

ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ФІЗИЧНОЇ КУЛЬТУРИ

Кафедра біохімії та гігієни

Вуглеводи. Будова, властивості та біологічна роль

Лекція з навчальної дисципліни

Біохімія

для студентів II курсу

спеціальності 017 Фізична культура і спорт

“ЗАТВЕРДЖЕНО”

на засіданні кафедри

біохімії та гігієни

„31” серпня 2018 р. протокол № 1

Зав.каф ____ д.б.н. Борецький Ю.Р.

Тема: вуглеводи. Будова, властивості та біологічна роль

Вуглеводи - основа існування більшості організмів. Центральне місце займають вуглеводи у метаболізмі зелених рослин та інших фотосинтезуючих організмів, які використовують сонячну енергію для синтезу вуглеводів з CO_2 і H_2O . Великі кількості вуглеводів, котрі утворюються внаслідок фотосинтезу, є джерелом вуглецю та енергії для нездатних до фотосинтезу клітин тварин, рослин та мікроорганізмів. Вуглеводи - основне джерело енергії для організму спортсменів. У таких вуглеводах як цукри та крохмаль міститься основна кількість калорій, котрі отримує людина з їжею. Вуглеводи - основні енергетичні субстрати для ресинтезу АТФ при тривалих фізичних навантаженнях. Від їх вмісту в печінці та скелетних м'язах залежить фізична працездатність, розвиток процесів втоми. Вуглеводи займають велике місце у харчуванні спортсмена, оскільки повинні постійно надходити в організм. Їх вклад в утворення енергії повинен складати не менше 50% калорій. У спортсменів, які займаються видами спорту, що потребують прояву витривалості цей показник повинен бути вищим - 55-65 %.

Вміст вуглеводів в організмі невеликий і складає 2-3% від загальної маси тіла. Вони відкладаються у вигляді глікогену в печінці (5-10% від загальної кількості), скелетних м'язах - 1-3%, серці - 0,5%. Запаси глікогену в організмі дорослої людини вагою 70 кг складають 500 г. Крім глікогену в організмі є ще вільна глюкоза, вміст якої складає 5г. У вуглеводах запасється приблизно 2000 ккал і інтенсивно організм може працювати 30-60 хв.

В організмі вуглеводи синтезуються у незначній кількості в процесі глюконеогенезу, а основна кількість надходить в організм з продуктами харчування. Вуглеводи знаходяться в основному у продуктах рослинного походження. Добова потреба у вуглеводах 300-400г, у спортсменів 400-700г.

Вуглеводи.

Вуглеводи є полігідроксиальдегідами або полігідроксикетонами, або утворюють ці речовини в результаті гідролізу. Іншими словами це альдегідоспирти або кетоспирти, в залежності від розміщення карбонільної

групи. Назва походить від того, що це сполуки, котрі містять вуглець і воду. Співвідношення між атомами вуглецю, водню і кисню становить 1:2:1. Так, емпірична формула D-глюкози $C_6H_{12}O_6$, по-іншому її можна записати $(CH_2O)_6$ або $C_6(H_2O)_6$. Більшість вуглеводів мають загальну формулу $(CH_2O)_n$, проте є включення та деякі вуглеводи можуть містити ще і атоми фосфору, сірки, азоту.

Розрізняють три класи вуглеводів : *моносахариди, олігосахариди та полісахариди.*

Моносахариди містять тільки одну структурну одиницю полігідроксиальдегіда або полігідроксикетона. Приклад - глюкоза. Вони не піддаються гідролізу.

Олігосахариди містять короткі ланцюги (від 2 до 10), утворені моносахаридними одиницями, які зв'язані ковалентними зв'язками.

Більшість олігосахаридів містять три і більше залишків і є як у вільній формі, так у вигляді бокових ланцюгів, що приєднані до поліпептидів, котрі входять до складу глікопротеїнів та протеогліканів.

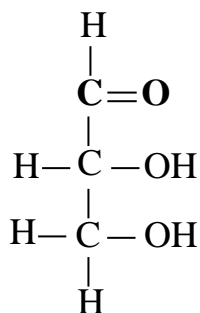
Полісахариди - включають понад сотні і тисячі моносахаридних одиниць. Мають лінійні (целюлоза), та розгалужені ланцюги (глікоген). Найбільш поширеними є крохмаль та целюлоза, утворені залишками D-глюкози. Відмінності між ними полягають лише у способах з'єднання структурних одиниць. При гідролізі, полісахариди, як і олігосахариди, утворюють моносахариди.

Моносахариди. Назви цих сполук мають закінчення - *оза*. Це безколірні, тверді кристалічні речовини, котрі розчиняються у воді і не розчиняються у неполярних розчинниках, солодкі на смак.

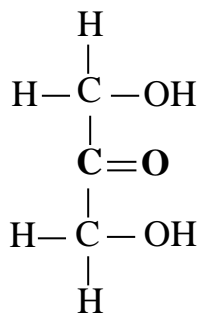
Основу молекули становить нерозгалужений ланцюг вуглецевих атомів, що з'єднані між собою одинарними зв'язками. Один з атомів вуглецю зв'язаний подвійним зв'язком з киснем, утворюючи карбонільну групу. Всі решта атоми вуглецю приєднують гідроксильні групи. Якщо карбонільна група розміщена в кінці ланцюга, то моносахарид є альдегідом і називається *альдозою*. Якщо

карбонільна група знаходиться у будь-якому іншому місці, то моносахариди є кетоном, і називається *кетозою*.

Простіші цукри містять 3 атоми вуглецю. Це тріози: гліцеральдегід (альдоза), дігідроксиацетон (кетоза).



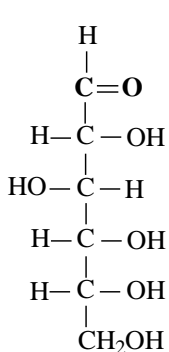
Гліцеральдегід



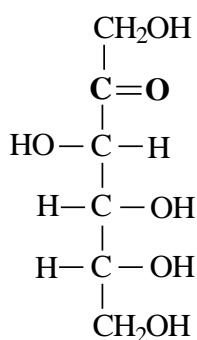
Дигідроксиацетон

Відповідно, коли моносахариди містять 4 атоми вуглецю — *тетроза*, 5 — *пентоза*, 6 — *гексоза*, 7 — *гептоза*. Кожен з них може існувати у двох формах — кето- і альдози. Назва кетози утворюється шляхом додавання суфікса - *ул* до відповідної альдози.

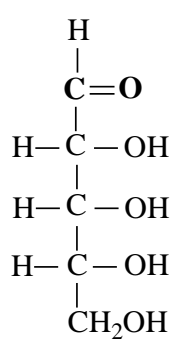
Найбільш поширеними є глюкоза, фруктоза, рибоза, 2-дезоксирибоза. Рибоза і 2-дезоксирибоза входять до складу нуклеїнових кислот. Найбільш важливі D – фруктоза, D – рибоза, D - седогептулоза.



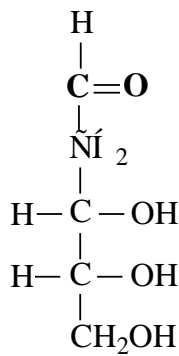
D-глюкоза
седогептулоза



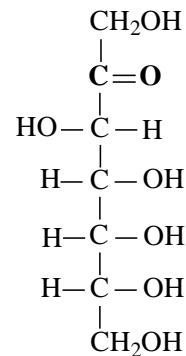
D-фруктоза



D-рибоза



2-дезоксид-рибоза

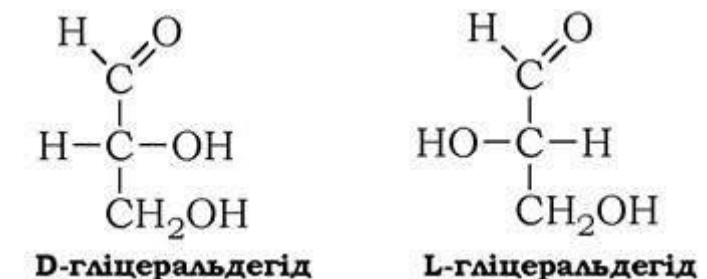


D-

Ізомерія. Коли в молекулі органічної сполуки атом вуглецю зв'язаний з 4-а іншими атомами або функціональними групами, то говорять, що цей атом *асиметричний*, бо може існувати у двох ізомерних формах, котрі відрізняються просторовою конфігурацією. Всі моносахариди, за виключенням гідроксиацетону, мають один або декілька асиметричних, або хіральних центрів, тому носять назву *хіральних сполук* від грецького слова *chiros* — рука і зустрічаються у вигляді двох ізомерних форм, які називаються *енантіомерами*, *оптично активними ізомерами* або *стереоізомерами*.

Енантіомери подібні за властивостями і у хімічних реакціях ведуть себе однаково, проте відрізняються за фізичною властивістю, а саме, за здатністю обертати площину поляризації плоскополяризованого світла. Якщо розчин, котрий містить енантіомер одного типу, обертає площину поляризації вправо, то розчин енантіомера другого типу буде обертати площину поляризації вліво. Оптичні ізомери, які обертають площину поляризації вправо відносяться до D-ряду, ті, які обертають площину поляризації вліво — до L-ряду. Сполуки, молекули яких не містять асиметричних атомів вуглецю, не здатні обертати площину поляризації плоскополяризованого світла.

Простіша альдоза гліцеральдегід містить один асиметричний центр і може існувати у вигляді двох стереоізомерів, які виглядають як несумісні дзеркальні відображення один одного.

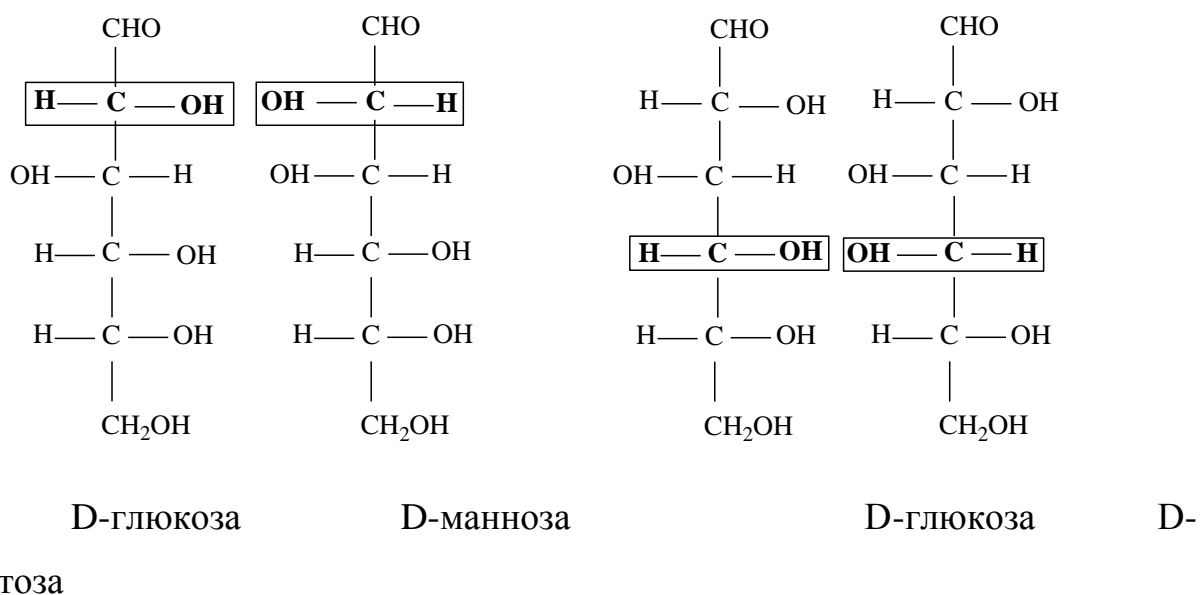


D-гліцеральдегід

L-гліцеральдегід

Кількість ізомерів $= 2^n$, де n — кількість асиметричних центрів. Альдогексози мають чотири асиметричних центри і можуть існувати у вигляді $2^n = 2^4$, тобто 16 різних стереоізомерів. Найбільш поширеною є D-глюкоза. Будову стереоізомерів зображають при допомозі *проекційних формул*, на яких зв'язки, що виступають вперед площини листка, показані горизонтальними лініями, а зв'язки, направлені за площину листка показані вертикальними лініями. Оскільки, у більшості альдоз є кілька асиметричних центрів, то позначки D- та L- вказують на конфігурацію асиметричного атома вуглецю, максимально віддаленого від атома вуглецю карбонільної групи. Якщо гідроксильна група при найбільш віддаленому атомі в проекційній формулі розміщена справа, то цукор відноситься до *D - ряду*, якщо зліва, то до *L - ряду*. L - ізомери у природі зустрічаються рідко. Найбільш важливі у біологічному відношенні цукри — це кетопентоза D - рибоза та три гексози — D -глюкоза, D - манноза, D -галактоза.

Два цукри, що відрізняються по конфігурації тільки одного атома вуглецю називаються *епімерами* по відношенню один до одного.



D-глюкоза і D-манноза – епімери по другому атому вуглецю, а D-глюкоза і D-галактоза – епімери по четвертому атому вуглецю.

Форма прямолінійного вуглецевого ланцюга характерна тільки для триоз і тетроз. Вуглеводи, з кількістю атомів вуглецю 5 і більше, у розчинах існують у

вигляді замкнутих циклічних структур. Карбонільна група не вільна, а утворює ковалентний зв'язок з одною з гідроксильних груп, зв'язаної з атомом вуглецю основного ланцюга. Формування циклічного кільця у молекулі зумовлено протіканням звичайної реакції між альдегідною і гідроксильною групами з утворенням півацеталю.

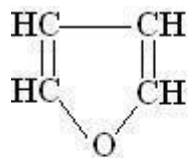
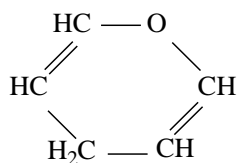
Перший атом вуглеці, взаємодіючи з гідроксильною групою 5 атома, стає *асиметричним*. Тому D-глюкопіраноза може існувати у вигляді двох стереоізомерів. *Ізомерні форми моносахаридів, котрі відрізняються одне від одного тільки конфігурацією півацетального атома вуглецю називаються аномерами*. Півацетальний атом називається *аномерним вуглецем*. Для їх позначення використовують букви α і β .



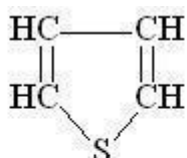
Отже, при циклізації, число асиметричних атомів стає на 1 більше, ніж при лінійному розміщенні молекул.

Альдози утворюють дві різні циклічні форми, які через подібність до шестичленної циклічної сполуки *пірану* отримали назву *піраноз*. Стійкі піранозні кільця можуть утворювати альдози, котрі містять 5 і більше атомів вуглецю. Альдогексози також існують у вигляді циклічних сполук з 5-ти членними кільцями. По структурі вони подібні до циклічної сполуки - *фурану*, тому називаються *фуранозами*. Однак шестичленне альдопіранозне кільце значно стійкіше за альдофуранозне, тому у розчинах альдогексоз переважає альдопіранозна форма.

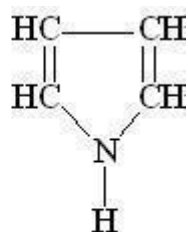
Кетогексози також існують у вигляді аномерів.



фуран

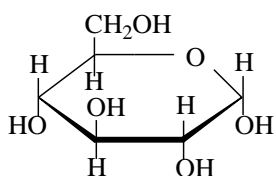


тиофен

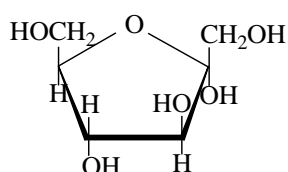


піррол

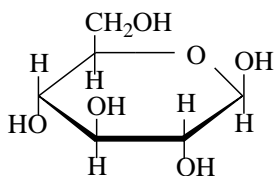
Піран



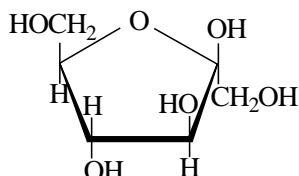
α -D-глюкопіраноза



α -D-фруктофураноза

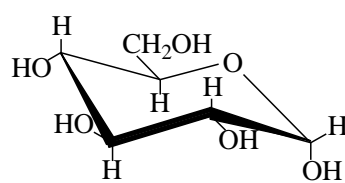
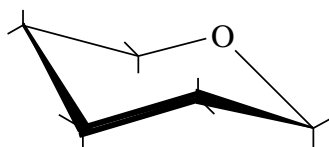
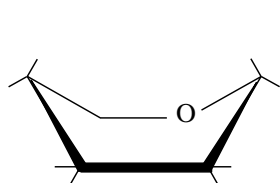


β -D-глюкопіраноза



β -D-фруктофураноза

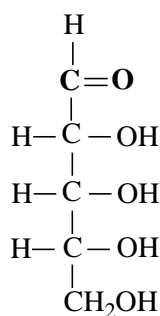
Для зображення циклічних форм моносахаридів використовують *проекційні формули Хеурса*. У таких формулах, частину формули, розміщену ближче до читача, позначають товстими лініями. Але, піранозне кільце в дійсності не лежить в одній площині, як це видається при використанні формул Хеурса. У більшості цукрів воно має форму *крісла*, або *човника*. Ці конформації зображуються при допомозі *конформаційних формул*.



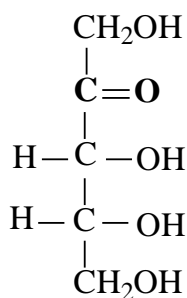
Саме властивості і функції багатьох полісахаридів визначаються у значній мірі особливостями конформації простих цукрів, що їх утворюють.

Моносахариди відновлюють такі речовини як перекис водню, іони двохвалентної міді. Глюкоза та інші цукри, що мають здатність відновлювати. Називаються *відновлюючими цукрами*. Ці властивості використовують при аналізі цукрів. Вимірюючи кількість окислювача, що відновлена розчином цукру, можна визначити концентрацію цукру у біологічних рідинах.

Глюкоза і фруктоза - кристалічні речовини білого кольору, добре розчиняються у воді, солодкі на смак. Фруктоза солодша за глюкозу в 2,5 і за цукор - в 1,7 рази. Рибоза і дезоксирибоза у вільному вигляді зустрічаються рідко. Найчастіше вони входять до складу складних речовин, тобто використовуються організмом у пластичних процесах. Рибоза бере участь у синтезі нуклеотидів (АТФ, АДФ, АМФ та ін.) і РНК, а також багатьох коферментов (НАД, НАДФ, ФАД, ФМН, КоА). Дезоксирибоза бере участь у синтезі дезоксирибонуклеотидів, які є структурними компонентами ДНК. Спирт рибітол, похідне рибози, входить до складу вітаміну В₁₂ і деяких дихальних ферментів. Рибоза и дезоксирибоза є альдозами. У молекулі дезоксирибози відсутній атом кисню при другому атомі вуглецю. Ізомером положення функціональної карбонільної групи у рибозі є рибулоза.



D-рибоза

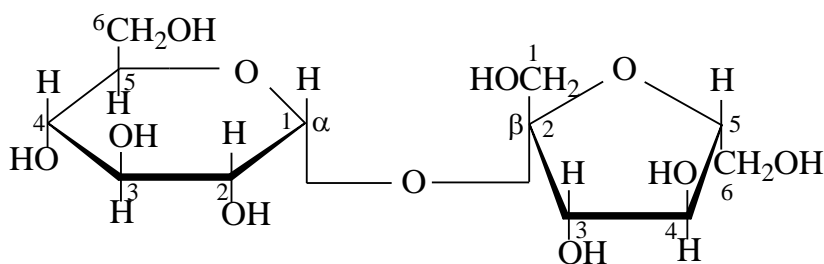


D-рибулоза

Дисахариди. Складні вуглеводи, які утворені двома моносахаридними компонентами називаються *дисахаридами*. У молекулі дисахаридів, як і у всіх складних вуглеводів, залишки моносахаридів зв'язані *глікозидним зв'язком*. Він утворюється у результаті взаємодії аномерного атома вуглецю одного з цукрів з гідроксильною групою другого цукру. Глікозидні зв'язки легко гідролізуються кислотами, але стійкі до дії основ. Тому дисахариди можна гідролізувати і отримати у вільному вигляді їх моносахаридні компоненти шляхом кип'ятіння їх у розведєній кислоті.

До дисахаридів належать: *сахароза, мальтоза, лактоза*. Дисахариди широко розповсюджені в природі, мають важливе практичне значення. Вони солодкі на смак, розчинні у воді.

Як видно з рисунку *сахароза* складається з *D-глюкози та D-фруктози*:



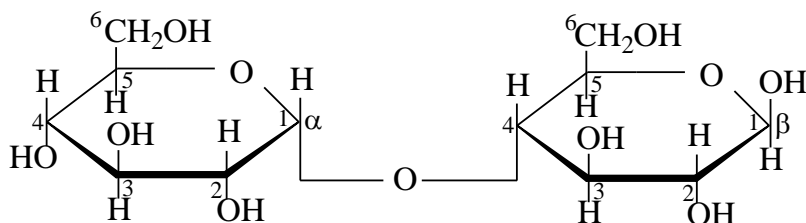
β -D-фруктофуранозил-(2→1)- α -D-глюкопіранозил

У неї нема вільного аномерного атома вуглецю, бо обидва вони зв'язані один з одним 1-2 глікозидним зв'язком. Тому сахароза не є відновлюючим цукром. Це основний компонент харчового цукру. В процесі травлення вона розпадається під дією ферменту – *сахарази* на глюкозу та фруктозу.

Сахарозу синтезують багато рослин. Саме у формі сахарози транспортуються з листків до других частин рослин цукри, т.т. це проміжний продукт фотосинтезу. Перевага сахарози як транспортної форми у тому, що її аномерні атоми зв'язані і це оберігає її від дії окиснювальних та гідролітичних ферментів. У вищих тварин вона відсутня. В процесі травлення вона розпадається під дією ферменту — *сахарази*, який локалізований в клітинах

тонкого кишківника. Сахароза характеризується найбільшою солодкістю. Для людей, хворих на діабет отримані штучні солодкі речовини. Вони стимулюють ті ж рецептори, але не засвоюються організмом. Наприклад - сахарин. Він у 400 разів солодишій від сахарози.

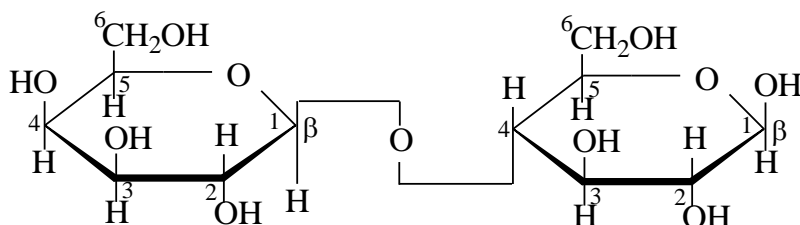
Мальтоза складається з двох молекул D-глюкози:



α -D-глюкопіранозил-(1→4)- β -D-глюкопіраноза

Вона утворюється у шлунково-кишковому тракті в процесі гідролізу крохмалу і глікогену їжі. Обидва залишки глюкози є у піранозній формі. Аномерний атом вуглецю у глікозидному зв'язку має α -конфігурацію. Зв'язок позначається (1-4). Перша цифра, або *локант* вказує на моносахаридний залишок з аномерним вуглецем. Мальтоза - відновлюючий цукор, вона містить одну потенційно вільну карбонільну групу. Другий залишок може бути α - так і β - формі. Зокрема, α - форма утворюється при дії на крохмаль ферменту *амілази*, що є у слині. Під дією *мальтази* - ферменту слизової кишківника, мальтоза піддається гідролізу з утворенням двох молекул D-глюкози.

Лактоза складається з D-глюкози та D-галактози:



β -D-галактопіранозил--(1→4)- β -D-глюкопіраноза

Вона присутня тільки у молоці і є відновним дисахаридом. Зазнає ферментативного гідролізу у процесі переварювання їжі під впливом *лактази*. Навідміну від дорослих, активність цього ферменту у дітей дуже висока. А з віком, при низькій активності ферменту, незасвоєна лактоза може нагромаджуватись у кишечнику.

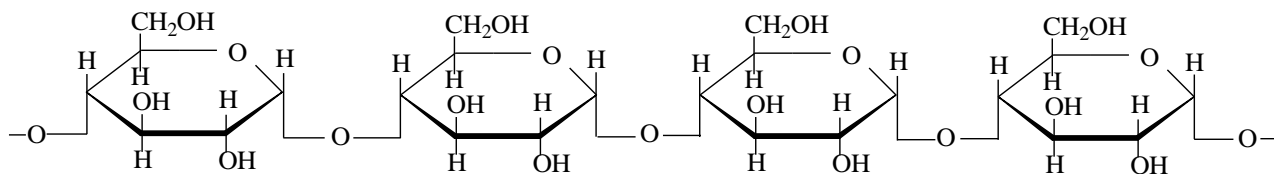
Дисахариди піддаються гідролізу, в результаті чого утворюються їх складові - моносахариди. Каталізатором тут може виступати сірчана кислота.

Полісахариди

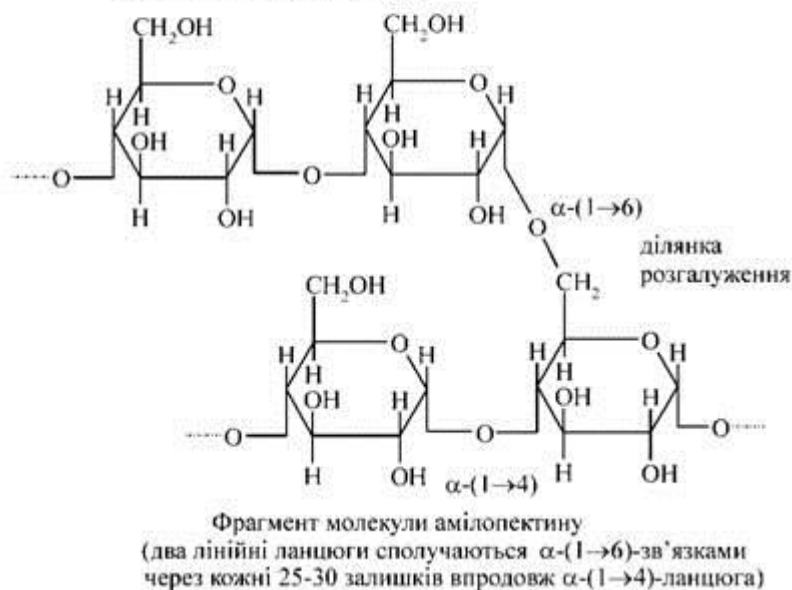
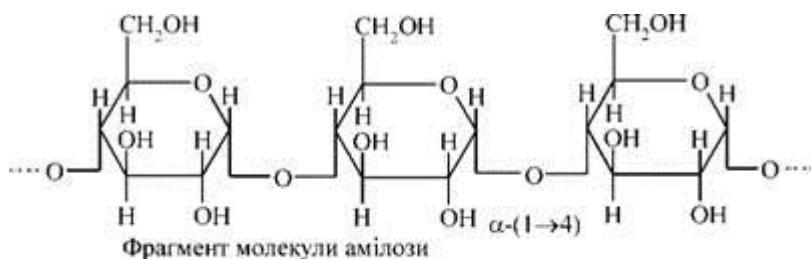
Молекули цих вуглеводів складаються з великої кількості залишків моносахаридів, з'єднаних між собою кисневими мостиками. Полісахариди мають дуже велику молекулярну масу тому утворюють колоїдні розчини у воді (висолювання, желатинування). Біологічне значення полісахаридів полягає в тому, що вони є накопичувачами моносахаридів, або служать структурними елементами клітинних стінок і сполучної тканини. Полісахариди ще називаються *гліканами*. Вони відрізняються між собою природою моносахаридів, що їх утворюють, довжиною ланцюга та ступенем розгалуження ланцюга. Глікани поділяють на *гомopolісахариди* і *гетерopolісахариди* - містять залишки 2 або більшої кількості моносахаридів. Представником гомopolісахаридів рослинного походження є крохмаль, а тваринного походження – глікоген. Прикладом гетерopolісахариду є гіалуронова кислота. На відміну від білків полісахариди не мають строго визначеної молекулярної маси. Це суміші високомолекулярних сполук. У залежності від метаболічних потреб, моносахаридні залишки можуть ферментативно приєднуватись або відщеплюватись.

Крохмаль. Крохмаль складається з залишків глюкози, зв'язаних глюкозид-глюкозним зв'язком. Емпірична формула крохмалю $(C_6H_{10}O_5)_n$. Він розміщений у клітині у вигляді великих гранул або кластерів. *Картопляний крохмаль* являє собою суміш двох полімерів глюкози: *альфа-амілози* (10-20%) і *амілопектину* (80-90%). Перший складається з нерозгалужених залишків D-глюкози, зв'язаних між собою альфа (1-4) зв'язками. Маса молекул становить

500 000. Амілопектин також має велику молекулярну масу, але дуже розгалужені ланцюги. В місцях галуження зв'язки не (1-4), а (1-6). При варінні картоплі проходить екстракція амілози гарячою водою, вода набуває молочного відтіку.



Полісахариди крохмалу: амілоза і амілопектин



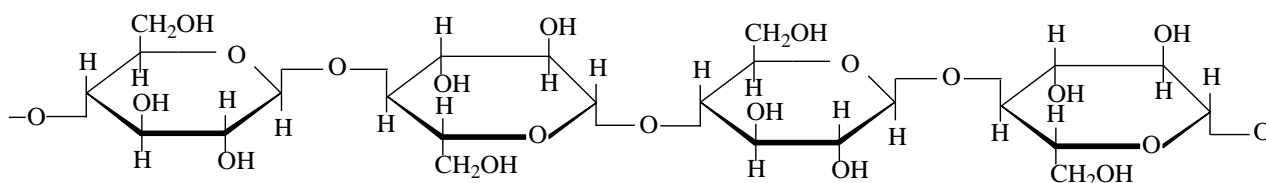
Будова точки галуження

Глікоген. Це резервний полісахарид вищих тварин і людини. Він подібний до крохмалю, так як складається з залишків α -D-глюкози. Емпірична формула глікогену $(C_6H_{10}O_5)_n$. Глікоген міститься практично у всіх органах і тканинах, проте найбільше його у печінці (до 7% маси), багато його і у м'язах.

При гідролізі глікогену, утворюються декстрини, мальтоза і, як кінцевий продукт, глюкоза. Глікоген є у вигляді гранул, які складаються з менших гранул, що утворені молекулами глікогену мол. мас. декілька мілн. До цих гранул приєднані ферменти, котрі відповідають за синтез і розпад глікогену.

У шлунково-кишковому тракті дані полісахариди розщеплюються *амілазами*. Слина і секрет підшлункової залози містять альфа-амілази, що гідролізують 1-4 зв'язки глікогену і амілопектину. Звільняється *D*-глюкоза, мальтоза і залишається стійке до α -амілаз ядро - залишковий декстрин (основа для клеїв). 1-6 зв'язки розриває α -(1-6)-глюкозидаза. Так, сумісними діями 2-х ферментів, полісахариди повністю розщеплюються. У клітинах тварин глікоген розщеплює *глікогенфосфорилаза* до глюкозо-1-фосфату.

Целюлоза. Багато полісахаридів є опорними елементами у стінках клітин одноклітинних організмів, поверхні клітин тварин. Інші входять до складу сполучної тканини хребетних і екзоскелету членистоногих. Структурні полісахариди захищають клітини, тканини та органи, надають і підтримують їх форму. Саме таким полісахаридом є целюлоза. Целюлоза - міцна, водонерозчинна речовина. Міститься у рослинних клітинах. Якщо у тварин внутріклітинний біополімер, найбільш поширений, це – білок, то целюлоза – самий поширений структурний полісахарид у рослинному світі. Складається целюлоза з α -глюкозидних залишків у β -піранозній формі, що зв'язані β -(1 \rightarrow 4)-зв'язками:



Целюлоза не переварюється ферментами шлунково-кишкового тракту, оскільки набір цих ферментів у людини не містить β -глюкозидази. Проте, присутність оптимальних кількостей клітковини у їжі сприяє формуванню калових мас. Тільки у рубці жуйних є целюлаза, під дією якої розщеплюється даний полісахарид.

Глікопротеїни.

Це білки, котрі містять ковалентно приєднані вуглеводи - окремі моносахариди, або короткі олігосахариди. Вуглеводнева частина може досягати від 1% до 30%. Майже всі білки на зовнішній поверхні тваринних клітин — глікопротеїни. Це і більшість білків, що секретуються клітиною і білки плазми крові. Це більшість білків, що функціонують поза клітиною. Наприклад, антифризний білок у крові риб.

Клітини тканин оточені клітинною оболонкою, у якій містяться олігосахаридні ланцюги різної довжини.

Клітини, що вистилають кишківник, точені товстою оболонкою, котра багата на вуглеводи (глікокалікс). Це глікопротеїни клітинних мембран.

Є специфічні мембранні глікопротеїди, а також є у мембранах - *гліколіпіди*.

До мембранних глікопротеїнів відноситься *глікофорин*, що є у мембрані еритроцитів і містить 50% вуглеводів у формі довгого полісахаридного ланцюга, приєданого до одного з кінців поліпептидного ланцюга. Полісахарид виступає назовні мембрани, поліпептид є у середині мембрани.

До мембранних відноситься ще *фібронектин*. Відіграє роль у з'єднанні клітин.

Гетерополісахариди. Гетерополісахариди представлені глікозаміногліканами, протеогліканами. *Глікозаміноглікани* - утворені дисахаридними залишками, кожен з яких - похідне аміногексози - переважно глюкозаміну або галактозаміну. Ще їх називають мукополісахаридами, бо вперше виділили з муцину. Присутні гетерополісахариди в основній речовині міжклітинного простору, хрящах, сухожиллях, шкірі, синовіальній рідині. Найбільш важливими для організму є гіалуронова кислота, хондроїтсірчана кислота. Гепарин. *Гіалуронова кислота* - глікозаміноглікан міжклітинної основної речовини, що складається з глюкуронової кислоти та ацетилглюкозаміну:

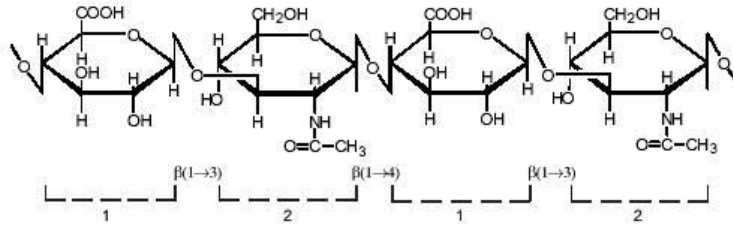


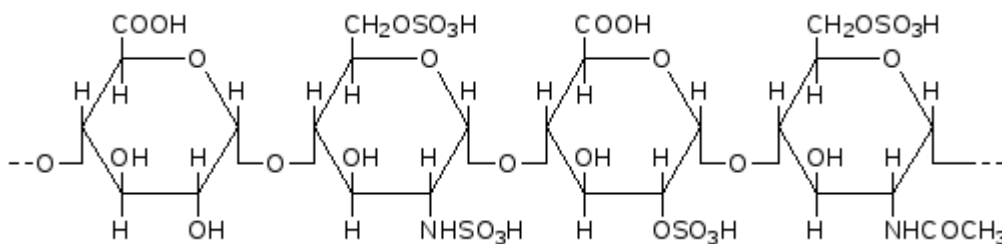
Рис. 21.5. Дисахаридні одиниці в молекулі гіалуронової кислоти:
1 – залишок D-глюкуронової кислоти; 2 – залишок N-ацетилглюкозаміну.

Гіалуронова кислота бере участь у зв'язуванні води в організмі, регулює проникність клітинних мембран. Розщеплюється даний гетерополісахарид гіалуронідазою.

Хондроїтсірчана кислота є полімером глюкуронової кислоти і сірчанокислого ефіру ацетилгалактозаміну

В комплексі з білком колагеном вона входить до складу кісток, хрящів, серцевих клапанів, стінок кровоносних судин, виконує опорну функцію.

Гепарин - утворюється у певних клітинах вистилаючого шару стінок артерій.



Вперше гепарин виділений з печінки, тому і отримав таку назву. Гепарин відноситься до природніх антикоагулянтів, тому використовується в клініці при переливаннях крові та для попередження і лікування тромбоутворення.

Приєднуючись до білків ковалентно, глікозаміноглікани утворюють протеоглікани. В яких на долю полісахаридів приходить 90%, на відміну від глікопротеїнів, у яких більшість за білками.

Біологічні функції вуглеводів

1. *Енергетична.* Вуглеводи забезпечують 50-60% добового енерговикористання, а при м'язовій діяльності на витривалість – до 70%. При окисненні 1г вуглеводів виділяється 17 кДЖ енергії (4,1 ккал).
2. *Пластична.* Вуглеводи використовуються для побудови АТФ, АДФ, нуклеїнових кислот. Вони входять до складу ферментів а також є структурними компонентами клітинних мембран.
3. *Специфічна.* Вуглеводи є атикоагулянтами і рецепторами гормонів.
4. *Захисна.* Її виконують мукополісахариди. Що є у слизу, який вкриває поверхні судин носа, бронхів, травного каналу та ін., а також вуглеводи, що входять до складу компонентів імунної системи.
5. *Регуляторна.* Виконує її клітковина, котра регулює роботу шлунково-кишкового тракту.