

## УГЛЕВОДЫ

Углеводы (сахариды) – общее название обширного класса природных органических соединений, содержащих неразветвленную цепь из нескольких атомов углерода, карбонильную группу а также несколько гидроксильных групп. Иными словами, это полиоксикарбонильные соединения, которые описываются брутто-формулой  $C_x(H_2O)_y$ , и их производные.

Углеводы классифицируются по двум признакам:

- количеству атомов углерода;
- количеству структурных единиц.

В зависимости от количества атомов углерода в одной молекуле (структурной единице) выделяют: триозы; тетразы; пентозы; гексозы; гептозы.

Молекула может включать до девяти атомов углерода. Наиболее значимыми являются пентозы ( $C_5H_{10}O_5$ ) и гексозы ( $C_6H_{12}O_6$ ). Пентозы являются компонентами нуклеиновых кислот. Гексозы входят в состав полисахаридов (рис. 51).

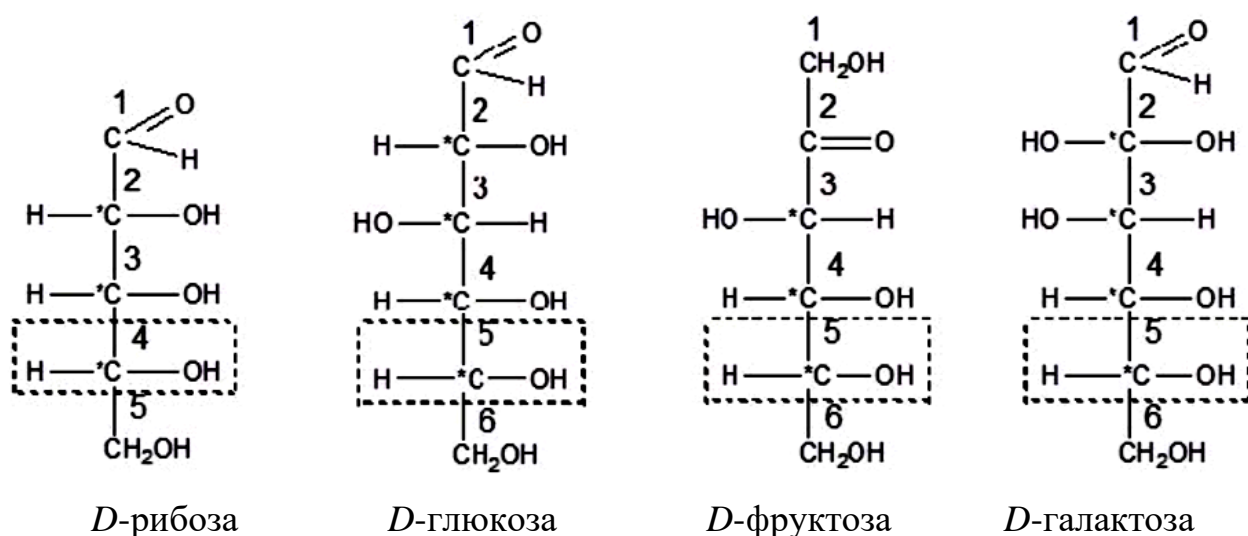


Рис. 51. Структура моносахарида

По второму признаку классификации углеводы бывают:

- **простыми**, состоящими из одной молекулы или структурной единицы (моносахариды);

- **сложными**, включающими множество молекул (олигосахариды, полисахариды) (табл. 23).

Таблица 23

**Особенности сложных структур описаны в таблице углеводов**

Виды	Формула	Характеристика	Примеры
Моносахариды	$C_n(H_2O)_n$	Состоят из одной структурной единицы. Входят в состав ДНК, РНК, АТФ. В зависимости от открытой группы выделяют кетозы ( $R_1-CO-R_2$ ) и альдозы ( $R-CHO$ )	Глюкоза, фруктоза, рибоза
Олигосахариды	$C_mH_{2n}O_n$	Состоят из 2-10 моносахаридов. Могут включать одинаковые моносахаридные остатки (гомоолигосахариды) или разные (гетероолигосахариды)	Сахароза, лактоза, мальтоза
Полисахариды	$C_nH_{2m}O_m$	Состоят из множества моносахаридов (от 10 до нескольких тысяч)	Целлюлоза, хитин, крахмал

Полисахариды, в свою очередь, делятся на *гомополисахариды*, состоящие из остатков одного и того же моносахарида и *гетерополисахариды*, состоящие их остатков различных моносахаридов. Отдельную группу составляют углеводсодержащие смешанные биополимеры.

***Гликемический индекс***

Гликемический индекс (ГИ) был введен в 1981 году доктором Дэвидом Дженкинсом из Торонто и представляет собой число, которое указывает на степень повышения уровня глюкозы в крови (уровня гликемии) в результате употребления того или иного продукта питания. Значение ГИ измеряется по

шкале от 1 до 100. ГИ для всех исследованных продуктов питания определены относительно реакции организма на съеденную чистую глюкозу (100 – характеризует влияние глюкозы).

**Высокий гликемический индекс продукта означает, что в результате его переваривания подъём уровня глюкозы в крови будет значительным.**

Условно все углеводосодержащие продукты можно разделить на три группы:

**1. С низким ГИ (ГИ  $\leq 55$ ):** большинство фруктов и овощей, бобовые, минимально обработанное зерно, нежирные молочные продукты, орехи.

**2. Со средним ГИ (ГИ = 56-69):** белый и сладкий картофель, кукуруза, белый рис, кускус, манная и другие каши из очень переработанной пшеницы.

**3. С высоким ГИ (ГИ  $\geq 70$ ):** белый хлеб, рисовые лепешки, сладкая выпечка, готовые сухие завтраки.

Важно понимать, что **гликемический индекс не является постоянной величиной**. Его значение зависит от ряда параметров: происхождение, сорт и разновидность продукта (для злаковых, фруктов), степень созревания (для фруктов), термическая и гидротермическая обработка, вид переработки продукта (дробление, измельчение до муки), а также индивидуальные особенности организма каждого человека и другие факторы (рис.52).



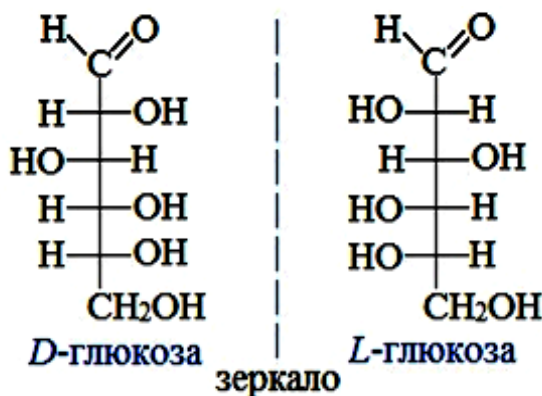
Рис. 52. Углеводы

## Моносахариды

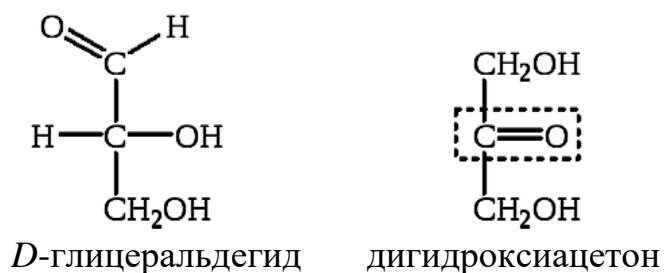
### Пространственные конфигурации моносахаридов. *D*- и *L*-ряды

Моносахариды содержат асимметрические углеродные атомы: тетразы – два асимметрических углеродных атома, пентозы – три, гексозы – четыре.

Моносахариды изображаются в виде *проекционных формул Фишера*. Например, природной *D*-глюкозе соответствует синтетически полученный антипод:



Так, один асимметрический атом углерода есть у глицеринового альдегида, являющегося первым и единственным представителем ряда *альдотриоз*. Соответственно, первым и единственным представителем ряда *кетотриоз* является дигидроксиацетон.



У молекулы дигидроксиацетона нет хиральных центров, в отличие от глицеринового альдегида, поэтому он не имеет оптических изомеров.

### Циклические структуры моносахаридов

Использование проекций Фишера для описания строения циклических форм не очень удобно, так как они не отражают в полной мере геометрию цикла. Пространственное строение циклических форм принято описывать

при помощи формул Хеуорса. Шестиленные кольца сахаров называют *пиранозами*, а пятиленные – *фуранозами* (рис. 53).

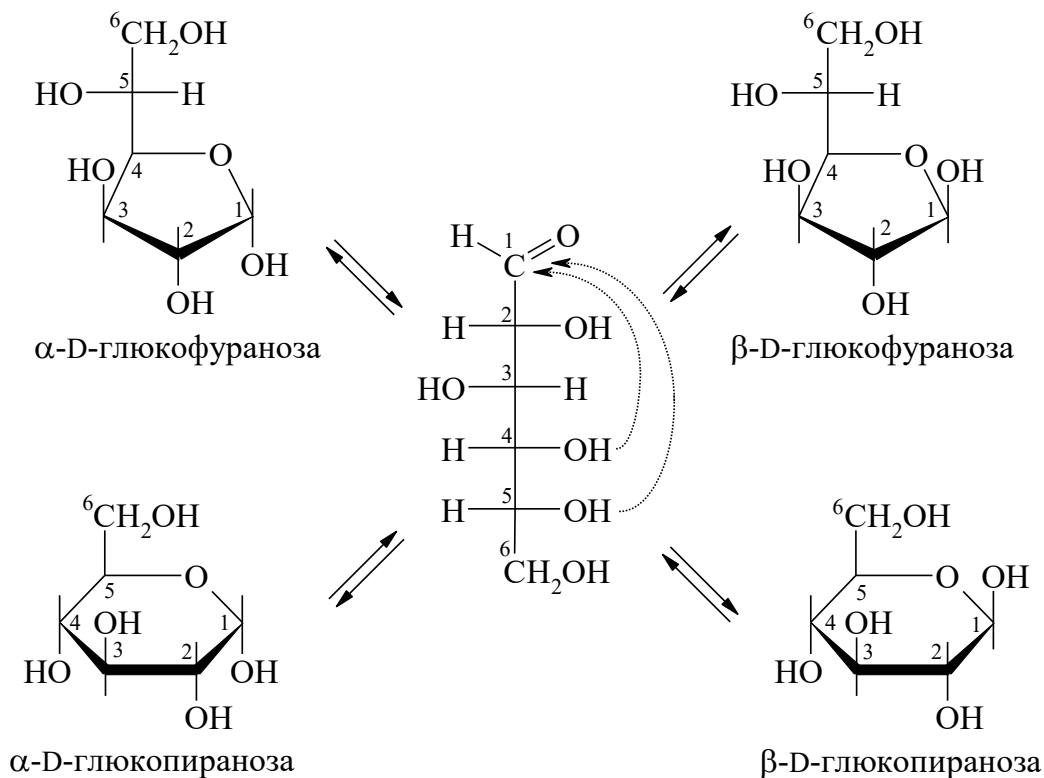


Рис. 53. Цикло – оксотаутомерия D-глюкозы

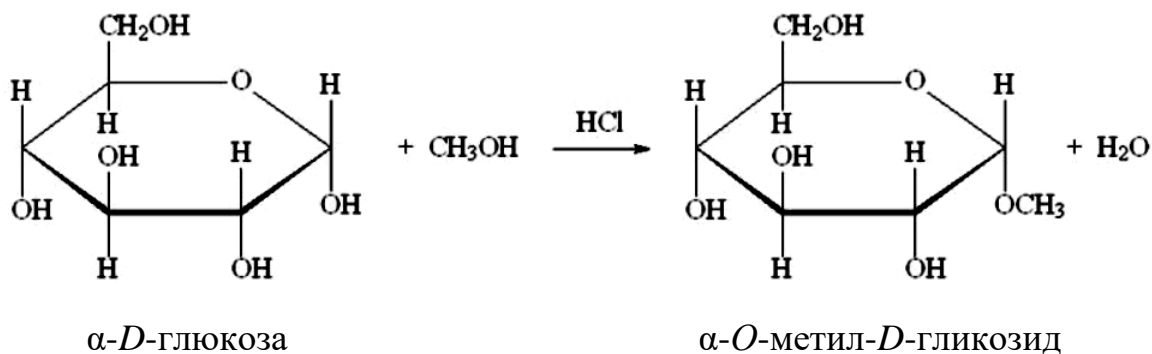
Гидроксил при первом углеродном атоме, образующийся в результате циклизации, называется *полуацетальным*.

### Химические свойства моносахаридов

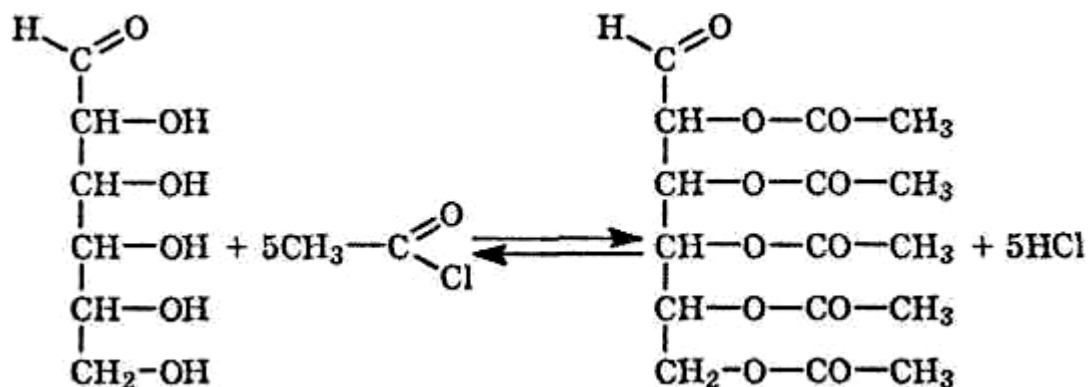
Являясь типичным представителем альдогексоз, глюкоза обладает химическими свойствами, характерными одновременно и для **многоатомных спиртов** и для **альдегидов**.

#### Свойства, обусловленные наличием в молекуле гидроксильных групп

1. **Алкилирование** – замещение водорода в гидроксиде на алкильный радикал. Реагирует со спиртами с образованием простых эфиров.

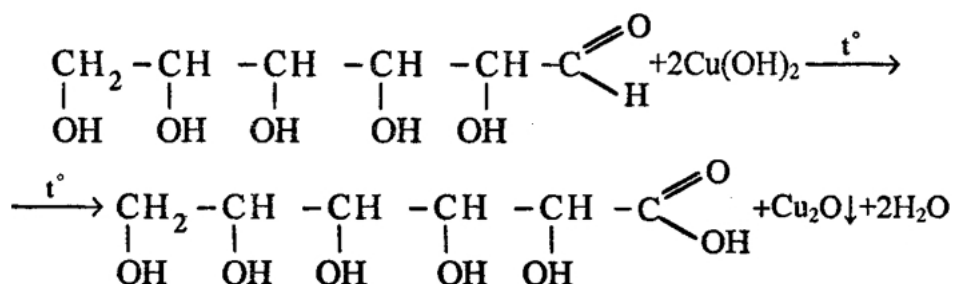


**2. Ацилирование или реакция этерификации.** Реагирует с карбоновыми кислотами и их производными с образованием сложных эфиров, то есть пять гидроксильных групп глюкозы реагируют с кислотами аналогично спиртам.

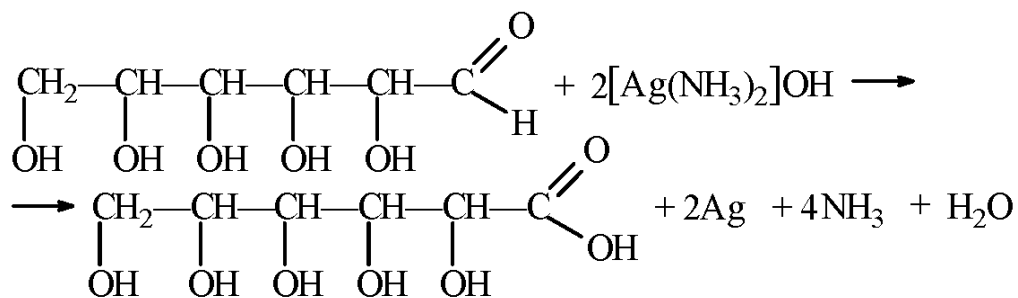


### Свойства, обусловленные наличием карбонильной группы

Глюкоза легко окисляется и образует глюконовую кислоту, при этом восстанавливая серебро из аммиачного раствора оксида серебра и медь(II) до меди(I) (качественная реакция на альдегидную группу):

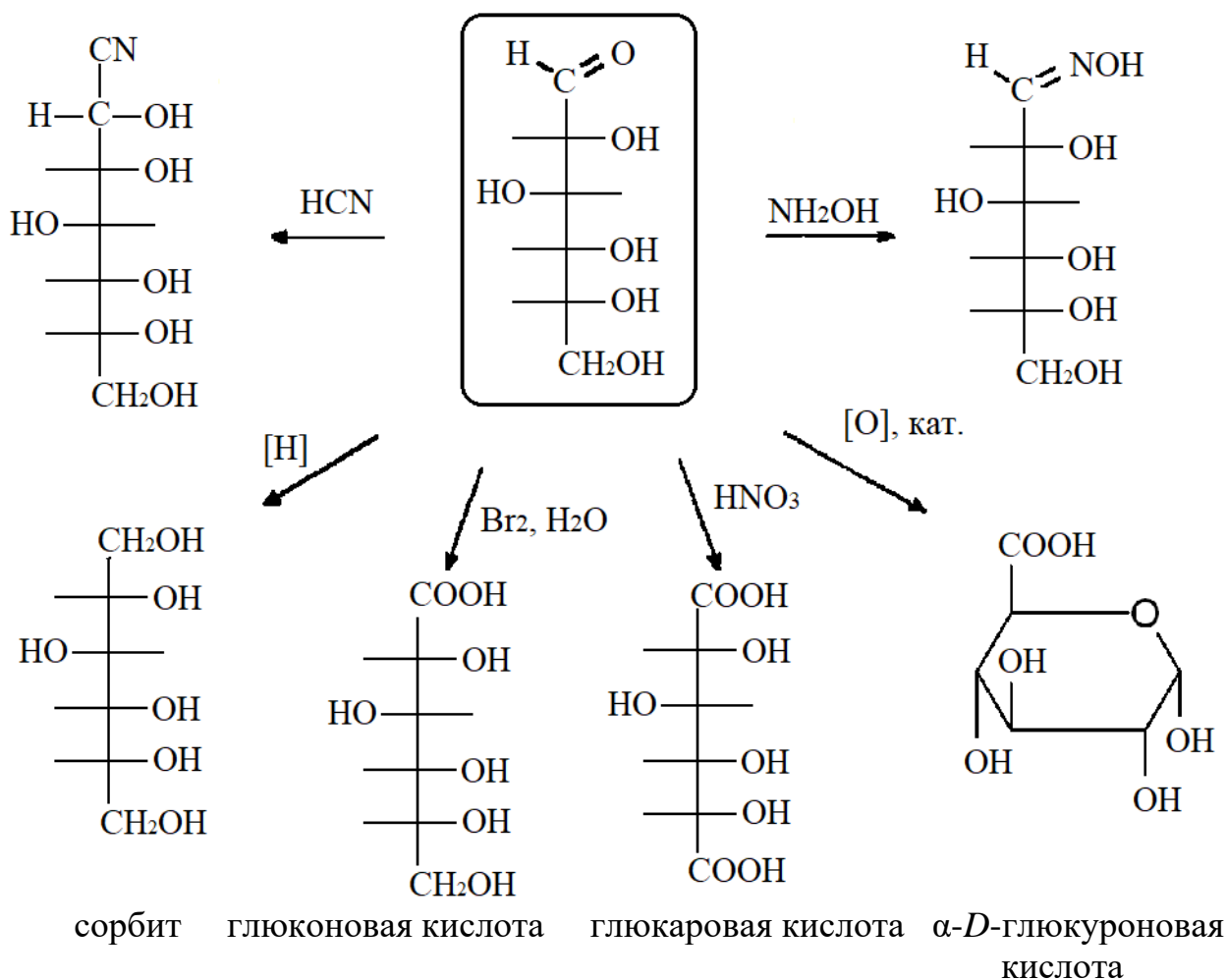


Кроме того, глюкоза легко вступает в реакцию «серебряного зеркала» – окисления реактивом Толленса (аммиачный раствор оксида серебра) (качественная реакция на альдегидную группу):



К особенностям протекания реакций окисления можно отнести взаимодействие моносахаридов с азотной кислотой и с бромной

водой. Азотная кислота окисляет альдозы и кетозы до дикарбоновых кислот – гликаровых (или сахарных) кислот.



Бромная вода, как более мягкий окислитель, окисляет только альдегидные группы до карбоксильных групп с образованием монокарбоновых гликоновых кислот (аналогично реактиву Толленса). Глюкоза может восстанавливаться в шестиатомный спирт (сорбит).

### Специфические свойства

1. Глюкоза подвергается **биохимическому брожению**:

- а) спиртовое брожение;
- б) молочнокислое брожение;
- в) маслянокислое брожение.

**Мутаротация** (от лат. «*muto*» – изменяю и «*rotatio*» – вращение) – изменение величины оптического вращения растворов оптически активных

соединений вследствие взаимного перехода аномеров вещества друг в друга. Характерна для моносахаридов, восстанавливающих олигосахаридов и др.

## Дисахариды

**Дисахариды** – это сахароподобные сложные углеводы, молекулы которых при гидролизе распадаются на две молекулы моносахаридов. Дисахариды содержатся в продуктах природного происхождения (рис. 54):

- в виде сахарозы (*свекловичный сахар*) в большом количестве, до 28%, – в сахарной свёкле и сахарном тростнике;
- в форме лактозы (*молочный сахар*) – в молоке;
- в виде трегалозы (*грибной сахар*) – в грибах, в дрожжах, высших растениях;
- в виде мальтозы (*солодовый сахар*) образуется при частичном гидролизе крахмала и др.



Рис.54. Дисахариды в продуктах природного происхождения

К особенностям строения дисахаридов нужно отнести:

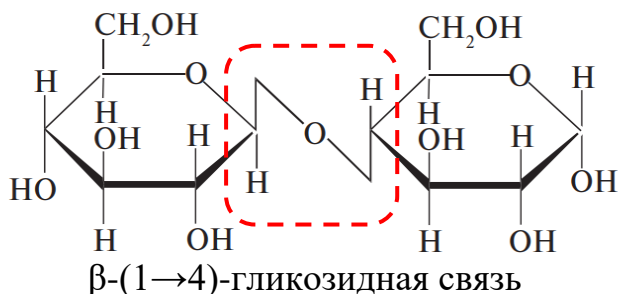
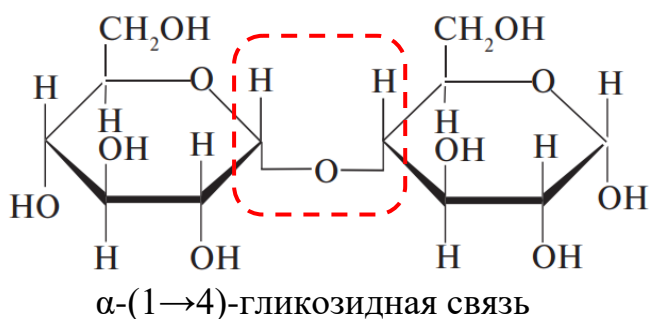
- тип гликозидной связи, соединяющей остатки моносахаридов ( $\alpha$ - или  $\beta$ -),
- наличие (отсутствие) полуацетального гидроксила.

**Гликозидная связь** – это тип ковалентной связи, которая соединяет молекулу сахара с другой молекулой, часто с другим сахаром. Гликозидная связь образуется между полуацетальной группой сахара (или производной



сахара) и гидроксильной группой органического соединения, например, спирта.

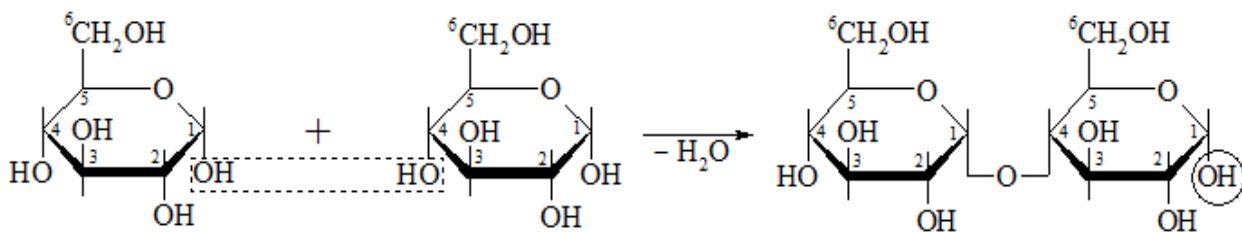
Ниже показано образование гликозидной связи между молекулами  $\alpha$ - и  $\beta$ -глюкозы в дисахаридах:



Различают дисахариды двух типов: *восстанавливающие* (редуцирующие) и *невосстанавливающие*.

У *восстанавливающих дисахаридов* связь между моносахаридными остатками образована за счёт полуацетального гидроксила одной молекулы и спиртового гидроксила (чаще всего при четвёртом атоме углерода) второй молекулы. Примеры: *мальтоза*, *лактоза*. В растворе они находятся в таутомерных формах: циклической (полуацетальной) и гидроксикарбонильной (альдегидной).

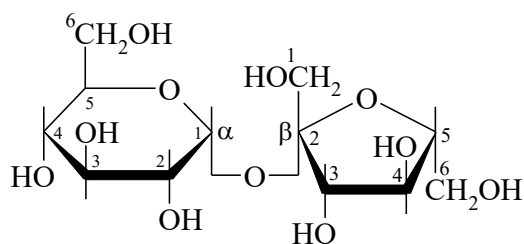
Молекула мальтозы состоит из двух молекул *D*-глюкозы:



У невосстанавливающих дисахаридов связь между моносахаридами образована с участием обоих полуацетальных гидроксильных.

Поэтому невосстанавливающие дисахариды не могут переходить в другие таутомерные формы. Примеры: сахароза (свекловичный сахар) и трегалоза (грибной сахар).

Сахароза:



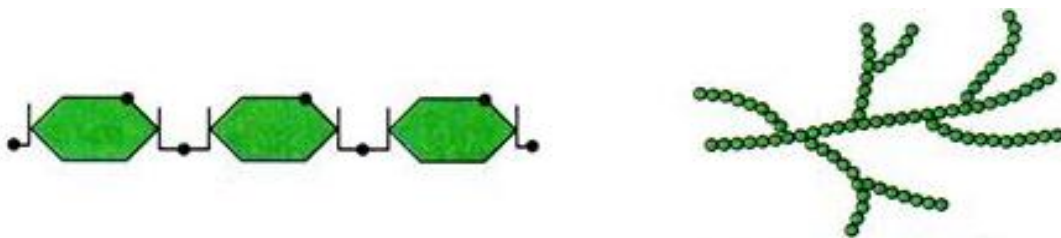
### Важнейшие представители полисахаридов

Полисахаридам, как и другим биополимерам (белкам и нуклеиновым кислотам), свойственны два типа организации макромолекул:

- определенная последовательность мономерных звеньев описывает первичную структуру биополимера;
- пространственное расположение полимерной цепи характеризует вторичную структуру.

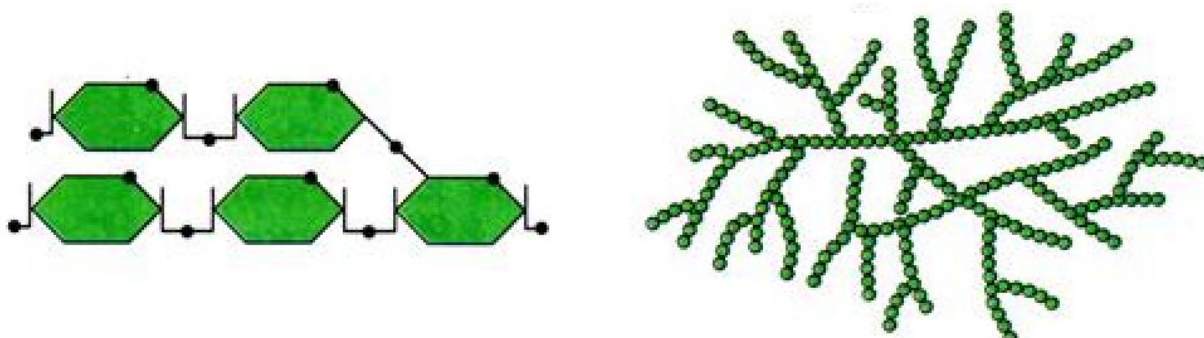
### Гомополисахариды

Крахмал представляет собой комплекс двух гомополисахаридов: линейного – амилозы и разветвленного – амилопектина, общая формула которых  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Как правило, содержание амилозы в крахмале составляет 10–30 %, амилопектина – 70–90 %. Крахмал находит широкое применение во многих отраслях пищевой промышленности, а также в медицине, фармации, биотехнологии.



*Декстраны* – гомополисахариды, которые получают действием ферментов декстран-сахараз, продуцируемых некоторыми бактериями родов *Leuconostoc* и *Streptococcus* при культивировании на растворах сахарозы. Высокомолекулярные декстраны применяются для восполнения объема циркулирующей крови при кровопотерях, шоках различного генеза.

*Гликоген* – полисахарид, широко распространенный в тканях животных, близкий по своему строению к амилопектину. Молекула гликогена, как и молекула амилопектина, построена из сильно разветвленных цепочек (разветвление через каждые 3–4 звена) с общим количеством глюкозных остатков 5000–50 000 (молекулярная масса 1–10 млн).



*Целлюлоза* (клетчатка) представляет собой неразветвленный полисахарид, состоящий из  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-связанных остатков *D*-глюкозы. Она выполняет роль опорного материала растений, из нее строится жесткий скелет стеблей, листьев. В чистом виде она известна в виде ваты и фильтровальной бумаги. Число моносахаридных звеньев достигает 10000–14000, что соответствует молекулярным массам около 2 млн.



### Гетерополисахариды

Круг гетерополисахаридов значительно шире, чем гомополисахаридов, поскольку их молекулы включают моносахаридные звенья двух или более типов.

*Пектинами*, или пектиновыми веществами, называют растительные полисахариды, главным моносахаридным компонентом которых является *D*-

галактурановая кислота. Пектиновые вещества содержатся в большом количестве в ягодах, плодах, клубнях.

*Инулин* – высокомолекулярный углевод, растворимый в воде, осаждающийся из водных растворов при добавлении спирта. Содержится в большом количестве в клубнях земляной груши и георгина, в корнях одуванчика. Применяется в медицине в качестве пребиотика, а также в пищевых подсластителях, производимых различными компаниями для диетического питания.

*Альгиновые кислоты* – это кислые полисахариды, содержащиеся в бурых водорослях (их название происходит от лат. «*alga*» – водоросль).

*Мукополисахариды* (от лат. «*mucus*» – слизь) – гетерополисахариды, линейные молекулы которых построены из повторяющихся дисахаридных блоков, каждый из которых включает остатки аминсахара и урановой кислоты. Мукополисахариды выполняют опорно-двигательные функции, обладают бактерицидными свойствами.

*Гиалуроновая кислота* состоит из дисахаридов *N*-ацетилглюкозамина и глюкуроновой кислоты. Удерживает воду, образует цемент, регулирует проницаемость тканей, задерживает микробы. Содержится в коже, стекловидном теле, хрящах.

*Хондроитин-4 и 6-сульфаты* состоят из глюкуроновой кислоты и *N*-ацетилгалактозамин-4 и 6-сульфата. Содержатся в хряще, коже, сухожилиях, связках, артериях, роговице глаза. Хондроитинсульфаты являются важным составным компонентом агрекана – основного протеогликана хрящевого матрикса.

*Кератансульфат* состоит из галактозы и *N*-ацетилгалактозамина. Содержится в роговице, в хряще.

*Дерматансульфат* состоит из идуроновой кислоты и *N*-ацетилгалактозаминсульфата. Обладает антикоагулянтными свойствами, имеют высокое сродство с липопротеинами низкой плотности.

*Гепарин* – важный компонент противосвёртывающей системы крови (его применяют как антикоагулянт при лечении тромбозов). Он синтезируется тучными клетками и находится в гранулах внутри этих клеток. Наибольшие количества гепарина обнаруживаются в лёгких, печени и коже.