высших углеводов является результатом полимеризации циклических неустойчивых форм моносахаридов с образованием линейных гидратированных макромолекул с открытой цепью („протоуглеводов“).

2. В высших углеводах присутствуют три группы связей при первых (карбонильных) углеродных атомах элементарных звеньев — полуацетальная, глюкозидно-циклическая, диглюкозидная. Эти три группы связей могут подвергаться взаимопревращению и их количественное соотношение определяется строением гидратированного элементарного звена, соотношением вероятностей их интра- и интермолекулярного взаимодействия и внешними условиями.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступило
8 V 1949