

П.П. Шорыгин

Химия углеводов

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
П11

П11 **П.П. Шорыгин**
Химия углеводов / П.П. Шорыгин – М.: Книга по Требованию, 2014. – 255 с.

ISBN 978-5-458-58333-6

ISBN 978-5-458-58333-6

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2014

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2014

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

ных углеводов, причем коренным образом изменились самые основные взгляды, являвшиеся в этой области общепринятыми до самого последнего времени. Гигантская работа, выполненная при этом, и достигнутые блестящие успехи не нашли пока отражения в русской научной литературе, вообще очень бедной в отношении химии углеводов; предлагаемая книга имеет целью хотя бы отчасти восполнить этот пробел; при составлении ее были приняты во внимание, насколько допускал ограниченный объем, важнейшие новейшие достижения в химии углеводов, представляющие научный или экономический интерес. В примечании указаны и первоисточники — по крайней мере для важнейших работ, чтобы облегчить лицам, желающим подробнее разобраться в той или иной области, розыски в обширной химической литературе; при этом приняты следующие сокращенные обозначения важнейших периодических изданий:

- A. = Liebigs Annalen der Chemie.
- Am. Soc. = Journal of the American Chemical Society.
- B. = Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
- Bio Z. = Biochemische Zeitschrift.
- Bl. = Bulletin de la société chimique de France.
- C. = Chemisches Zentralblatt.
- C. r. = Comptes rendues de l'Académie des sciences, Paris.
- Chz. = Chemiker-Zeitung.
- H. = Zeitschrift für physiologische Chemie (Hoppe — Seyler).
- Helv. = Helvetica chimica acta.
- Ind. and Eng. Chemistry = Industrial and Engineering Chemistry.
- Journ. pr. Ch. = Journal für praktische Chemie.
- M. = Monatshefte für Chemie.
- R. = Recueil des travaux chimiques de Pays-Bas.
- Soc. = Journal of the Chemical Society of London.
- Z. ang. = Zeitschrift für angewandte Chemie.
- Z. El. Ch. = Zeitschrift für Elektrochemie.
- Ж. = Журнал русского физико-химического общества.

ОГЛАВЛЕНИЕ.

Предисловие ко второму изданию	3
Предисловие к первому изданию	4

ВВЕДЕНИЕ.

I. Оптическая активность	7
II. Стереохимия углерода	9
III. Асимметрические синтезы в природе. Расщепление рацемических соединений	12
IV. Классификация углеводов	14

Часть первая

МОНОСАХАРИДЫ ИЛИ МОНОЗЫ.

I. Общие замечания	16
II. Химические синтезы моносахаридов	17
III. Фотохимические синтезы	20
IV. Свойства и характерные реакции моноз	28
V. Качественные реакции на монозы	33
VI. Количественное определение моноз	40
VII. Строение моноз	42
VIII. Триозы	52
IX. Тетрозы	53
X. Пентозы	55
XI. Гексозы	65
XII. Гептозы, октозы, ноинозы	97
XIII. Вывод конфигураций моноз. Связь вращательной способности с конфигурацией	98
XIV. Брожение моносахаридов	103

Часть вторая

САХАРОПОДОБНЫЕ ПОЛИОЗЫ ИЛИ ПОЛИСАХАРИДЫ ПЕРВОГО ПОРЯДКА.

I. Общие свойства и реакции	110
II. Строение и номенклатура	111
III. Методы определения строения полисахаридов	114
IV. Синтезы полисахаридов первого порядка	118
V. Полисахариды типа мальтозы	125
VI. Полисахариды типа трегалозы	136
VII. Полисахариды типа амилозы и типа ангидрозы	147

Часть третья

НЕСАХАРОПОДОБНЫЕ ПОЛИОЗЫ ИЛИ ПОЛИСАХАРИДЫ ВТОРОГО ПОРЯДКА.

I. Общие свойства и реакции	152
II. Крахмал	155
III. Гликоген	177
IV. Инулин	179
V. Целлюлоза, клетчатка	185
VI. Высшие углеводы, близкие к целлюлозе	224
VII. Инкрустирующие вещества. Лигнин	237
VIII. Хитин	244
Алфавитный указатель	248

Углеводы, ввиду их чрезвычайной важности не только для культурного человечества (пища, одежда, бумага и т. д.), но и для самого существования органической жизни на земле (ассимиляционный процесс в растениях — аккумуляирование солнечной энергии, используемой затем при жизненных процессах растениями и животными), издавна привлекали внимание химиков. Первые успехи (изолирование некоторых углеводов, установление их эмпирических формул) можно отметить еще в начале и в половине XIX в. (Либих, Берцелиус, Бертло), но планомерная разработка могла начаться лишь с того времени, когда в органической химии были твердо установлены основные принципы структурного учения (Франкланд, Кольбе, Кекуле, Бутлеров — около 1860 г.) и стереохимии (Лебель, Вант-Гофф, Вислиценус — 1873 г.). Только руководствуясь основными законами строения молекул и пространственного расположения атомов, оказалось возможным разобраться в ошеломляющей многочисленности различных углеводов, обладающих одной и той же эмпирической формулой $C_x(H_2O)_y$.

Предполагая основные положения структурного учения уже известными читателям, так как они достаточно полно изложены во всех элементарных учебниках органической химии, мы остановимся несколько подробнее лишь на оптической активности и на стереохимии углерода, так как большинство природных углеводов вращают плоскость поляризации света, что зависит от пространственного расположения атомов и групп атомов около асимметрических атомов углерода, входящих в состав молекул углеводов.

I. ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ.

Оптической активностью называется способность некоторых веществ вращать плоскость поляризации проходящего через них луча света (поляризованного) на тот или иной угол вправо (по часовой стрелке) или влево (против часовой стрелки). Явление это наблюдают и измеряют угол вращения с помощью специальных приборов — поляриметров, подробно описываемых в курсах физики; существенную часть этих приборов представляют две призмы Николя.

Вещество в растворе помещают в металлическую трубку, закрытую по концам стеклянными пластинками (R на рис. 1), и пропускают через нее монохроматический луч, поляризованный в первой николевой призме (поляризаторе); угол вращения α отсчитывается на второй николевой призме (анализаторе) и, исходя из

него, вычисляется так называемое удельное вращение, характерное для данного вещества, по следующей формуле:

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{l \cdot c},$$

где l — длина трубки в дециметрах, c — концентрация раствора (количество вещества в 1 см³ раствора); значки сбоку скобок обозначают: сверху — температуру, снизу — линию спектра,

соответствующую длине волны применявшегося монохроматического света (линия D , если пользовались пламенем газовой горелки, окрашенным в желтый цвет солями Na). Если наблюдается правое вращение, то перед числом градусов угла вращения ставят знак плюс, если левое — знак минус. Например, удельное вращение тростникового сахара

$$[\alpha]_D^{20} = +66,5^\circ,$$

а удельное вращение d -фруктозы

$$[\alpha]_D^{20} = -93^\circ.$$

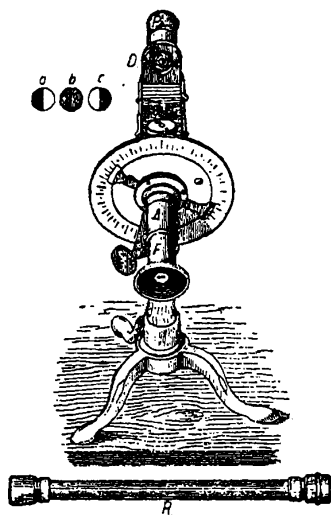


Рис. 1.

На рис. 1 изображен чувствительный полутеневой аппарат Лорана: P — поляризатор, A — анализатор, R — трубка, в которую наливают исследуемый раствор и помещают ее затем в аппарат между поляризатором и анализатором, D — диафрагма с круглым отверстием.

половина которого прикрыта двоякопреломляющей кристаллической пластинкой, благодаря чему обе половины поля зрения освещены, вообще говоря, неодинаково ярко (например как a или c); при некотором повороте анализатора получается однако одинаковое полутеневое освещение обеих половин (b). Если отметить, такое нулевое положение анализатора и затем вставить в аппарат трубку с раствором оптически-активного вещества, то придется повернуть анализатор на угол, равный углу вращения, чтобы обе половины поля зрения снова сделались одинаковыми по яркости.

На практике в технике чаще пользуются, например при определении содержания сахара в растворах, так называемыми сахариметрами с кварцевыми клиньями (Солейля); в них вращение плоскости поляризации раствором уравнивается вращающей в противоположном направлении кварцевой пластинкой; благодаря ее клиновидной форме можно вводить часть пластинки любой толщины и о вращении раствора судят по толщине потребного для компенсации кварца.

Заметим, что вращение зависит не только от природы вещества,

от температуры и длины волны применяемого света, но также еще и от природы растворителя (*d*-винная кислота, например, в водных растворах вращает вправо, а в растворе смеси эфира и ацетона— влево), от концентрации раствора, от присутствия в растворе различных солей, и т. д.

В группе сахаристых веществ нередко наблюдается еще одно интересное явление— так называемая мультиротация или мутаротация. Явление это состоит в том, что вращение свежеприготовленного раствора постепенно изменяется с течением времени, иногда по абсолютной величине, а в некоторых случаях даже и по знаку; например, свежерастворенная *d*-глюкоза показывает удельное вращение $+113^\circ$, постепенно уменьшающееся до $+52,5^\circ$, а удельное вращение *d*-маннозы изменяется из левого в правое, и т. д.

II. СТЕРЕОХИМИЯ УГЛЕРОДА.

Как показали классические исследования Пастера, Вислиценуса, Вант-Гоффа, Лебеля, Байера, Вальдена, Э. Фишера и др., оптическая активность органических соединений находится в тесной связи с пространственным расположением атомов и групп атомов в их молекулах. Оптически активные органические соединения могут вращать плоскость поляризации во всех трех состояниях: твердом, жидком (в расплавленном виде или в растворах) и газообразном (если вещество допускает нагревание до температуры кипения); это свойство зависит следовательно от самих молекул.¹ Лебель и Вант-Гофф показали, что все опт. активные соединения имеют асимметричные молекулы, т. е. такие, через которые нельзя провести ни одной плоскости симметрии.

Наиболее распространенной и почти исключительной причиной асимметрии молекул² является присутствие в них одного или нескольких асимметрических атомов углерода. Асимметрическим называется атом углерода, у которого все 4 единицы сродства насыщены различными одновалентными атомами или группами: *abcd*, где *a*, *b*, *c* и *d*— различные атомы или группы, неодинаковые между собою. При этом имеет место закон Лебеля и Вант-Гоффа, по которому атомы или группы, связанные четырьмя единицами сродства углеродного атома, не могут произвольно менять свои места; эта закономерность лежит в основе всех наших стереохимических представлений.

¹ В неорганической химии тоже встречаются опт. активные вещества (классический пример— минерал кварц SiO_2 , на котором и была открыта оптическая активность Араго в 1811 г.), но они вращают плоскость поляризации лишь в твердом состоянии, так как у них асимметричны (энантиоморфны) кристаллические формы, а не сами молекулы, почему вращательная способность исчезает с разрушением кристаллов при плавлении (SiO_2) или растворении (NaClO_3 , NaBrO_3). В недавнее время Вернер получил целый ряд неорганических соединений с асимметричными молекулами (комплексные соединения Co , Cr , Fe , Rh), которые вращают также и в растворах.

² Примером опт. активных соединений с асимметричной молекулой, но без асимметрического C может служить инозит или гексаоксициклогексид $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OH})_6$.

Чтобы перейти к пространственному расположению различных групп около атома С, мы представляем себе этот атом в виде шара, на поверхности которого симметрично расположены 4 центра притяжения, называемые нами единицами сродства. Геометрически это равнозначно с тем, что атом С находится в центре тетраэдра, а сродства его направлены к вершинам 4 углов тетраэдра (рис. 2) и образуют между собою в пространстве углы в $109^{\circ}28'$.¹

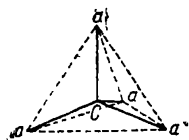


Рис. 2.

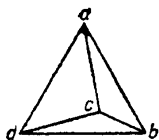
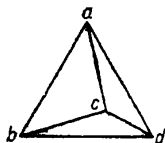


Рис. 3.



Асимметрический атом углерода $Cabcd$ может иметь при таком представлении две различных конфигурации, как видно на рис. 3, на котором центральный атом С не изображен, а видны лишь группы a , b , c и d , находящиеся по углам тетраэдра. Сравнивая

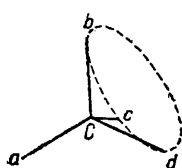
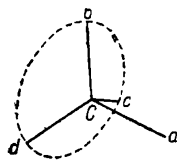


Рис. 4.

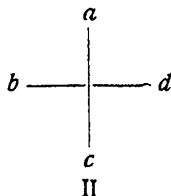
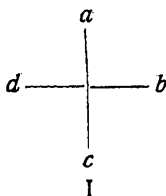


оба тетраэдра, легко заметить, что одна молекула является как бы зеркальным изображением другой; они не могут быть совмещены, как не могут совместиться предмет и его изображение в зеркале, правая рука с левой и т. п.

Можно наглядно изобразить асимметрический атом С еще таким образом (рис. 4):

Если мысленно передвигаться от b к c и d (по направлению стрелок), то в одной молекуле мы будем двигаться по часовой стрелке, а в другой — в обратном направлении.

Обычно пользуются упрощенными плоскостными формулами, на которых тоже ясно видно, что одна молекула является зеркальным изображением другой; атом С опускается, он подразумевается в центре креста:

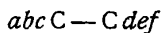


¹ Направление сродства углеродного атома к 4 углам тетраэдра подтверждается исследованиями Лауэ и Брегга над атомной сеткой алмаза, основанными на изучении интерференции рентгеновских лучей в кристаллах алмаза. Новейшая теория строения атомов Бора приводит к такой же схеме.

Такие оптические изомеры обладают равным, но противоположным по знаку удельным вращением; их называют оптическими антиподами и обозначают буквами *d* (dexter) и *l* (laevus); все же другие свойства их (т. пл., растворимость и т. д.) одинаковы у обоих изомеров, за исключением кристаллической формы, которая у одного антипода является зеркальным изображением геометрической формы другого антипода; кристаллы эти хотя и построены из одинаковых геометрических элементов, но не могут быть совмещены; такие кристаллические формы называются энантиоморфными.

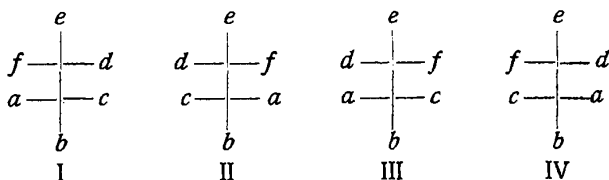
Оптические антиподы способны соединяться между собою с образованием неактивных оптически бимолекулярных соединений, которые называются рацемическими или рацематами и обозначаются буквами (*dl*) или *r*; в этих соединениях правое вращение одного антипода уничтожается левым вращением другого. Таким образом, если в молекуле присутствует один асимметрический С, то возможно существование двух опт. антиподов *d* и *l* и рацемической формы (*dl*): всего три изомера, из них один полимер.

Если в молекуле имеется несколько асимметрических С, то число стереоизомеров соответственно увеличивается: в самом общем случае, если число асимметрических атомов углерода равно *n*, то число опт. изомеров равно 2^n ; если например $n=2$, то такое соединение



существует в $2^2=4$ опт. активных формах, которые попарно являются опт. антиподами, дающими рацемические соединения.

Упрощенные плоскостные стереоформулы их таковы:



I и II, III и IV энантиоморфны: молекула II является зеркальным изображением I, так же как IV—III; это оптические антиподы, соединением которых получают рацематы (I+II) и (III+IV).

Как уже было упомянуто выше, у опт. антиподов всегда наблюдается тождество физических и химических свойств, за исключением противоположного по знаку вращения и энантиоморфных кристаллических форм. Если сравнить попарно I с III и II с IV, то легко заметить, что они показывают уже большее различие в конфигурации, расстояние между группами в этих изомерах различное; например, *a* гораздо ближе к *d* в III, чем в I. Такие изомеры называются диастереоизомерами, у них наблюдается уже различие в физических и химических свойствах и углы вращения по абсолютной величине уже не равны между собою.

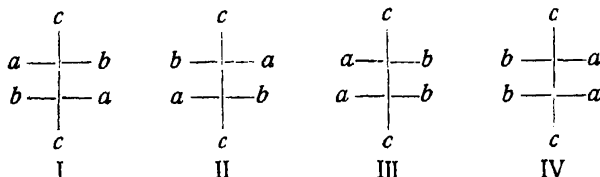
Принимается вообще, что вращения, вызываемые отдельными асимметрическими атомами С, суммируются

алгебраически и молекула показывает такое суммарное вращение. Если, например, обозначить уд. вращение одного асимметрического C через $\pm A$, а другого через $\pm B$, то четырем опт. изомерам соответствуют очевидно следующие уд. вращения: $+A+B$, $-A-B$, $+A-B$ и $-A+B$.

Если оба асимметрических атома C структурно одинаковы:



то число стереоизомеров меньше — всего три, из них один неактивный оптически, мономолекулярный, обозначаемый буквою i ; кроме того, опт. антиподы дают бимолекулярное рацемическое соединение.



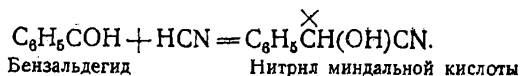
Формулы III и IV идентичны — их можно совместить вращением в плоскости бумаги; они соответствуют i -изомеру, у которого опт. активность отсутствует вследствие внутримолекулярной компенсации: один асимметрический C вращает плоскость поляризации света вправо на такой же угол, на какой другой вращает ее влево. В этом случае $A=B$ и суммарное вращение молекулы определится так: $+A+A$; $-A-A$; $+A-A=0$, что соответствует i -изомеру.

III. АСИММЕТРИЧЕСКИЕ СИНТЕЗЫ В ПРИРОДЕ. РАСЩЕПЛЕНИЕ РАЦЕМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Опт. активные вещества доставляет нам живая природа; важным биологическим свойством живых клеток (или вернее действующих в них энзим) является их способность синтезировать опт. активные соединения, что зависит вероятно от того, что сама протоплазма клеток, с которой связаны все жизненные процессы, тоже опт. активна. Почти все сахаристые вещества, встречающиеся в природе, активны оптически; лишь в виде исключения встречаются рацемические соединения, например (dl)-арабиноза — в моче, (dl)-галактоза — получается при гидролизе некоторых камедей и т. д. При этом, как мы увидим далее, углеводы встречаются в растениях почти всегда в виде лишь одного опт. антипода, глюкоза например исключительно в конфигурации d -глюкозы, l -глюкоза до сих пор никогда не наблюдалась в природных продуктах.

В противоположность этому мы можем синтезировать в лабораториях лишь рацемические соединения, если только сам исходный материал не активен оптически. Возможность подражания природным асимметрическим синтезам уже давно занимала умы химиков, но все попытки этого рода были неудачны, за исключением тех опытов, при которых прибегали к опт. активной среде: сами исходные материалы были неактивны, но реакция велась в присутствии

опт. активных соединений, не принимавших повидимому непосредственного участия в самой реакции. Бредиг например при действии HCN на бензальдегид в присутствии хинина получил опт. активный нитрил миндальной кислоты; без хинина же всегда образуется, как известно, нитрил рацемический параминдальной кислоты.¹



Хинин действует при этой реакции как оптический катализатор, подобно природным энзимам.

Рацемические соединения могут быть расщеплены на опт. антиподы различными путями:

1. Расщепление при кристаллизации; рацематы иногда при кристаллизации распадаются на компоненты, кристаллизующиеся в энантиоморфных (гемиедрических) кристаллах, которые могут быть разделены по их внешнему виду на-глаз. Пастер таким образом разделил (1848 г.) NaNH_4 -соль виноградной кислоты на соответствующие соли *d*- и *l*-винных кислот. Этот способ неприменим в группе углеводов.

2. Биохимическим путем; способ этот основан на том, что грибки и простейшие организмы разрушают один из опт. антиподов и не действуют на другой. Например, плесневый грибок *Penicillium glaucum* при культивировании на растворе рацемической параминдальной кислоты разрушает *l*-миндальную кислоту, оставляя нетронутой *d*-форму. Дрожжи при действии на (*dl*)-глюкозу сбраживают *d*-глюкозу, оставляя неприкосновенною *l*-глюкозу. Все это примеры специфичности или избирательной способности энзим, с которой мы еще неоднократно встретимся в дальнейшем. Собственно говоря, биохимический способ не есть метод разделения, потому что одна из компонент разрушается при его применении.

3. Рацемическую систему комбинируют с опт. активным соединением, причем получают 2 деривата, отличающиеся физическими свойствами, благодаря чему они могут быть разделены. Если имеется например рацемическая кислота, то готовят ее соль с каким-нибудь опт. активным основанием (например с хинином, цинхонином, стрихнином и т. п.), причем получают соли обоих опт. антиподов кислоты, обладающие различной растворимостью и могущие быть разделены поэтому дробной кристаллизацией. Э. Фишер пользовался этим способом² для расщепления (*dl*)-манноновой кислоты на опт. антиподы при своем знаменитом синтезе *d*-маннозы, *d*-фруктозы и *d*-глюкозы. Если рацемическое вещество не кислота, а альдегид или кетон, то можно пользоваться гидрозами опт. активных гидразинов.

Нейберг³ предложил с этою целью *l*-ментилгидразин $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NHNH}_2$

¹ В формуле нитрила миндальной кислоты асимметричный C отмечен крестиком; и в дальнейшем мы будем часто пользоваться таким же знаком, чтобы выделять асимметричные атомы C.

² E. Fischer, B., 23, 370 и 799 [1890].

³ Neuberg. Federer, B., 38, 868 [1905].

и *d*-амилфенилгидразин (C_6H_{11})(C_6H_5) NNH_2 ; гидразоны опт. антиподов обладают различной растворимостью.

Воточек¹ с целью расщепления рацемических карбонильных соединений предложил пользоваться образованием меркапталей опт. активных меркаптанов, например *d*-амилмеркаптана $C_6H_{11}SH$. Способы Нейберга и Воточка выработаны специально для группы сахаристых веществ, являющихся альдегидо- или кетон-спиртами.

Обратное превращение опт. активных соединений в неактивные или рацемические наблюдается часто при их нагревании, иногда даже при хранении (авторацемизация). Это явление не свойственно однако группе сахаристых веществ, поэтому мы на нем и останавливаемся.

IV. КЛАССИФИКАЦИЯ УГЛЕВОДОВ.

В группу углеводов объединяют целый ряд природных и синтетических веществ, обладающих различными внешними признаками: одни из них хорошо кристаллизуются, легко растворяются в воде, имеют сладкий вкус; другие же, наоборот, аморфны, нерастворимы и безвкусны. Эмпирические формулы почти всех их обладают однако одной общей бросающейся в глаза характерной особенностью: по своему составу они являются как бы продуктом присоединения воды к углероду: $xC + y(H_2O)$, откуда и произошло название углеводов.

Руководствуясь молекулярными формулами, их подразделяли раньше на три группы: группу глюкозы $C_6H_{12}O_6$, группу тростникового сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ и группу целлюлозы ($C_6H_{10}O_5$)_x.

Строение углеводов долгое время оставалось загадочным, пока классические работы Килиани, Толленса и особенно Э. Фишера (1884—1894 гг.) не выяснили строение и стереоизомерию углеводов, создали рациональную номенклатуру и расширили самое понятие углеводов. Э. Фишеру удалось синтезировать многие природные сахаристые вещества и еще большее количество не встречающихся в природе.²

¹ Votoček, Vesely, B., 47, 1515 [1914].

² До начала работ Э. Фишера в области углеводов (1884 г.) были известны только 4 природных гексозы: *d*-глюкоза, *d*-фруктоза, *d*-галактоза и *d*-сорбоза. Он ввел новые важные методы, оказавшиеся весьма плодотворными в химии углеводов: получение фенилгидразонов и фенилозазонов, восстановление альдоз и кетоз в многозначные спирты, окисление спиртов в альдозы (таким образом была открыта им манноза в 1888 г.), получение альдоз восстановлением лактонов альдоновых кислот, образование озазонов и их восстановление в кетозы (через озоны), перегруппировки эпимерных альдоновых кислот при нагревании с хинолином или пиридином, синтез акрозы (1890 г.), определение конфигураций моноз (1891 г.), изучение действия энзим и мн. др. Из 16 теоретически возможных стереоизомерных альдогексоз сделались известными благодаря трудам Э. Фишера 13. В результате своей напряженной десятилетней работы этот гениальный исследователь мог с удовлетворением отметить (1894 г.), что „морфология и систематика моносахаридов могут пока считаться законченными“.

Хотя научная работа в области углеводов никогда не прекращалась, но все же временами она замедлялась, что и приходится отметить в период с 1895 до 1910 г. (даже до 1914 г.). Лишь в последние 15 лет углеводы снова привлекли к себе внимание многих выдающихся химиков, которым удалось получить