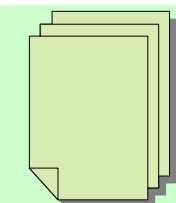


9. Углеводы

Ключевые вопросы: структура параграфа.

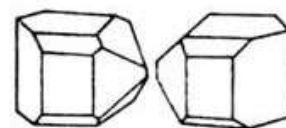
L'univers est dissymétrique –
Вселенная асимметрична

Л. Пастер




Опыт/
исследование

Растворы многих органических веществ обладают оптической активностью – способностью вращать плоскость поляризованного¹ света. Одни вещества вращают плоскость вправо (правовращающие), другие влево (левовращающие). Смесь веществ с противоположной оптической активностью оптической активностью не обладает – активности взаимно гасятся. Исследованием этого явления занимался молодой Луи Пастер. В 1848, изучая физические свойства винной кислоты, он обнаружил, что кислота, полученная при брожении, обладает оптической активностью (правовращающей) — в то время как химически синтезированная винная кислота этим свойством не обладает. Однако, после выращивания на среде, содержащей химически синтезированную винную кислоту плесени *Penicillium glaucum*, раствор приобрел способность вращать свет, но уже в левую сторону.



Винная кислота C₄H₆O₆
правая левая

Перерисовать:
http://femto.com.ua/articles/part_1/p1/2536-33.jpg

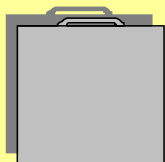
 **Попытайтесь объяснить «переменную оптическую активность» раствора химически синтезированной кислоты?**

Так же как и липиды, углеводы легко могли быть получены путем небиологического синтеза. Таким образом, эти два класса органических соединений по все видимости предшествовали в химической эволюции более сложным молекулам – белкам и нуклеиновым кислотам. Биологические функции этих двух классов веществ так же во многом пересекаются. Как и липиды, углеводы выполняют структурную и запасующую функции. Но если для липидов основными являются структурная и изолирующая функции, то для углеводов основной функцией является участие в обменных процессах. Углеводы с одной стороны – универсальное «топливо» для биохимических реакций,

¹ Человеческий глаз весьма чувствителен к окраске (то есть длине волны) и яркости света, но третья характеристика света, поляризация, ему практически недоступна – мы страдаем, в отличие от пчел или мечехвостов, «поляризационной слепотой». Поляризация (от *франц.* polarisation - первоисточник) – это ориентированность колебаний световой волны в пространстве. Эти колебания перпендикулярны направлению движения луча света. Элементарная световая частица (квант света) представляет собой волну, которую можно сравнить для наглядности с волной, которая побежит по канату, если, закрепив один его конец, другой встряхнуть рукой. Направление колебаний каната может быть различным, смотря по тому, в каком направлении встряхивать канат. Точно так же и направление колебаний волны кванта может быть разным. Пучок света состоит из множества квантов. Если их колебания различны, такой свет не поляризован, если же все кванты имеют абсолютно одинаковую ориентацию, свет называют полностью поляризованным. Частично поляризованным является свет голубого неба, отраженный от стекла или зеркала свет. На использований разных по ориентации плоскости поляризации световых потоков от двух проекторов основан стереоэффект в кинотеатрах IMAX.

протекающих в клетке, а с другой – универсальные строительные блоки, из которых при необходимости могут синтезироваться другие классы химических соединений (аминокислоты, жирные кислоты и так далее). Остатки пятиатомных сахаров рибозы и дезоксирибозы входят в состав нуклеиновых кислот.

Кроме структурной и энергетической функции, углеводы и их производные играют важную роль в процессах клеточного узнавания. Специфические олигосахариды, располагающиеся на поверхности клеток, служат важной частью системы распознавания «свой-чужой», обеспечивающих работу иммунитета.



«Врезка»

Это важно

ОПТИЧЕСКАЯ ЧИСТОТА БИОЛОГИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Как известно, в органических соединениях атом углерода способен образовывать четыре ковалентных связи. Значительную часть органических соединений, таким образом, можно как производные молекулы метана CH_4 в которых атомы водорода замещены различными радикалами

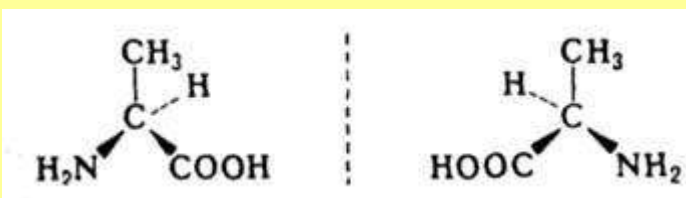


Рис.1. Примеры соединений с асимметрическим атомом углерода: аминокислота аланин и винная кислота.

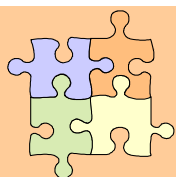
В случае, когда в органическом соединении имеется **асимметрический атом углерода**, у которого все четыре связи заняты различными радикалами, то такое соединение может существовать в форме двух оптических изомеров D и L (от *лат.* laevus — левый и dexter — правый). Оптические изомеры невозможно совместить друг с другом, вращая молекулы (в тщетности аналогичной задачи мы убеждаемся, пытаясь надеть правую перчатку на левую руку).

Оптические изомеры обладают одинаковыми химическими свойствами, но их можно различить физическими методами. Чистые растворы таких веществ вращают плоскость поляризованного света в противоположных направлениях (вот почему такие изомеры называют оптическими).

Оптические изомеры различаются так же своей биохимической активностью. Впервые это было доказано Луи Пастером. Выращивая плесень *Penicillium glaucum* на среде, содержащей синтезированную химическим путем винную кислоту, Пастер обнаружил, что гриб «поедает» только правый изомер, оставляя левый без

изменения. На этой особенности основан биохимический метод очистки оптических изомеров.

Фундаментальным свойством живого является оптическая, или хиральная чистота составляющих его молекул. Два класса соединений, для которых возможно наличие оптических изомеров – аминокислоты («строительные блоки» белков) и моносахариды («строительные блоки» углеводов и нуклеиновых кислот) присутствуют в клетках и вступают в биологические реакции лишь в одной форме. Все аминокислоты в клетке – левовращающие (L), все сахара правовращающие (D). Хиральная чистота живого – один из камней преткновения гипотезы «абиогенеза» – происхождение живой материи из простых неорганических веществ. В опытах С.Миллера в 1953 году было показано, что в условиях первобытной Земли из неорганических молекул могли синтезироваться простейшие органические соединения, в том числе моносахариды и аминокислоты, однако они всегда синтезировались, лишь как смесь оптических изомеров, которую невозможно разделить обычными химическими методами, и которая, следовательно, никак не может «сложиться» обычными химическими путями в хирально чистый «биологический» полимер.



Задание

Асимметрические атомы в молекулах

Рассмотрите молекулы некоторых органических веществ.



В каких из них есть асимметрические атомы углерода? Сколько?

Углеводы

Эмпирическая формула углеводов $C_nH_{2m}O_m$ создает ошибочное представление о том, что эти вещества состоят из углерода и воды: с химической точки зрения углеводы – это *природные альдегиды и кетоны многоатомных спиртов*. В ряду последовательно усложняющихся биологических молекул углеводы интересны прежде всего своей способностью образовывать полимеры.

По степени полимеризации внутри группы углеводов различают моносахариды, олигосахариды и полисахариды, иногда по ряду физических свойств моно- и олигосахариды объединяют под общим названием «сахара».

	«Сахара»	Полисахариды
Молекулярная масса	Относительно небольшая (сотни	Большая (десятки тысяч а.е.м)

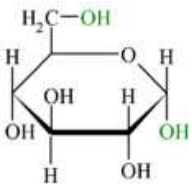
	а.е.м.)	
Вкус	Сладкие	Безвкусные
Растворимость в воде	Хорошо растворимы с образованием истинных растворов	Плохо растворимы (образуют коллоидные растворы - крахмал) или совсем нерастворимы (целлюлоза, хитин)
Способность кристаллизоваться	Кристаллизуются	Не кристаллизуются

D-рибоза

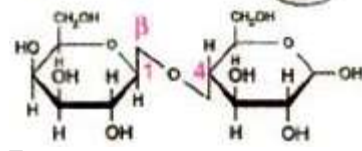


Пентозы

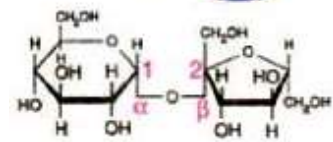
D-глюкоза



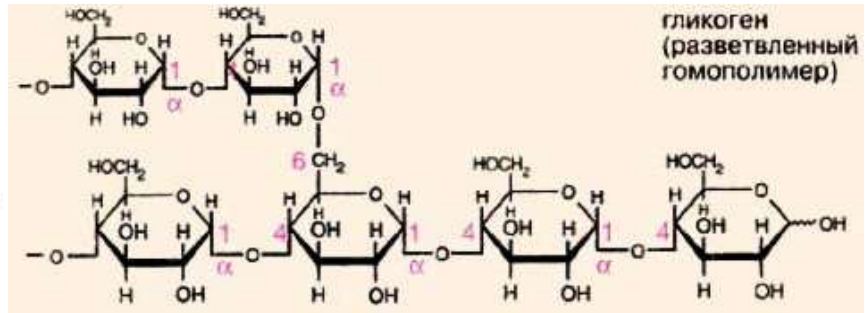
Гексозы



Лактоза



Сахароза



А

Б

В

Рис.2. Углеводы

А. Моносахариды. Б.Олигосахариды. В. Полисахариды (гликоген).

Моносахариды. Глюкоза

Моносахариды различаются по числу атомов углеродного остова. Для клетки наибольшее значение имеют сахара содержащие пять (пентозы) и шесть (гексозы) атомов углерода. Пентозы входят в состав нуклеиновых кислот, гексозы (особенно глюкоза) – выполняют энергетическую функцию.

Рассмотрим строение моносахаридов на примере глюкозы, играющей ключевую роль в процессах энергетического обмена в клетках.

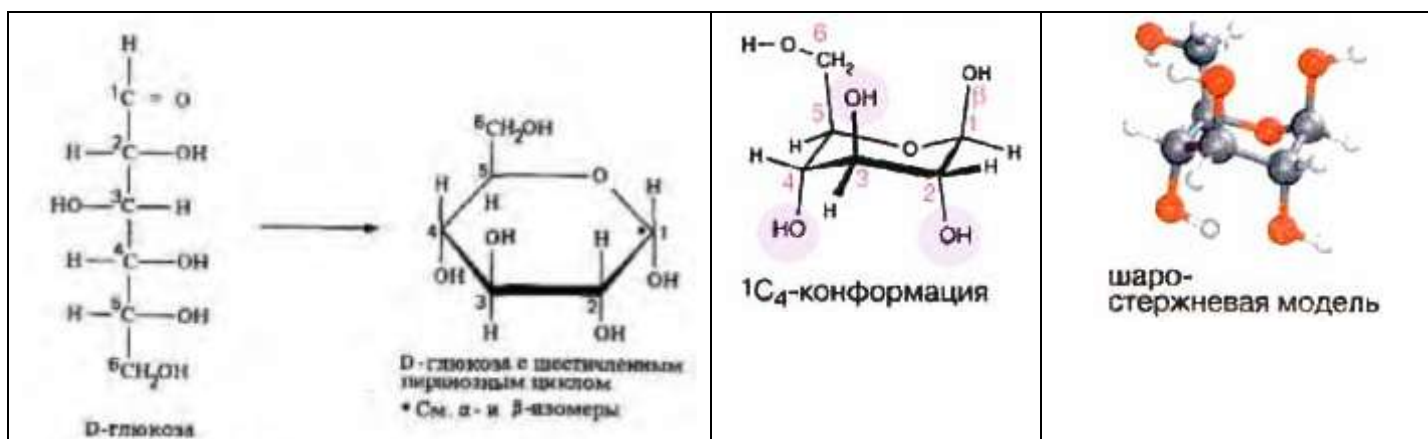
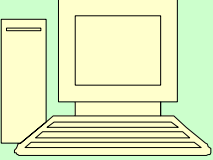


Рис.3. Структура глюкозы

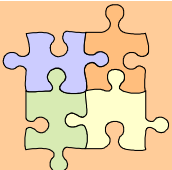
Молекула глюкозы содержит шесть углеродных атомов, пять из которых имеют гидроксильные группы (а четыре являются асимметрическими, и в живых организмах представлена только правовращающая, D-форма глюкозы). В растворе только менее 0,1% молекул глюкозы находятся в линейной форме (Рис.3), остальные присутствуют в циклической форме, образованной в результате взаимодействия альдегидной группы с одной из гидроксильных групп (в глюкозе – главным образом по гидроксильной группе 5-го углеродного атома, C5 с образованием шестичленного *пиранового* цикла).



Циклическая форма: глюкоза, фруктоза


Найдите в Интернете модели молекул (в форматах pdb или ent) глюкозы в циклической альфа- и бета-форме. Рассмотрите модели. Чем они отличаются?
Сравните молекулы глюкозы (шестичленный *пирановый* цикл) и фруктозы (пятичленный *фурановый* цикл). Чем они отличаются?

ИКТ

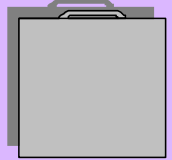


Альфа- и бета-формы глюкозы

Рассмотрите еще раз модели молекулы глюкозы в циклической форме. Вспомните, что такое мнемоническое правило (на классическом примере «Каждый Охотник Желает Знать, Где Сидят Фазаны»).

Задание  Можно ли изменить начертание букв альфа и бета таким образом, чтобы использовать их для мнемонического правила, облегчающего запоминание различия между альфа- и бета-формами глюкозы?

Из других важных моносахаридов следует упомянуть пентозы – рибозу и дезоксирибозу, входящие в состав нуклеиновых кислот (дезоксирибоза отличается от рибозы тем, что у второго углеродного атома не водород и гидроксильный радикал, а два атома водорода – *dez-окси-рибоза*).



ПОЛИМЕР —

Что? высокомолекулярное соединение,
Чем? состоящее из большого числа повторяющихся атомных группировок — мономеров, соединенных между собой
Как? ковалентными связями,

Термин параграфа

- Когда?** образующимися в ходе реакций полимеризации или поликонденсации (с отщеплением низкомолекулярных соединений – водорода, воды).
- Где?** В живых организмах
- Зачем?** полимеры выполняют самые разные функции (от структурной и механической до сигнальной и информационной)
- Почему?** в зависимости от того, какие мономеры (и сколько типов – одного, нескольких или большого числа) входят в их состав, и какие пространственные структуры молекулы полимеров образуют.

Полисахариды

Полисахариды содержат от нескольких десятков до нескольких тысяч моносахаридных остатков, соединенных гликозидными связями. По функциональным свойствам они подразделяются на три группы. **Структурные полисахариды** придают клеткам, органам и целым организмам механическую прочность. **Водорастворимые полисахариды** высоко гидратированы (окружены большим количеством молекул воды, удерживаемых водородными связями) и предохраняют от высыхания клетки и ткани. Наконец, **резервные полисахариды** служат энергетическим ресурсом, из которого по мере необходимости в организм поступают моносахариды, являющиеся клеточным "топливом". Среди полисахаридов наиболее важными являются два резервных полисахарида глюкозы: гликоген (резервный полисахарид животных и большинства грибов) и крахмал (резервный полисахарид растений). Гликоген имеет сильно ветвящуюся, «древовидную» структуру. Крахмал состоит из двух форм: линейной (амилоза) и разветвленной (амилопектин). Разветвленная структура запасующих полисахаридов позволяет быстро повысить концентрацию глюкозы в клетке в случае необходимости, отщепляя моносахариды сразу от множества концов.

И в гликогене и в крахмале остатки глюкозы соединены $\alpha(1\rightarrow4)$ гликозидной связью.

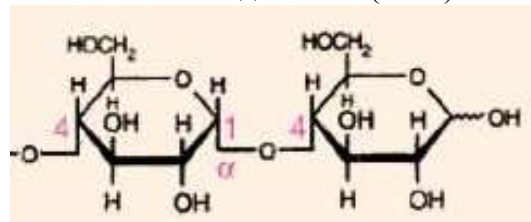


Рис. 4. Схема $\alpha(1\rightarrow4)$ гликозидной связи

При образовании гликозидной связи между гидроксильной группой 1-го углеродного атома первой молекулы глюкозы в α -форме и OH-группой 4-го C-атома второй молекулы глюкозы образуется $\alpha(1\rightarrow4)$ гликозидная связь.

Примером структурного полисахарида является **целлюлоза**, в которой остатки глюкозы связаны в положении $\beta(1\rightarrow4)$, в отличие от крахмала и гликогена, которые хорошо растворимы в воде и легко гидролизуются (распадаются на олиго- и моносахариды) целлюлоза очень стойка, не растворяется не только в воде, но и в разбавленных кислотах и даже в концентрированных щелочах. Жесткие волокна целлюлозы служат основой клеточных стенок растений, противостоя осмотическому давлению. Целлюлоза – самое распространенное в биосфере вещество: больше половины атомов углерода, включенных в органические молекулы, входит именно в состав целлюлозы.



«Врезка»

Это важно

КЛЕТОЧНАЯ СТЕНКА ВЫСШИХ РАСТЕНИЙ

Над плазматической мембраной у растений расположена клеточная стенка – особая надмембранная структура – клеточная стенка. Основу клеточной стенки высших растений составляют сложные пучки – фибриллы целлюлозы, образующие каркас, погруженный в гелеобразный раствор (матрикс). Эластичный целлюлозный скелет придает клеточной оболочке механическую прочность, а их расположение – направление роста растительной клетки.

Клеточная стенка, как правило, прозрачна и хорошо пропускает солнечный свет. Через нее легко проникают вода и низкомолекулярные вещества (а также передаются по ней от клетки к клетке), но для высокомолекулярных веществ она полностью или частично непроницаема.

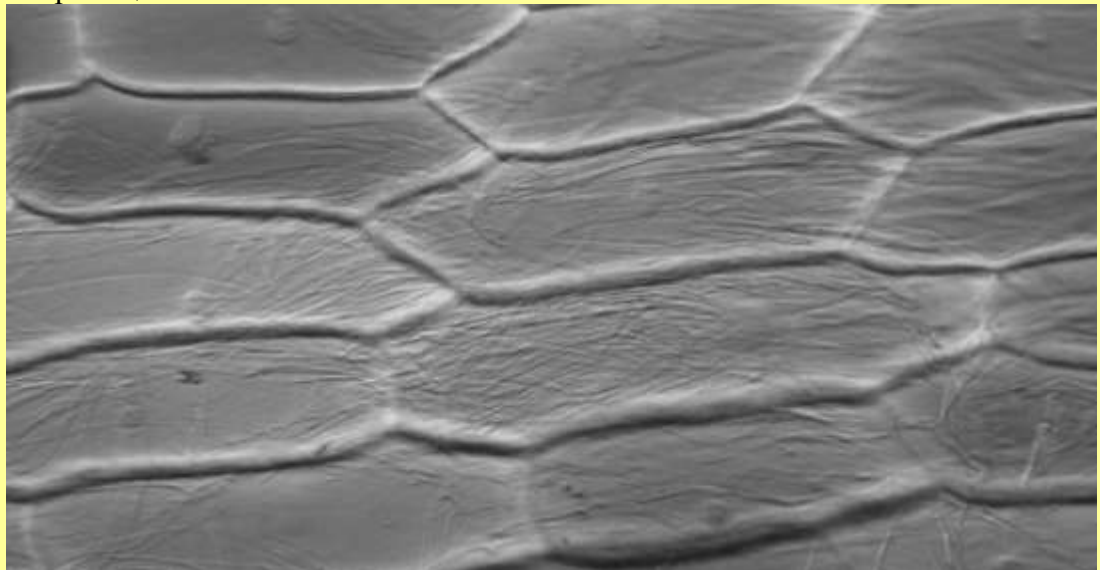


Рис.6. Клетки кожицы лука с целлюлозными фибриллами

Помимо полисахаридов, в матриксе стенок многих клеток часто обнаруживаются неуглеводные компоненты. Наиболее обычен из них лигнин – полимерное вещество с гидрофобными свойствами полифенольной природы. Содержание его в стенках некоторых видов клеток может достигать 30%. Лигнин откладывается при завершении роста стенки. Процесс отложения лигнина получил название одревеснения, или лигнификации. Стенка, пропитанная лигнином, очень прочна и тверда. Лигнифицируются чаще всего оболочки клеток, подвергающихся механическим нагрузкам.

Промежуточное положение между моно- и полисахаридами занимают **олигосахариды**, состоящие из нескольких (не более 20) мономеров. Частным случаем олигосахаридов являются дисахариды, состоящие из двух молекул моносахаридов.

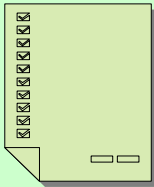
Самыми известными дисахаридами являются сахароза (свекловичный сахар, образованный из остатков глюкозы и фруктозы), мальтоза (дисахарид из двух остатков α -глюкозы, образующийся, например, при гидролизе крахмала и обуславливающий сладковатый вкус разжевываемой хлебной корочки) и лактоза – молочный сахар, состоящий из глюкозы и галактозы. У многих взрослых людей

европеоидной расы (а также подавляющего большинства представителей монголоидной расы) отсутствуют ферменты, позволяющие переваривать лактозу, и у них имеется непереносимость молока и ряда молокопродуктов (кисломолочные продукты, в которых лактоза переработана молочнокислыми бактериями, усваиваются без проблем). А трисахарид раффиноза, входящий в состав гороха, сои и других бобовых растений, не усваивается в пищеварительном тракте людей всех рас, служа «кормом» кишечной микрофлоре и вызывая сходные неприятные последствия.

Аминопроизводные углеводов

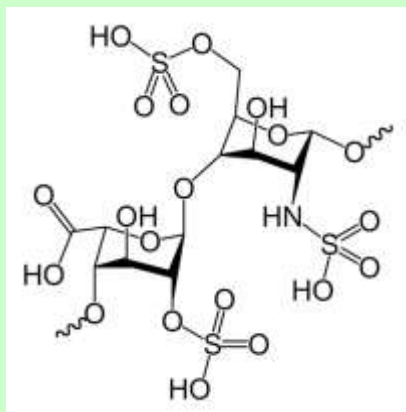
Достаточно распространенным вариантом модификации углеводов является присоединение азотсодержащих групп $-NH-CO-CH_3$. Такая модификация (например, превращает целлюлозу в хитин – структурный полисахарид наружных скелетов членистоногих) позволяет формировать связи-сшивки, повышающие механическую прочность молекулярной конструкции.

Другим примером азотсодержащих углеводов является гиалуроновая кислота. За счет сильной **гидратация** полярных групп гиалуроновая кислота способна при образовании гелей связывать 10 000-кратный объем воды. Гиалуроновая кислота выполняет функцию стабилизатора геля в стекловидном теле глаза, которое содержит всего 1% гиалуроновой кислоты и на 98% состоит из воды. Гиалуроновая кислота — важный компонент суставного хряща, а также кожи, где участвует в регенерации ткани. Гиалуроновая кислота применяется в лечении заболеваний соединительных тканей (катаракта, остеоартрит и др.), а также в косметологии (препараты для мягкого увеличения тканей и выравнивания морщин).



Молекула параграфа

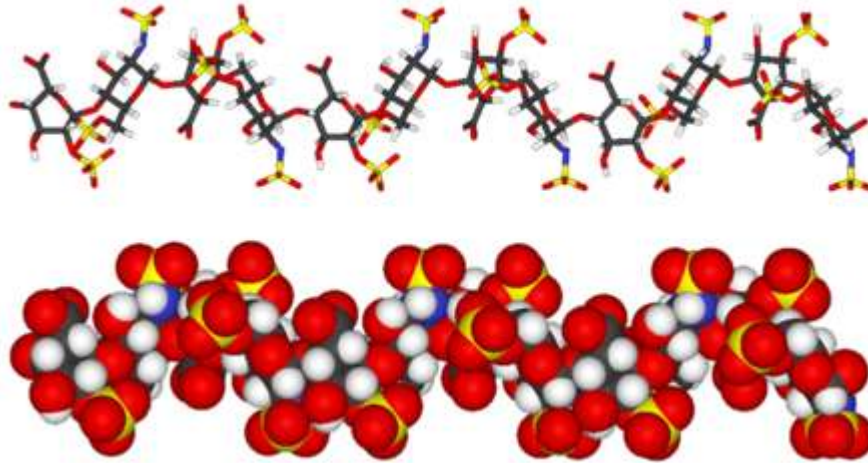
Гепарин PDB ID: 1HPN



Вещество, препятствующее свертыванию крови (*антикоагулянт*); впервые выделен из печени (отсюда название: *лат.* hepar - печень). Входит в состав физиологической антисвертывающей системы. Относится к антикоагулянтам прямого действия, влияя непосредственно на факторы свертывания, находящиеся в крови (XII, XI, X, IX, VII и II); блокирует тромбина, уменьшает склеивание (агрегацию) тромбоцитов.

Сложный углевод, состоящий из аminosахара глюкозамина, глюкуроновой кислоты и связанных с ними остатков серной кислоты. Синтезируется тучными клетками соединительной ткани, скопления которых находятся в органах животных, особенно в печени, лёгких, стенках сосудов.

Применяется в медицине для профилактики и лечения тромбозов.



<http://images.absoluteastronomy.com/images/encyclopediainages/h/he/heparin-3d-structures.png> повернуть и обрезать, как на рис.

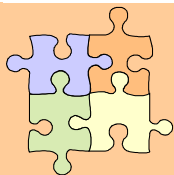


[WWW](http://www.chitin.ru)

Российское хитиновое общество

www.chitin.ru

Российское Хитиновое Общество объединяет на добровольной основе российских ученых из различных областей академической, отраслевой науки и системы образования, а также специалистов промышленности, медицины, сельского хозяйства и других отраслей, развивающих исследования по получению, изучению, модификации и практическому использованию хитина, хитозана, хитинолитических ферментов и смежные исследования.

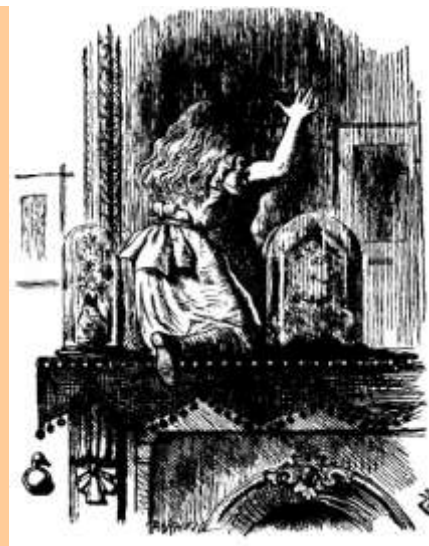


Задание

Задание для проектной/групповой работы Стереизомеры в Зазеркалье

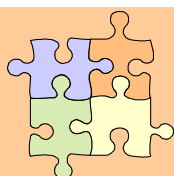
Алиса в сказке Льюиса Кэрролла «Алиса в Зазеркалье» попадает в зазеркальный мир, где иначе протекают привычные физические процессы («здесь, знаешь ли, приходится бежать со всех ног, чтобы только остаться на том же месте!»).

? Можно ли Алисе употреблять в пищу зазеркальные углеводы? К каким проблемам это может привести? Какие вещества можно употреблять, а какие – нет? Сформулируйте общее правило.



Алиса в Зазеркалье. Иллюстрация Джона Тенниела

<http://www.lib.ru/CARROLL/c046.gif>



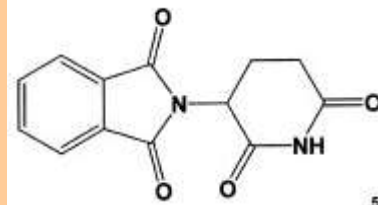
Задание

Задание для проектной/групповой работы Стереизомеры-лекарства

Появившийся в 1956 г. успокаивающий препарат талидомид был широко популярен, т.к. не обладал обычными для препаратов этой группы побочными последствиями. Однако вскоре оказалось, что у женщин, принимавших этот препарат в первые месяцы беременности, стали рождаться дети с врожденными уродствами, и препарат был запрещен. Однако позже выяснилось, что талидомид – это смесь двух хиральных молекул, одна из которых отвечает за седативный эффект, а другая является причиной пороков развития.

? Найдите в молекуле талидомида асимметрический атом.

Какие еще лекарственные препараты имеют зеркальные изомеры с разными свойствами?



Вопросы к параграфу:

- I.1. Составьте мини-словарь молекул углеводов, показывающий соответствие между научными (биологическими, химическими) и тривиальными, бытовыми названиями углеводов.
- I.2. Какие из биологических свойств углеводов непосредственно обусловлены гидрофильностью их молекул?
- I.3. Как вы сформулировали бы ответы на вопросы «Что?» и «Чем?» в определениях терминов: гликозидная связь, олигосахарид, стереоизомер, хитин.
- II.1. Рассмотрите рис. 2. Как бы вы назвали связь между моносахарами в молекуле лактозы? Сахарозы?
- II.2. Нарисуйте, чем отличается $\alpha(1\rightarrow4)$ гликозидная связь от $\beta(1\rightarrow4)$ гликозидной связи.

III.1. Мономеры полисахаридов – это те же моно- и олигосахариды. Почему же физические свойства полисахаридов отличаются от свойств сахаров?

Формула	Химическое название	Биологическое название	Тривиальное название
	(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> ,6 <i>R</i>)-6-(гидроксиметил)тетрагидро-2 <i>H</i> -пиран-2,3,4,5-тетраол	Глюкоза (β-форма)	Виноградный сахар