

МЕТАБОЛИЗМ УГЛЕВОДОВ (периодическая схема)

© 2013 А.Г. Малыгин

*Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, 119071 Москва,
Ленинский просп., 33; электронная почта: agmalygin@mail.ru*

Вниманию читателей журнала «Биохимия» предлагается в виде приложения очередная часть общей метаболической карты: «Метаболизм углеводов (периодическая схема)» – разработанная на основе симметрии, обнаруживаемой в структуре сети биохимических реакций, реализуемых организмами биосферы. Предыдущая часть: «Метаболизм карбоновых кислот (периодическая схема)» [1] – была издана в 1999 г. и также распространялась в виде приложения к журналу. Обе схемы выявляют периодически повторяющиеся участки в сети реакций метаболизма природных соединений.

В основе схемы метаболизма углеводов лежат симметричные комплексы реакций двух типов.

Первый тип – это периодические последовательности реакций, образованные повторением трансальдозазной (или альдозазной) и транскетотазной реакций. Эти реакции обеспечивают удлинение углеродного скелета моносахаридов и образование исходной оптической конфигурации гидроксильных групп при втором, третьем и четвертом атомах углерода в соответствии с нумерацией, начинающейся с конца молекулы, содержащего карбонильную группу.

Второй тип – симметричные циклические и полуциклические комплексы реакций [2], составленные последовательностями окислительно-восстановительных реакций и реакций изомеризации. Эти реакции обеспечивают взаимопревращение альдоз, кетоз и полиолов и, соответственно, образование всех четырех вариантов сочетания гидроксильных групп при втором и предпоследнем атомах углерода у соответствующих альдоз и полиолов (DL, DD, LD и LL). Внутренние атомы углерода (от 3-го сверху до n-2-го снизу) в этих реакциях не участвуют. Исчерпание всех четырех конфигураций приводит к их повторению в последовательности реакций и, как следствие, к ее замыканию в цикл.

При работе со схемой следует учитывать особенности современной номенклатуры моносахаридов. В результате восстановления карбо-

нильной группы до гидроксильной образуются полиолы. Последние не содержат карбонильную группу и поэтому нумерация углеродных атомов возможна с любого конца молекулы. Поскольку один и тот же полиол может образоваться при восстановлении разных альдоз или кетоз, то на практике это приводит к путанице, обусловленной различной нумерацией атомов в исходных молекулах и различным названиям полиола. Например, один и тот же полиол, полученный восстановлением D-глюкозы или L-сорбозы, может называться соответственно D-глюцитолом или D-сорбитом. То есть, в первом случае название и нумерация полиола происходят от D-глюкозы, а во втором случае название является производным от L-сорбозы, а нумерация происходит от D-глюкозы.

Если осуществляется последовательность реакций восстановления карбонильной группы до гидроксильной в верхней части молекулы и окисления гидроксильной группы до карбонильной в нижней части молекулы, то нумерацию атомов углерода обычно меняют на противоположную, а изображение структурной формулы поворачивают на 180°. Если при повороте формулы внутренние гидроксильные группы (от 3-й сверху до n-2-й снизу) в новой нумерации атомов углерода меняют оптическую конфигурацию, как в случае производных пентоз или D- и L-галактоз, то основной комплекс реакций в подгруппе имеет форму цикла. Если при повороте формулы внутренние гидроксильные группы в новой нумерации атомов углерода сохраняют прежнюю конфигурацию, как в случае производных D-глюкозы или L-глюкозы, то вторая половина цикла становится тождественной первой и ее изображение на схеме становится излишним. В результате цикл превращается в полцикл.

Периодические последовательности реакций, циклические и полуциклические комплексы реакций размещены на схеме таким образом, что составляющие их ряды моносахаридов с

L-конфигурацией гидроксильной группы у предпоследнего атома углерода (левые) занимают нижнюю часть схемы, в то время как ряды моносахаридов с D-конфигурацией гидроксильной группы у предпоследнего атома углерода (правые) занимают верхнюю часть схемы. Моносахариды, у которых двухатомные фрагменты с каждого из концов молекулы нейтрализуют оптическую активность друг друга или не содержат оптически активных атомов, образуют центральный ряд схемы. Этот ряд выделен жирными красными горизонтальными линиями и разделяет нижнюю и верхнюю части схемы. Ряды в каждой части распределены симметрично вверх и вниз относительно центрального ряда по трем уровням в соответствии с числом карбоксильных групп у составляющих их моносахаридов. Начальный уровень – нулевой (0). Его ряды включают моносахариды, в которых карбоксильная группа отсутствует. Второй уровень включает ряды, составленные моносахаридами с одной карбоксильной группой (M). Третий уровень включает ряды, составленные моносахаридами с двумя карбоксильными группами (D). Уровни разделены тонкими красными горизонтальными линиями. В результате, из последовательностей названий рядов, названий уровней и обозначений их принадлежности к нижней (L) или верхней (D) частям схемы (все обозначения слева) образуется вертикальная ось прямоугольной системы координат.

Горизонтальная ось системы координат в нижней части схемы образована числами атомов углерода в молекулах моносахаридов (1, 2, 3, 4...n) и последовательностями L и D букв при них, характеризующими конфигурацию внутренних гидроксильных групп в молекулах. В соответствии с числовыми обозначениями на оси моносахариды на схеме сгруппированы по числу атомов углерода в молекулах. Эти моносахариды, составляющие на карте вертикальные области, разделены жирными красными вертикальными линиями. Каждая область, в свою очередь, подразделяется на части, образованные моносахаридами с оптической конфигурацией внутренних гидроксильных групп, соответствующей исходной или обращенной нумерации атомов углерода. Эти части соответствуют циклам и полуциклам. Они отделены друг от друга тонкими красными вертикальными линиями. Поскольку при обращении нумерации атомов углерода в молекулах, составляющих части с полным циклом, меняется конфигурация внутренних гидроксильных групп, то эти части обозначены двумя последовательностями из L и D букв, одна из которых помещена в скобки. В частях, соответствующих полуциклам при обра-

щении нумерации конфигурация внутренних гидроксильных групп у молекул не меняется. Поэтому их обозначение ограничивается одной последовательностью из L и D букв. Из структуры молекул моносахаридов следует, что полуциклы возможны только в областях, составленных моносахаридами с четным числом атомов углерода в молекулах. Теоретически возможное количество полуциклов в области, включая полуциклы, составляющие циклы, определяется по формуле $2^{(n-4)}$. Так, для тетроз, у которых отсутствует центральный атом углерода, число полуциклов, согласно формуле, равно 1. Для пентоз, область которых включает один полный цикл, число полуциклов равно 2. Для области, составленной гексозами, которая подразделяется на три части (один цикл и два полуцикла), общее число полуциклов будет равно 4. Для гептоз число полуциклов равно 8, и т.д. Нетрудно видеть, что для гептоз и выше общее число представленных на схеме полуциклов существенно меньше теоретически возможного.

Ввиду отсутствия на схеме некоторых соединений и реакций, симметрия ее соответствующих участков нарушается. Распространение общей симметрии схемы на пустующие участки позволяет осуществлять целенаправленный поиск отсутствующих соединений и реакций или выяснять естественные причины их отсутствия. То есть, схема обладает эвристическими свойствами.

Накопленная по метаболизму моносахаридов информация в настоящее время рассредоточена по многочисленным оригинальным статьям, обзорам и базам данных и недоступна во всей полноте для целостного восприятия. Схема охватывает практически все найденные в природе структуры моносахаридов и систематизирует их превращения на основе симметрии. Это позволяет сделать информацию о метаболизме моносахаридов обзримой и облегчает ее усвоение. Поэтому автор надеется, что схема будет полезной в преподавании и изучении биохимии углеводов, а также в качестве справочного пособия для планирования исследований метаболизма углеводов и работ по генной инженерии.

Для облегчения поиска необходимой информации на внутренней стороне обложки схемы имеется полный алфавитный список моносахаридов с указанием их положения на схеме в обозначениях описанной выше системы координат. На обозначающих реакции стрелках указаны коды катализирующих эти реакции ферментов или ссылки на список литературы, размещенный в правом верхнем углу схемы. В правом нижнем углу схемы приведены реакции синтеза и расщепления распространенных диса-

харидов и полисахаридов, субстратами и продуктами которых являются представленные на схеме моносахариды. Сходством цвета и формы

цветовых полей на схеме подчеркнуты сходство структуры соединений в рядах и симметрия сети реакций метаболизма моносахаридов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малыгин А.Г. Метаболизм карбоновых кислот (периодическая схема). 1999, М.: Международная программа образования. 40 с. + карта формат А1.
2. Малыгин А.Г. Симметрия сети реакций метаболизма. М.: «Наука», 1984, 112 с.