

6 Дәріс

Көмірсулар

Алматы, 2024

Көмірсулар

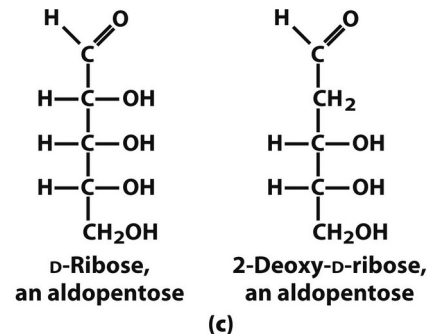
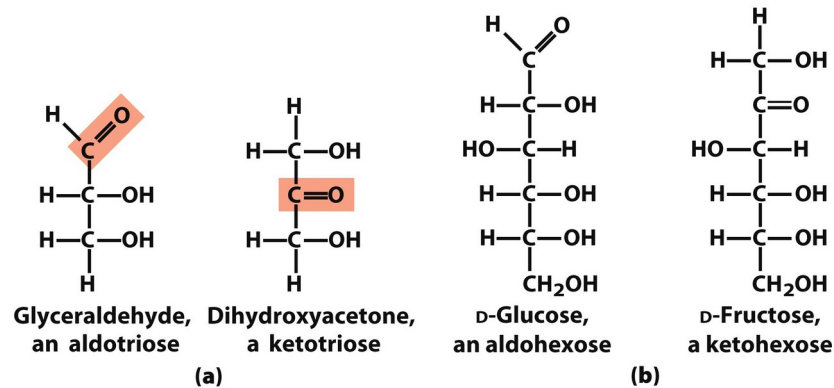
Көмірсулар - жер бетіндегі ең көп таралған биомолекулалар. Жыл сайын фотосинтез кезінде 100 миллиардтан астам тонна CO_2 мен H_2O целлюлозаға және басқа да өсімдік өнімдеріне айналады. Көмірсулар полигидроксиальдегидтер мен кетондар немесе гидролиз нәтижесінде осындай қосылыстар беретін заттар. Көптеген көмірсулардың, бірақ барлығы емес, эмпирикалық формуласы $(\text{CH}_2\text{O})_n$, бірақ кейбіреулерінің құрамында азот, фосфор немесе күкірт кездеседі. Көмірсулар негізгі төрт класқа бөлуге болады: моносахаридтер, дисахаридтер, олигосахаридтер және полисахаридтер. Табиғаттағы ең көп таралған моносахарид - D-глюкоза, ол декстроза ретінде де белгілі. Кәдімгі дисахарид, сахароза алты көміртекті қант, D-глюкоза және D-фруктозадан тұрады. Жалпы полисахаридтерге целлюлоза мен крахмал жатады. Екеуі де D-глюкоза бірліктерінен тұратын гомополимерлер, бірақ қалдықтар арасында әртүрлі байланыс бар. Ақуызға немесе липидті бөліктермен (гликоконъюгаттар) байланысқан көмірсулардың полимерлері табиғатта жиі кездеседі. Бұл тарауда көмірсулар мен гликоконъюгаттардың негізгі кластары келтірілген және олардың биологиядағы құрылымдық және функционалды рөлдерінің мысалдары беріледі.

Моносахаридтер

Моносахаридтер - суда жақсы еритін, бірақ полярсыз еріткіштерде ерімейтін түссіз кристалды қатты заттар. Көбісінің тәтті дәмі бар. Негізгі кеңінен таралған моносахаридтер - көміртегі атомдары қарапайым байланыстар арқылы байланысқан тармақталмаған көміртек тізбектері. Ашық тізбек түрінде көміртек атомдарының бірі карбонил тобын құратын оттегі атомымен қос байланыс жасайды. Қалған көміртегі атомдарының әрқайсысында гидроксил тобы бар. Егер карбонил тобы көміртегі тізбегінің соңында болса (яғни, альдегид тобы), моносахарид альдоза деп аталады. Егер карбонил тобы басқа қалыпта болса (кетон тобы), моносахарид - кетоза. Негізгі тізбектерінде үш, төрт, бес, алты және жеті көміртегі атомдары бар моносахаридтер сәйкесінше триоза, тетроза, пентоза, гексоза және гептоза деп аталады. Гидроксил топтары қосылған көптеген көміртек атомдары хиральды орталықтар болып табылады. Бұл моносахаридтерден табылған көптеген стереоизомерлердің пайда болуына әкеледі.

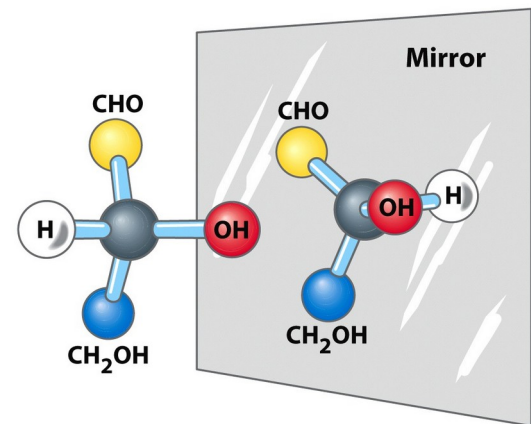
Кеңінен таралған моносахаридтер

Кеңінен тарлаған үш, бес және алты көміртекті ұзындықтағы альдозалар мен кетозалар суретте көрсетілген. Қарапайым моносахаридтер - екі үш көміртекті триозалар: D-глицеральдегид, альдотриоза; және дигидроксиацетон, кетотриоза. Табиғатта ең көп кездесетін моносахаридтер - альдегоза D-глюкоза және кетогексоза D-фруктоза. D-рибоза және 2-дезоксид-рибоза альдопентозалары - нуклеотидтер мен нуклеин қышқылдарының құрамдас бөлігі болып келеді.

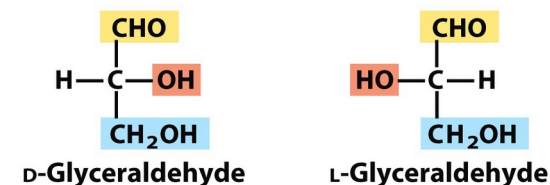


D және L стереоизомерлер

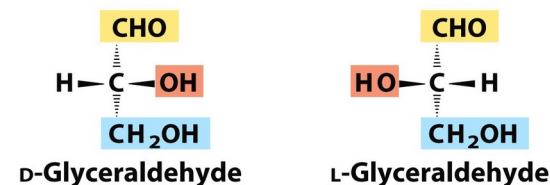
Дигидроксиацетоннан басқа барлық моносахаридтер құрамында бір немесе бірнеше асимметриялы (хиральды) көміртек атомдары болады, осылайша оптикалық белсенді изомерлік формаларда кездеседі. Қарапайым альдоза, глицеральдегид, бір хиральды орталықтан тұрады (ортадағы көміртегі атомы), сондықтан екі түрлі оптикалық изомерлер немесе энантиомерлер бар. Глицеральдегидтің екі энантиомерінің бірі әдетте D-изомер, ал екіншісі L-изомер деп аталады. Әдетте n хиральды орталықтары бар молекулада 2^n стереоизомер болуы мүмкін. Глицеральдегидтің мөлшері $2^1 = 2$; Төрт хиральды центрі бар альдозаларда $2^4 = 16$. Әрбір көміртегі тізбегінің ұзындығы бар моносахаридтердің стереоизомерлері карбонилді көміртектен алшақ орналасқан хиральды көміртекке қатысты конфигурациясы бойынша екі топқа бөлінеді. Бұл анықтамалық көміртектің конфигурациясы D-глицеральдегидпен бірдей, олар D-изомерлері ретінде белгіленеді. L-глицеральдегидпен бірдей конфигурациясы барлар - L-изомерлер. Сонымен, мүмкін болатын альдозалардың сегізі D-формада және сегізі L-формада болады. Табиғатта D формаларының басым болуының себебі белгісіз.



Ball-and-stick models



Fischer projection formulas



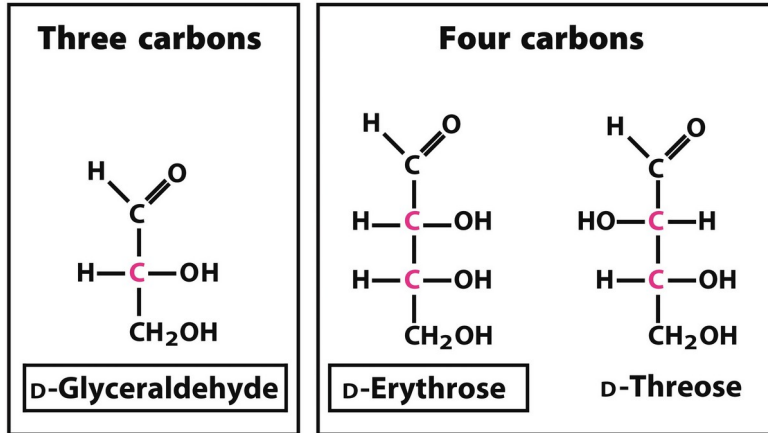
Perspective formulas

D моносахаридтердің құрылымы

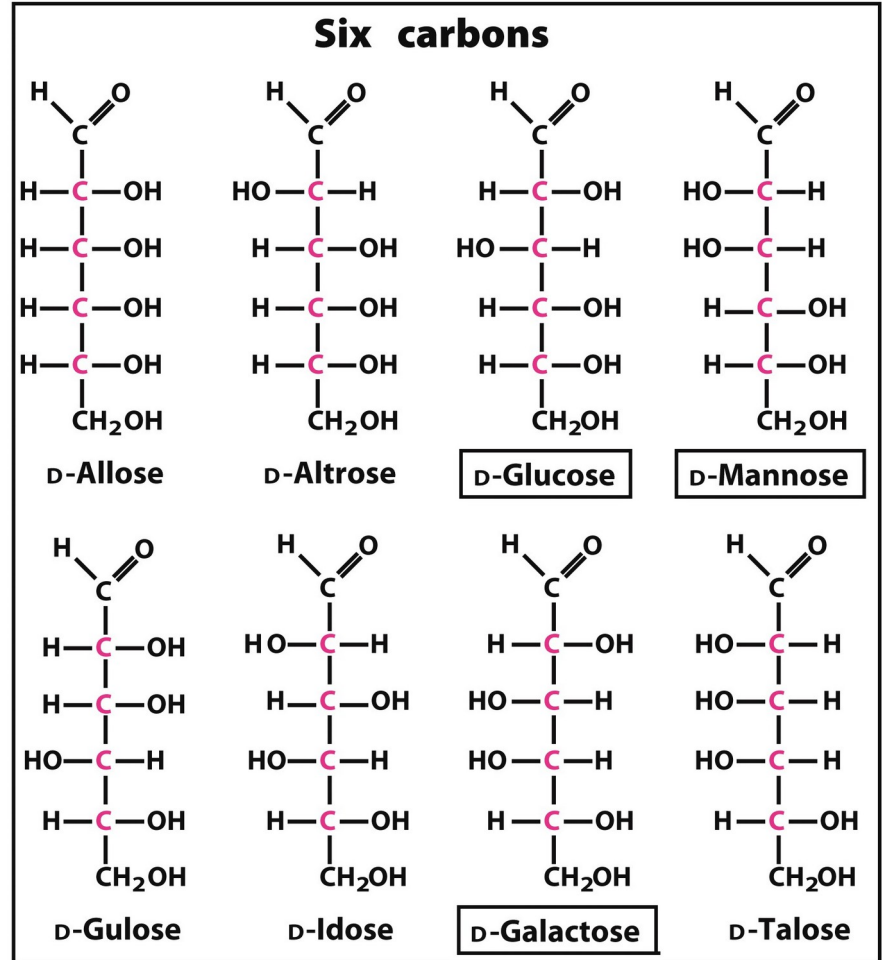
Үштен алтыға дейінгі көміртегі атомына ие барлық альдозалар мен кетозалардың D-стереоизомерлерінің құрылымы көрсетілген (келесі екі слайд). Қанттың көміртегілері карбонил тобына жақын тізбектің соңында басталады. С-2, С-3 және С-4 деңгейлерінде стереохимиямен ерекшеленетін сегіз альдогексозалардың әрқайсысының өз атауы бар: D-глюкоза, D-манноза, D-галактоза және т.б. Төрт және бес көміртекті кетоздар тиісті альдозаның атына «ul» қосымшасымен көрсетіледі; мысалы, D-рибулоза - бұл D-рибозаның альдопентозына сәйкес келетін кетопентоза. Кетогексозалар әр түрлі аталады: мысалы, фруктоза латынша fructus, «жеміс» деп аталады.

D-альдозаларды *н* *к* *з* *ы* *л* *ы* *м* *ы*

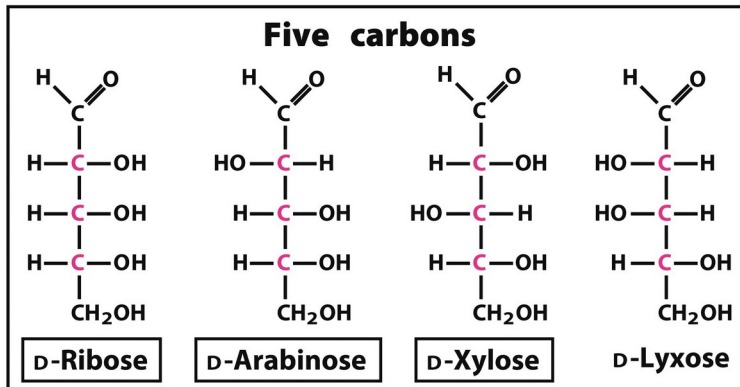
D-Aldoses



D-Aldoses



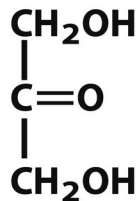
D-Aldoses



D-кетозалардың қырылымы

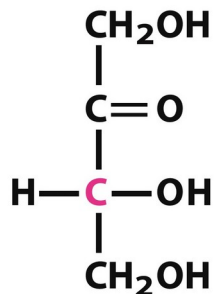
D-Ketoses

Three carbons



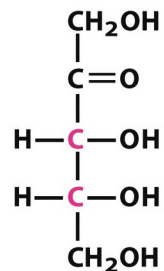
Dihydroxyacetone

Four carbons

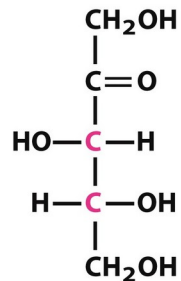


D-Erythrulose

Five carbons



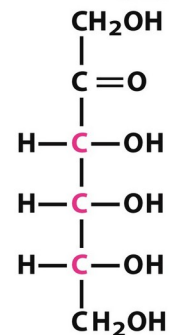
D-Ribulose



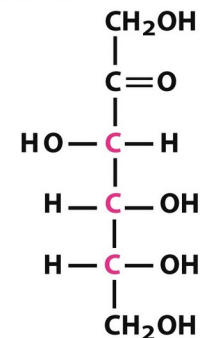
D-Xylulose

D-Ketoses

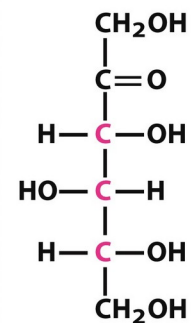
Six carbons



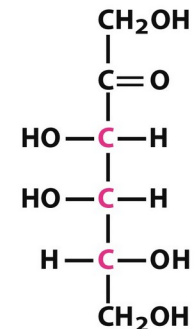
D- Psicose



D-Fructose



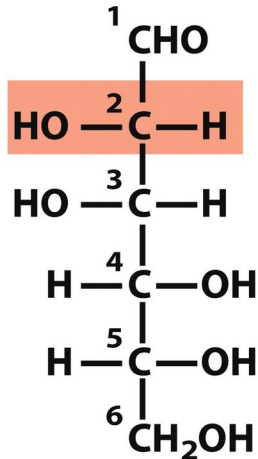
D-Sorbose



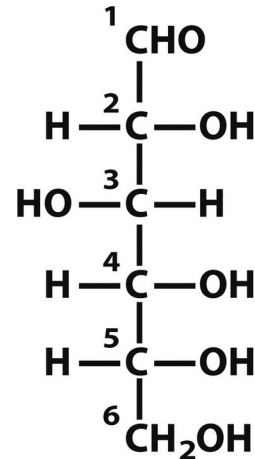
D-Tagatose

D-альдогексозалардың эпимерлері

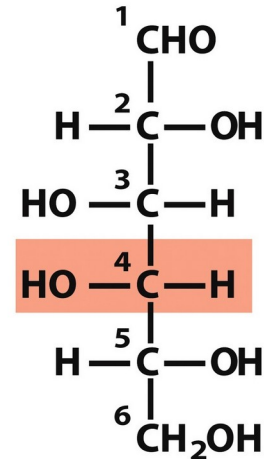
Бір хиральды көміртек атомының айналасындағы конфигурациясында ғана ерекшеленетін екі моносахаридті эпимерлер деп атайды. D-глюкоза және D-манноза - C-2-де конфигурациясында айырмашылығы бар эпимерлер. D-глюкоза және D-галактоза - бұл C-4-тегі конфигурацияда ерекшеленетін эпимерлер.



D-Mannose
(epimer at C-2)



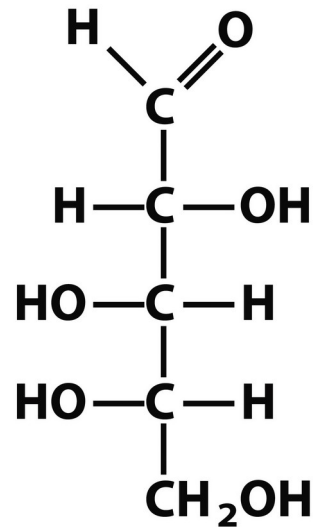
D-Glucose



D-Galactose
(epimer at C-4)

Кейінен тарлаған L стереоизомерлер

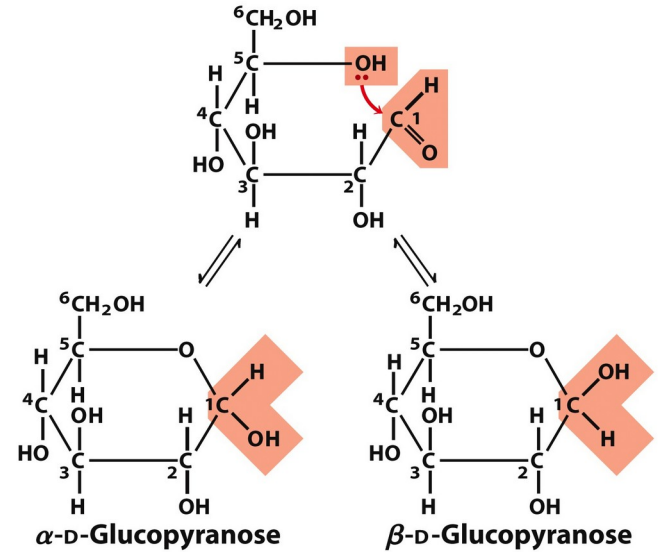
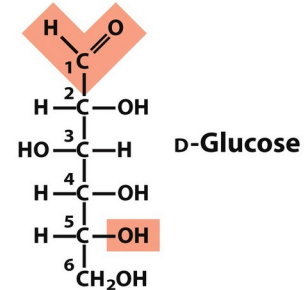
Кейбір қанттар табиғи түрде олардың L түрінде кездеседі. Кейбір мысалдары L-арабиноза (төменде) және гликоконъюгаттардың жалпы компоненттері болып табылатын кейбір қант туындыларының L изомерлері.



L-Arabinose

D-глюкозаның циклизациясы

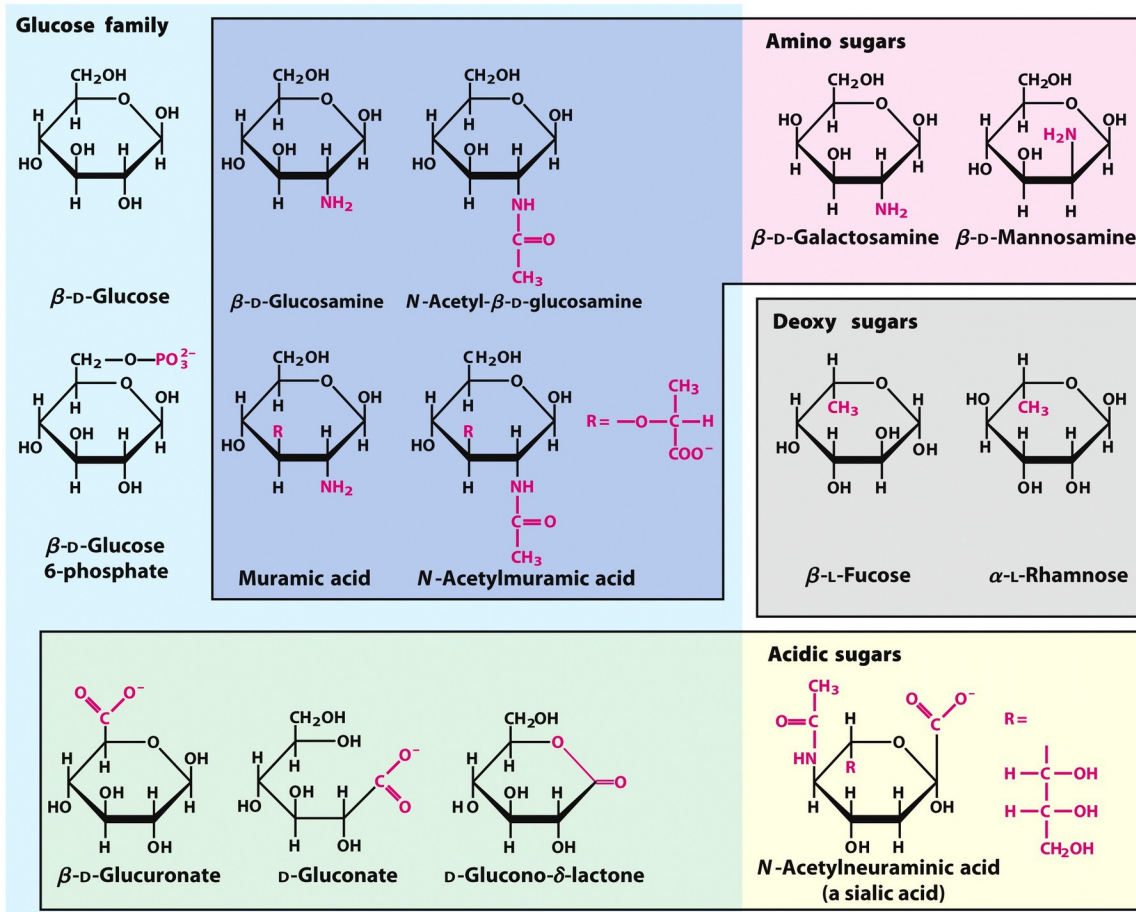
Алғашқы спирттің альдозамен немесе кетозамен реакциясы карбонильді көміртегі болатын қосымша хиральды орталық құрады. Спирт карбонильді көміртекке шабуылға немесе "фронттан" немесе "арқадан" қоса алатындықтан, реакция α және β белгіленген екі стереоизомерлі конфигурациялардың кез келгеніне желуі мүмкін. Мысалы, d-глюкоза с-5 кезінде еркін гидроксильді топ с-1 альдегидімен реакцияға еніп, соның көміртекті асимметрияны бере отырып және α және β-белгіленген екі ықтимал стереоизомер түзеді. Көміртектің жартылай ацеталды атомына қатысты конфигурациясымен ерекшеленетін бұл екі изомерлік формалар аномер деп аталады, ал карбонильді көміртекті аномер көміртегі деп аталады.



Сол номенклатура фруктозамен түзілген гемикеталдердің аномальды формаларын сипаттау үшін қолданылады (төменде қараңыз). D-глюкозаның α-және β-аномерлері мутаротация деп аталатын процестің көмегімен су ерітіндісіндегі сызықтық форма арқылы өзара әрекеттеседі. Ерітіндіде α-D-глюкопиранозаның шамамен үштен бірінен, β-D-глюкопиранозаның үштен екісінен және сызықтық және бес текті глюкофуранозалы сақиналы формалардың іздік мөлшерінен тұратын тепе-теңдік қоспасы түзіледі.

Маңызды гексоза туындылары (I)

Глюкоза, галактоза және манноза сияқты қарапайым гексозалардан басқа көптеген қант туындылары бар, олардың құрамындағы бастапқы қосылыстағы гидроксил тобы басқа орынбасарлармен алмастырылады немесе көміртегі атомы карбоксил тобына тотығады. Сонымен қатар, метаболизм жолдарындағы гексозалар, әдетте, гидроксил топтарымен фосфорланады.



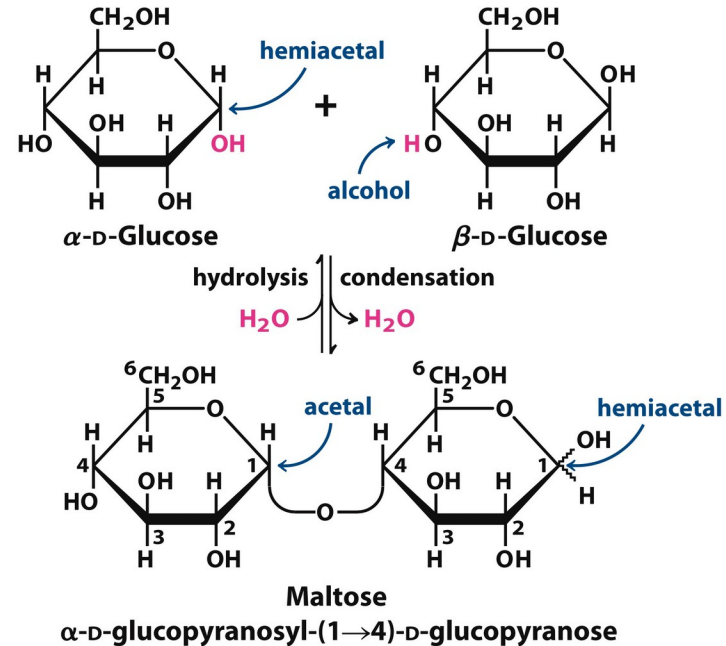
Маңызды гексоза туындылары (II)

Амин қантында $-NH_2$ тобы бастапқы гексозадағы $-OH$ тобының бірін алмастырады. $-H$ -ті $-OH$ -ға ауыстыру дезоксиқанттың пайда болуына әкеледі, олардың кейбіреулері табиғатта L-изомерлер ретінде кездеседі. Қышқыл қант құрамында карбоксил тобы бар, олар рН теріс заряд береді. Лактондар C-1 карбоксил тобы мен C-5 гидроксил тобы арасындағы қанттың эфирлік байланысының қалыптасуы нәтижесінде пайда болады. Биологиядағы гексоза туындыларының кейбір белгілі функциялары: 1) N-ацетилглюкозамин және N-ацетилмурам қышқылы, бактериалды жасуша қабырғасының компоненттері; 2) N-ацетилнейрамин қышқылы (сиал қышқылы) және фукоза, сүтқоректілердің гликопротеиндік олигосахаридтер тізбегінің компоненттері.

Дисахаридтер (I)

Дисахарид (мысалы, мальтоза) екі моносахаридтерден (мальтозаға арналған екі D-глюкоза молекуласы) оң-Д-глюкозаның оң-сол алкогольдік тобы сол D-глюкозаның интрамолекулярлық гемацеталымен конденсацияланған кезде пайда болады. Су жойылып, гликозидті байланысы бар гликозид пайда болады. Бұл реакцияның кері бағыты - бұл байланысқа су молекуласының шабуылы арқылы гидролиз - бұл реакция сұйылтылған қышқылдың көмегімен катализденеді. Қантты ионмен тотықтыру оның сызықтық түрінде болады, ол өзінің циклімен тепе-теңдікте болады

Сонымен, сол жақтағы D-глюкоза қалдықтарының аномерлі көміртегі енді $Cu_2 +$ -ке реакция жасай алмайды, өйткені ол гликозидті байланысқа байланған. Керісінше, дұрыс D-глюкоза молекуласындағы гемацеталды байланыс ашылып, $Cu_2 +$ -пен әрекеттеседі. Осы себепті, мальтозаның оң жағы оны төмендететін ұшы деп аталады. Мутаротация өзара гемацетальды байланыстың α және β формаларын өзара байланыстыратындықтан, бұл позициядағы байланыстар кейде толқындық сызықтармен бейнеленеді, олар аномерлі көміртегіде де конфигурацияның мүмкін екенін көрсетеді. Мальтозада гликозидті байланыстағы аномерлі көміртек атомының конфигурациясы α болады.

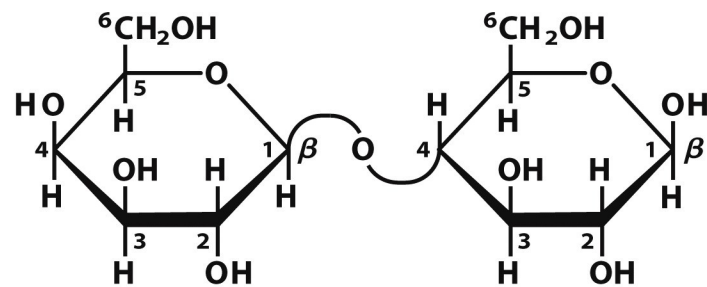


ДИСАХАРИДТЕР(II)

Дисахаридтерді (және олигосахаридтерді) ресми атауға арналған конвенция келесідей. 1) бірінші моносахаридті (сол жақта) екіншісіне қосатын аномерлі көміртегідегі конфигурациядан (α немесе β) бастаңыз. 2) Азайтылмайтын қалдықты сол жақта атаңыз; бес және алты мүшелі сақиналы құрылымдарды ажырату үшін атауына «фурано» немесе «пирано» салыңыз. 3) Жақшаға гликозидтік байланыс арқылы қос көміртегі атомдары қосылып, екі сандарды қосатын жебені көрсетіңіз. Мальтозада (1→4) бірінші D-глюкоза құрамындағы C-1 екіншінің C-4-ке қосылатындығын көрсетеді. 4) Екінші қалдықты атаңыз. Осы конвенциядан кейін мальтоза α -D-глюкопираноз-(1→4) -D-глюкопираноза болады. Оқулықтағы қанттардың көпшілігі D энантиомерлері және гексоздардың пираноздық формасы басым болғандықтан, мальтоза сияқты қосылыстардың формальды атауының қысқартылған нұсқасын қолдануға болады, ол аномерлі көміртектің конфигурациясын береді және көміртекті қосады. гликозидті байланыс. Бұл қысқартылған номенклатурада мальтоза - Glc (α 1→4) Glc. Жалпы моносахаридтерге және олардың кейбір туындыларына арналған таңбалар мен қысқартулар 7-1 кестеде келтірілген (қамтылмаған).

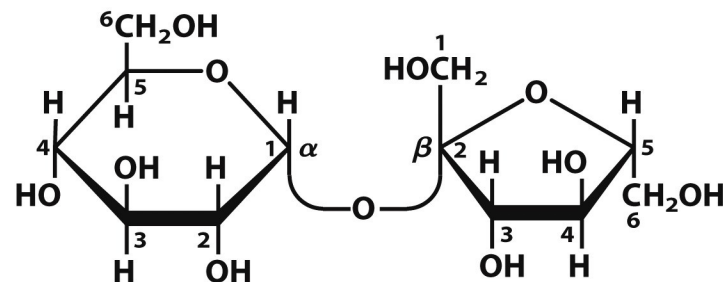
Дисахаридтер (III)

Суретте химиялық құрылымдар және жалпы дисахаридтердің, лактоза (сүт қант), сахароза (қант), трехолоза (жәндіктер гемолимфасында кездесетін қант) толық жүйелік атаулары көрсетілген. 7-11. Лактоза D галактоза мен D глюкозасынан тұрады, сахароза D фруктоза мен D глюкозасынан тұрады, ал трехолоза екі D глюкоза қалдықтарынан тұрады. Лактоза - бұл төмендететін қант, ал оның азайтылатын ұшы оң жақтағы глюкоза бөлігінде орналасқан. Сахароза мен трехолоза екеуі де азайтылмайтын қант болып табылады, өйткені осы қосылыстардағы екі моносахаридтің аномералды көмірлері гликозидті байланыста болады.



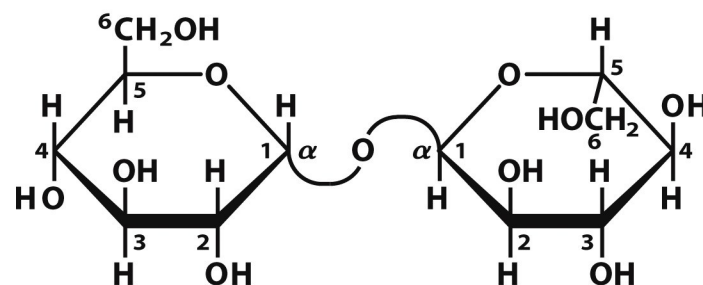
Lactose (β form)

β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-glucopyranose
Gal (β 1 \rightarrow 4)Glc



Sucrose

β -D-fructofuranosyl α -D-glucopyranoside
Fru ($2\beta\leftrightarrow\alpha$ 1)Glc \equiv Glc (α 1 \leftrightarrow 2 β)Fru



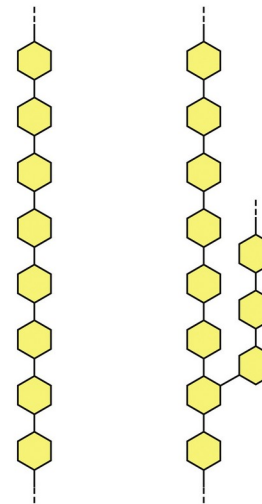
Trehalose

α -D-glucopyranosyl α -D-glucopyranoside
Glc (α 1 \leftrightarrow 1 α)Glc

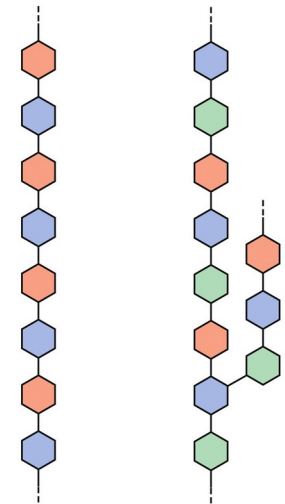
Полисахаридтер

Табиғатта кездесетін көмірсулардың көпшілігі полисахаридтер, орта молекулалық салмақтан тұратын полимерлер түрінде болады (20,000 мистер). Гликандар деп те аталатын полисахаридтер бір-бірінен қайталанатын моносахаридтік бірліктердің ұқсастығында, тізбектерінің ұзындығында, моносахаридтік қондырғыларды байланыстыратын байланыс түрлерінде және тармақталу дәрежесінде ерекшеленеді. Гомополисахаридтерде тек бір ғана мономерлі түрлер болады, ал гетерополисахаридтерде екі немесе одан да көп әр түрлі болады. Протеиндерден айырмашылығы, полисахаридтер әдетте белгілі молекулалық салмаққа ие емес. Бұл полисахаридтердің шаблоннан синтезделмегендігінде. Оның орнына олардың биосинтезіне қатысатын ферменттер үшін нақты тоқтайтын жер жоқ.

Homopolysaccharides
Unbranched Branched

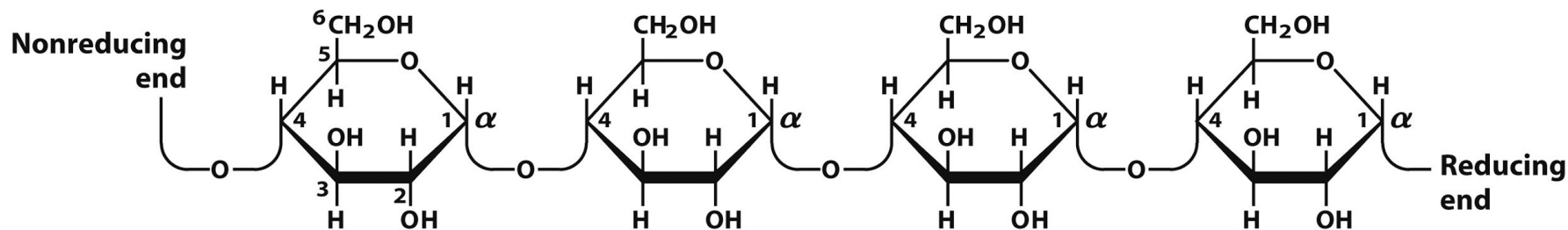


Heteropolysaccharides
Two monomer types, unbranched Multiple monomer types, branched



Крахмалдар (I)

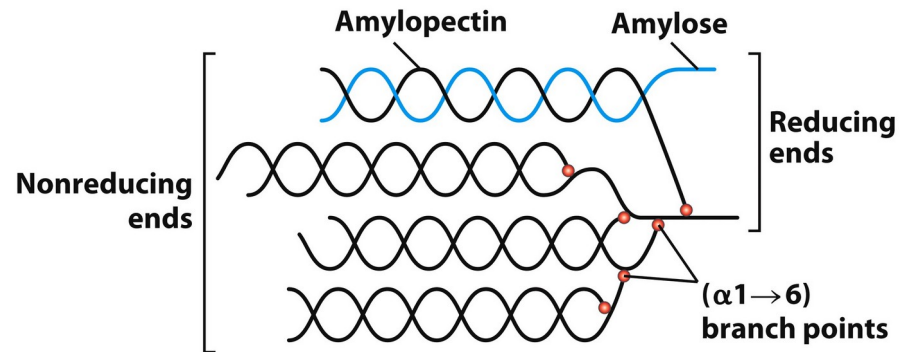
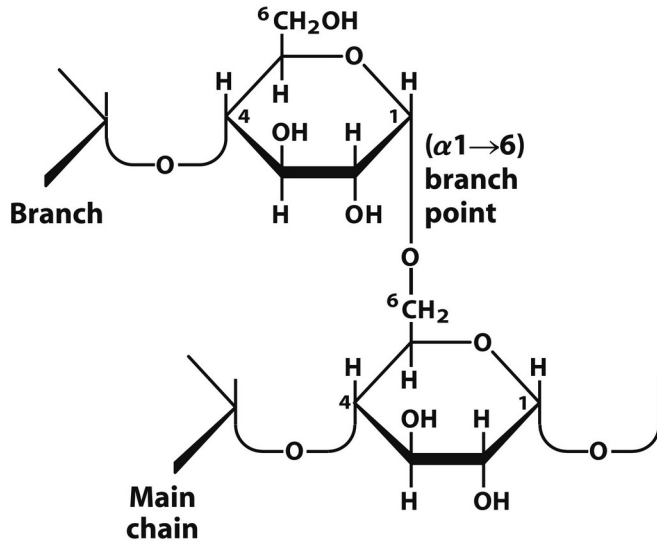
Крахмал - өсімдік жасушаларының цитоплазмасында кездесетін D глюкоза қалдықтарының сақтау гомополисахариді. Крахмал (және гликоген) өте ылғалдандырылған, өйткені оның құрамында гидроксил топтары бар, олар сумен сутектік байланыста болады. Крахмалдар амилоза және амилопектин деп аталатын полимерлердің екі түрінен тұрады. Амилоза - D (глюкоза) қалдықтарының сызықтық полимері, олар ($\alpha 1 \rightarrow 4$) байланыс арқылы байланысады (мальтозадағы сияқты). Амилоза тізбектерінің молекулалық салмағы бірнеше мыңнан миллионға дейін өзгереді. Амилопектин - салмағы 200 миллион Да дейін болатын D глюкоза қалдықтарының тармақталған полимері. Амилопектин тізбегіндегі D глюкоза қалдықтары арасындағы гликозидті байланыс ($\alpha 1 \rightarrow 4$); D глюкозасының бөліктері арасындағы тармақтық байланыс, алайда ($\alpha 1 \rightarrow 6$) байланыс.



Amylose

Крахмалдар (II)

Өсімдік жасушаларында крахмал түйіршіктерінде болады деп саналатын амилоза мен амилопектин молекулаларының кластері суретте көрсетілген (оң жақта). Амилопектиннің (қара) жіпшелері бір-бірімен немесе амилоза жіптерімен (көк) қос дөңгелек құрылымдар түзеді. Амилопектиннің ($\alpha 1 \rightarrow 6$) тармақталған нүктелері бар (қызыл). Сыртқы бұтақтардың қысқартылмаған ұштарында орналасқан глюкоза крахмалды энергияны өндіруге жұмылдыру кезінде ферментативті жолмен алынады. Гликоген амилопектинге ұқсас құрылымға ие, бірақ жоғары тармақталған және жинақы.



Гликоген

Гликоген - жануарлар жасушаларында кездесетін негізгі қор жинаушы полисахариді. Оның құрылымы амилопектингенге өте ұқсас, сондықтан D глюкоза бөлімдері арасындағы негізгі тізбек байланыстары ($\alpha 1 \rightarrow 4$), ал тармақ нүктелеріндегі байланыстар ($\alpha 1 \rightarrow 6$) болады. Амилопектингенге қарағанда гликогенде жиі кездеседі (шамамен 8-12 қалдық). Гликоген әсіресе бауыр гепатоциттерінде өте көп, ол ұлпаның дымқыл салмағының 7% құрайды. Қаңқалық бұлшықет жасушаларында аз гликоген (ылғалды салмақпен шамамен 2%) сақталады. Гликоген молекулалары электронды микроскопия арқылы жасушалардың цитоплазмасында байқалатын үлкен түйіршіктерде болады. Бір гликоген молекуласының салмағы бірнеше миллион Да болады. Гликоген метаболизмінің ферменттері молекуланың қысқартылмайтын ұштарындағы глюкоза бөліктеріне гликоген түзіп, ыдыратады. Көптеген қалпына келмейтін ұштар бір уақыттағы реакциялар полисахарид метаболизмін тездетеді. Бөлім 2-де, гликоген молекулаларында глюкоза бөлшектерін сақтау, моносахарид сияқты глюкозаның баламалы мөлшерін сақтағаннан гөрі, жасушаларға әлдеқайда аз осмотикалық әсер етеді.