Лекция 4. Углеводы

План

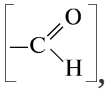
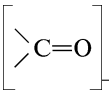
1. Углеводы, их состав и значение

2. Классификация углеводов

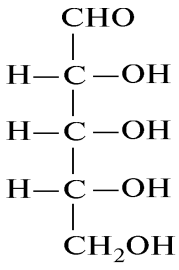
3. Свойства моносахаридов

4. Свойства дисахаридов

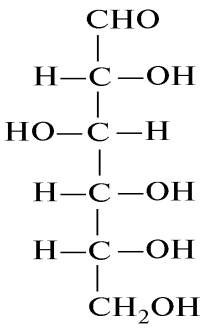
5. Свойства полисахаридов

1. Углеводы — это альдо- или кето-производные многоатомных спиртов. Сахара, имеющие в своем составе альдогруппу , называют *альдозами*, а имеющие в составе кетогруппу  — *кетозами*.

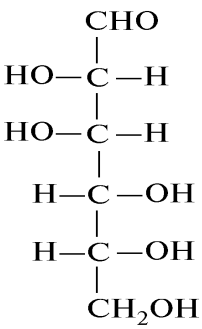
К альдосахарам относятся рибоза, глюкоза, манноза, галактоза и др.:



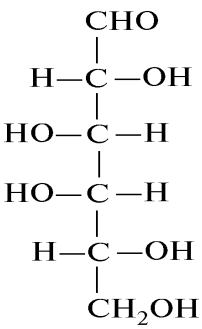
Рибоза



Глюкоза

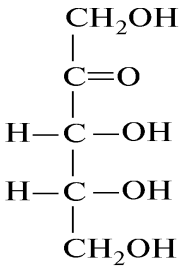


Манноза

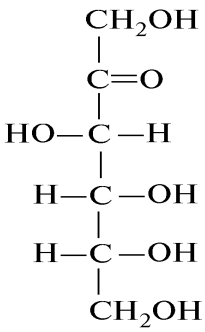


Галактоза

К сахарам, имеющим кетогруппу, относятся рибулоза и фруктоза:



Рибулоза



Фруктоза

Важнейшие химические свойства углеводов обусловливаются присутствием в их молекуле именно этих групп.

Элементарный состав

В состав углеводов обязательно входят углерод, водород и кислород. Массовая доля углерода составляет 44 %, водорода — 6, кислорода — 50 %. Соотношение атомов водорода и кислорода в углеводах такое же, как и в воде, — 2:1.

Значение углеводов:

1. Строительный или исходный материал, идущий на синтез белков, жиров, органических кислот и других соединений. Все органические вещества строятся из продуктов диссимиляции углеводов.
2. Являются исходными веществами для дыхания, т.е. это источник энергии в организме. Для быстрого восстановления сил человек в первую очередь должен в рацион включить углеводы.
3. Это запасные вещества, откладывающиеся в плодах, корнеплодах и других органах растений, использующиеся затем человеком.
4. Это структурные элементы, входящие в состав тела растений. Древесина – это опорная ткань растений, представленная целлюлозой, клеточные стенки – это гемицеллюлоза, пектиновые вещества и др. углеводы.
5. Защитная функция – защищают организмы от разрушающего воздействия внешней среды.
6. Являются сырьем для пищевой промышленности. Все отрасли пищевой промышленности, перерабатывающие растительное сырье (винодельческая, консервная, хлебопекарная и кондитерская, сахарная и многие другие), связаны с использованием химических и биохимических свойств углеводов.

Распространение углеводов

Углеводы относятся к наиболее распространенным органическим соединениям растительного мира. В растениях доля углеводов может составлять от 70 до 90 % их сухой массы. Например, в корнеплодах сахарной свеклы – 20% сахарозы, в зерновках злаков – до 60% крахмала, в хлопчатнике до 95% целлюлозы.

2. Классификация углеводов

Все углеводы подразделяются на две группы:

Простые — моносахариды (монозы).

Моносахариды не способны гидролизоваться с образованием более простых соединений. По числу атомов углерода в цепи различают триозы, тетрозы, пентозы, гексозы и гептозы, содержащие соответственно 3, 4, 5, 6 и 7 атомов углерода. В природе наиболее распространены гексозы и пентозы.

Сложные — полисахариды (полиозы).

Полисахариды подразделяют на:

Низкомолекулярные – сахароподобные, или олиго-сахариды, или полисахориды первого порядка.

Высокомолекулярные, или ***несахароподобные***, или ***полисахариды*** второго порядка.

При гидролизе полисахаридов в качестве конечных продуктов образуются моносахариды. У несахароподобных полисахаридов молекулярная масса велика, в их состав входят остатки сотен и тысяч моносахаридов, конкретное число которых химической формулой не определяется.

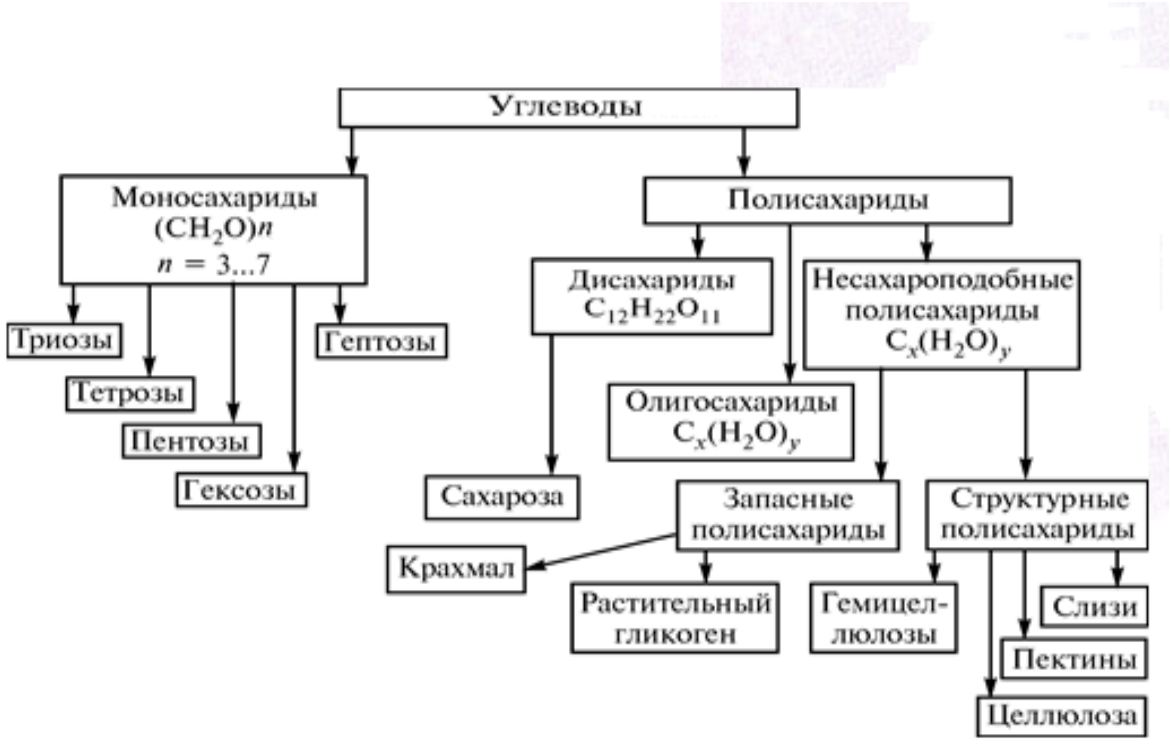


Рис.1. Классификация углеводов растений

Полисахариды первого порядка также подразделяют на две группы:

Дисахариды, наиболее известным представителем которых является сахароза;

Олигосахариды, представляющие соединения сахарозы с одним, двумя и тремя остатками моносахарида галактозы — рафиноза, стахиоза, вербаскоза — соответственно три-, тетра- и пентасахариды. Полисахариды второго порядка подразделяют на:

Запасные — **крахмал,** животный и растительный гликоген;

Структурные — **целлюлозы,** гемицеллюлозы, пектиновые вещества, слизи и др. (рис. 1).

3. Свойства моносахаридов

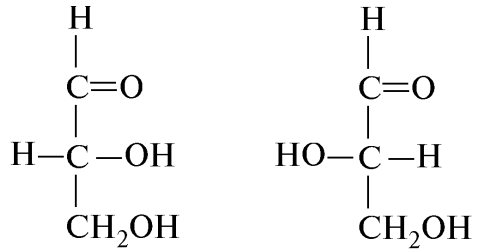
Физические свойства

Моносахариды — кристаллические вещества белого цвета, хорошо растворимые в воде, сладкие на вкус. Если сладость сахарозы принять за 100 единиц, то сладость фруктозы составляет 170, инвертного сахара – 130, глюкозы – 70, мальтозы – 30 единиц. Несахароподобные полисахариды не имеют сладкого вкуса, не растворимы в воде, а в горячей воде образуют вязкие коллоидные растворы.

Оптические свойства.

Моносахариды — оптически активные соединения, так как в их молекулах имеются асимметрические или хиральные атомы углерода, связанные с четырьмя различными заместителями. Таких атомов углерода может быть (за исключением производного трисахарида – дегидро-оксиацетона) один или несколько.

Простейшим моносахаридом, проявляющим оптическую активность, является глицеральдегид. В его молекуле находится один асимметрический углеродный атом, а сам моносахарид существует в двух формах:



D-Глицеральдегид *L*-Глицеральдегид

D-форма изомера, если в его молекуле гидроксильная группа у асимметрического углеродного атома, максимально удаленного от альдегидной или кетонной группы, занимает то же положение, что и в молекуле *D*-глицеральдегида; если же она занимает то же положение, что и в молекуле *L*-глицеральдегида, то такую форму обозначают как *L*-изомер.

Практически все моносахариды, встречающиеся в природе, принадлежат к *D*-ряду.

Моносахариды способны вращать плоскость поляризованного луча вправо — это правовращающие или влево — левовращающие сахара. Правовращающие соединения обозначают знаком ( ), левовращающие — знаком (–). Обозначения, указывающие на принадлежность моносахаридов к *D*- или *L*-ряду, не зависят от того, в какую сторону (вправо или влево) вращает плоскость поляризованного луча данное соединение. Так, *D*-глюкоза вращает плоскость поляризации вправо, а *D*-фруктоза — влево.

Рацемат – это смесь, состоящая из 50% правовращающего изомера и 50% левовращающего изомера, т.е. смесь, лишенная оптической активности.

Структура моносахаридов

В природных условиях пентозы и гексозы находятся в алифатической и в циклической или полуацетальной форме.

Структурные формулы альдогексоз

D-Глюкоза может образовывать две циклические формы — пиранозную и фуранозную. Формирование пиранозного кольца в молекуле *D*-глюкозы обусловлено протеканием реакции между альдегидной и гидроксильной группами, приводящей к образованию полуацеталя (рис 2).

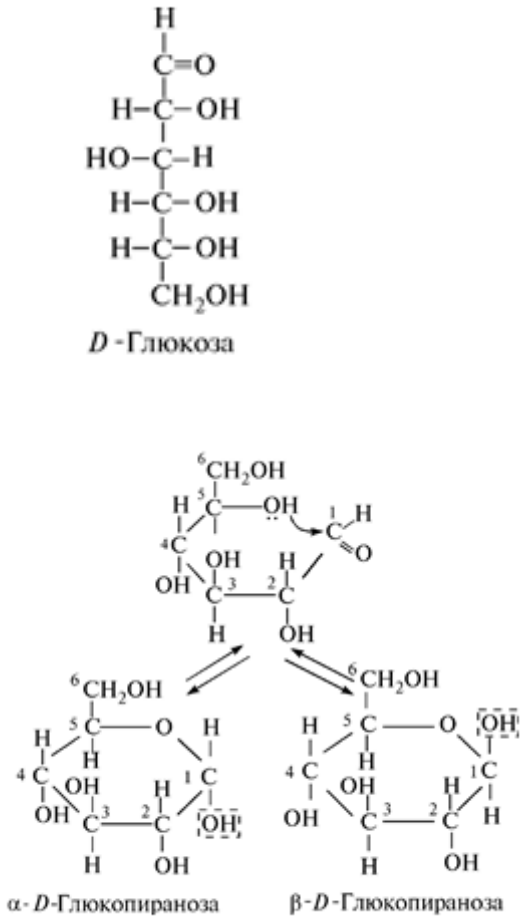


Рис. 2. Ациклическая и циклическая формы глюкопиранозы

Альдогексозы могут существовать в виде циклических соединений с пятичленным кольцом, образуя фуранозные циклы. Однако шестичленное альдопиранозное кольцо более устойчиво, чем альдофуранозное, поэтому в растворах альдогексоз преобладает альдопиранозная форма.

Структурные формулы кетогексоз

В молекуле кетогексоз гидроксильная группа пятого углеродного атома взаимодействует с карбонильной группой у второго углеродного атома, образуя пятичленное фуранозное кольцо с полуацетальной связью (рис. 3).

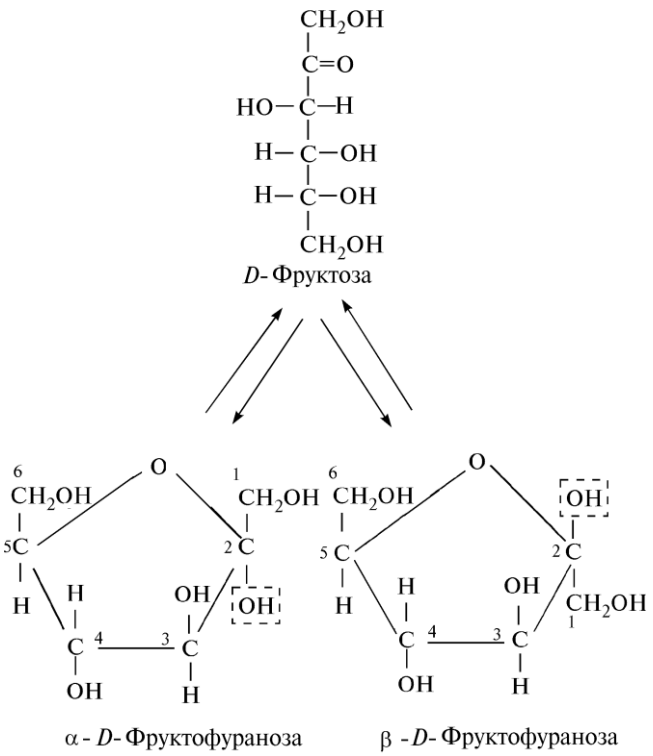
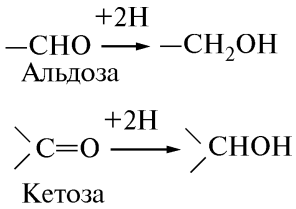


Рис. 3. Ациклическая и циклическая формы фруктофуранозы

D-Фруктоза образует две фуранозные формы (α-*D*- и β-*D*-фруктофуранозы), из которых чаще встречается β-*D*-фруктофураноза.

Восстановление моносахаридов

При восстановлении моносахаридов образуются соответствующие многоатомные спирты, так как восстановлению подвергается альдегидная или кетонная группа:



В растениях наиболее часто встречаются сорбит, который образуется при восстановлении глюкозы или фруктозы, маннит — при восстановлении маннозы и рибит — при восстановлении рибозы. Сорбит содержится в ягодах рябины, в соке вишен, слив, яблок и груш.

Взаимодействие моносахаридов со спиртами

Сахара, являясь производными спиртов, могут взаимодействовать со спиртами с образованием простых эфиров типа R—O—R_1 с выделением воды.

Если реакция проходит только с участием гликозидного гидрооксила, то образовавшаяся структура носит название *гликозида.* В этом случае вновь образовавшаяся связь называется *гликозидной* (рис. 4).

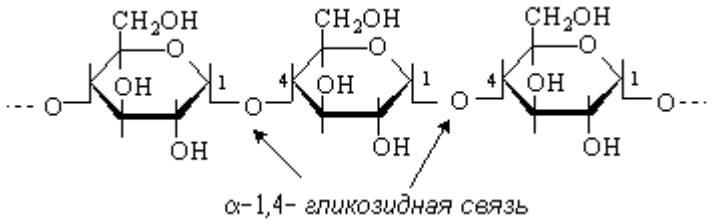


Рис. 4. Образование гликозидов

Значение гликозидной связи

Гликозидная связь имеет очень важное биологическое значение. С помощью этой связи осуществляется ковалентное связывание моносахаридов в составе олиго- и полисахаридов. На рис. 5 показано образование гликозидной связи между молекулами α- и β-глюкозы в дисахаридах.

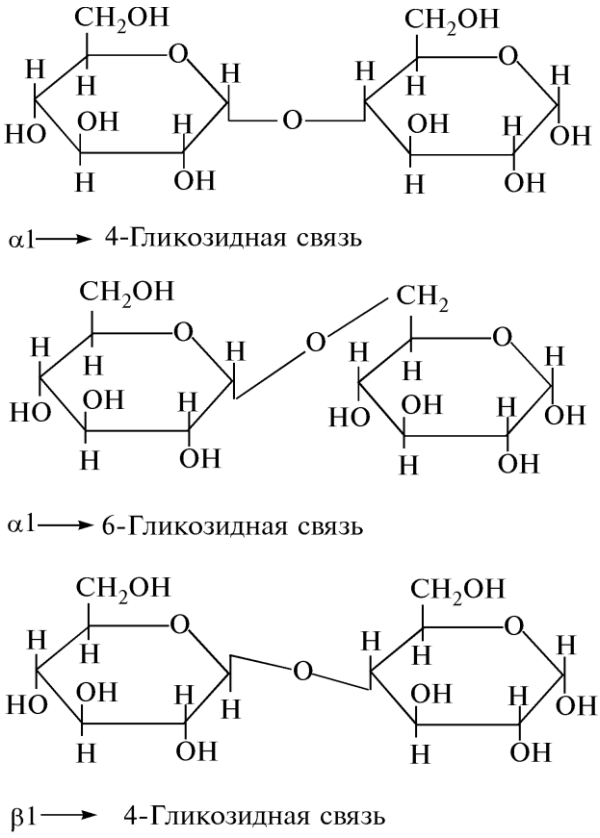


Рис. 5. Гликозидная связь в дисахаридах.

Окисление моносахаридов

Моносахариды легко окисляются, причем в зависимости от условий окисления образуют различные продукты:

$$\overset{1}{-CHO} \xrightarrow{+1/2\ O_2} -COOH;$$

$$\overset{6}{-CH_2OH} \xrightarrow{-2H} -CHO \xrightarrow{+1/2\ O_2} -COOH.$$

Действие слабых окислителей

При действии слабых окислителей – щелочных растворов некоторых металлов окисляется альдегидная группа (гликозидный гидроксил), в результате чего образуются альдоновые кислоты. Из глюкозы в результате реакции образуется глюконовая кислота (глюконат).

Сахара, имеющие свободный гликозидный гидроксил, называются *восстанавливающими.* Они способны восстанавливать щелочные растворы оксидов металлов до оксидов с меньшей степенью окисления или до металлов. Это свойство положено в основу количественного определения сахаров по методу Бертрана, основанному на способности редуцирующих сахаров восстанавливать ион двухвалентной меди до одновалентной:

$Cu^2\, e^- \rightarrow Cu$

Действие сильных окислителей

При наиболее энергичном окислении альдоз, например концентрированной азотной кислотой, окисляется не только гликозидный гидроксил, но и первичная спиртовая группа с образованием двухосновных кислот. Из глюкозы при этом образуется сахарная кислота, из галактозы — слизевая. Если у моносахаридов окисляется только первичная спиртовая группа, то образуются уроновые кислоты.

Кислоты — продукты окисления моносахаридов, часто присутствующие в растениях, являются промежуточными метаболитами при синтезе многих органических соединений. Например, из глюкуроновой кислоты образуются пентозы, последняя же является исходным соединением для образования в растениях аскорбиновой кислоты; галактуроновая кислота и ее метоксилированные производные являются мономерами пектиновых веществ.

Взаимодействие моносахаридов с кислотами

Моносахариды, являясь производными спиртов, могут взаимодействовать с кислотами с образованием сложных эфиров. Наиболее важные производные — фосфорные эфиры сахаров – сахарофосфаты.

Донор фосфорной кислоты — АТР, в молекуле которой расщепляется высокоэнергетическая связь. Под действием фермента гексокиназа остаток фосфорной кислоты переносится на глюкозу к первому углеродному атому (рис. 6).

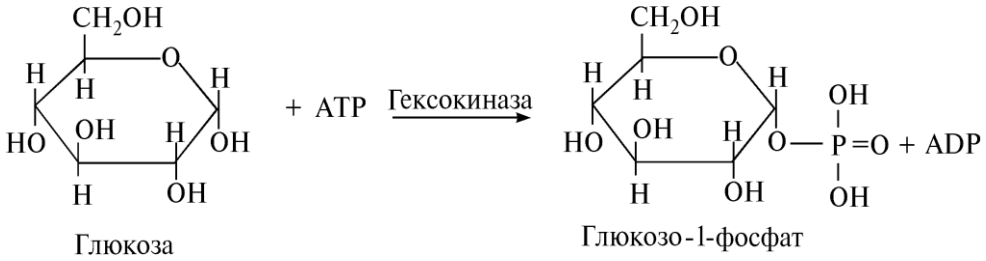


Рис. 6. Образование фосфорного эфира глюкозы

Глюкозо-1-фосфат и другие фосфорные эфиры содержат по одному остатку фосфорной кислоты, взятой от АТР, следовательно, фосфорные эфиры получили и какую-то часть химической энергии от АТР. Фосфорные эфиры углеводов отличаются запасом энергии и большей лабильностью, способностью вступать в биохимические реакции. В виде фосфорных эфиров сахара участвуют в биохимических реакциях. Среди этих реакций можно выделить мутацию, эпимеризацию, перенос двух- и трехуглеродных остатков и др.

Распространение углеводов в растениях

Моносахариды

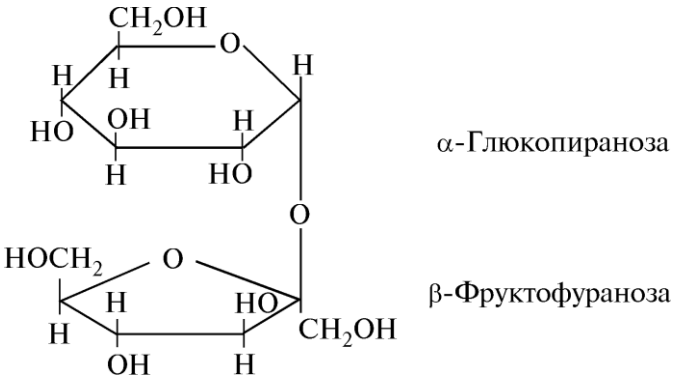
Глюкоза $C_6H_{12}O_6$ (структурные формулы см. рис. 2) (моноза, гексоза, альдоза, виноградный сахар) — самая распространенная из моноз как в растительном, так и в животном мире. Содержится в свободном виде во всех зеленых частях растений, в семенах, различных фруктах и ягодах. В больших количествах глюкоза содержится в винограде — отсюда происходит ее название — виноградный сахар. Особенно велика биологическая роль глюкозы в образовании полисахаридов — крахмала, целлюлозы, построенных из остатков *D*-глюкозы.

Глюкоза входит в состав тростникового сахара, гликозидов, таннина и других дубильных веществ. Глюкоза хорошо сбраживается дрожжами. **Фруктоза $C_6H_{12}O_6$** (структурные формулы см. рис. 3) (моноза, гексоза, кетоза, левулеза, плодовый сахар) содержится во всех зеленых растениях, в нектаре цветов. Особенно ее много в плодах, поэтому ее второе название — плодовый сахар. Фруктоза гораздо слаще других сахаров. Она входит в состав сахарозы и высокомолекулярных полисахаридов, таких, например, как инулин. Как и глюкоза, фруктоза хорошо сбраживается дрожжами.

4. Свойства дисахаридов

Сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$ (дисахарид) чрезвычайно широко распространена в растениях, особенно много ее в корнеплодах свеклы (от 14 до 20 % сухой массы), а также в стеблях сахарного тростника (массовая доля сахарозы от 14 до 25 %).

Сахароза состоит из α-*D*-глюкопиранозы и β-*D*-фруктофуранозы, соединенных α1 → β2 связью за счет гликозидных гидроксилов:



Сахароза не содержит свободного гликозидного гидроксила, является невосстанавливающим сахаром, потому относительно химически инертна, за исключением ее чрезвычайной чувствительности к кислотному гидролизу. Поэтому сахароза является транспортным сахаром, в виде которого углерод и энергия транспортируются по растению. Именно в виде сахарозы углеводы перемещаются из мест синтеза (листья) к месту, где они откладываются в запас (плоды, корнеплоды, семена, стебли). По проводящим пучкам растений

сахароза движется со скоростью 20…30 см/ч. Сахароза очень хорошо растворяется в воде и обладает сладким вкусом. С повышением температуры ее растворимость увеличивается. В абсолютном спирте сахароза нерастворима, а в водном спирте она растворяется лучше. При нагревании до 190…200 °С и выше происходит дегидратация сахарозы с образованием различных окрашенных полимерных продуктов — карамелей. Эти продукты под названием «колер» используются в коньячном производстве для придания окраски коньякам.

Гидролиз сахарозы

При нагревании растворов сахарозы в кислой среде или под действием фермента β-фруктофуранозидазы она гидролизуется, образуя смесь равных количеств глюкозы и фруктозы, которая называется *инвертным сахаром* (рис. 7).

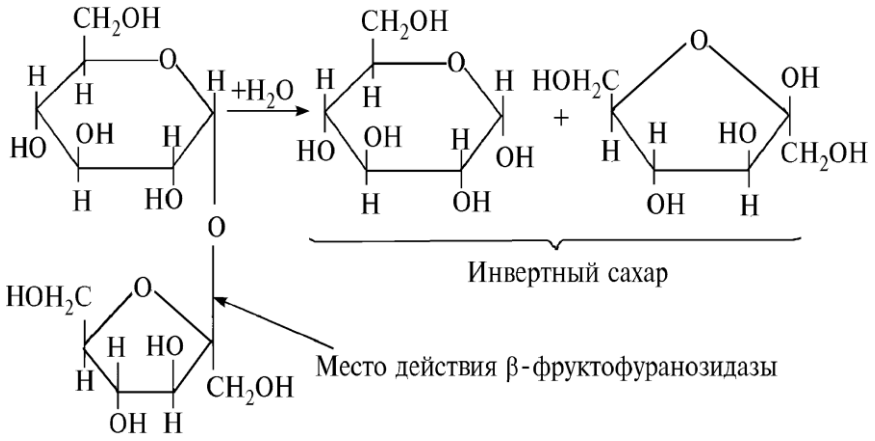
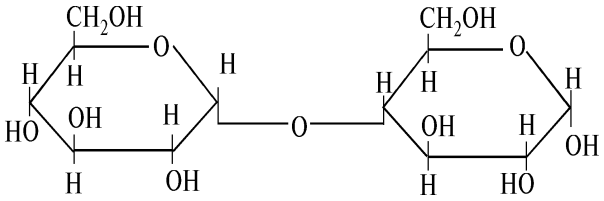


Рис. 7. Схема образования инвертного сахара из сахарозы.

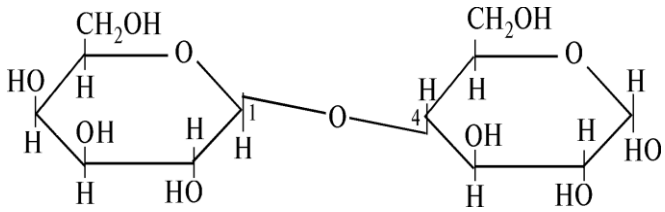
Фермент β-фруктофуранозидаза широко распространен в природе, особенно активен он в дрожжах. Фермент находит применение в кондитерской промышленности, так как образующийся под его воздействием инвертный сахар препятствует кристаллизации сахарозы в кондитерских изделиях. Инвертный сахар слаще сахарозы благодаря наличию свободной фруктозы. Это позволяет, применяя инвертный сахар, экономить сахарозу. Кислотный гидролиз сахарозы происходит также при варке варенья и приготовлении джема, но ферментативный гидролиз проходит легче, чем кислотный.

Мальтоза $C_{12}H_{22}O_{11}$ состоит из двух остатков α-*D*-глюкопиранозы, соединенных гликозидной связью α1 → 4.



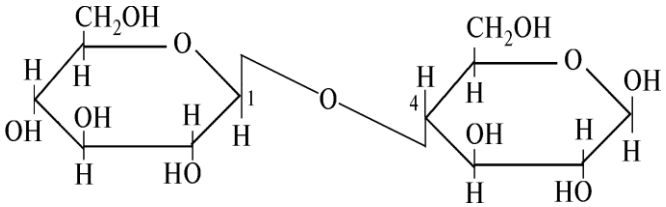
Мальтоза в свободном состоянии в растениях содержится в небольшом количестве, но появляется при прорастании, так как она образуется при гидролитическом расщеплении крахмала. В нормальном зерне и муке она отсутствует. Наличие ее в муке говорит о том, что эта мука получена из проросшего зерна. Большое количество мальтозы содержится в солоде, который применяется в пивоварении, поэтому мальтозу называют также солодовым сахаром. Под действием фермента α-глюкозидазы (мальтазы) мальтоза подвергается гидролизу до *D*-глюкозы. Мальтоза сбраживается дрожжами.

Лактоза $C_{12}H_{22}O_{11}$ построена из β-*D*-галактопиранозы и *D*-глюкопиранозы, соединенных между собой β1 → 4 гликозидной связью. В растениях она встречается редко.



В большом количестве (4…5 %) лактоза содержится в молоке, поэтому ее называют молочным сахаром. Это восстанавливающий сахар со слабым сладким вкусом. Сбраживается лактозными дрожжами до молочной кислоты.

Целлобиоза $C_{12}H_{22}O_{11}$ состоит из двух остатков β-*D*-глюкопиранозы, соединенных между собой β1 → 4 гликозидной связью.



Она служит структурным компонентом полисахарида целлюлозы и образуется из нее при гидролизе под действием фермента целлюлазы. Этот фермент продуцируется рядом микроорганизмов, а также он активен в прорастающих семенах.

Свойства полисахаридов

Запасные полисахариды

Крахмал ($C_6H_{10}O_5$)*n* является важнейшим представителем полисахаридов в растениях. Этот запасной полисахарид используется растениями как энергетический материал. Крахмал в животном организме не синтезируется, аналогичным запасным углеводом у животных является гликоген. Крахмал в больших количествах содержится в эндосперме злаков — 65…85 % его массы, в картофеле — до 20 %.

Крахмал не является химически индивидуальным веществом. В его состав кроме полисахаридов входят минеральные вещества, в основном представленные фосфорной кислотой, липиды и высокомолекулярные жирные кислоты — пальмитиновая, стеариновая и некоторые другие соединения, адсорбированные углеводной полисахаридной структурой крахмала.

В клетках эндосперма крахмал находится в виде крахмальных зерен, форма и размер которых характерны для данного вида растения. Форма крахмальных зерен дает возможность легко распознать крахмалы различных растений под микроскопом, что используется для обнаружения примеси одного крахмала в другом, например при добавлении кукурузной, овсяной или картофельной муки к пшеничной.

В запасающих тканях различных органов — клубнях, луковицах более крупные крахмальные зерна откладываются в запас в амилопластах как вторичный (запасной) крахмал. Крахмальные зерна имеют слоистую структуру.

Строение углеводных компонентов крахмала

Углеводная часть крахмала состоит из двух полисахаридов:

1. Амилозы;

2. Амилопектина.

1 Строение амилозы.

В молекуле амилозы остатки глюкозы связаны гликозидными α1 → 4 связями, образуя линейную цепочку (рис. 8, *а*).

У амилозы различают восстанавливающий конец (*А*) и невосстанавливающий (*В*).

Линейные цепи амилозы, содержащие от 100 до нескольких тысяч остатков глюкозы, способны спирально свертываться и таким образом принимать более компактную форму (рис. 8, *б*). В воде амилоза растворяется хорошо, образуя истинные растворы, которые неустойчивы и способны к *ретроградации* — самопроизвольному выпадению в осадок.

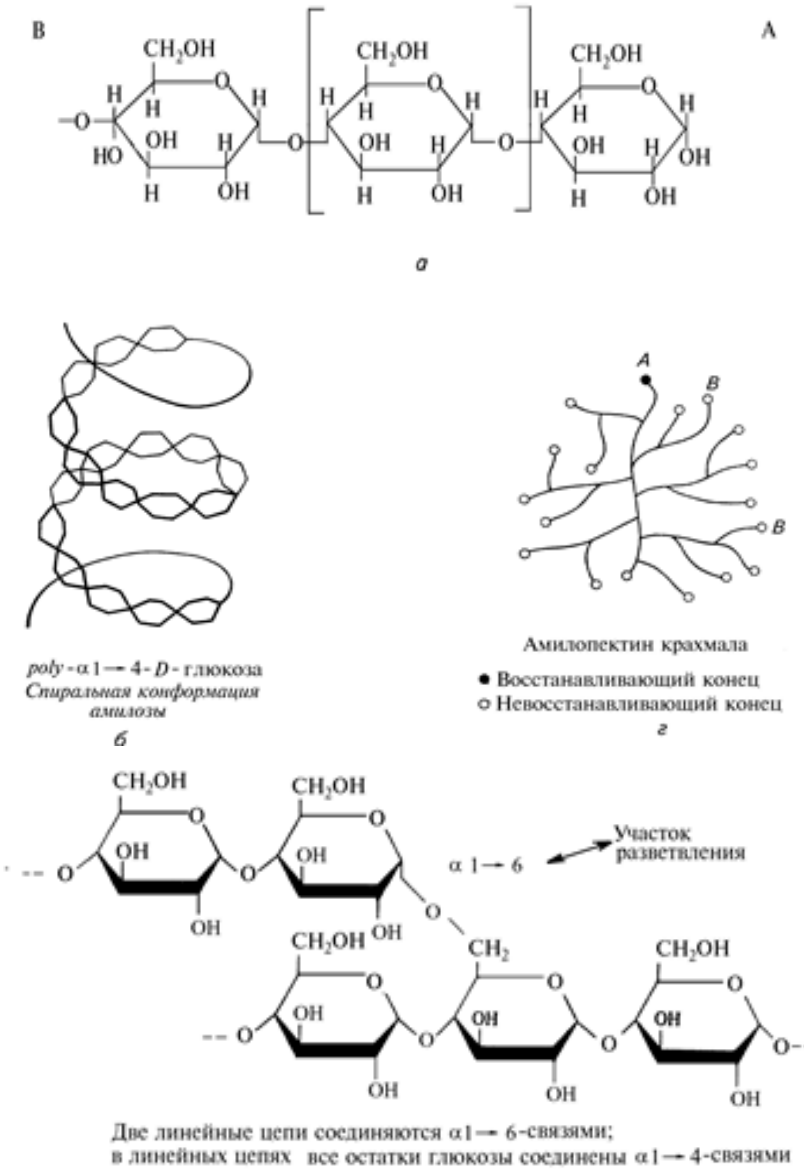


Рис. 8. Крахмал, его строение. Амилоза и амилопектин:

а — схема соединения молекул глюкозы в амилозе; *б* — пространственная структура амилозы; *в* — схема соединения молекул глюкозы в амилопектине; *г* — пространственная молекула амилопектина

Строение амилопектина

Амилопектин представляет собой разветвленный компонент крахмала. Он содержит до 50 000 остатков глюкозы, соединенных между собой главным образом α1 → 4 гликозидными связями (линейные участки молекулы амилопектина). В каждой точке разветвления молекулы глюкозы (α-*D*-глюкопиранозы) образуют α1 → 6 гликозидную связь, которая составляет около 5 % общего числа гликозидных связей молекулы амилопектина (рис. 8, *в, г*).

Каждая молекула амилопектина имеет один восстанавливающий конец (*A*) и большое количество невосстанавливающих концов (*B*). Структура амилопектина трехмерна, его ветви расположены по всем направлениям и придают молекуле сферическую форму. Амилопектин в воде не растворяется, образуя суспензию, но при нагревании или под давлением образует вязкий раствор — клейстер. С йодом суспензия амилопектина дает красно-бурую окраску, йод при этом адсорбируется на молекуле амилопектина, поэтому цвет суспензии обусловлен окраской самого йода.

Содержание амилозы и амилопектина в крахмале

Как правило, содержание амилозы в крахмале составляет от 10 до 30 %, а амилопектина — от 70 до 90 %. Некоторые сорта ячменя, кукурузы и риса называются восковидными. В зернах этих культур крахмал состоит только из амилопектина. В яблоках крахмал представлен только амилозой.

Структурные полисахариды

Целлюлоза ($C_6H_{10}O_5$) – полисахарид второго порядка, является основным компонентом клеточных стенок. Целлюлоза состоит из остатков β-*D*-глюкозы, соединенных между собой β1 → 4 гликозидной связью (рис. 9, *а*). Среди других полисахаридов, из которых состоит клеточная стенка растений, он относится к микрофибриллярным полисахаридам, так как в клеточных стенках

молекулы целлюлозы соединены в структурные единицы, получившие название микрофибрилл. Последняя состоит из пучка молекул целлюлозы, расположенных по ее длине параллельно друг другу.

Строение целлюлозы

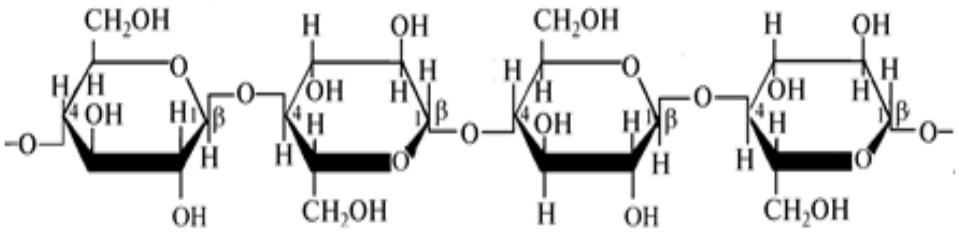


Рис. 9. Строение целлюлозы (соединение молекул глюкозы)

Распространение целлюлозы

Содержание целлюлозы в растениях колеблется в широких пределах: в волокнах хлопчатника 90 %, древесине 50, листьях табака 10, семенах злаковых культур 3…5, подсолнечника 2, ягодах винограда 1 %.

В среднем на одну молекулу целлюлозы приходится около 8000 остатков глюкозы. Гидроксилы у атомов углерода C_2, C_3 и C_6 не замещены. Повторяющееся звено в молекуле целлюлозы — остаток дисахарида целлобиозы.

Свойства целлюлозы

Целлюлоза не растворяется в воде, но в ней набухает. Свободные гидроксильные группы способны замещаться на радикалы — метильный — CH_3 или ацетальный $\left[CH_3C\begin{matrix}=O\\ -O^-\end{matrix}\right]$ образованием простой или сложноэфирной связи. Это свойство играет большую роль при изучении строения целлюлозы, а также находит применение в промышленности при производстве искусственного волокна, лаков, искусственной кожи и взрывчатых веществ. У большинства животных и человека целлюлоза не переваривается в желудочно-кишечном тракте, так как в их организме не вырабатывается целлюлаза — фермент, гидролизующий β1 → 4 гликозидную связь. Этот фермент синтезируется различного рода микроорганизмами, вызывающими гниение

древесины. Целлюлозу хорошо переваривают термиты, потому что в их кишечнике живут симбиотические микроорганизмы, вырабатывающие целлюлазу.

В кормовые рационы крупного рогатого скота включают целлюлозу (в составе соломы и других компонентов), так как в их желудке находятся микроорганизмы, синтезирующие фермент целлюлазу.

Значение целлюлозы

Промышленное значение целлюлозы огромно — производство хлопчатобумажных тканей, бумаги, деловой древесины и целый ряд химических продуктов, в основе которых лежит переработка целлюлозы.

Контрольные вопросы:

1. Почему данный класс назван «Углеводами»?
2. Какие функциональные группы содержат альдозы и кетозы?
3. Каково значение углеводов в жизнедеятельности человека и животных?

Рекомендуемая литература:

1. Комов, В. П. Биохимия: учебник для вузов / В. П. Комов, В. Н. Шведова; под общей редакцией В. П. Комова. — 4-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 684 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-13939-6. — Текст: электронный. — URL: https://urait.ru/bcode/588486
2. Биохимия: учебное пособие / Ф.Н. Гильмиярова [и др.]. — Москва : Ай Пи Ар Медиа, 2025. — 418 с. — ISBN 978-5-4497-4113-4. — Текст: электронный. — URL: https://www.iprbookshop.ru/148306.html
3. Динамическая биохимия: практикум / составитель В. А. Гордеева. — Москва: Ай Пи Ар Медиа, 2024. — 84 с. — ISBN 978-5-4497-2876-0. — Текст : электронный. — URL: https://www.iprbookshop.ru/138436.html