

ТЕМА 11. УГЛЕВОДЫ

- 11.1. Общая характеристика и классификация углеводов
- 11.2. Моносахариды
- 11.3. Олигосахариды
- 11.4. Полисахариды
- 11.4.1. Гомополисахариды
- 11.4.2. Гетерополисахариды
- 11.5. Функции углеводов в живой клетке

11.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И КЛАССИФИКАЦИЯ УГЛЕВОДОВ

Углеводы – органические вещества, циклические молекулы состоящие из углерода, кислорода и водорода с общей формулой $C_n(H_2O)_m$, где n и $m \geq 3$. Термин углеводы был предложен немецким химиком Карлом Шмидтом в 1844 году. Название этого класса веществ происходит от слов “*гидраты углерода*”, так как в то время считалось что углеводы – это результат соединения воды с углеродом. С химической точки зрения, углеводы это соединения содержащие *карбонильную (альдегидную или кетонную) группу* и несколько гидроксильных (*спиртовых*) групп.

У большинства углеводов водород и кислород содержится в том же отношении, что и в воде (например, глюкоза $C_6H_{12}O_6$ или сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$). В животной клетке углеводы находятся в количествах не превышающих 1 – 2, иногда 5%. Наиболее богаты углеводами растительные клетки, где их содержание в некоторых случаях достигает 90% сухой массы (клубни картофеля, семена и т.д.). Ежегодно на Земле образуются более $4,5 \times 10^{11}$ т углеводов в процессе фотосинтеза.

Классификация углеводов. По способности к гидролизу на все углеводы разделяют на две группы: простые (*моносахариды*) и сложные (*полисахариды*).

Полисахариды I порядка (*олигосахариды*) – содержат от 2 до 10 остатков моносахаридов.

Полисахариды II порядка – содержат от 10 остатков моносахаридов.

11.2. МОНОСАХАРИДЫ

Моносахариды – это простейшие углеводы, не гидролизующиеся с образованием более простых углеводов. Моносахариды бесцветные, сладкие, кристаллические вещества, легко растворимые в воде, не растворимы в органических растворителях. Моносахариды редко в природе встречаются в свободном состоянии. Они входят в виде остатков в состав олиго- и полисахаридов, более сложных биополимеров – гликопротеинов, гликолипидов, нуклеиновых кислот и др. Исключение составляют гексозы – *D-глюкоза*, содержащаяся в плазме крови и соках растений, и *D-фруктоза*, большие количества которой имеются в меде и плодах некоторых растений.

Классификацию моносахаридов проводят по нескольким критериям. Так, моносахариды делят на *альдозы*, содержат *альдегидную группу* $-(H)C=O$ (рис. 11.1) и *кетозы* *кетонную группу* $>C=O$ (рис.11.2).

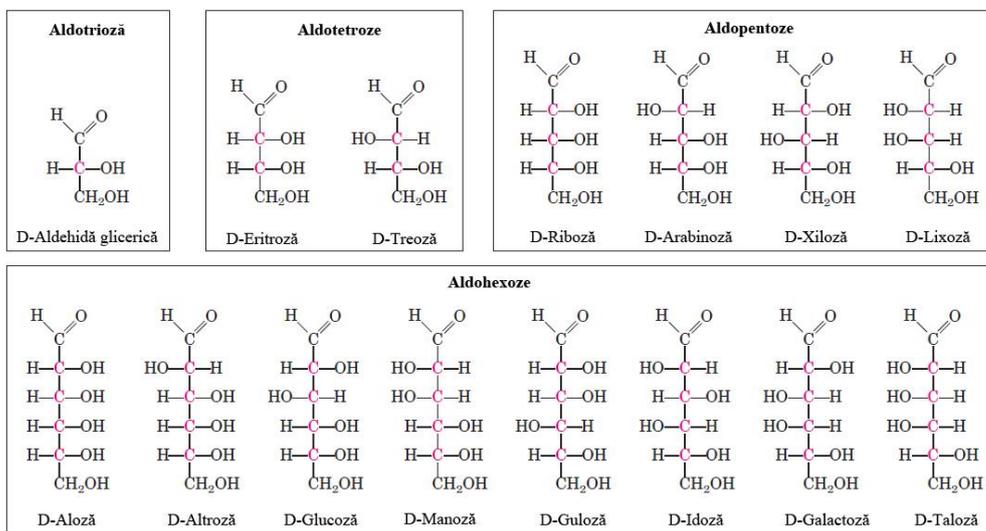


Рис. 11.1. Формулы моносахаридов с альдегидной группой

В зависимости от числа атомов углерода в молекулу *моносахариды* называются триозами – 3 атома ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), тетрозами – 4 атома ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$), пентозами – 5 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$) (рибоза и дезоксирибоза входят в состав нуклеиновых кислот и АТФ) или гексозами – 6 атомов углерода ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) (глюкоза, фруктоза и галактоза) (рис. 11.1;11.2).

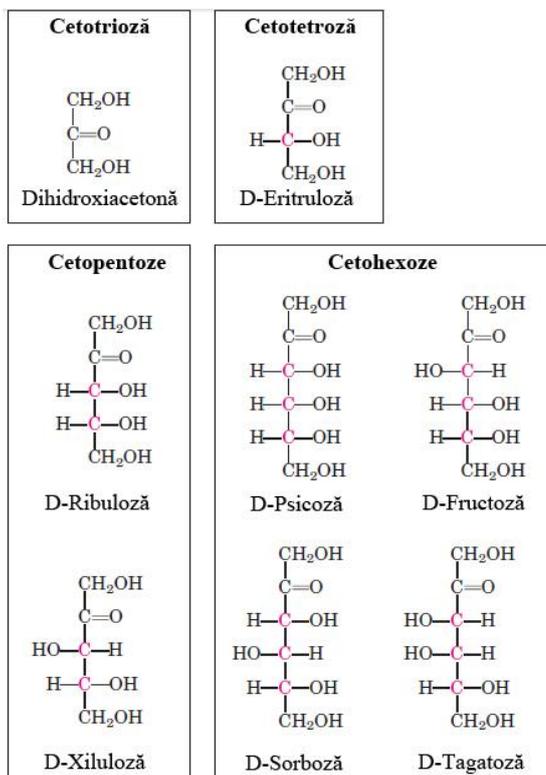
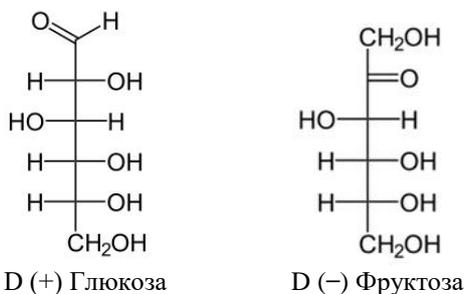


Рис. 11.2. Формулы моносахаридов с кетонной группой

Моносахариды можно рассматривать как производные многоатомных спиртов. Моносахариды содержат ассиметрические атомы углерода (триозы 1 – атом, тетрозы – 2 атома и т.д.). Это значит что существуют изомеры в зависимости от расположения гидроксила от углеродной цепи.



D (+) Глюкоза D (-) Фруктоза
Рис. 11.3. Глюкоза и фруктоза –структурные и оптические изомеры

Если гидроксил от атома углерода (ближайший к первичной спиртовой группе CH_2OH), находится справа от углеродной цепи, то данный моносахарид причисляют к D-ряду, если гидроксил находится слева от атома углерода ближайшему к первичной спиртовой группе CH_2OH , то данный моносахарид относят к L-ряду (рис. 11.3). Существуют также изомеры в зависимости от оптической активности. Соединение вращающие плоскость поляризованного света влево (-), вправо (+) (рис. 11.3).

Моносахариды, могут иметь 2 молекулярные структуры: *нециклическую* и *циклическую*. Нециклические структуры характерны для триоз и тетроз. У пентоз, гексоз преобладают циклические структуры. Глюкоза содержащая в циклической структуре 4 атома углерода и 1 атом кислорода называется *глюкофураноза*, если же циклическая молекула глюкозы содержит 5 атомов углерода и 1 атом кислорода то она называется *глюкопиранозой* (рис.11.4 а; 11.4 б).

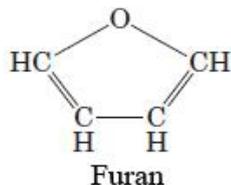
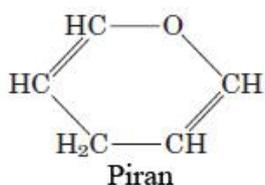
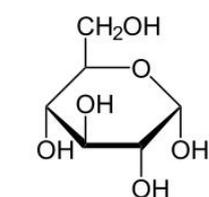
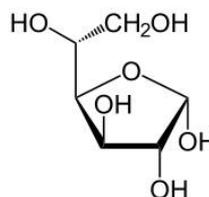


Рис. 11.4 а. Гетероциклы с 5 и 6 атомов углерода



α -D-Glucofuranoză α -D-Glucopiranoză

Рис. 11.4 б. Циклические изомеры D-глюкозы

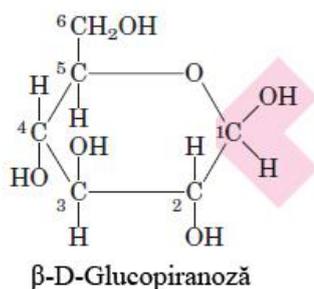
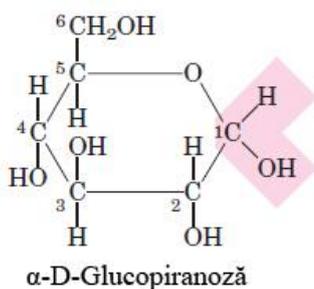


Рис. 11.5. Аномеры α и β D-глюкозы

Глюкоза имеет два изомера молекулярной структуры (аномеры): α и β . У α -формы гидроксильная группа при первом углеродном атоме расположена под плоскостью цикла, а у β -формы над ней. Самая распространенная форма моносахарида в природе – это α -D-Глюкопираноза.

3. ОЛИГОСАХАРИДЫ

Две молекулы моносахаридов, соединяясь между собой, образуют молекулу дисахарида с выделением одной молекулы воды. Самые распространенные олигосахариды в природе – это дисахариды мальтоза, лактоза и сахароза (таблица 11.1). Это твёрдые, сладкие на вкус кристаллические вещества, от слегка белого до коричневатого цвета, хорошо растворимые в воде, имеют оптическую активность. Дисахариды состоящие из гексоз имеют молекулярную формулу $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

Таблица 11.1. Химическая структура дисахаридов

Дисахарид	Мономер 1	Гликозидная связь	Мономер 2
Мальтоза	Глюкоза	$\alpha(1 \rightarrow 4)$	Глюкоза
Лактоза	Галактоза	$\beta(1 \rightarrow 4)$	Глюкоза
Сахароза	Глюкоза	$\alpha(1 \rightarrow 2)\beta$	Фруктоза

Связь между двумя моносахаридами образуется между углеродными атомами (*гликозидная связь*). Три молекулы моносахаридов, соединяясь с выделением двух молекул воды, образуют молекулу трисахарида. Олигосахариды состоят из одинаковых или различных остатков моносахаридов. Все олигосахариды гидролизуют в кислотной или щелочной среде, под действием ферментов.

Мальтоза или солодовый сахар (рис. 11.6), природный дисахарид, состоящий из двух остатков глюкозы; содержится в больших количествах (60 – 70%) в проросших зёрнах (солоде) ячменя, ржи и других зерновых. Мальтоза под действием фермента мальтазы из дрожжей расщепляется до глюкозы.



Лактоза или молочный сахар (рис. 11.6) содержится в молоке и молочных продуктах. Под действием молочнокислых бактерий лактоза превращается в молочную кислоту.

Сахароза, тростниковый или свекловичный сахар (рис. 11.6) является весьма распространённым в природе дисахаридом. Она встречается во многих фруктах, плодах и ягодах. Особенно велико содержание сахарозы в сахарной свёкле и сахарном тростнике, которые и используются для промышленного производства пищевого сахара.

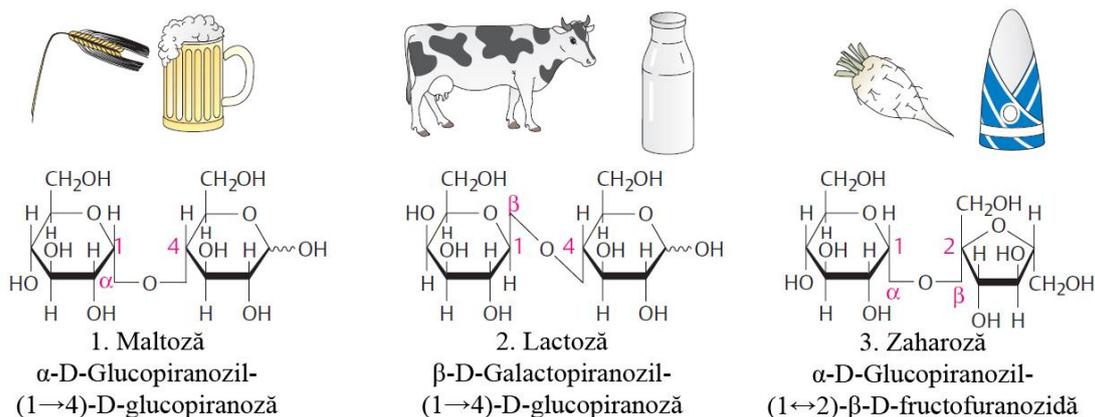


Рис. 11.6. Самые распространённые олигосахариды (дисахариды) в природе

11.4. ПОЛИСАХАРИДЫ

Полисахариды – это высокомолекулярные углеводы молекулы которых представляют собой длинные линейные или разветвлённые цепочки моносахаридных остатков, соединённых гликозидными связями (α и β ; 1→4, 1→6; 1→3; 2→1). Они содержатся не только в растительных клетках, в которых преобладают, но и в животных.

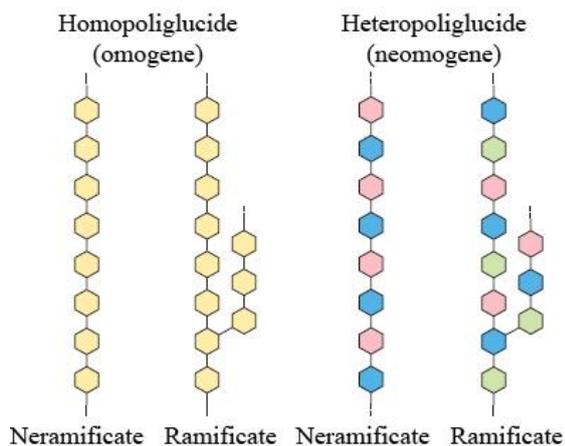


Рис. 11.7. Строение гомо- и гетерополисахаридов

Свойства полисахаридов значительно отличаются от свойств их мономеров и зависят не только от состава, но и от строения (в частности, разветвлённости) молекул. Они могут быть аморфными или даже нерастворимыми в воде. Если полисахарид состоит из одинаковых моносахаридных остатков, он называется *гомополисахаридом*, а если из разных *гетерополисахаридом* (рис. 11.7).

Таблица 11.2. Структура и роль гомо- и гетерополисахаридов

Биополимер	Тип	Повторяющаяся единица	Кол-во мономеров	Роль
Крахмал				Энергетическая: источник энергии в растительных клетках
Амилоза	Гомо-	(α 1→4)Glc, линейная	50 – 5,000	
Амилопектин	Гомо-	(α 1→4)Glc; с ответвлениями (α 1→6)Glc на каждые 24–30 остатка	>10 ⁶	
Гликоген	Гомо-	(α 1→4)Glc, с ответвлениями (α 1→6)Glc на каждые 8–12 остатка	>50,000	Энергетическая: источник энергии в бактериальных и животных клетках
Целлюлоза	Гомо-	(β 1→4)Glc	>15,000	Структурная: придает жесткость и прочность клеточной стенке у растений
Хитин	Гомо-	(β 1→4)GlcNAc	Большое	Структурная: придает жесткость и прочность экзоскелету у пауков, насекомых, ракообразных
Декстран	Гомо-	(α 1→6)Glc, с ответвлениями (α 1→3)	Широкий диапазон	Структурная: обеспечивает у бактерий клеточную адгезию*
Инулин	Гомо-	β (2→1)Fru	30–35	Энергетическая: источник энергии в растительных клетках
Пептидогликан (Муреин)	Гетеро-; пептидная	4)Mur2Ac(β 1→4)GlcNAc(β 1	Большое	Структурная: придает жесткость и прочность капсуле у бактерий
Агароза	Гетеро-	3)D-Gal(β 1→4)3,6-ангидро-L-Gal(α 1	1,000	Структурная: компонент клеточной стенки у водорослей
Гиалуронат (глюкозоаминогликан)	Гетеро-; кислотная	4)GlcA(β 1→3)GlcNAc(1 β	>100,000	Структурная: внеклеточный матрикс у позвоночных, обеспечивает вязкость и смазку хрящей

* (Гомо-) – гомополисахарид, (Гетеро-) – гетерополисахарид.

* У гетерополисахаридов (пептидогликан, агароза, гиалуронат) повторяющейся единицей является дисахарид

* Процесс при котором клетки прикрепляются к окружающей внеклеточной матрице

11.4.1. Гомополисахариды

Крахмал – безвкусный, аморфный зернистый порошок белого цвета, нерастворимый в холодной воде, спирте и эфире. В горячей воде набухает образуя гели. Крахмал ($C_6H_{10}O_5$)_n является резервным углеводом у растений. В растениях он содержится в зёрнах.

Крахмал легко гидролизуеться в присутствии минеральных кислот до глюкозы:



Гликоген – основной запасной углевод человека и животных, является основной формой хранения глюкозы в животных клетках. Откладывается в виде гранул в цитоплазме во многих типах клеток (главным образом печени и мышц). Гликоген образует энергетический резерв, который может быть быстро мобилизован при необходимости восполнить внезапный недостаток глюкозы. Гликоген, запасенный в клетках печени может быть переработан в глюкозу для питания всего организма, при этом гепатоциты способны накапливать до 8 процентов своего веса в виде гликогена, что является максимальной концентрацией среди всех видов клеток. Общая масса гликогена в печени может достигать 100–120 граммов у взрослых. В мышцах гликоген

перерабатывается в глюкозу исключительно для локального потребления и накапливается в гораздо меньших концентрациях (не более 1 % от общей массы мышц).

Гликоген имеет разветвленную молекулярную структуру, каждое разветвление состоит из 8–12 остатков α -D-глюкопиранозы (рис.11.8).

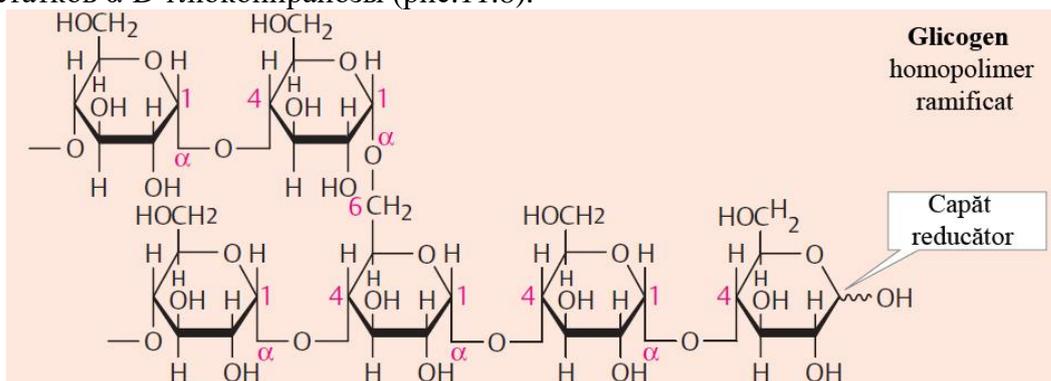


Рис. 11.8. Молекулярная структура гликогена

Целлюлоза – главная составная часть клеточных оболочек всех высших растений, наиболее распространенное органическое вещество на Земле. Целлюлоза состоит из остатков молекул глюкозы, которая и образуется при кислотном гидролизе целлюлозы. Целлюлоза представляет собой длинные нити, содержащие 300–10 000 остатков глюкозы, без боковых ответвлений. Эти нити соединены между собой множеством водородных связей, что придает целлюлозе большую механическую прочность. У млекопитающих (как и большинства других животных) нет ферментов, способных расщеплять целлюлозу. Однако многие травоядные животные (например, жвачные) имеют в пищеварительном тракте бактерий-симбионтов, которые расщепляют и помогают хозяевам усваивать этот полисахарид.

11.4.2. Гетерополисахариды

Гемицеллюлоза – полисахарид, содержащийся наряду с целлюлозой и лигнином в клеточной стенке растений. В растениях гемицеллюлозы служат опорным конструкционным материалом и резервным питательным веществом. Макромолекулы гемицеллюлоз разветвлены и построены из пентоз (ксилозы, арабинозы), гексоз (маннозы, галактозы, фруктозы) и галактуроновой кислоты. Молекулярная масса гемицеллюлозы значительно меньше, чем у целлюлозы.

Пектиновые вещества – полисахариды, образованные остатками главным образом галактуроновой кислоты (рис. 11.9), присутствуют в растениях в форме протопектина (в клеточной стенке) и пектина в соке фруктов и овощей. В процессе созревания плодов протопектин превращается в пектин. Помимо галактуроновой кислоты в состав пектина входят такие углеводы как: *D*-галактоза, *L*-рамноза, *L*-арабиноза, *D*-ксилоза.

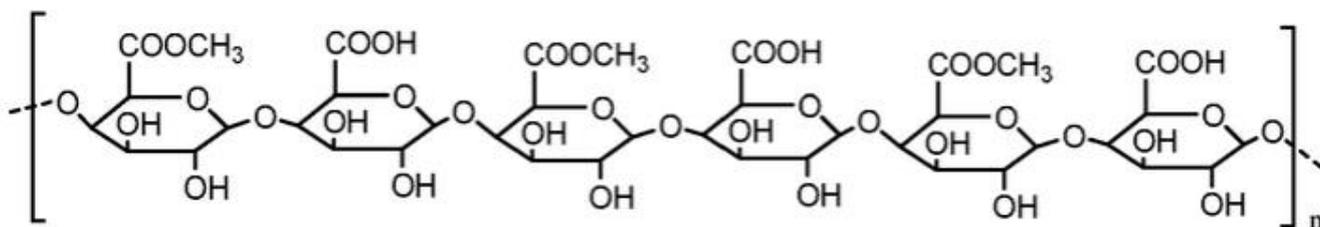


Рис. 11.9. Молекулярная структура пектина

Пектин – очищенный полисахарид, полученный экстракцией цитрусового или яблочного жома. Является гелеобразователем, стабилизатором, загустителем, зарегистрирован в качестве пищевой добавки E440. Пектиновые вещества регулируют активность кишечника, участвуют в детоксикации организма.

Мукополисахариды или *глюкозамины* – это важнейшие представители гетерополисахаридов в органах и тканях животных и человека. Они состоят из цепей сложных углеводов, содержащих аminosахара и уроновые кислоты. Мукополисахариды участвуют в формировании

соединительной, хрящевой и костной тканей, обеспечивает *цементирование* клеток соединительной ткани, эластичность внеклеточного матрикса. Из этого класса гетерополисахаридов выделяются *гиалуроновая кислота* и *гепарин*.

Гиалуроновая кислота входит в состав соединительной, эпителиальной и нервной тканей. Является одним из основных компонентов внеклеточного матрикса, содержится во многих биологических жидкостях. Принимает значительное участие в пролиферации и миграции клеток. Также гиалуроновая кислота входит в состав кожи, где участвует в регенерации ткани.

Гепарин это кислый серосодержащий мукополисахарид, препятствующий свёртыванию крови.

11.5. ФУНКЦИИ УГЛЕВОДОВ В ЖИВОЙ КЛЕТКЕ

Строительная функция. Целлюлоза образует стенки растительных клеток; сложный полисахарид хитин – главный структурный компонент наружного скелета членистоногих. Строительную функцию хитин выполняет и у грибов. Нуклеотиды, нуклеиновые кислоты содержат углеводные соединения: рибозу, дезоксирибозу.

Энергетическая функция. Углеводы играют роль основного источника энергии в клетке высвобождаемой при окислении в процессе дыхания. В процессе окисления 1 г углеводов освобождается 17.6 кДж.

Роль резерва пищи и энергии. Крахмал у растений и гликоген у животных, откладываясь в клетках, служат энергетическим резервом.

Защитные функции. Гепарин–ингибитор свертывания крови. Секретируется большинством клеток.

Пластическая функция. Участвуют в синтезе нуклеиновых кислот (пентозы), органических кислот, липидов. Играют роль промежуточных продуктов в процессе дыхания, фотосинтеза и других процессах углеводного обмена (Триозы – $C_3H_6O_3$).

Осмотическая функция. Углеводы способны регулировать осмотическое давление. Уровень осмотического давления крови зависит от количественных показателей глюкозы.

Рецепторная функция. Клеточные рецепторы гликопротеиды содержат углеводные соединения.

Регуляторная функция. *Клетчатка* или *пищевые волокна* (целлюлоза, гемицеллюлоза, пектиновые вещества) регулируют перистальтику кишечника.

Кроме того, углеводы являются важными субстратами:

- при переработке растительного сырья и пищевых продуктов;
- при микробиологических синтезах (ферментациях).