

ЛЕКЦИЯ № 3. Углеводы. Глюкоза, строение и функции.

К углеводам относятся гетерофункциональные соединения полигидроксикарбонильного ряда и их производные.

Углеводы входят в состав клеток и тканей всех растительных и животных организмов и соответственно составляют 80% и 2% от массы сухого остатка.

Биологические функции углеводов

1. *Энергетическая.* Углеводы – главный вид клеточного топлива. При сгорании 1 моль глюкозы выделяется 3060 Дж энергии, которая расходуется в эндотермических биологических процессах, превращаясь в тепло и частично аккумулируясь в АТФ.
2. *Пластическая* – являются обязательным компонентом внутриклеточных структур и мембран растительного и животного происхождения. Основную субстанцию межклеточного матрикса соединительной ткани составляет протеогликаны – высокомолекулярные углеводнобелковые компоненты.
3. *Синтетическая* – участвуют в синтезе нуклеиновых кислот, входят в состав коферментов, гликолипидов, гликопептидов, гликопротеидов.
4. *Защитная* – участвуют в поддержании иммунитета организма. Пр.: тиреотропный гормон контролирует функцию и развитие щитовидной железы, являясь гликопротеидом, т.е. комплексом углеводов с белками.
5. *Специфическая* – отдельные углеводы участвуют в проведении нервных импульсов, образовании антител, обеспечении специфичности группы крови.

6. *Регуляторная* – растительная пища содержит полисахарид - клетчатку, которая улучшает работу кишечника и повышает секрецию в желудке.

Все вышеизложенное подчеркивает необходимость оптимального обеспечения организма углеводами. В среднем, в норме – 450 г. в сутки.

По способности к гидролизу *углеводы* делятся на 2 класса:

1. *простые* – не подвергаются гидролизу;
2. *сложные* - гидролизуются с образованием простых углеводов.

Простые делятся на:

1. моносахариды;
2. производные моносахаридов.

Сложные на:

- олигосахариды;
- полисахариды.

Полисахариды, в свою очередь, подразделяются на:

- гомополисахариды;
- гетерополисахариды.

Олигосахариды содержат от 2 до 10 остатков моносахаридов, а полисахариды – несколько десятков тысяч. И те, и другие являются продуктами поликонденсации моносахаридов.

Моносахариды

Относятся к полигидроксикарбонильным соединениям.

Классификация:

1. альдозы – полигидроксиальдегиды;
2. кетозы – полигедроксикетоны.

По числу атомов углерода в цепи:

1. триозы;

2. тетрозы;
3. пентозы;
4. гексозы.

С учетом 2-х признаков классификации к биологически важным относятся следующие классы.

Альдогексозы

1. Глюкоза (виноградный сахар). *Энантиомером D-ряда углеводов соответствует энантиомер L-ряда с противоположной конфигурацией всех центров хиральности. Если изомеры углеводов различаются конфигурацией только одного центра хиральности, то они называются эпимеры.*

Глюкоза содержится практически во всех растительных организмах. В свободном состоянии регулирует осмотическое давление крови. При повышении концентрации глюкозы возникает явление гипергликемии.

2. Галактоза. *Является эпимером глюкозы в четвертом углеродном звене.*

D-галактоза входит в состав лактозы и гликолипидов. В печени она легко изомеризуется в глюкозу.

3. Манноза . *Является эпимером глюкозы во втором углеродном звене.*

Альдопентозы.

1. D-рибоза

2. D-ксилоза – *эпимер рибозы в третьем углеродном звене.*

3. Производным рибозы является дезоксисахар –2-дезоксид-D-рибоза (дезоксирибоза)

Альдопентозы являются структурными компонентами нуклеиновых кислот. Рибоза входит в состав РНК, дезоксирибоза – ДНК.

Кетогексозы.

D-фруктоза – содержится во фруктах, мёде, входит в состав сахарозы, в организме легко изомеризуется в глюкозу.

Циклические формы моносахаридов

Образование циклических форм связано со способностью углеродной цепи принимать выгодную клешневидную конформацию и с дальнейшим взаимодействием внутри одной молекулы карбонильной группы с гидроксильной группой. Это взаимодействие приводит к образованию циклического полуацетала. Устойчивыми являются 5- и 6-членные циклы. Для их изображения приняты *формулы Хеуорса*.

5-членный цикл (фуранозный)

6-членный цикл (пиранозный)

Для альдоз образование фуранозного цикла происходит при взаимодействии карбонильного звена C_1 с гидроксигруппой C_4 , а пиранозный цикл образуется между C_1 и C_5 .

Для кетоз, т.е. фруктозы, в образовании цикла участвует карбонильное звено C_2 и гидроксигруппа C_5 , что приводит к образованию фуранозы, или гидроксильной группы C_6 , что приводит к образованию пиранозы.

Нумерацию цепи в формулах Хеуорса ведут от крайнего правого положения по часовой стрелке. Последнее звено - CH_2OH выносят под плоскость цикла, что является дополнительным D-признаком по Хеуорсу.

Представим клешневидную конформацию молекулы D-рибозы (схема).

В бывшем карбонильном звене в результате внутримолекулярного взаимодействия возникает дополнительный центр хиральности, за счет образования полуацетального гидроксила, который может располагаться

над или под плоскостью цикла. Его положение определяет вид аномера моносахарида. Если полуацетальный гидроксил расположен под плоскостью цикла, то мы имеем α -аномер. Если полуацетальный гидроксил расположен над плоскостью цикла - β -аномер.

Т.о., в растворе моносахариды присутствуют в открытых и циклических формах, способных свободно переходить друг в друга. Такой вид изомерии называется *циклооксотаутомерией*, а изомеры, взаимно переходящие друг в друга и находящиеся в состоянии динамического равновесия, называются *таутомерами*.

Таутомеры D-рибозы.

α ,D-рибопираноза

β ,D-рибопираноза

α ,D-рибофураноза

β ,D-рибопираноза

Для других моносахаридов образование таутомерных форм см. по учебнику стр 386,388,389.

Химические свойства моносахаридов

Исходя из функционального состава, моносахариды проявляют свойства многоатомных спиртов, карбонильных соединений, полуацеталей и специфические свойства.

1. Свойства многоатомных спиртов проявляются в качественной реакции взаимодействия моносахаридов со свежееосажденным гидроксидом меди (II) - $\text{Cu}(\text{OH})_2$. В результате происходит образование растворимого хелатного комплекса ярко-синего цвета. В реакцию вступает α -диольный фрагмент молекулы моносахарида.

$2\text{глюкозы} + \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- = \text{фрагмент хелатного комплекса} - \text{глюкозата меди (II)} + 4\text{H}_2\text{O}$

2. Свойства альдегидов проявляются в качественной реакции взаимодействия альдегидной группы с мягкими окислителями ($\text{Cu}(\text{OH})_2$ или Ag_2O) при повышенной температуре. Данная реакция в биохимическом анализе для глюкозы называется пробой Троммера и используется для обнаружения глюкозы в моче.

глюкоза+ $2\text{Cu}(\text{OH})_2$ = D-глюконовая к-та+ 2CuOH + вода

3. Свойства спиртов проявляются в реакции этерификации OH -группы под действием кислородсодержащих кислот. Биологическое значение имеют эфиры фосфорной кислоты – фосфаты, образующиеся обычно по месту последнего звена с участием фермента фосфоорилазы.

α ,D-глюкопираноза+ фосфорная к-та= 6-фосфат-D-глюкопираноза+ вода

В клетке содержится в виде дианиона. Аналогично образуются сульфаты моносахаридов, входящие в состав полисахаридов соединительной ткани.

4. Моносахариды способны восстанавливаться водородом на никеле или палладии. Продуктами восстановления являются многоатомные спирты - альдиты: глюкоза-сорбит, манноза-маннит, ксилоза-ксилит, галактоза-дульцит.

5. Свойства полуацеталей проявляются во взаимодействии циклических форм моносахаридов со спиртами, при этом полуацетальный или гликозидный гидроксил не проявляют свойств спиртов, а ведут себя специфически, образуя гликозиды.

β ,D-глюкопираноза+ метанол= метил- β ,D-глюкопиранозид+ вода

6. К специфическим свойствам относятся различные виды окисления моносахаридов, реакции изомеризации и брожения.

Производные моносахаридов

Аминосакхара – образуются на основе моносахаридов, в молекулах которых ОН-группа второго звена замещена аминогруппой - NH₂, напр. D-глюкозамин.

В водном растворе он находится в циклической форме 2-амино-2-дезоксид-D-глюкопираноза.

Аминогруппа часто ацелирована остатком уксусной кислоты, при этом образуется амидная группировка: -N(-H)-C(=O)-, напр. N-ацетид-D-глюкозамин:

2-ацетамидо-2-дезоксид-D-глюкозамин

2-ацетамидо-2-дезоксид-D-галактопираноза

Аминосакхара входят в состав групповых веществ крови, определяя их специфичность и являются компонентами структурных полисахаридов.

Сахарные кислоты

Представителем является D-глюкуроновая кислота, образующаяся окислением глюкозы в шестом углеродном звене.

Глюкуроновая кислота является структурным компонентом полисахаридов. Самостоятельно участвует в обезвреживании токсических веществ, образуя с ними водорастворимые глюкурониды, и выводит их с мочой.

Выведение салициловой кислоты из организма в процессе воздействия лекарственных веществ происходит в виде О-глюкуронида, образующегося по месту

полуацетатного гидроксила глюкуроновой кислоты и фенольного гидроксила салициловой кислоты.

Нейраминовая кислота. Получается в результате альдольной конденсации ПВК и Д-маннозамина

Сиаловые кислоты. Они являются N-ацетильными производными нейраминовой кислоты. Ацилирование происходит ацетильным или гидроксиацетильным остатком. Например N-ацетил-D-нейраминовая кислота имеет следующее строение.

Нейраминовые и сиаловые кислоты в свободном состоянии содержатся в спинномозговой жидкости. Сиаловая кислота является компонентом специфических веществ крови, входит в состав ганглиозидов мозга и участвует в проведении нервных импульсов.

Полисахариды - это высокомолекулярные углеводы, по химической природе относящиеся к полиглизозидам, т.е. продуктам поликонденсации моносахаридов, связанных между собой гликозидными связями.

Полисахариды имеют большую молекулярную массу и характеризуются высоким уровнем структурной организации макромолекулы.

Полисахаридные цепи могут быть разветвлёнными и неразветвлёнными, то есть линейными.

По составу полисахариды делят на

1. гомополисахариды - биополимеры, образованные из остатков одного моносахарида;
2. гетерополисахариды, образованные из остатков разных моносахаридов.

Все они имеют общее название: гликаны.

Гомополисахариды

К биологически важным относятся крахмал, гликоген, клетчатка, состоящие из остатков глюкозы.

Крахмал - это смесь двух полисахаридов: амилозы и амилопектина в соотношении 10-20% к 80-90%. Амилоза состоит из остатков α -D-глюкопиранозы, связанных $\alpha(1\rightarrow4)$ -гликозидными связями. В макромолекулу амилозы может включаться от 200 до 1000 остатков с общей молекулярной массой 160 тыс. единиц (схема).

Макромолекула амилозы свёрнута в спираль, во внутренний канал которой могут проникать молекулы небольших размеров, образуя комплексы, которые называются «соединения включения». Например, комплекс амилазы с йодом имеет синее окрашивание.

Строение амилопектина. Слайд.

Амилопектин - это гомополисахарид разветвлённой структуры, в составе которого линейная цепь α -D-глюкопиранозных остатков построена за счёт $\alpha(1\rightarrow4)$ гликозидных связей, а элементы разветвления формируются за счёт $\alpha(1\rightarrow6)$ гликозидных связей. Между точками разветвления укладывается от 20 до 25 глюкозных остатков; молекулярная масса амилопектина $\approx 1-6$ млн. единиц.

Свойства крахмала.

Крахмал - это белое аморфное вещество, синтезируемое в растениях в процессе фотосинтеза и запасющееся в клубнях и семенах. Биохимическое превращение сводится к его гидролизу. Гидролиз в живом организме начинается в ротовой полости под действием α -амилазы слюны, где крахмал расщепляется до декстринов. Гидролиз продолжается в тонкой кишке под действием α -амилазы поджелудочной железы и заканчивается образованием молекул глюкозы.

Схема гидролиза крахмала может иметь следующий вид:

$(C_6H_{10}O_5)_n + mH_2O (\alpha\text{-амилаза}) \rightarrow \text{декстрины} + qH_2O$
 $(\text{гидролаза}) \rightarrow \text{мальтоза} + H_2O \quad (\text{мальтаза}) \rightarrow p \text{ молекул}$
 глюкозы.

Глюкоза из кишечника по воротной вене поступает в печень, где участвует в синтезе гликогена, или кровью переносится к различным органам и тканям, где сгорает, выделяя энергию. Уровень глюкозы в крови в норме составляет 3,3-5,0 ммоль·дм⁻³.

Качественным реактивом на крахмал и продукты гидролиза является раствор йода. С крахмалом он образует комплекс тёмно-синего цвета. С декстринами - от фиолетового до красно-бурого цвета. Мальтоза и глюкоза раствором йода не окрашиваются.

Гликоген или животный крахмал.

Гликоген является структурным и функциональным аналогом крахмала. Он содержится во всех животных тканях, особенно много в печени (до 20%) и мышцах (до 4%). Макромолекула гликогена из-за большого размера не проходят через мембрану, а находится внутри клетки, то есть в резерве, до тех пор, пока не возникает потребность в энергии.

Все процессы жизнедеятельности сопровождаются мобилизацией гликогена, т.е. его гидролитическим расщеплением до глюкозы.

Молекулярная масса гликогена может достигать 10-12 тыс. и даже 1 млн. единиц. Макромолекула строится по принципу амилопектина с той лишь разницей, что участков $\alpha(1 \rightarrow 6)$ гликозидных связей больше, т.е. гликоген имеет более разветвленное строение. Сильное разветвление цепи способствует выполнению гликогеном энергетической функции, т.к. при наличии большого числа концевых остатков обеспечивается быстрое отщепление нужного количества молекул глюкозы.

С раствором йода гликоген даёт окрашивание от винно-красного до бурого цвета.

Клетчатка или целлюлоза.

Клетчатка - это структурный гомополисахарид растительного происхождения, являющийся основой опорных тканей растений. Структурной единицей клетчатки является β ,D-глюкопираноза, звенья которой связаны $\beta(1\rightarrow4)$ гликозидными связями. Макромолекула имеет линейное строение и содержит от 2,5 тыс. до 12 тыс. глюкозных остатков с общей молекулярной массой 1-2 млн. Схема образования.

Внутри и между цепями возникают водородные связи, которые обеспечивают высокую механическую прочность, волокнистость, нерастворимость в воде и химическую инертность целлюлозы. Из сложных углеводов только клетчатка не расщепляется в тонком кишечнике из-за отсутствия необходимых ферментов; в толстом кишечнике она частично гидролизуеться под действием ферментов микроорганизмов. В процессе пищеварения клетчатка выполняет роль балластного вещества, улучшая перистальтику кишечника.

Гетерополисахариды

Гиалуроновая кислота.

Она является полисахаридом соединительной ткани. Её макромолекула строится из остатков дисахаридов, соединённых $\beta(1\rightarrow4)$ гликозидными связями.

Дисахаридный фрагмент включает остатки D-глюкуроновой кислоты и N-ацетил-D-глюкозамина, соединённых $\beta(1\rightarrow3)$ гликозидной связью.

Молекулярная масса полимера достигает 2-7 млн. За счёт большого числа карбоксильных групп макромолекула связывает значительное количество воды, поэтому

растворы гиалуроновой кислоты обладают повышенной вязкостью. С этим связана ее барьерная функция, обеспечивающая непроницаемость соединительной ткани для болезнетворных бактерий. В комплексе с полипептидами гиалуроновая кислота входит в состав стекловидного тела глаза, суставной жидкости, хрящевой ткани.

Гликопротеины

Гликопротеины - это смешанные углеводсодержащие биополимеры, в которых белковая молекула связана с углеводами - олигосахаридами. К гликопротеинам относятся ферменты, гормоны, иммуноглобулины и муцины. К этим сложным веществам принадлежат вещества, определяющие групповую специфичность крови. В их основе лежит полипептидная цепь, к которой присоединяются олигосахаридные цепочки (до 55 штук).

Углеводный компонент и белковая часть связываются О-гликозидной связью с участием гидроксильных групп аминокислот серина и треонина. В состав углеводного компонента входят N-ацетил-D-галактозамин, N-ацетил-D-глюкозамин, D-галактоза, которые располагаются в определённой последовательности от невосстанавливающегося конца олигосахаридной цепочки (в количестве от 3 до 5). Эта последовательность называется детерминантой, именно она определяет специфичность группы крови. Детерминантным моносахаридом группы крови А служит N-ацетил-D-галактозамин, а группы В - D-галактоза. С изменением детерминанты меняется группа крови.

Муцины - это гликопротеины, в небелковой части которой содержится глюкозамин, сиаловая кислота, N-

ацетил-D-галактозамин и остаток серной кислоты. Слово «муцины» образовано от греческого *mucos*-слизь. Муцины входят в состав слюны, яичного белка, секретов кишечника и бронхов. Их присутствие в растворе обеспечивает высокую вязкость среды.