

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Красноярский государственный медицинский
университет имени профессора В.Ф. Войно-Ясенецкого»
Министерства здравоохранения Российской Федерации

Кафедра биологической химии с курсами медицинской,
фармацевтической и токсикологической химии

**БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И СТАТИЧЕСКАЯ
БИОХИМИЯ:
ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ БИОМОЛЕКУЛ**

Учебное пособие

Красноярск
2024

УДК 577.1(075.8)
ББК 28.072я73
Б63

Авторы: Л. Б. Шадрина; канд. биол. наук Е. А. Тепляшина; канд. физ.-мат. наук А. Н. Залого; д-р мед. наук Н. А. Малиновская

Рецензенты: д-р биол. наук, доц., старший научный сотрудник Лаборатории биомедицинских исследований Международного научного центра исследований экстремальных состояний организма ФИЦ КНЦ СО РАН Е. В. Инжеваткин; канд. хим. наук, доц., старший научный сотрудник Лаборатории каталитических превращений возобновляемых ресурсов Института химии и химической технологии СО РАН – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН Ю. Н. Маляр

Биоорганическая химия и статическая биохимия: основные классы биомолекул : учебное пособие / Л. Б. Шадрина, Е. А. Тепляшина, А. Н. Залого, Н. А. Малиновская. – Красноярск : тип. КрасГМУ, 2024. – 157 с.

Учебное пособие полностью соответствует требованиям ФГОС ВО и предназначено для студентов, обучающихся по специальностям 31.05.01 Лечебное дело, 31.05.02 Педиатрия, 31.05.03 Стоматология. В пособии изложены вопросы строения и основных физико-химических свойств основных классов молекул живых клеток (углеводов, липидов, белков и нуклеиновых кислот). Темы иллюстрированы схемами, таблицами и формулами. Материал каждой темы дополнен задачами, контрольными вопросами для самостоятельной работы и тестовыми заданиями. В пособии также приведены ответы на тестовые задания и вопросы. Кроме того, учебное пособие дополнено глоссарием основных используемых понятий и терминов.

Утверждено к печати ЦКМС КрасГМУ (протокол № 7 от 21.02.2024 г.)

УДК 577.1(075.8)
ББК 28.072я73

© ФГБОУ ВО КрасГМУ
им. проф. В.Ф. Войно-Ясенецкого
Минздрава России, 2024

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время роль фундаментальных дисциплин имеет очень большое значение в подготовке будущих врачей. К таким дисциплинам относится общетеоретическая наука – химия. Более того в представленном учебном пособии устанавливается междисциплинарная интегративная связь химии с такими дисциплинами как – биология, биохимия, физика.

В современной химии выделяют несколько основных разделов: неорганическая химия, органическая химия, физическая химия, аналитическая химия, химия полимеров. При этом общая химия выступает фундаментом для изучения для освоения других дисциплин.

Особого внимания заслуживает биоорганическая химия. Данная наука изучает поведение химических элементов в биологических системах, механизмы участия неорганических ионов в протекании биохимических процессов и является основой статической биохимии, дополняющей динамическую биохимию (изучает особенности протекания биохимических реакций в организме человека) и функциональную биохимию (регуляция биохимических процессов). Данные знания применяются в лабораторной практике врачей-лаборантов, врачей клинических специальностей, исследователей. Физико-химические методы позволяют более точно анализировать биологические жидкости организма (кровь, плазма, сыворотка, моча, слюна) для верного суждения относительно процессов, протекающих в организме и в установлении причины заболеваний.

В учебном пособии подробно рассмотрены: строение основных биологических классов молекул, их классификация, функции, физико-химические свойства, в полном объеме приведена справочная информация (приложение), необходимая для решения ситуационных задач.

Цель учебного пособия состоит в последовательном изложении материала, связанного с основными понятиями органической химии и статической биохимии, особенностями строения и функционирования углеводов, липидов, белков, нуклеиновых кислот, изложении их особенностей для биохимических процессов. В учебном пособии рассмотрены вопросы, вызывающие трудности у обучающихся при индивидуальной подготовке к занятиям. Пособие может быть использовано для более глубокого понимания лекционного материала. Особенно стоит отметить необходимость достижения компетентностного подхода, предполагающего освоение обучающимся не только знаний и умений, но и способствующего приобретению соответствующих практических навыков.

В соответствии с поставленной целью и на основе анализа литературы сформулированы **задачи**, заключающиеся в закреплении полученных знаний, развитии навыков их применения, умения решать ситуационные задачи.

В соответствии с поставленной целью и задачами определена структура учебного пособия. Учебное пособие состоит из введения, пяти тем, глоссария, вопросов для самоконтроля, ситуационных задач, тестовых заданий и списка литературы.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Тема 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	6
1.1. Строение атомов	6
1.2. Связи в органических молекулах	7
1.3. Основы классификации органических молекул	9
1.3.1. Классификация по углеродному скелету	9
1.3.2. Классификация по функциональным группам	9
1.4. Основные типы химических реакций	10
1.5. Основные классы биологических молекул	11
Тестовые задания	14
Контрольные вопросы	17
Задачи	18
Тема 2. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА УГЛЕВОДОВ	19
2.1. Химическое определение углеводов	19
2.2. Классификация углеводов	19
2.3. Характеристика отдельных классов углеводов	20
2.3.1. Моносахариды	20
2.3.2. Олигосахариды	32
2.3.3. Полисахариды	35
Тестовые задания	42
Контрольные вопросы	46
Задачи	47
Тема 3. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЛИПИДОВ	50
3.1. Классификации липидов	50
3.2. Характеристика отдельных классов липидов	51
3.2.1. Неомыляемые липиды (однокомпонентные)	51
3.2.2. Простые омыляемые липиды (двухкомпонентные)	54
3.2.3. Сложные омыляемые липиды (многокомпонентные)	57
Тестовые задания	64
Контрольные вопросы	67
Задачи	68
Тема 4. НУКЛЕОТИДЫ И НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ	70
4.1. Компоненты нуклеотидов и нуклеиновых кислот	70
4.2. Строение и формулы составных частей нуклеиновых кислот	71
4.2.1. Азотистые основания	71
4.2.2. Углеводный компонент – пентоза	72
4.2.3. Нуклеозиды	73
4.2.4. Нуклеотиды (монофосфаты)	74
4.2.5. Нуклеотиды (содержащие макроэргическую связь – трифосфаты)	74
4.2.6. Циклические нуклеотиды выполняющие специфические функции	75
4.2.7. Нуклеотиды – кофакторы	76
4.2.8. Функции нуклеотидов и нуклеозидов	78
4.2.9. Нуклеиновые кислоты	79
4.2.9.1. Межнуклеотидные связи	79
4.2.9.2. Строение и свойства нуклеиновых кислот	80

Тестовые задания.....	85
Контрольные вопросы.....	86
Задачи	88
Тема 5. АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ.....	90
5.1. Определение аминокислот.....	90
5.2. Строение белковых аминокислот.....	91
5.3. Классификация белковых аминокислот.....	91
5.4. Номенклатура аминокислот.....	91
5.5. Стереохимия аминокислот.....	91
5.6. Кислотно-основные свойства аминокислот.....	94
5.7. Изoeлектрическая точка аминокислот (pI).....	95
5.8. Химические свойства аминокислот.....	96
5.8.1. Реакции по карбоксильной группе аминокислот.....	96
5.8.2. Реакции по аминогруппе аминокислот.....	98
5.8.3. Реакция образования пептидной связи.....	98
5.8.4. Реакции по функциональным группам радикала аминокислот....	99
5.9. Пептиды и белки.....	101
5.10. Основные понятия.....	101
5.11. Свойства пептидной связи.....	103
5.12. Классификация белков.....	107
5.13. Пространственная организация (конформация) белков.....	109
5.13.1. Первичная структура белка.....	109
5.13.2. Вторичная структура белка.....	110
5.13.3. Третичная структура белка.....	115
5.13.4. Четвертичная структура белка.....	117
5.14. Физико-химические свойства белков.....	120
5.14.1. Молекулярная масса белков. Способы её определения.....	120
5.14.2. Форма белковых молекул.....	124
5.14.3. Кислотно-основные свойства белков.....	124
5.14.4. Растворимость белков.....	125
5.14.5. Высаливание белков.....	126
5.14.6. Денатурация белков.....	127
5.14.7. Методы разделения белков.....	128
5.14.8. Основные биологические функции белков.....	129
Тестовые задания.....	130
Контрольные вопросы.....	131
Задачи.....	134
Список литературы.....	137
Приложение 1 – Единицы измерения СИ.....	138
Приложение 2 – Ответы к тестовым заданиям.....	139
Приложение 3 – Ответы на ситуационные задачи и контрольные вопросы.....	140
Глоссарий	141
Благодарность	156

ТЕМА 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1.1. Строение атомов

В живых организмах основные в количественном отношении атомы – это:

H – 63%
O – 25,5%
C – 9,5%
N – 1,4%

Общий принцип строения атомов всех элементов: ядро, состоящее из протонов и нейтронов и электроны – вне ядра. Протоны – это частицы с зарядом +1, электроны – частицы с зарядом –1. Заряд протонов в ядре уравнивается электронами. Электроны обладают свойствами одновременно волны и частицы. Электронная (или атомная) орбиталь – это часть пространства, в которой вероятность нахождения электрона максимальна. В основных атомах органических молекул заполнены орбитали двух типов – *s*-орбитали (сфера) и *p*-орбитали (3 взаимно-перпендикулярные объёмные восьмёрки) (рис. 1-1).

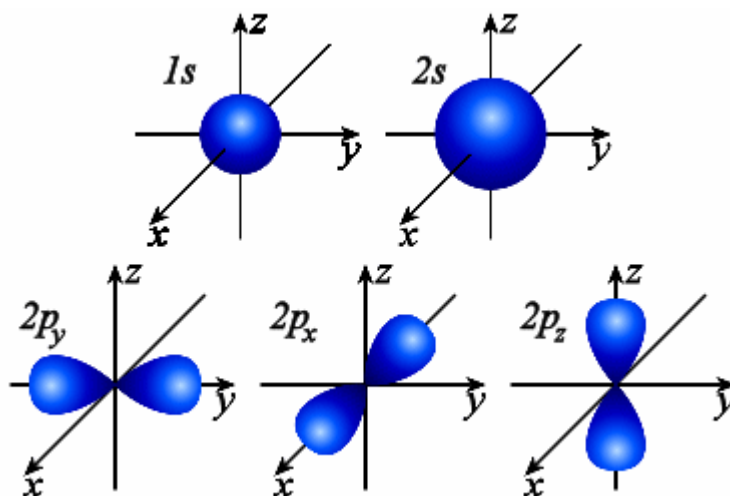


Рис. 1-1. *s* и *p*-орбитали атомов

Все органические молекулы построены из атомов углерода (**органическая химия – химия соединений углерода и их производных**). Во всех органических молекулах углерод находится в возбуждённом состоянии и образует 4 связи с другими атомами.

Возбуждённое состояние представлено тремя типами гибридизации – sp^3 , sp^2 и sp (на схемах показаны только гибридные орбитали)

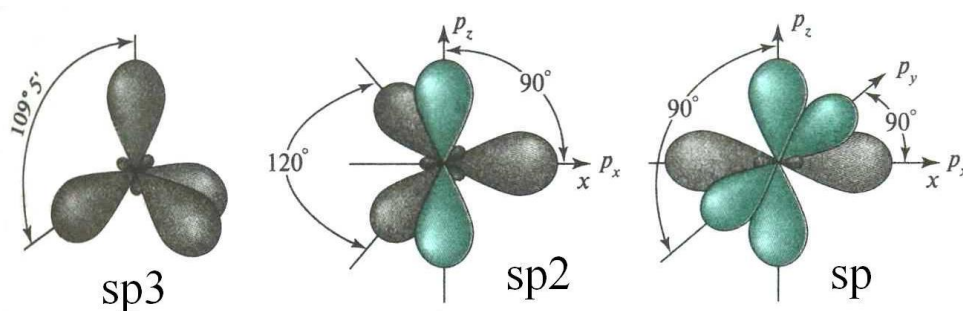


Рис. 1-2. Взаимное расположение гибридных sp -орбиталей в пространстве

Метод гибридизации орбиталей исходит из предположения, что при образовании молекулы вместо исходных атомных s и p электронных облаков образуются равноценные «смешанные» или гибридные электронные облака, которые вытянуты по направлению к соседним атомам.

Гибридизация sp^3 – в гибридизации участвуют три p -электрона и один s -электрон. Образуется четыре гибридных sp орбитали, одинаковые по форме и энергии. Углерод в такой гибридизации может образовать четыре одинаковые ковалентные связи (σ -связи) под углами $109,5^\circ$ (тетраэдрический углерод).

Гибридизация sp^2 – в гибридизации участвуют два p -электрона и один s -электрон. Образуется три гибридные sp орбитали под углами 120° (тригональное расположение в плоскости) и одна p -орбиталь расположена перпендикулярно этой плоскости. Такой углерод может образовать три σ -связи и одну – π -связь.

Гибридизация sp – в гибридизации участвуют один p -электрон и один s -электрон. Образуется две гибридные sp орбитали под углами 180° (дигональный углерод) и две p -орбитали расположены взаимно перпендикулярно. Такой углерод может образовать две σ -связи и две – π -связи (рис. 1-2).

1.2. Связи в органических молекулах

Химические связи обеспечивают взаимное сцепление атомов в молекуле.

Основные связи в органических молекулах – **ковалентные**. Эти связи образуются в результате обобществления пары электронов в связанных атомах. Атомы, связанные ковалентной связью, всегда принадлежат одной молекуле.

Есть два типа ковалентных связей. Первый тип – **σ -связь**, образованная осевым перекрыванием орбиталей любого вида (s , p , sp) (рис.1-3). Второй тип – **π -связь**, которая образуется только при боковом (латеральном) перекрывании p -орбиталей (рис.1-4).

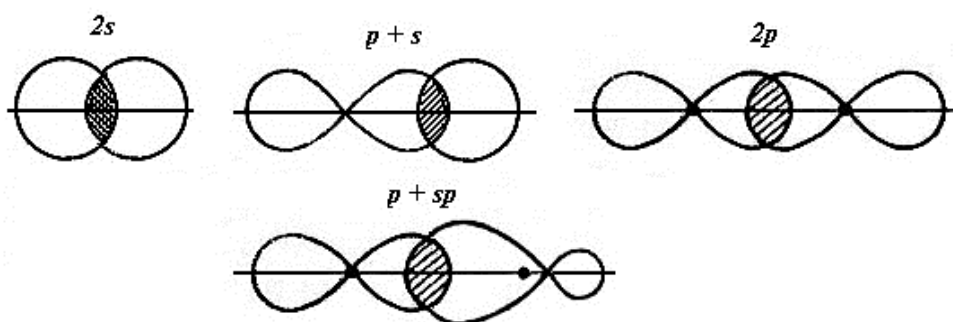


Рис. 1-3. Примеры осевого перекрывания орбиталей при образовании σ -связей

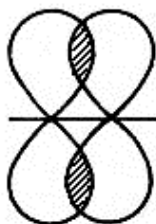


Рис. 1-4. Боковое (латеральное) перекрывание p -орбиталей при образовании π -связей

Ковалентные связи – прочные связи, они никогда не распадаются при физиологической температуре. Средняя энергия ковалентных связей составляет 250-600 кДж/моль.

Кроме прочных ковалентных связей существуют **слабые нековалентные взаимодействия**, которые сами по себе не могут связать два атома друг с другом. Однако они очень важны для стабилизации многих макромолекул, таких как полинуклеотиды и полипептиды. Самые важные из них – это **водородные связи, ионные, ион-дипольные, диполь-дипольные, различные вандерваальсовы и гидрофобные** взаимодействия. Возникают все эти связи на основе электростатических сил.

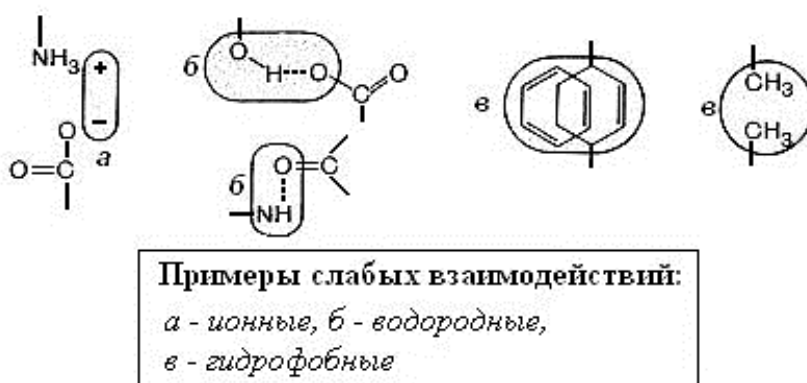


Рис. 1-5. Нековалентные взаимодействия

Одни из вандерваальсовых взаимодействий – это неспецифическое притяжение, возникающее при

сближении молекул или атомов за счёт временных флуктуаций распределения зарядов, из-за чего даже неполярные молекулы становятся слегка поляризованными. Водородные связи – это притяжение между электроотрицательным атомом (O, N) и атомом водорода, ковалентно связанным с другим электроотрицательным атомом. Гидрофобное взаимодействие – это связывание неполярных групп в жирах, углеводах,

белках друг с другом в водной фазе, обусловленное выталкиванием молекул воды неполярными радикалами (рис. 1-5).

Такие слабые связи легко разрушаются, так как энергия их невелика (вандерваальсовы – $4 \div 100$ кДж/моль, ионные и водородные – $10 \div 30$ кДж/моль). Отдельные связи существуют очень недолго. Длительно могут существовать только упорядоченные группы слабых связей. В отличие от ковалентных связей слабая связь возникает на более удалённых расстояниях между атомами.

Ещё одно отличие ковалентных и слабых связей – их число. Число ковалентных связей определяется валентностью соединяемых атомов (С – четыре, О – две, Н – одна). У слабых связей значительно больше вариаций, ограничение накладывает только число атомов, которые касаются друг друга одновременно. Кроме того, слабые связи никак не ограничивают степень свободы вращения относительно этих взаимодействий. При физиологической температуре слабые связи постоянно образуются и разрушаются из-за теплового движения атомов и молекул.

Слабые связи участвуют в организации надмолекулярных структур, задают форму гибких молекул (полипептиды, полинуклеотиды), они незаменимы для живых клеток.

1.3. Основы классификации органических молекул

Число органических молекул огромно и постоянно увеличивается. Поэтому очень важна классификация этих молекул. Классификация может быть двух типов: по строению углеродного скелета и по функциональным группам (группы атомов не углеводородного характера, определяющие физико-химические свойства молекул).

1.3.1. Классификация по углеродному скелету

Незамкнутая цепь углеродов		Замкнутая углеродная цепь	
Насыщенные (алканы)	Ненасыщенные (алкены, полиены, алкины)	Карбоциклические	Гетероциклические
		Насыщенные; Ненасыщенные; Ароматические	

1.3.2. Классификация по функциональным группам

Примеры некоторых важных монофункциональных классов:

Функциональная группа	Общая формула	Название класса
-OH	R-OH	Спирты
-SH	R-SH	Тиолы
-NH ₂	R-NH ₂	Амины

>C=O	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C=O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	Альдегиды
	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagdown \\ \text{C=O} \\ \diagup \\ \text{R}_2 \end{array}$	Кетоны
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R—C} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$	Карбоновые кислоты

1.4. Основные типы химических реакций

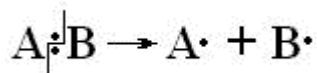
Все химические реакции по результату можно разделить на сл. группы:

1. Реакции замещения.
2. Реакции присоединения.
3. Реакции отщепления.
4. Реакции перегруппировки.

Кроме этого, реакции можно различить по способу разрыва ковалентной связи в молекуле и по типу реагирующих частиц.

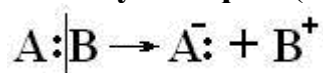
Разрыв ковалентной связи может происходить двумя способами:

1. Гомолитический разрыв (**гомолиз**). Гомолиз характерен для неполярных связей и происходит в очень жёстких условиях (облучении или высокой температуре). При таком разрыве электронная пара связи делится между атомами поровну. Возникают две частицы каждая с одним свободным электроном (свободные радикалы).



Примеры свободных радикалов: $\text{CH}_3\cdot$, $\text{Br}\cdot$, $\text{HO}\cdot$.

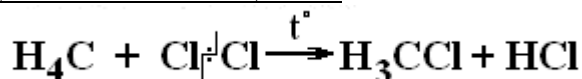
2. Гетеролитический разрыв (**гетеролиз**). Гетеролиз наиболее характерен для полярных связей. При таком разрыве электронная пара связи полностью переходит к одному из атомов, образуются два иона. Один, с электронной парой, несёт целый отрицательный заряд (анион) и второй с целым положительным зарядом – катион. При образовании таких ионов в ходе реакции их называют следующим образом: катион – **электрофил** («любящий электроны»), анион – **нуклеофил** («любящий ядро»).



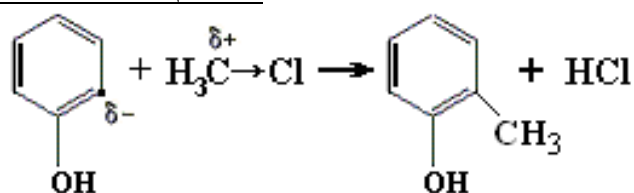
Примеры **электрофилов**: H^+ , карбокатион (R_3C^+); **нуклеофилов**: H^- , Br^- , частицы с атомами азота или кислорода, у которых есть неподелённая электронная пара.

Примеры реакций:

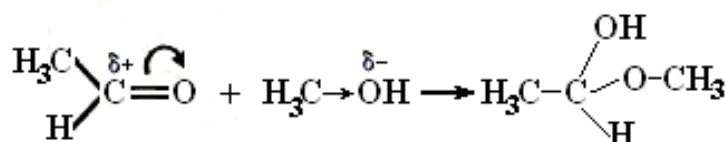
Свободно-радикальное замещение:



Электрофильное замещение:



Нуклеофильное присоединение:



1.5. Основные классы биологических молекул

В следующих частях пособия будут рассмотрены строение и свойства только главных классов биологических молекул, которые участвуют в жизнедеятельности клетки. Краткие характеристики этих классов приведены в таблице.

Класс	Общие данные	Функции
Углеводы	Молекулы содержат атомы углерода, водорода и кислорода, обычно в соотношениях близких к 1:2:1. Полисахариды построены из простых углеводов (моносахаридов) таких, как глюкоза, фруктоза и галактоза. В некоторых случаях углеводы содержат аминогруппу или другую функциональную группу	Полисахариды выполняют две главные функции – запас глюкозы (крахмал и гликоген) или построение прочных клеточных оболочек растений (целлюлоза) и межклеточного вещества многоклеточных организмов животных (протеогликаны).
Липиды	Не растворяются в воде. Их можно рассматривать как производные жирных кислот и гидроксил-содержащих молекул. Иногда содержат остаток фосфорной кислоты, азотсодержащее соединение или углеводов.	Основной функцией триглицеридов является энергетическая функция. Сложные липиды в основном обеспечивают построение и свойства клеточных мембран.
Нуклеиновые кислоты	Очень длинные полимерные молекулы, которые кроме атомов углерода, водорода, кислорода и азота, содержат атомы фосфора (в остатках	В клетках содержится два класса нуклеиновых кислот – ДНК и РНК. ДНК содержит генетическую информацию клетки, РНК – обеспечивает

	фосфорной кислоты) и включают в свой состав остатки моносахаридов – пентоз.	синтез белков.
Белки	Молекулы белков построены из остатков аминокислот. В состав атомов, образующих белковые молекулы, кроме углерода, водорода и кислорода, входят атомы азота. Это основные азотсодержащие молекулы клетки.	Белки выполняют много важнейших функций, среди которых можно отметить ферментативную (каталитическую), структурообразовательную, защитную, регуляторную.

Выше уже упоминалось, количество органических молекул очень велико. Если рассмотреть содержание таких молекул в живых клетках, то мы увидим, что даже такая простая бактерия как *Escherichia Coli* (кишечная палочка) (рис.1-5) содержит около 5000-6000 различных органических соединений, среди которых ~3000 различных белков и около 1000 различных нуклеиновых кислот. Если же рассматривать более сложно организованные клетки, то содержание различных молекул будет увеличиваться в разы. Так, в организме человека будет уже не 3000 белков, а около 5 млн. и они все отличаются от белков *E. Coli*.

Если учесть, что известно свыше 1 200 000 видов живых организмов разного уровня сложности, то в них всех вместе взятых будет приблизительно 10^{10} - 10^{12} различных белков и около 10^{10} различных нуклеиновых кислот. В настоящее время синтезировано вне организма 30-40 млн органических соединений. Сравнение этих цифр показывает, что пока известно точное строение очень небольшой части тех молекул, что существуют в живой природе.

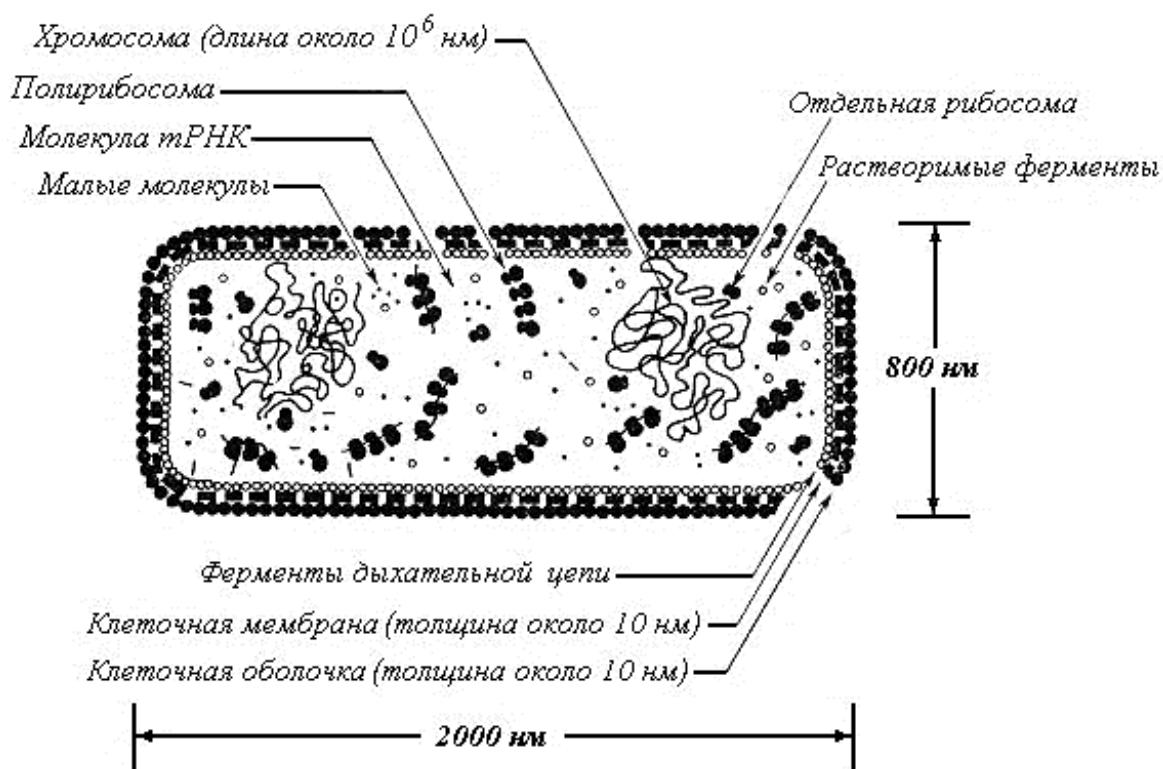


Рис. 1-5. Схематическое изображение клетки *E. Coli*

В настоящее известно, что все огромное многообразие белков живых организмов построено из сравнительно небольшого числа простых и несложных молекул аминокислот, а все нуклеиновые кислоты построены из ~10 небольших блоков, называемых «нуклеотидами». Это значительно упрощает задачу изучения строения и свойств молекул, из которых построены живые клетки и которые обеспечивают их жизнедеятельность.

Таким образом, задачей предлагаемого курса биоорганической химии будет изучение строения и свойств молекул-блоков, из которых образуются многообразные полимерные молекулы, такие как белки и нуклеиновые кислоты. Кроме того, изучается строение менее сложных и значительно менее разнообразных молекул углеводов и липидов.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Выберите один или несколько правильных ответов.

1. КОВАЛЕНТНЫЕ СВЯЗИ – ЭТО СВЯЗИ

- 1) между атомами
- 2) между противоположно заряженными ионами
- 3) между гидрофобными неполярными радикалами
- 4) между полярными молекулами

2. В РЕЗУЛЬТАТЕ ГОМОЛИТИЧЕСКОГО РАЗРЫВА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ ОБРАЗУЮТСЯ

- 1) анионы
- 2) катионы
- 3) свободные радикалы
- 4) отдельные атомы

3. ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКИЙ РАЗРЫВ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ ХАРАКТЕРЕН ДЛЯ

- 1) водородных связей
- 2) ковалентных неполярных связей
- 3) донорно-акцепторных связей
- 4) ковалентных полярных связей

4. ДЛЯ ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКОГО РАЗРЫВА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ НЕОБХОДИМО ДЕЙСТВИЕ

- 1) полярного растворителя
- 2) свободных радикалов
- 3) нуклеофилов
- 4) электрофилов

5. НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ ЧАСТИЦЫ ПОЛУЧАЮТ В РЕЗУЛЬТАТЕ

- 1) гомолиза неполярных связей
- 2) гомолиза полярных связей
- 3) гетеролиза полярной связи
- 4) гетеролиза неполярных связей

6. В МОЛЕКУЛАХ АЛКАНОВ АТОМЫ УГЛЕРОДЫ НАХОДЯТСЯ В СОСТОЯНИИ
- 1) невозбуждённом
 - 2) гибридизации sp
 - 3) гибридизации sp^2
 - 4) гибридизации sp^3
7. В МОЛЕКУЛЕ ЦИКЛОГЕКСАНОНА АТОМ КИСЛОРОДА ИМЕЕТ ГИБРИДИЗАЦИЮ
- 1) sp^3
 - 2) sp
 - 3) sp^2
 - 4) не гибридизован
8. К ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ ГРУППАМ МОЖНО ОТНЕСТИ
- 1) алкильные радикалы
 - 2) аминогруппу
 - 3) карбоксильную группу
 - 4) атом галогена
9. К СЛАБЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМ ОТНОСЯТСЯ:
- 1) донорно-акцепторные связи
 - 2) дисульфидные связи
 - 3) водородные связи
 - 4) вандерваальсовы взаимодействия
10. К ГЛАВНЫМ КЛАССАМ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ ЖИВОЙ КЛЕТКИ ОТНОСЯТСЯ
- 1) белки
 - 2) алкены
 - 3) липиды
 - 4) нуклеиновые кислоты
 - 5) углеводы
 - 6) многоатомные спирты

11. ЭНЕРГИЯ СЛАБЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ЛЕЖИТ В ПРЕДЕЛАХ

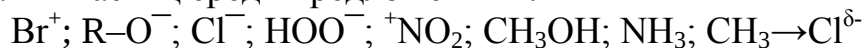
- 1) 5-30 кДж/моль
- 2) 10-20 кДж/моль
- 3) 50-100 кДж/моль
- 4) 300-600 кДж/моль

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назовите две основные функции белков в клетке, одну функцию ДНК, две функции РНК, одну функцию липидов.

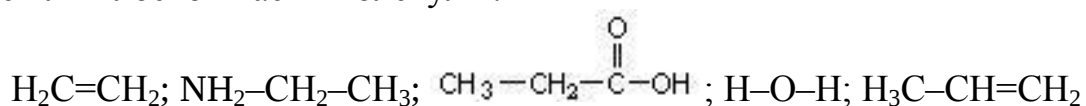
2. Дайте определения следующим понятиям: гибридизация, тетраэдрический углерод, валентный угол, ковалентная связь.

3. Вспомните определение «нуклеофил», «электрофил». Найдите примеры таких частиц среди предложенных:



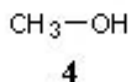
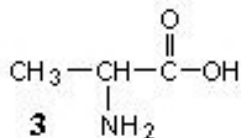
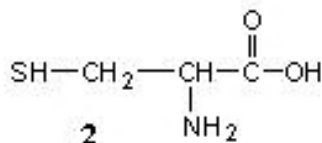
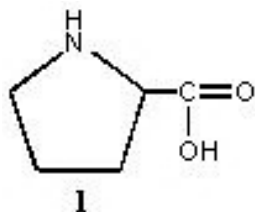
4. Объясните, почему одинарная ковалентная связь всегда длиннее, чем двойная или тройная связь?

5. Укажите в молекулах атомы углерода в гибридизации sp^2 и sp . Какая часть молекул будет плоской, какой валентный угол соответствует плоской молекуле или плоской части молекулы?

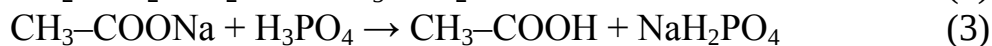


ЗАДАЧИ

1. Отметьте функциональные группы в представленных молекулах:



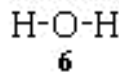
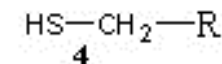
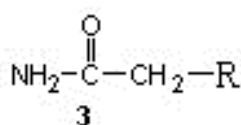
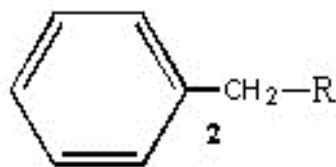
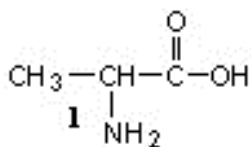
2. Разделите предложенные реакции по конечному результату на реакции обмена, присоединения и замещения:



3. Концентрация ионов K^+ в клетке *E. Coli* составляет 150 мМ. Рассчитайте число ионов K^+ в одной клетке, если её объём $\approx 1 \text{ мкм}^3$. Какую долю от молярной концентрации составляет 1мМ? Какие ещё множители и приставки используют в международной системе единиц измерения СИ?

4. Сколько ионов H^+ находится в клетке *E. Coli*, если pH внутри клетки равно 7,0?

5. Подберите пары молекул, между которыми могут возникать водородные и гидрофобные взаимодействия:



ТЕМА 2. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА УГЛЕВОДОВ

Углеводы – очень широко распространённый в живой природе класс органических молекул. Современная наука, изучающая структурные и функциональные особенности углеводов во всех типах клеток и организмов, называется *гликомика*, она является частью *метабономики*. В зависимости от состава и строения, углеводы могут выполнять две главные функции:

- *Энергетическую* – субстраты для окисления и получения энергии.
- *Строительную* – образуют клеточные стенки в растениях или межклеточное вещество в тканях животных.

2.1. Химическое определение углеводов

УГЛЕВОДЫ – ЭТО

ОКСО производные	МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ
----------------------------	---------------------------------------

 или продукты их конденсации.

ОКСО-группа (карбонильная)	МНОГОАТОМНЫЙ СПИРТ
>C=O В зависимости от положения группы в углеродной цепи может быть две разновидности: - Оксогруппа у первичного углерода $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C=O} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$ – альдегидная - Оксогруппа у вторичного углерода $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C=O} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$ – кетонная	Спирты – это молекулы, содержащие гидроксильную – ОН-группу. Многоатомный спирт – молекула, содержащая 2 или больше – ОН-групп.

Следовательно, углеводы – это **бифункциональные** молекулы, а именно: **альдегидоспирты** или **кетоноспирты**.

2.2. Классификация углеводов

По сложности молекулы углеводов делят на три группы:

I. МОНОСАХАРИДЫ	II. ОЛИГОСАХАРИДЫ	III. ПОЛИСАХАРИДЫ
Самые простые углеводы. Их молекулы не гидролизуются на более простые углеводы.	Олигосахариды подвергаются гидролизу. Олиго – «немного». Олигосахариды состоят из нескольких остатков моносахаридов (от 2-х до 10). Чаще всего это дисахариды или биозы.	Самые сложные углеводы. При гидролизе полисахаридов образуется много («поли») остатков моносахаридов. Количество остатков моносахаридов может достигать нескольких десятков тысяч.

2.3. Характеристики отдельных классов углеводов

2.3.1. Моносахариды

Номенклатура и классификация

- **Номенклатура:** названия всех моносахаридов тривиальные; у всех названий – окончание «оза» (глюкоза, рибоза, фруктоза).
- **Классификация:** может быть классификация двух видов:

I. По функциональной группе

АЛЬДОЗЫ	КЕТОЗЫ
Многоатомный спирт, содержащий альдегидную группу (у C ₁) Общая формула: $\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ (\text{H}-\text{C}-\text{OH})_n \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	Многоатомный спирт, содержащий кетонную группу (у C ₂) Общая формула: $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ (\text{H}-\text{C}-\text{OH})_{n-1} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
n = 1, 2, 3, ...	

II. По количеству атомов углерода в цепи:

- триозы (3),
- тетрозы (4),
- пентозы (5),
- гексозы (6) и т.д.

Наиболее важные в биологическом отношении классы – **триозы, пентозы и гексозы.**

III. Номенклатура с учётом классификации:



Рис. 2-1. Классификация моносахаридов

Примеры самых важных моносахаридов:

	Альдозы	Кетозы
Триозы	$ \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ Глицериновый альдегид	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ Дигидроксиацетон
Пентозы	$ \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ Рибоза	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Рибулоза $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Ксилулоза
Гексозы	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Глюкоза $\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Галактоза	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ Фруктоза

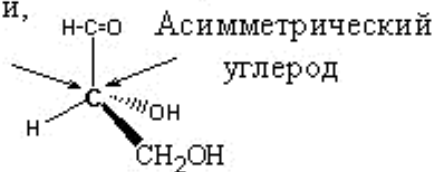
Пространственная или стереоизомерия моносахаридов

Все моносахариды, за исключением дигидроксиацетона, содержат **асимметрические** атомы углерода. Конфигурация таких атомов в пространстве может быть различной и, в результате, моносахариды могут существовать в двух изомерных формах. Разберём образование таких изомеров на примере самой простой молекулы углевода – глицеринового альдегида).

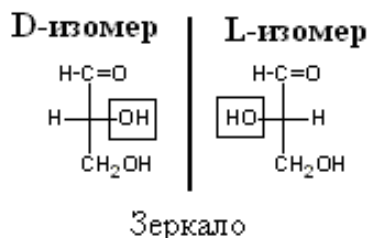
Пространственную конфигурацию глицеринового альдегида можно изобразить так:

Асимметрическим называется атом С, который соединён с **четырьмя** разными атомами *или* группами атомов.

Атом углерода в sp^3 гибридизации, с валентными углами $109,5^\circ$



2 изомерные молекулы глицеринового альдегида, являющиеся зеркальным отражением друг друга.



D-изомеры – гидроксил асимметрического углерода расположен **справа** от вертикальной цепи;
L-изомеры – гидроксил расположен **слева** от вертикальной цепи.

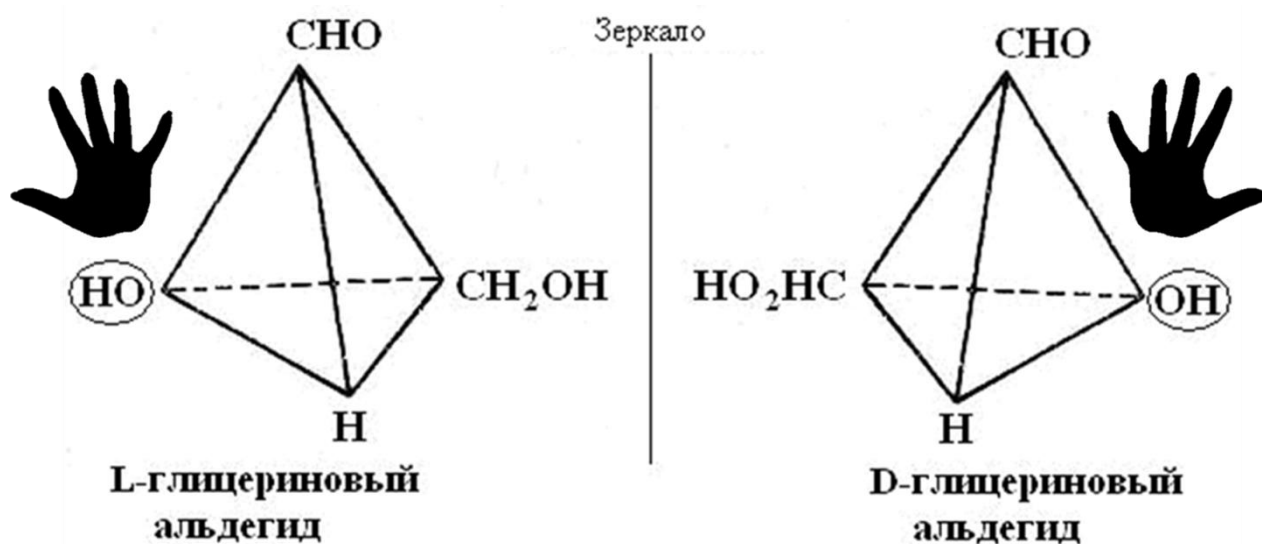
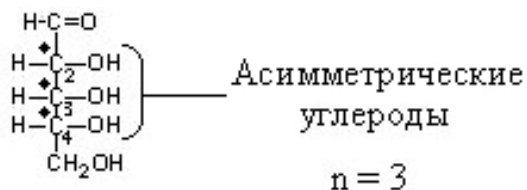


Рис. 2-2. Стереизомеры глицеринового альдегида

Все природные углеводы относятся к D-ряду.

Моносахариды с числом углеродов в цепи **больше трёх**, содержат больше одного асимметрического углерода. Поэтому у них количество изомеров увеличивается. Определить, *сколько изомеров возможно для конкретного моносахарида*, можно по формуле: **число изомеров = 2^n** , где **n** – число асимметрических атомов углерода в молекуле.

Разберём это на примере **пентозы-альдозы**.



Всего
 изомеров:
 $2^3 = 8$

Для каждого из восьми изомеров только один из всех будет зеркальным отображением (различаются по конфигурации **всех** асимметрических углеродов). Такие зеркальные изомеры называют **энантиомерами**. Остальные 6 изомеров для него будут **диастереомерами**, они отличаются друг от друга по конфигурации **не всех** асимметрических углеродов. Всего будет 4 пары зеркальных изомеров. Кроме того, можно выделить диастереомеры, которые различаются конфигурацией только одного асимметрического атома углерода – **эпимеры**.

Например, изомеры **пентозы**:

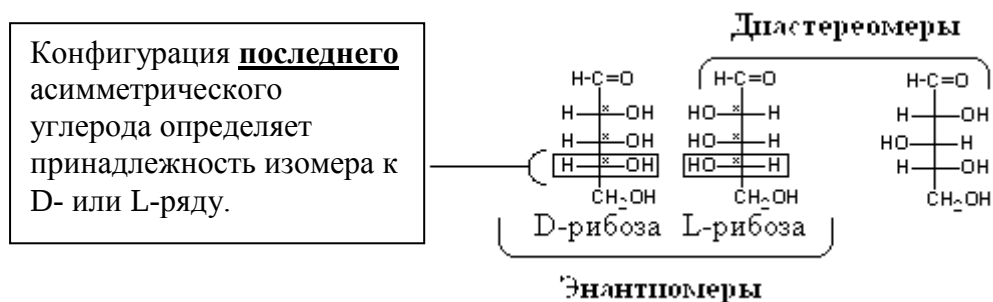


Рис. 2-3. Стереои́зомеры пентозы

Основные изомеры **гексоз** в живых клетках:

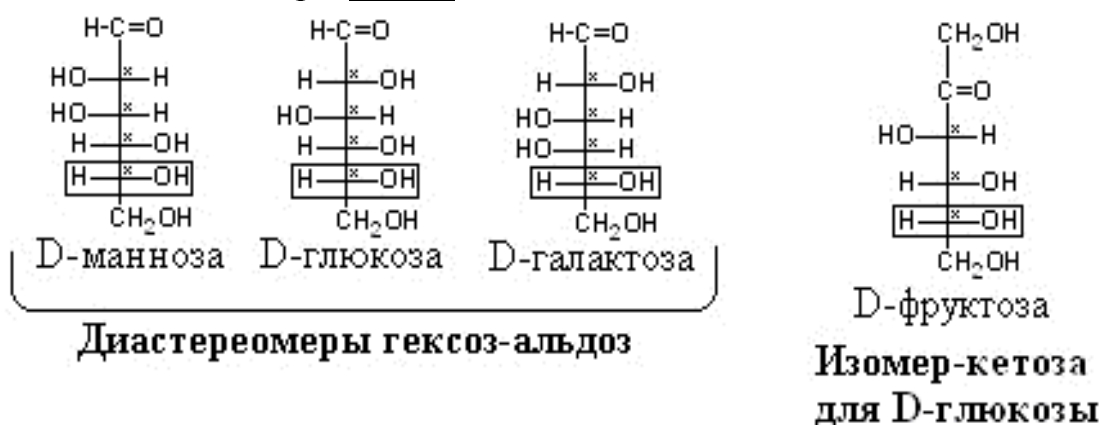


Рис. 2-4. Стереои́зомеры гексозы

Оптическая активность моносахаридов

Соединения, молекулы которых содержат асимметрические углероды, обладают свойством оптической активности. Это свойство проявляется в том, что кристаллы, или растворы таких веществ могут поворачивать плоскость плоско-поляризованного луча света вправо или влево на определённый угол (это определяют экспериментальным путём) (рис. 2-5).

Энантиомеры поворачивают плоскость поляризации луча света на одинаковый, но противоположный угол: один изомер – вправо, другой – влево. Диастереомеры различаются по оптической активности. Все изомеры, обладающие оптической активностью, называют «оптическими».

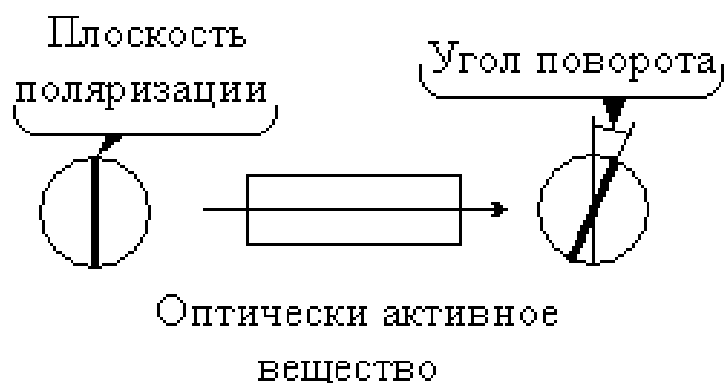
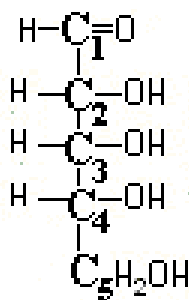


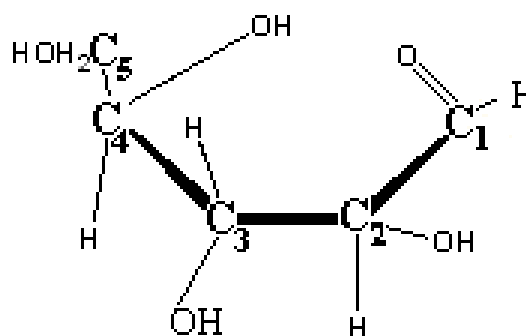
Рис. 2-5. Проявление оптической активности

Циклические формы моносахаридов

В пространстве моносахариды приобретают клешневидную форму, так как все углероды, за исключением карбонильного, находятся в гибридизации sp^3 и валентные углы между ними – $109,5^\circ$. Таким образом, изображение молекул в виде вытянутой углеродной цепи (углы по 90°) не соответствует их пространственной конфигурации.



Вытянутая форма
(углы 90°)

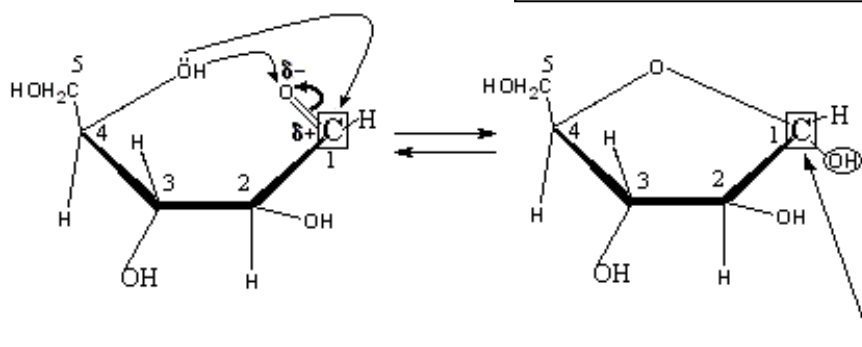
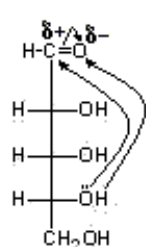


Клешневидная форма
(валентные углы $109,5^\circ$)

В клешневидной форме молекул моносахаридов наиболее близко друг от друга располагаются спиртовый гидроксил крайних атомов (C_4 , C_5 , C_6) и карбонильная группа. Молекулы этих классов (спирты и карбонильные соединения) легко реагируют друг с другом, и при этом образуется полуацеталь.

В моносахаридах в результате сближения этих групп тоже происходит их взаимодействие (**внутримолекулярное**) и образуются кольцевые формы моносахаридов или **внутримолекулярные полуацетали**. Наиболее часто образуются 5- или 6-членные кольца, т. к. они наиболее устойчивы (рис. 2-6). Разберём образование кольцевых форм на примере рибозы и глюкозы.

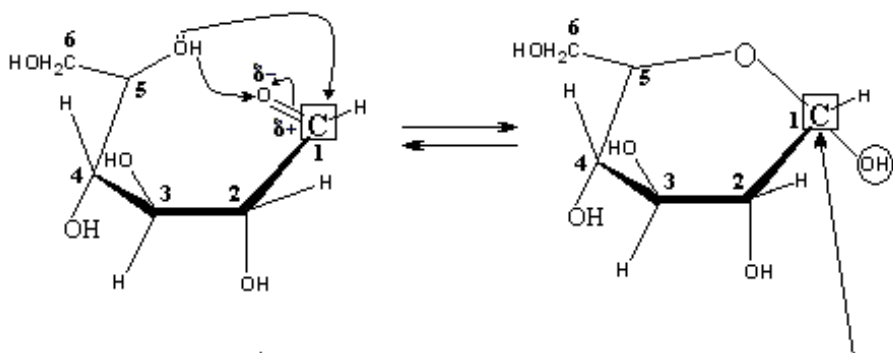
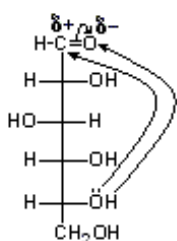
Рибоза



Образовалось 5-членное кольцо (фуранозное).

Этот углерод в кольцевой форме стал **асимметрическим** (проверьте!). Его называют **аномерным центром**, пространственные изомеры относительно него называют **аномерами**. Образовавшаяся у этого атома гидроксильная группа называется либо **полуацетальной**, либо – **гликозидной**.

Глюкоза



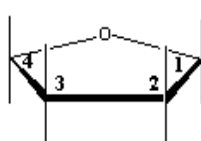
Образовалось 6-членное кольцо (пиранозное).

Аномерный центр

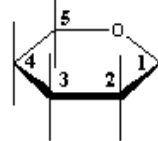
Рис. 2-6. Образование кольцевых форм рибозы и глюкозы

Изображение кольцевых форм моносахаридов по правилам Хеуорса

1. Кольца изображают лежащими в плоскости, перпендикулярной плоскости листа. Связи от атомов углерода изображают перпендикулярно плоскости кольца. Пятичленное кольцо называют фуранозным по аналогии с гетероциклом фурана, шестичленное – пиранозным по аналогии с кольцом пирана. Атомы углерода в кольце нумеруют от правого угла. Фуранозное кольцо вместе с кислородом содержит 4 атома углерода, пиранозное – 5.



Фуранозное
кольцо



Пиранозное
кольцо

2. Группы, лежащие справа от углеродной цепи в развёрнутом изображении, располагают под плоскостью кольца; а группы, лежащие слева от цепи – над плоскостью кольца.

3. Последний углерод в цепи (пятый или шестой, в зависимости от моносахарида) в виде группы CH_2OH располагают над кольцом в случае D-моносахарида, и под кольцом – для L-моносахарида.

На примере рибозы:

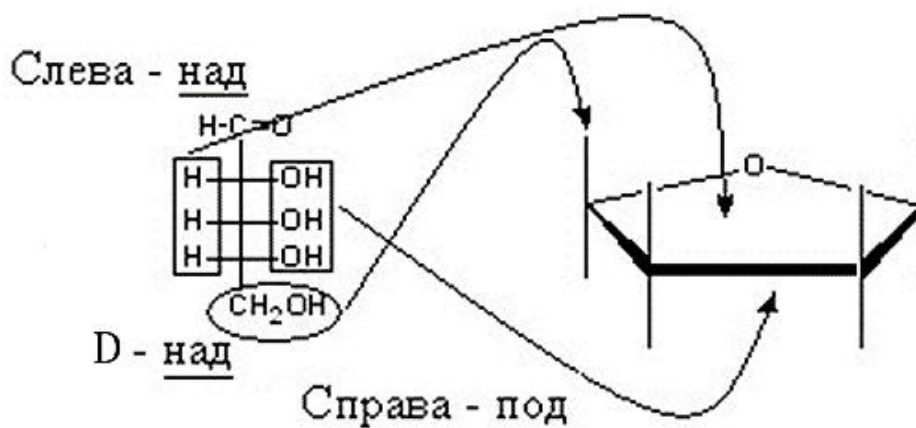


Рис. 2-7. Иллюстрация правил Хеуорса

4. Гликозидный гидроксил в кольцевой форме может располагаться либо над кольцом, либо – под кольцом. В зависимости от этого различают две изомерные формы, которые называют **аномерами** (представляют собой частный случай эпимеров). Если $-\text{OH}$ -группа находится над кольцом – это β -аномер, если – под кольцом, то это – α -аномер.

Таким образом, молекула **глюкозы**, изображенная в форме Хеуорса, будет выглядеть так:

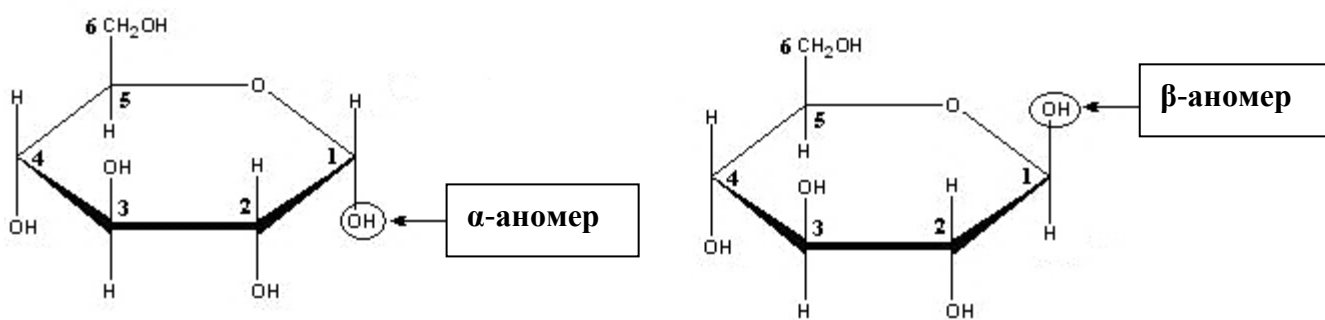


Рис. 2-8. D-Глюкоза-пираноза (D-глюкопираноза)

Схематичное отображение видов пространственной изомерии моносахаридов представлено на рисунке 2-9.

пространственная изомерия

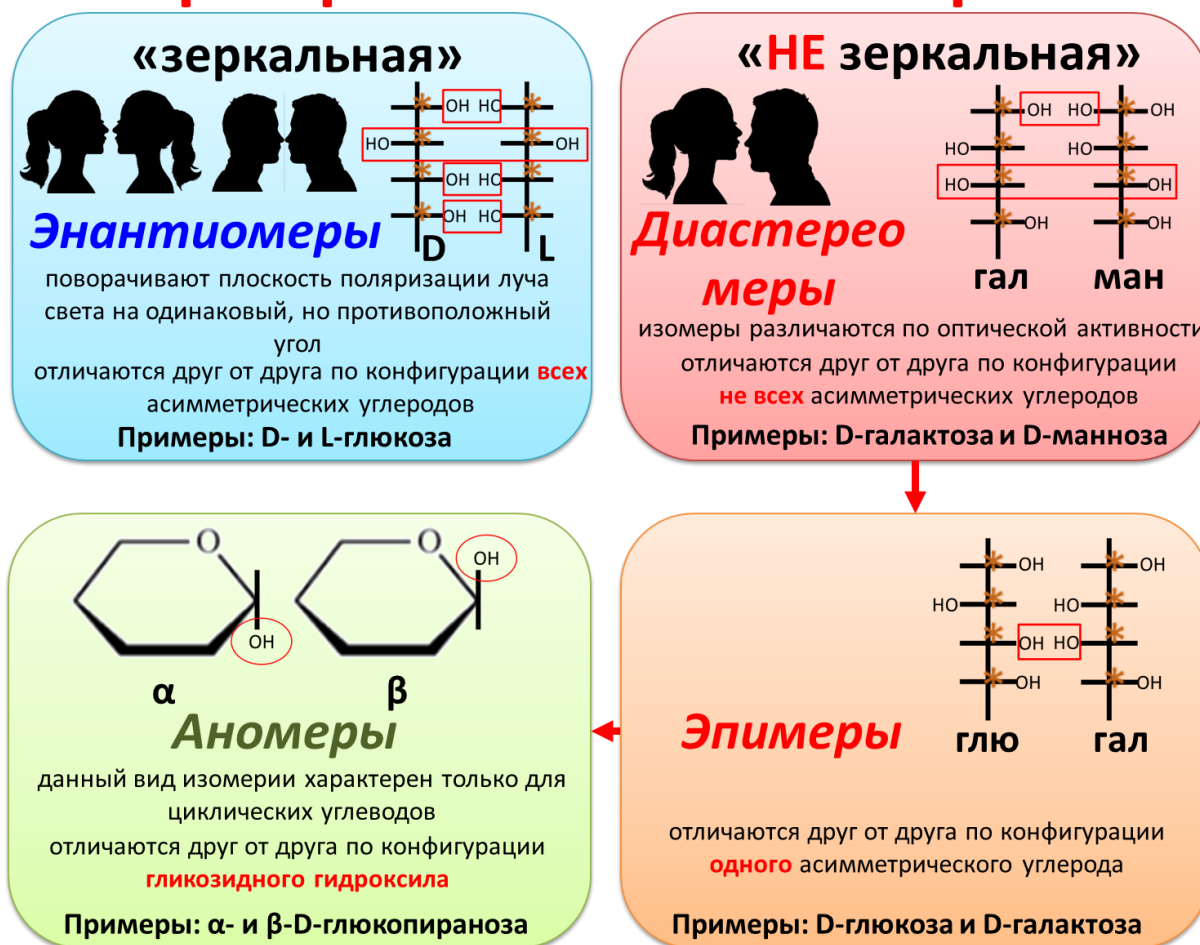


Рис. 2-9. Виды пространственной изомерии моносахаридов

Кольчато-цепная таутомерия. Явление мутаротации

Моносахариды представляют собой кристаллы, очень хорошо растворимые в воде. В кристаллической форме они находятся в виде кольца, чаще всего – β-аномера, наиболее термодинамически выгодной формы. При растворении β-кольцо раскрывается, превращаясь в цепную структуру, затем опять образуется кольцо, причём не только β-форма, но и α-форма. В течение некоторого времени между всеми тремя структурами устанавливается равновесие. После установления равновесия в растворе будут присутствовать цепная форма моносахарида (очень немного), β-аномер и α-аномер. Эти три изомера, находящиеся в равновесии, называют **таутомерами**, а само явление установления равновесия между ними – **кольчато-цепной или цикло-оксо-таутомерией**. В приведённом ниже примере использована молекула глюкозы.

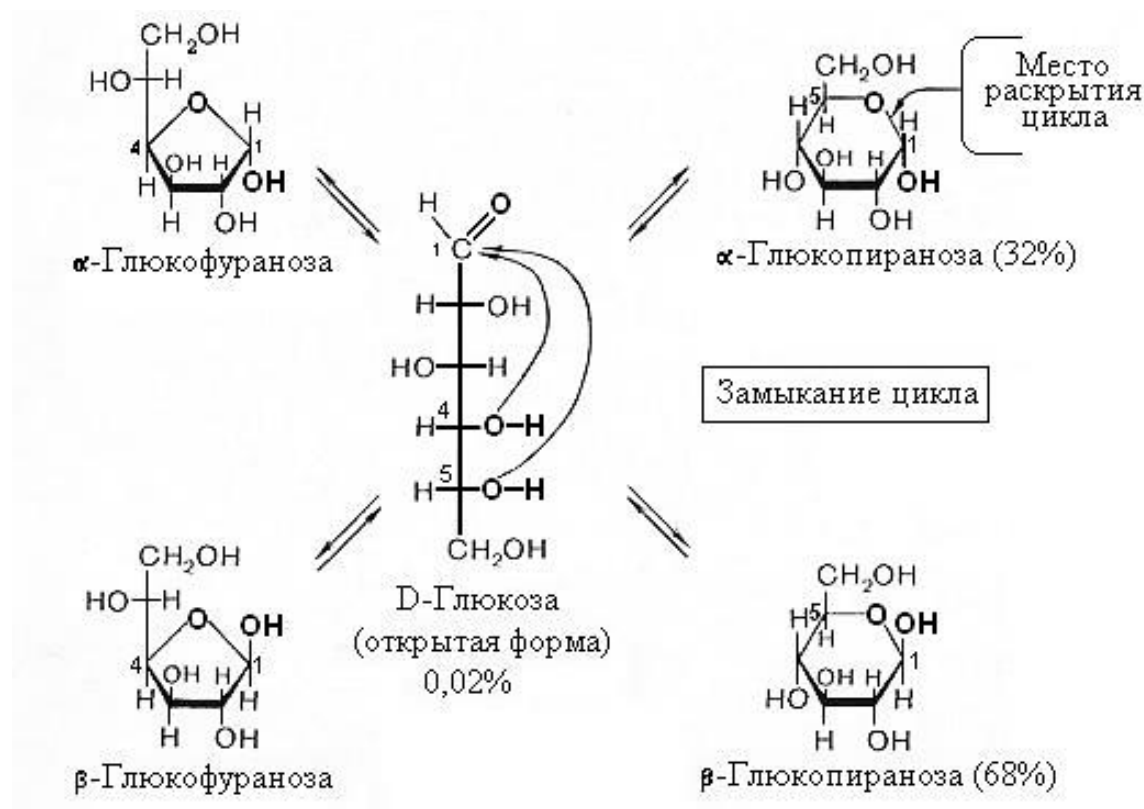


Рис. 2-10. Таутомерные превращения глюкозы

При образовании равновесной таутомерной смеси могут возникать кольцевые формы, различающиеся также размерами цикла (пиранозы и фуранозы). Взаимный переход различных кольцевых структур возможен **только** через промежуточную, открытую, оксо-форму моносахарида.

В свежеприготовленных растворах моносахаридов кольчато-цепную таутомерию можно наблюдать по явлению **мутаротации**. Оно заключается в том, что во время установления равновесия между всеми таутомерными формами, происходит изменение угла вращения плоскости поляризации света. Это изменение объясняется тем, что у каждой таутомерной формы угол вращения плоскости поляризации – свой. После установления равновесия угол поворота становится постоянным.

Химические свойства моносахаридов

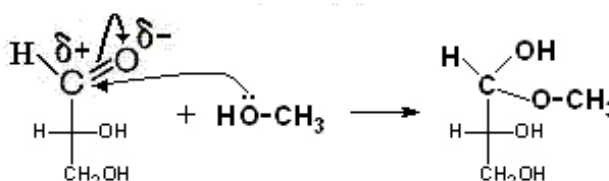
Реакционная способность углеводов-моносахаридов определяется наличием в их молекуле нескольких реакционных центров.

1. Реакционный центр в оксо-группе.

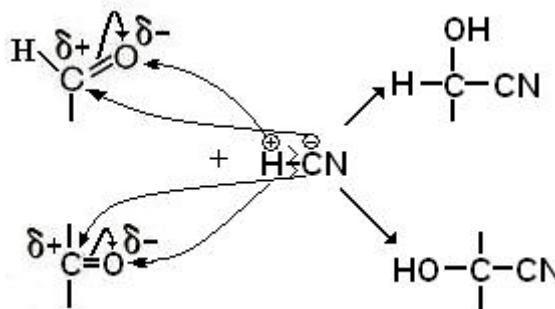


Примеры реакций нуклеофильного присоединения:

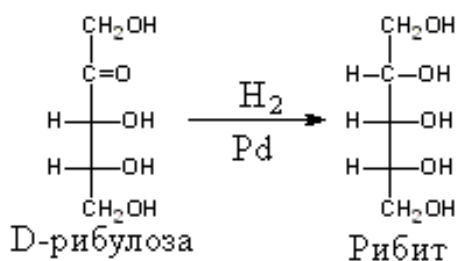
- ❖ Взаимодействие со спиртами – образование полуацеталей.



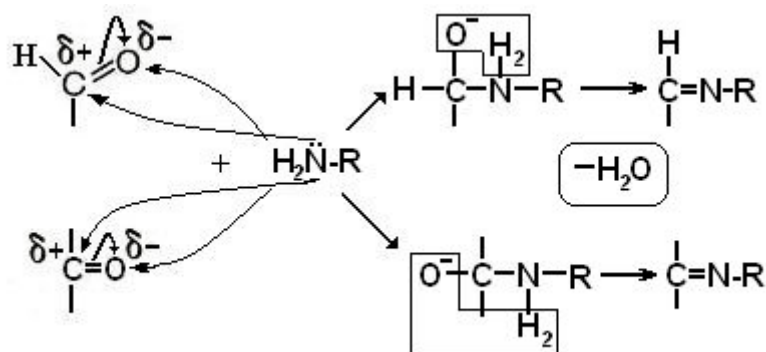
- ❖ Взаимодействие с синильной кислотой – образование гидроксинитрилов (или *циангидринов*).



- ❖ Реакция восстановления (присоединение водорода) – образование многоатомных спиртов.

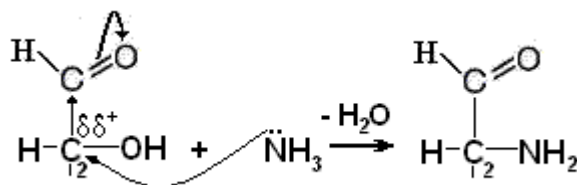


- ❖ Взаимодействие с первичными аминами – образование оснований Шиффа.



- ❖ Реакция с аммиаком – взаимодействие по электрофильному центру атома углерода, соседнего с альдегидной группой. В результате реакции образуются аminosахара.

Электрофильный центр у C_2 более слабый, чем центр у карбонильного углерода. С ним может реагировать только такой сильный **нуклеофил**, как азот в аммиаке.



Аминосахара – производные моносахаридов, имеющие большое значение при образовании

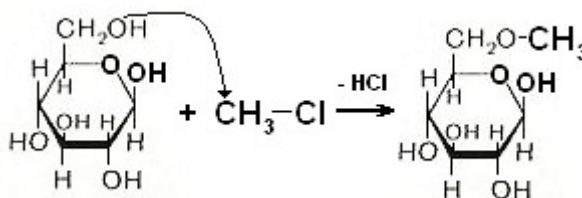
2. Нуклеофильные центры в спиртовых гидроксилах (реакции нуклеофильного замещения).

Реакции по спиртовым гидроксилам могут проходить с **любой** формой моносахаридов – и с **развёрнутой** цепью, и с **циклической** молекулой.

Примеры реакций по спиртовым гидроксилам.

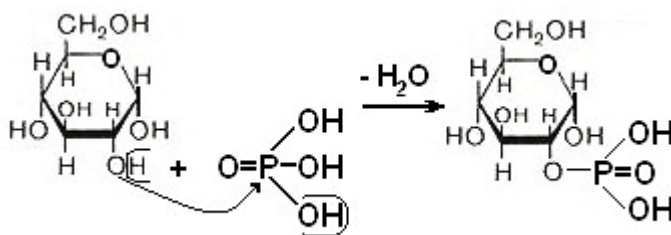
- ❖ Взаимодействие с алкилгалогенидами – образование простых эфиров.

Реакция получения простых эфиров может проходить по **любому** из спиртовых гидроксидов



- ❖ Взаимодействие с кислотами (минеральными и органическими) – образование сложных эфиров.

Фосфорно-кислые эфиры моносахаридов – производные, участвующие в метаболизме углеводов в живых клетках



- ❖ Внутримолекулярное взаимодействие с карбонильной группой – получение циклических форм моносахаридов (см. выше).

3. Реакции окисления моносахаридов.

В альдозах-моносахаридах есть 2 химические группы, способные окисляться. Первая – это альдегидная группа, которая может окислиться такими слабыми окислителями как бромная вода, реактивом Толленса (аммиачный раствор оксида серебра), гидроксидом меди (II) или холодным водным раствором перманганата калия.

Вторая группа – это концевой спиртовый гидроксил, который можно окислить более сильными окислителями. При этом сначала надо защитить от окисления альдегидную группу. Третий вариант окисления наблюдается при действии сильного окислителя (например, азотной кислоты) на обе окисляемые группы.

Образующиеся при окислении кислоты различаются по названиям. У каждого типа кислоты в названии своё окончание (см. рис. 2-11).

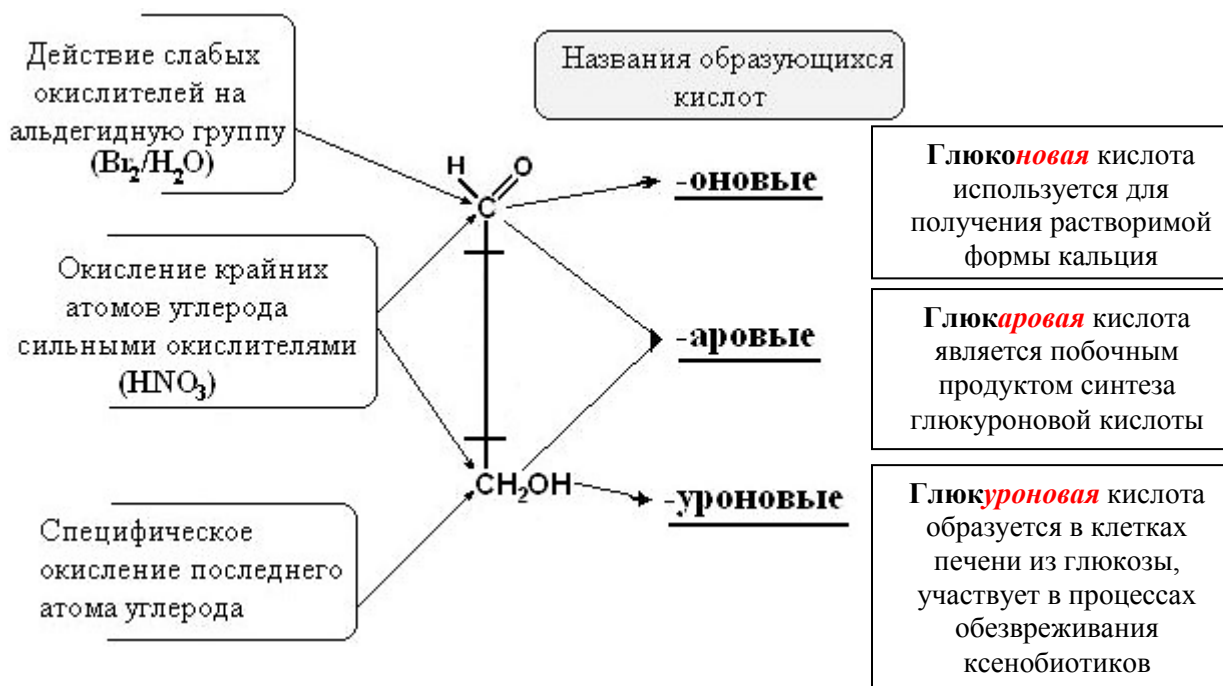


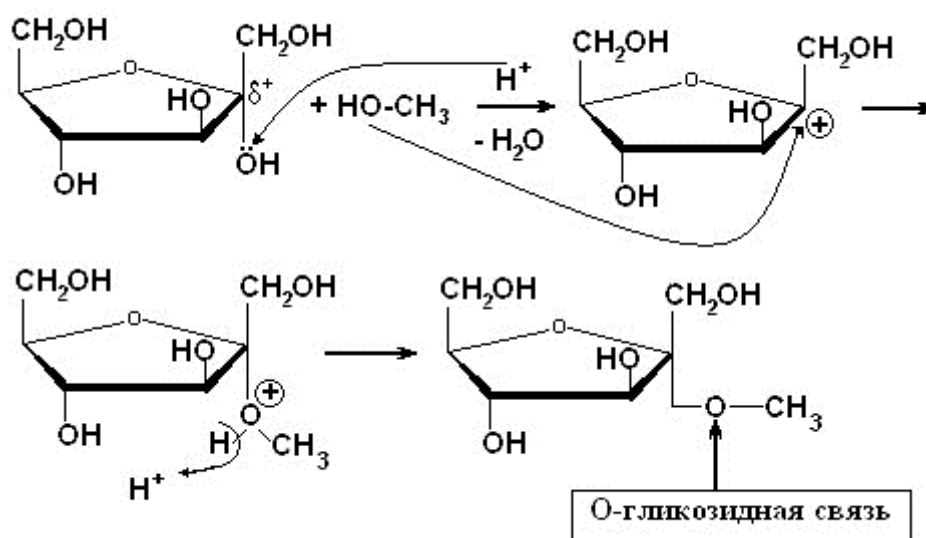
Рис. 2-11. Схема окисления моносахаридов альдоз

Моносахариды кетозы не окисляются слабыми окислителями (бромная вода и другие), и это их отличает от альдоз.

4. Реакции характерные только для циклических форм моносахаридов – по гликозидному гидроксилу.

В результате этих реакций могут образовываться различные гликозиды (О-, N-, или S-гликозиды). Реакция лежит в основе образования всех сложных углеводов.

Пример образования О-гликозида D-фруктозы. Реакция идёт в присутствии кислого катализатора.



Свойства гликозидов.

- ❖ Легко гидролизуются в кислой среде.
- ❖ В растворах не мутаротируют, потому что кольцо не может развернуться – гликозидный гидроксил занят радикальной группой.

2.3.2. Олигосахариды

Олигосахариды – углеводы, состоящие из небольшого числа остатков моносахаридов (от 2-ух до 10-ти остатков). Все олигосахариды представляют собой **О-гликозиды** моносахаридов и связь между их остатками называется **О-гликозидная**.

Самые простые олигосахариды содержат 2 моносахаридных остатка и называются «дисахариды» или «биозы».

Отдельные дисахариды и их характеристики

Все дисахариды можно разделить по способности окисляться, восстанавливая окислитель, на восстанавливающие (редуцирующие) и невосстанавливающие (нередуцирующие) – рис. 2.12.

Дисахариды

Восстанавливающие
(редуцирующие)

**мальтоза,
целлобиоза,
лактоза**

- имеют свободный гликозидный гидроксил
- восстанавливают окислы металлов до закисей
- вступают в реакцию с реактивом Фелинга
- мутаротируют

НЕвосстанавливающие
(НЕРедуцирующие)

**сахароза,
трегалоза**

- НЕ** имеют свободный гликозидный гидроксил
- НЕ** восстанавливают окислы металлов до закисей
- НЕ** вступают в реакцию с реактивом Фелинга
- НЕ** мутаротируют

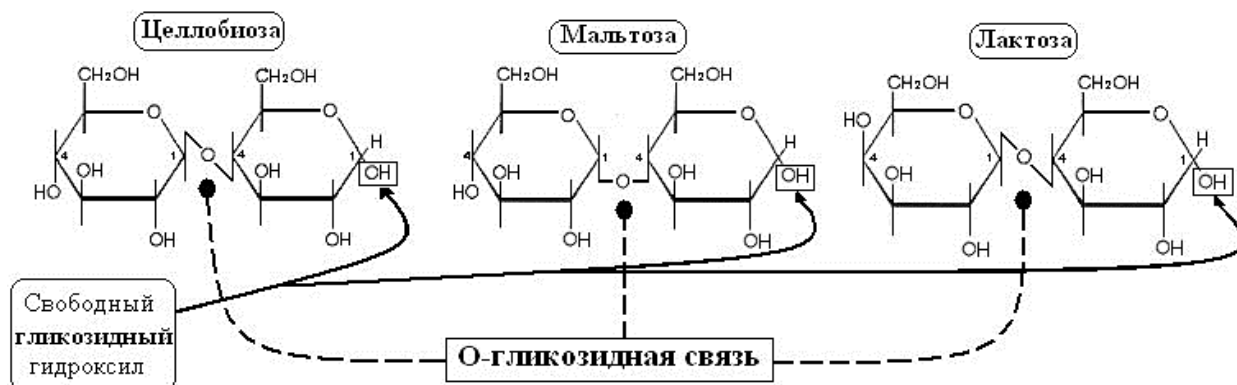
Рис. 2-12. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды

Восстанавливающие дисахариды

Целлобиоза – дисахаридный фрагмент цепей целлюлозы. В свободном виде не встречается. Состоит из 2-х остатков β -глюкозы.

Мальтоза (солодовый сахар) – фрагмент молекулы крахмала. Содержится в солоде – продукте расщепления зерна. Состоит из 2-х остатков α -глюкозы.

Лактоза (молочный сахар) – основной углевод любого молока. Состоит из остатка β -галактозы и остатка α -или β -глюкозы.



По месту свободного гликозидного гидроксила кольца могут раскрываться. Поэтому эти дисахариды обладают восстанавливающими свойствами

В названии связи указывают **конфигурацию** гликозидного гидроксила (α или β) и **номера** атомов, образующих эту связь

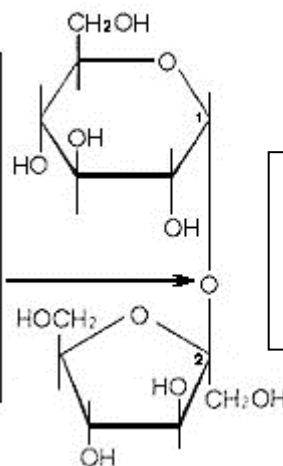
Целлобиоза	Мальтоза	Лактоза
$\beta(1 \rightarrow 4)$	$\alpha(1 \rightarrow 4)$	$\beta(1 \rightarrow 4)$

Невосстанавливающие дисахариды

Сахароза (свекловичный или тростниковый сахар) – основной углевод растительных клеток. Состоит из остатка α -глюкозы и остатка β -фруктозы, связанных гликозидной связью между –ОН-группами при аномерных атомах углерода.

Сахароза не обладает восстанавливающими свойствами, потому что кольца не могут разворачиваться (**нет свободных гликозидных гидроксильных**).

В образовании связи участвуют оба **гликозидные** гидроксильных – и гидроксильных глюкозы и гидроксильных фруктозы



$\alpha(1\rightarrow2)$ - и $\beta(2\rightarrow1)$ -О-гликозидная связь, сокращенно $\alpha1\text{-}\beta2$ -О-гликозидная связь

Свойства дисахаридов

1. Все дисахариды легко гидролизуются до образующих их моносахаридов. В пробирке гидролиз катализируется кислотой, в живых клетках – ферментами.
2. Редуцирующие (**восстанавливающие**) дисахариды, благодаря наличию свободного гликозидного гидроксильного, могут переходить в развернутую альдегидную форму. В результате оксо-группа может окислиться, восстанавливая молекулу окислителя (бромная вода, гидроксид меди (II) или оксид серебра). Этим объясняется название дисахаридов «редуцирующие» или «восстанавливающие». Реактив Фелинга (медно-тартретный реактив, фелингова жидкость) – химический реактив ярко синего цвета, используемый для качественного и количественного определения альдегидов, кетонов, восстанавливающих углеводов, чтобы их отличить от невосстанавливающих углеводов.
3. Нередуцирующие дисахариды не могут переходить в раскрытую, цепную форму, потому что у них нет свободного гликозидного гидроксильного, поэтому они не могут и окисляться.
4. Редуцирующие дисахариды, при растворении в воде, из циклической формы переходят в развернутую, а развернутая – опять в циклическую (α или β). В результате, через определенный промежуток времени, в растворе устанавливается равновесие между всеми этими формами. Пока равновесие не установилось, будет наблюдаться явление **мутаротации**.
5. Свежеприготовленные растворы нередуцирующих дисахаридов не мутаротируют, так как циклические формы не переходят в развернутые.

2.3.3. Полисахариды

Класс самых сложных углеводов, которые выполняют две очень важные функции: служат резервными молекулами в растительных и некоторых животных клетках, и участвуют в построении клеточных стенок и межклеточного вещества.

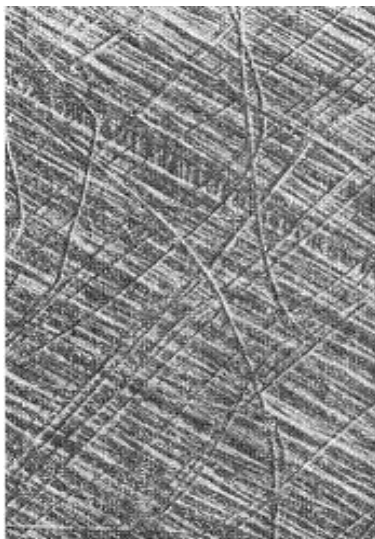
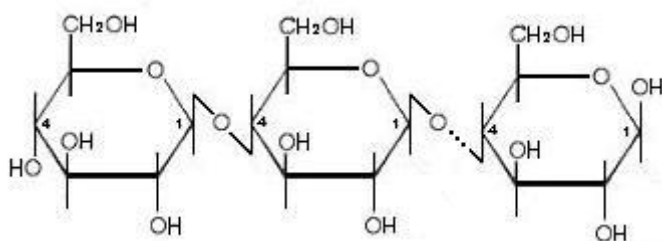
Классификация полисахаридов

По составу образующих их структурных звеньев все полисахариды делят на 2 группы:

1. ГОМОПОЛИСАХАРИДЫ	2. ГЕТЕРОПОЛИСАХАРИДЫ
Состоят из молекул моносахаридов одного вида (чаще всего – из глюкозы)	Углеводная часть состоит из молекул-производных моносахаридов разного вида (чаще всего – из -урановой кислоты или её сульфированного производного и из аминсахара или его ацетильного/сульфированного производного)
В клетках животных и растений присутствуют в свободном виде	Всегда находятся в виде комплекса с белками

Гомополисахариды

1. Целлюлоза (клетчатка)

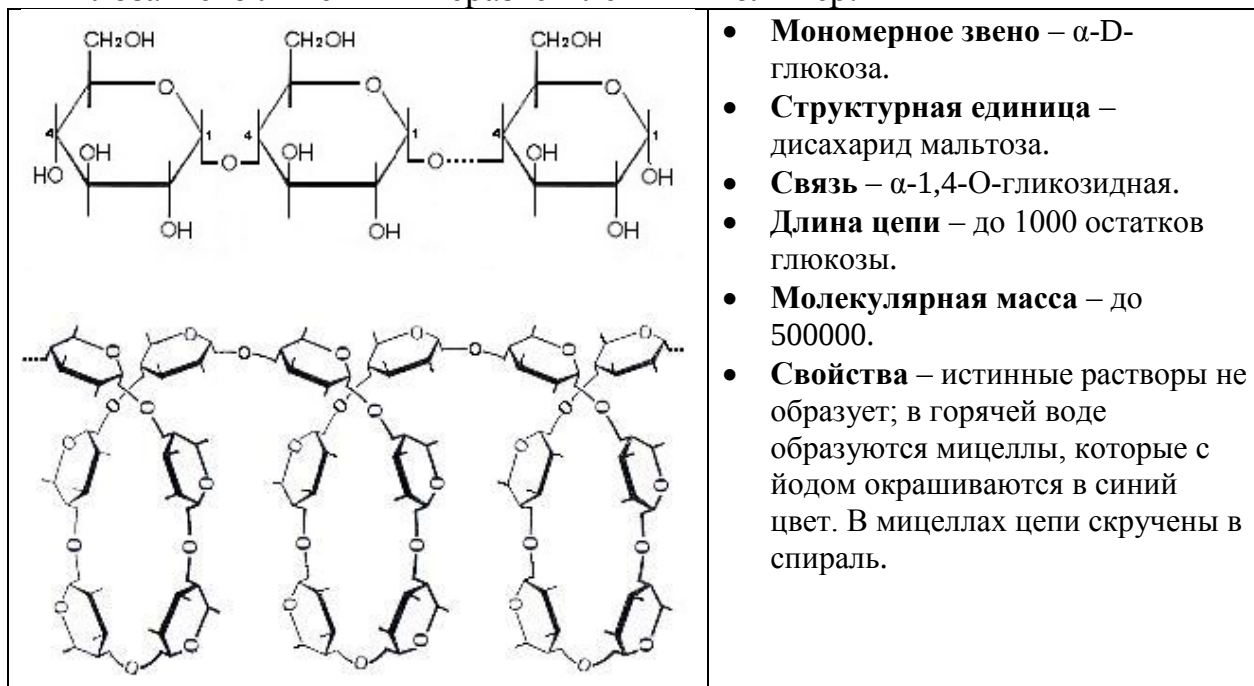


Клеточная стенка водоросли из слоёв волокон целлюлозы

- **Мономерное звено** – β -D-глюкоза.
- **Структурная единица** – дисахарид целлобиоза.
- **Связь** – β -1,4-О-гликозидная.
- **Длина цепи** – 300-3000 остатков глюкозы (может быть больше).
- **Молекулярная масса** – от 50000 до 500000 (может достигать до 1-2 млн).
- **Значение** – главный структурный компонент клеточных стенок растений, обеспечивают прочность клеток растений.
- В древесине – около 50% целлюлозы, хлопок – практически чистая целлюлоза.
- **Свойства** – не растворяется в воде, инертна в химическом отношении, не расщепляется ферментами пищеварительного тракта животных.

2. Крахмал – состоит из двух компонентов: амилозы и амилопектина.

Амилоза – в крахмальном зерне на долю амилозы приходится 10-30%. Амилоза – это линейный неразветвлённый полимер.



Амилопектин – в крахмале содержание амилопектина составляет 70-90%.

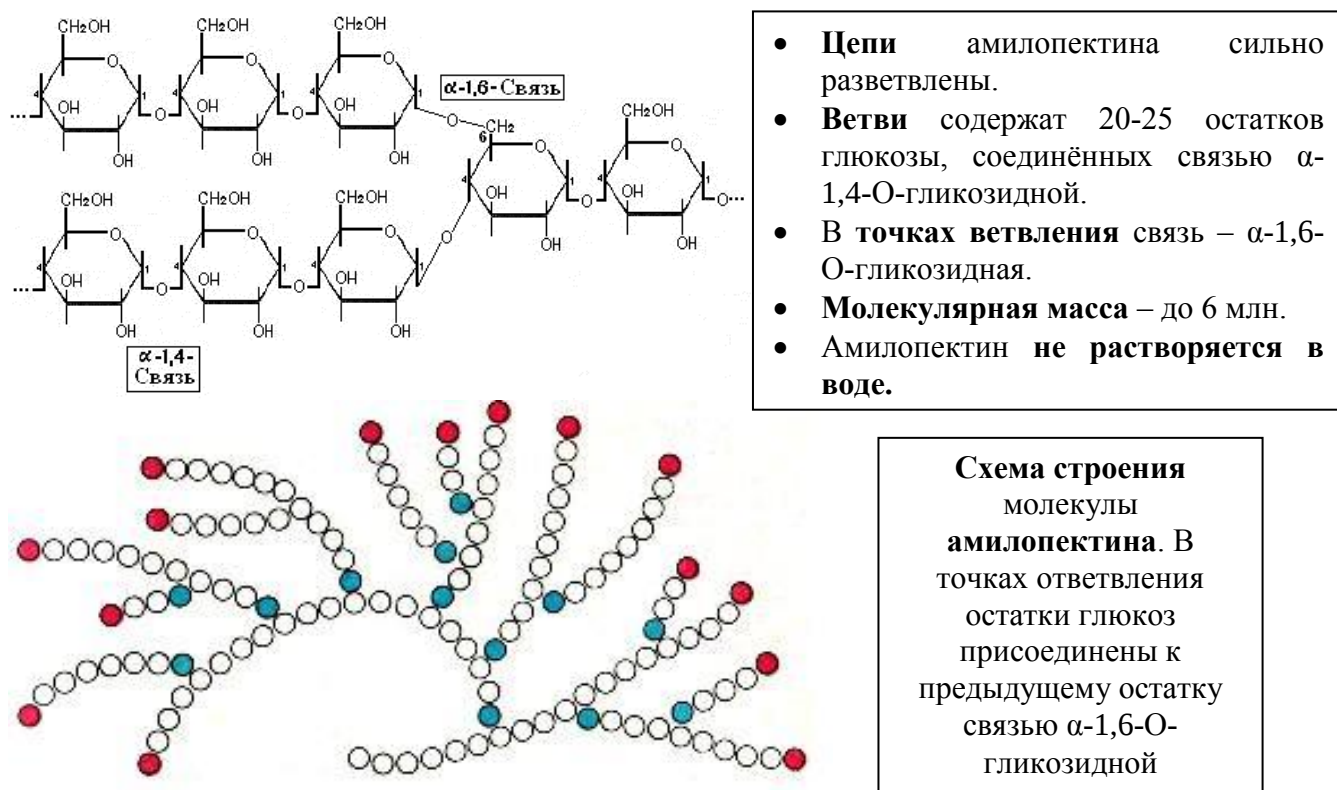
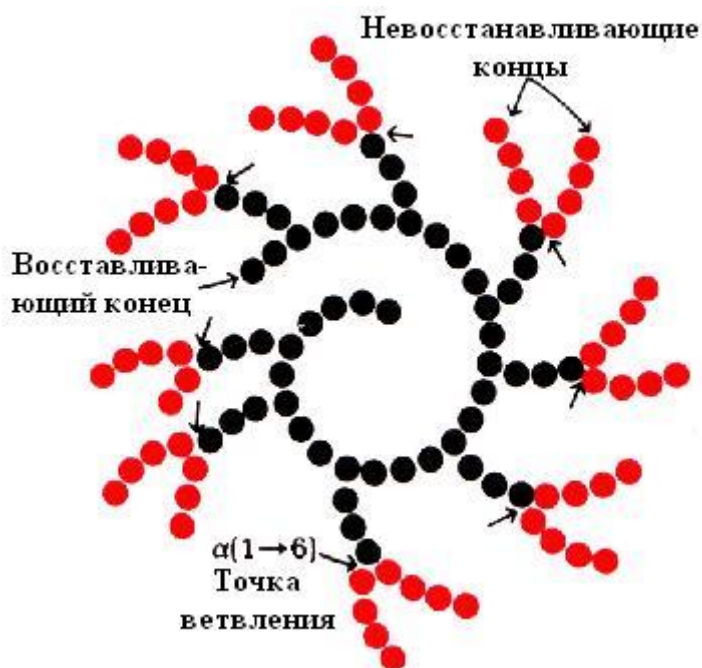


Рис. 2-13. Характеристики компонентов крахмала

3. Гликоген – главный резервный полисахарид животных и человека.



- **Строение молекулы** – разветвлённая цепь, похожая на амилопектин.
- **Длина веточек** – 8-10 остатков α -D-глюкозы (меньше, чем в амилопектине).
- **Молекулярная масса** – до 100 млн.
- Диспергируется из гомогената клеток печени горячей водой.
- **Окраска с йодом** – буро-коричневая.

Рис. 2-14. Характеристики молекул гликогена

4. Бактериальные гомополисахариды

❖ **Декстраны** – полисахариды с разветвлёнными цепями из остатков D-глюкозы (рис. 2-15). Их отличие – структурные единицы основной цепи соединены связями α -1,6. В точках ветвления могут быть связи α -1,3 и α -1,4. Представляют собой резервные полисахариды дрожжей и бактерий. Среди декстранов отметим *глюкан* – полисахарид, образующийся в полости рта ферментами бактерий.

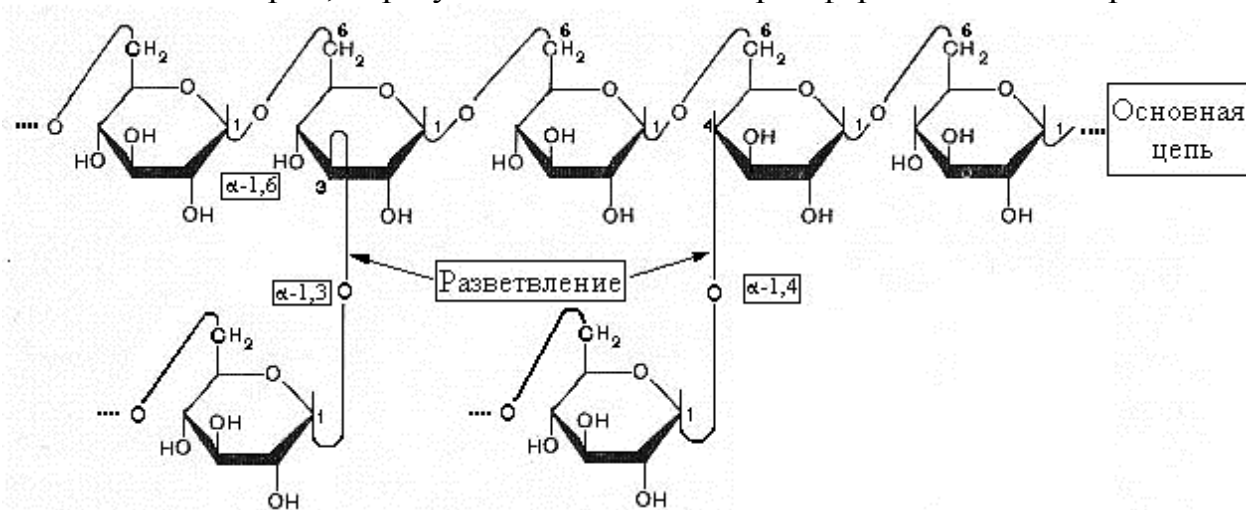
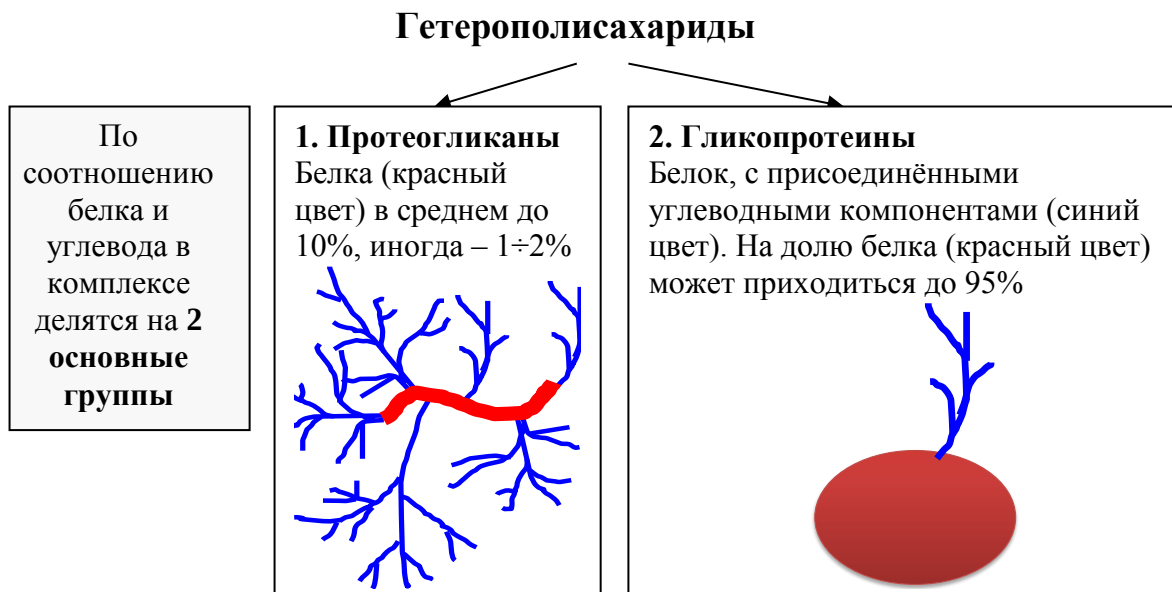


Рис. 2-15. Строение декстрана

❖ **Фруктаны и леваны** – гомополисахариды, построенные из остатков фруктозы. Эти молекулы образуются в полости рта из пищевых углеводов, под действием ферментов бактерий. Являются резервными полисахаридами, составляют основу зубного налёта на эмали зубов. В этих полисахаридах могут быть связи α -1,3 и α -1,6.

Гетерополисахариды



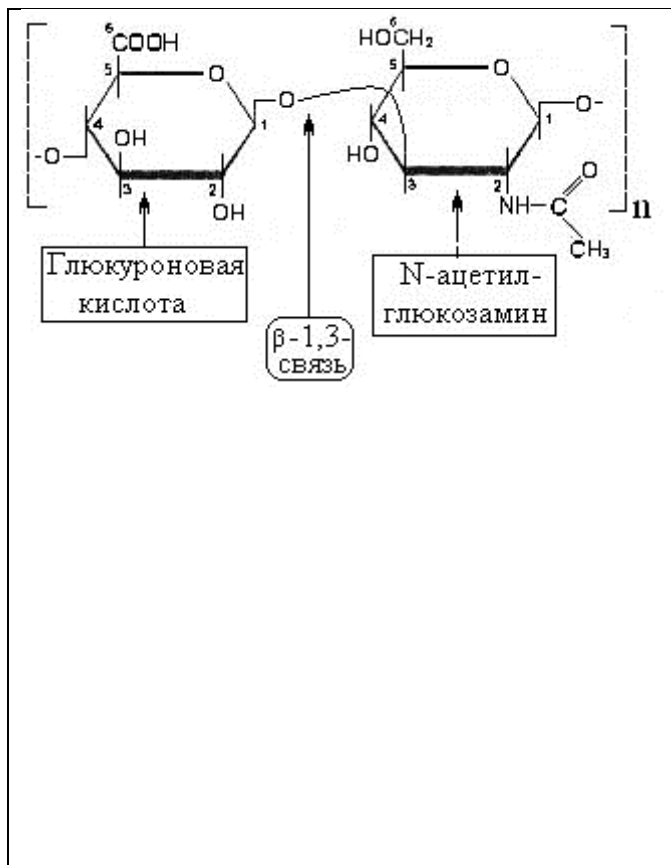
1. Протеогликаны.

Другое, более раннее, название протеогликанов – **мукополисахариды** (от лат. слова *tucus* – слизь), так как они обнаруживались в слизистых секретах (мукоза) и придавали этим секретам вязкие, смазочные свойства. Эти свойства обусловлены тем, что гликозаминогликаны могут связывать большие количества воды, в результате чего межклеточное вещество приобретает желеобразный характер. Один из вариантов лизосомных болезней накопления у человека, связанных с накоплением нерасщепленных протеогликанов, называется мукополисахаридозами.

Углеводы в составе протеогликанов – длинные полимерные цепи, образованные дисахаридными фрагментами, в состав которых обязательно входят уроновые кислоты. Их называют **гликозаминогликанами**, подчёркивая то, что в их составе есть аминсахара. Из различных гетерополисахаридных цепей приведём примеры состава, свойств и строения трёх широко распространённых в организме гликозаминогликанов.

❖ **Гиалуроновая кислота** – полисахарид, который содержится в межклеточном веществе соединительной ткани, клеточных оболочках, много её в синовиальной жидкости и в стекловидном теле глаза.

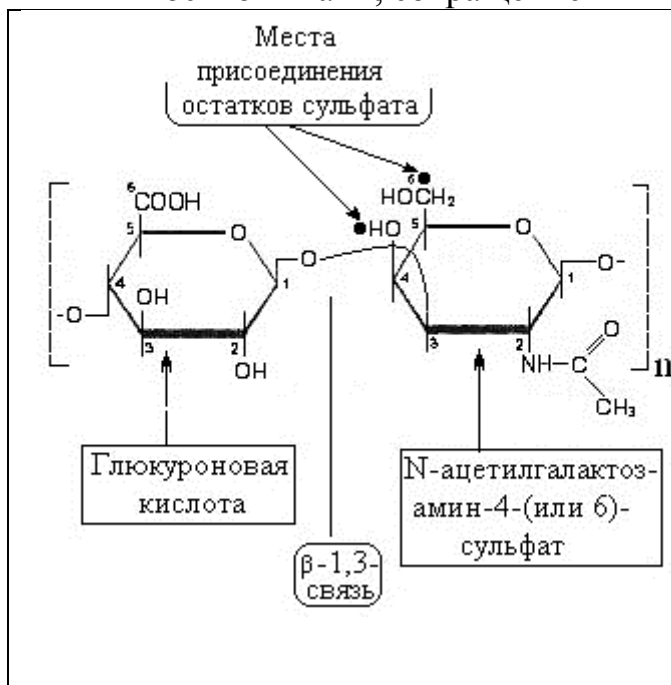
	• Структурное звено – дисахарид из глюкуроновой кислоты и N-ацетил-глюкозамина. • Связь в дисахариде – β-1,3-О-гликозидная. • Связь между дисахаридными звеньями – β-1,4-О-гликозидная. • Молекулярная масса – до 10^7
--	---



(очень длинные цепи).

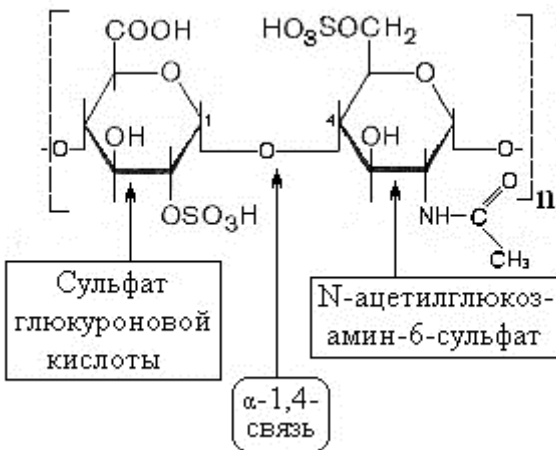
- **Содержание белка** – не больше 1-2%
- **Свойства** – полианион с большим отрицательным зарядом; очень гидрофильная молекула; образует с водой очень вязкие гелеобразные растворы.
- **Функции** – регуляция проницаемости межклеточного вещества, растворение и диффузия солей.
- В медицине применяется в косметологии для разглаживания морщин, в составе филлеров для увеличения объемов тканей, в офтальмологии для производства контактных линз, в хирургии в составе повязок для лечения ран, трофических язв, ожогов, в ортопедии ранее применялись в составе хондропротекторов.

❖ **Хондроитинсульфаты** – структурные компоненты хрящевой и костной ткани, сокращение – **ХИСы**.



- **Структурное звено** – дисахарид из глюкуроновой кислоты и N-ацетилгалактозамина
- **Связи в дисахариде и между дисахаридными фрагментами** – такие же, как в гиалуроновой кислоте
- **Молекулярная масса** – $10^4 \div 6 \cdot 10^4$
- **По положению остатка сульфата** – ХИС-4 и ХИС-6
- **Свойства** – образуют агрегаты с большой полипептидной цепью, способны связывать катионы, например, катионы кальция.
- В медицине ранее применялись в составе хондропротекторов.

❖ **Гепарин** образуется в тучных клетках, содержится в их секреторных гранулах. Представляет собой молекулы с высокой степенью сульфатирования. *Гепарин – кофактор липопротеинлипазы плазмы крови и фермента антитромбина III* (белка/гликопротеина, инактивирующего факторы свёртывания крови).

	• Состав – может содержать не только глюкуроновую кислоту, но и остатки <i>идуроновой</i> кислоты • Молекулярная масса – $10^3 \div 2 \cdot 10^4$ • Белковый компонент – до 15% • Функции – антикоагулянт и активатор липопроteinлипазы (отвечает за «созревание» липопroteinов крови, оказывая гиполипидемическое действие) • В медицине применяется во всех областях как антикоагулянт прямого действия. Также он препятствует развитию стаза, препятствует адгезии и агрегации тромбоцитов и связывает некоторые компоненты системы комплемента.
---	--

2. Гликопротеины – сложные белки с различным числом *ковалентно* присоединённых олигосахаридных цепей; на углеводный компонент в среднем приходится 40÷50%.

- Углеводная часть – олигосахаридные цепочки, чаще всего *ди-* и *трисахариды*.
- Состав олигосахаридов:
 - 1) моносахариды (глюкоза, галактоза, манноза и другие);
 - 2) аминсахара (глюкозамин, галактозамин);
 - 3) нейраминовая кислота (комплекс пировиноградной кислоты и N-ацетил-D-маннозамина);
 - 4) сиаловые кислоты (производные нейраминовой кислоты);
 - 5) фукоза (6-дезоксигалактоза).
- *Примеры гликопротеинов:*
 - 1) компоненты плазмы крови;
 - 2) белки клеточных мембран, защитные белки (иммуноглобулины);
 - 3) некоторые гормоны и ферменты;
 - 4) муцины (мукопротеины) – гликопротеины с более высоким содержанием углеводной части, основной компонент, входящий в состав секретов слизистых желёз (слюна, секреты кишечника, бронхов);
 - 5) коллаген и эластин соединительной ткани.
- Функции углеводного компонента в составе гликопротеинов:
 - 1) рецепторная;
 - 2) иммунная;
 - 3) участие в процессах межклеточной адгезии;
 - 4) участие в контактном торможении клеточного роста;

- 5) защита от чужеродных веществ;
- 6) обеспечение групповых свойств крови (групповых антигенов).

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Выберите один или несколько правильных ответов

1. УГЛЕВОДАМИ НАЗЫВАЮТ ПРОИЗВОДНЫЕ

- 1) спиртов и карбонильных соединений
- 2) карбоновых кислот и аминов
- 3) карбоновых кислот и спиртов
- 4) спиртов и аминов

2. К МОНОСАХАРИДАМ ОТНОСЯТСЯ

- 1) сахароза
- 2) глюкоза
- 3) галактоза
- 4) лактоза

3. ЭНАНТИОМЕРЫ МОНОСАХАРИДОВ

- 1) являются зеркальными изомерами друг друга
- 2) не являются зеркальными изомерами
- 3) отличаются конфигурацией всех асимметричных атомов в молекуле
- 4) отличаются конфигурацией некоторых асимметрических атомов в молекуле

4. МОНОСАХАРИДЫ ОБЛАДАЮТ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ, ПОТОМУ ЧТО

- 1) содержат гликозидный гидроксил
- 2) содержат асимметрические атомы углерода
- 3) содержат несколько спиртовых гидроксильных групп
- 4) не содержат гликозидный гидроксил

5. ИЗ ПРИВЕДЁННЫХ МОНОСАХАРИДОВ ВЫБЕРИТЕ ТРИОЗЫ

- 1) галактоза
- 2) глицериновый альдегид
- 3) сахароза
- 4) дигидроксиацетон

6. МОНОСАХАРИДАМИ НАЗЫВАЮТ УГЛЕВОДЫ, КОТОРЫЕ

- 1) не гидролизуются на более простые углеводы
- 2) состоят из нескольких остатков углеводов
- 3) относятся к сложным производным углеводов
- 4) обязательно содержат гликозидную связь

7. ВЫБЕРИТЕ МОНОСАХАРИДЫ-ГЕКСОЗЫ

- 1) рибоза
- 2) фруктоза
- 3) глюкоза
- 4) галактоза

8. В ДИСАХАРИДАХ ОТДЕЛЬНЫЕ МОНОСАХАРИДЫ СОЕДИНЕНЫ ДРУГ С ДРУГОМ

- 1) О-гликозидной связью
- 2) амидной связью
- 3) N-гликозидной связью
- 4) пептидной связью

9. ОСНОВНАЯ СВЯЗЬ В МОЛЕКУЛЕ АМИЛОЗЫ

- 1) α -1,4-О-гликозидная
- 2) β -1,4-О-гликозидная
- 3) α -1,6-О-гликозидная
- 4) β -1,6-О-гликозидная

10. ОСНОВНОЙ ФУНКЦИЕЙ ПРОТЕОГЛИКАНОВ ЯВЛЯЕТСЯ

- 1) построение межклеточного вещества
- 2) создание запаса питательных веществ
- 3) обезвреживание токсинов
- 4) узнавание различных молекул

11. В ГОМОПОЛИСАХАРИДАХ НАИБОЛЕЕ ЧАСТОЙ СТРУКТУРНОЙ ЕДИНИЦЕЙ ЯВЛЯЕТСЯ

- 1) рибоза
- 2) глюкуроновая кислота

- 3) глюкоза
- 4) фруктоза

12. К ГОМОПОЛИСАХАРИДАМ ОТНОСЯТСЯ

- 1) мальтоза
- 2) крахмал
- 3) хондроитинсульфат
- 4) гликоген

13. РЕДУЦИРУЮЩИЕ ДИСАХАРИДЫ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫ, ПОТОМУ ЧТО

- 1) у них есть свободный полуацетальный гидроксил
- 2) у них есть спиртовые гидроксилы
- 3) у них есть гликозидная связь
- 4) у них есть асимметричные углероды

14. КРАХМАЛ И ЦЕЛЛЮЛОЗА РАЗЛИЧАЮТСЯ

- 1) растворимостью в воде
- 2) типом связи между мономерными звеньями
- 3) величиной и формой молекул
- 4) мономерными звеньями

15. ПРОТЕОГЛИКАНЫ ОТЛИЧАЮТСЯ ОТ ГЛИКОПРОТЕИНОВ

- 1) мономерными звеньями
- 2) отсутствием белкового компонента
- 3) типом связи
- 4) растворимостью в воде

16. УГЛЕВОДНЫЕ КОМПОНЕНТЫ В ГЛИКОПРОТЕИНАХ ВЫПОЛНЯЮТ ФУНКЦИИ

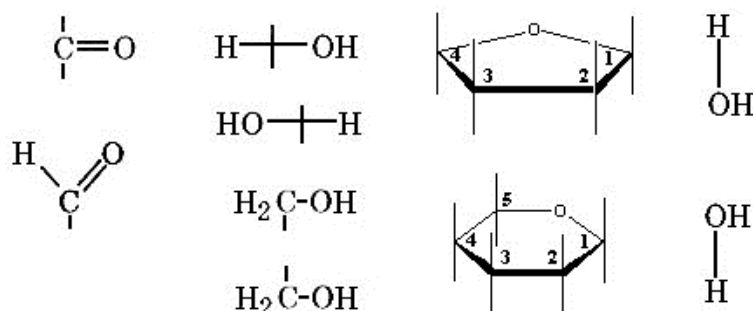
- 1) рецепторную
- 2) связывают ионы кальция
- 3) участвуют в образовании связи между мономерами
- 4) формирование клеточных мембран

17. УГЛЕВОДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ α -1,4-О-ГЛИКОЗИДНУЮ СВЯЗЬ

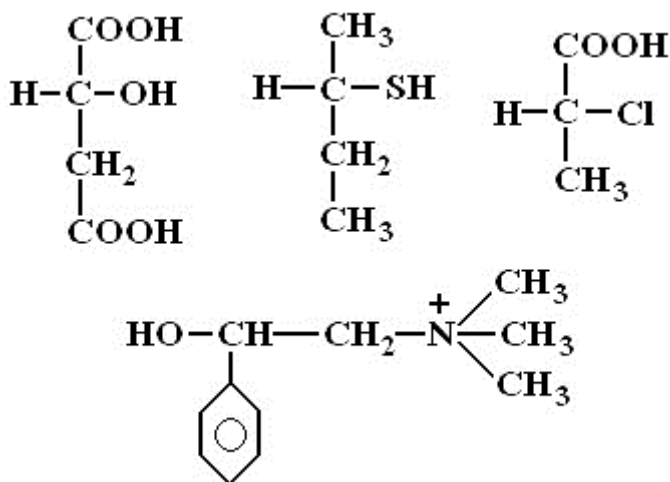
- 1) фруктоза
- 2) мальтоза
- 3) сахароза
- 4) крахмал

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Из предложенных фрагментов сконструируйте молекулы L-галактозы, D-фруктозы, дигидроксиацетона, β -D-рибозы, α -D-глюкозы.



2. Вспомните понятие *асимметрический углерод*. В предложенных формулах найдите такой углерод и доказите его асимметричность:



3. Что такое изомерия моносахаридов? Приведите примеры и объясните различия между гликозами, галактозами и фруктозами.

4. Какие основные классы дисахаридов вы знаете? Каковы особенности их структуры? Каковы способы их образования?

5. Объясните процесс мутаротации (кольчато-цепной таутомерии) у моносахаридов. Опишите механизм и результаты такой реакции.

ЗАДАЧИ

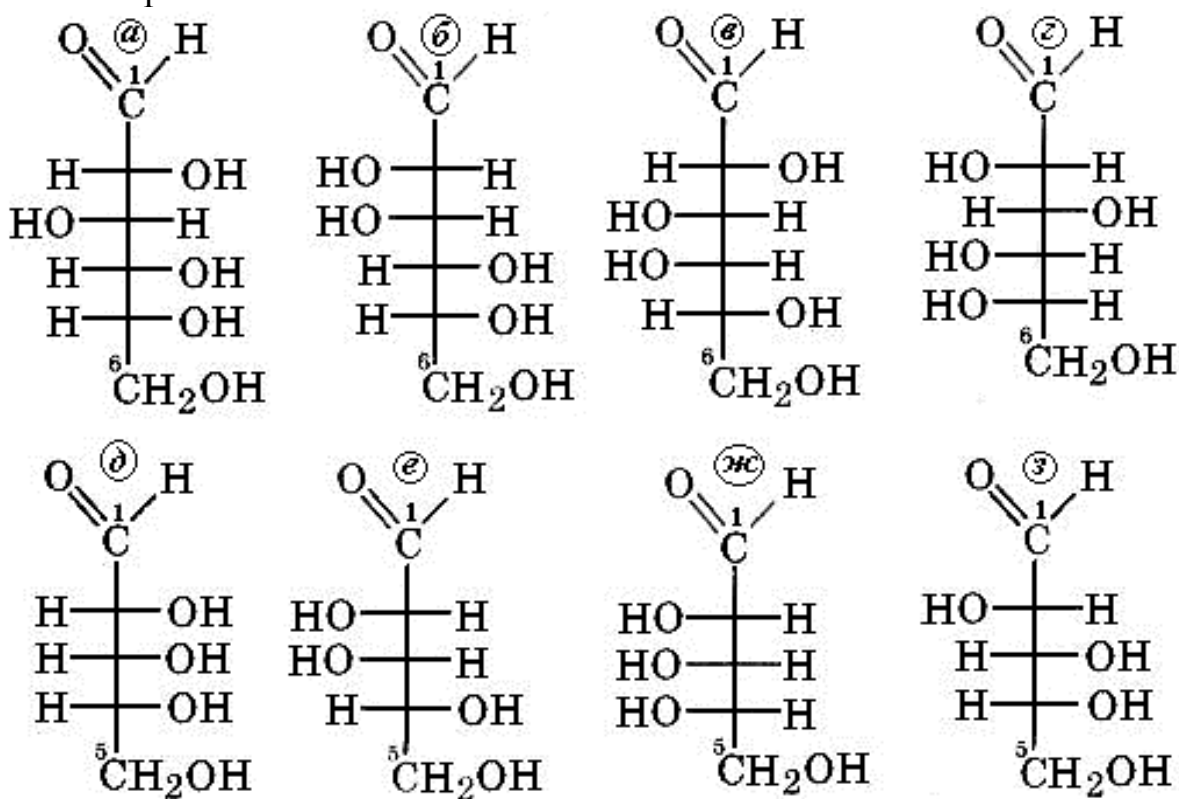
1. Назовите продукты, образующиеся при обработке α -D-глюкозы диметилсульфатом с последующим мягким гидролизом. Напишите соответствующие реакции.

2. Назовите продукты, которые образуются при окислении L-галактозы азотной кислотой.

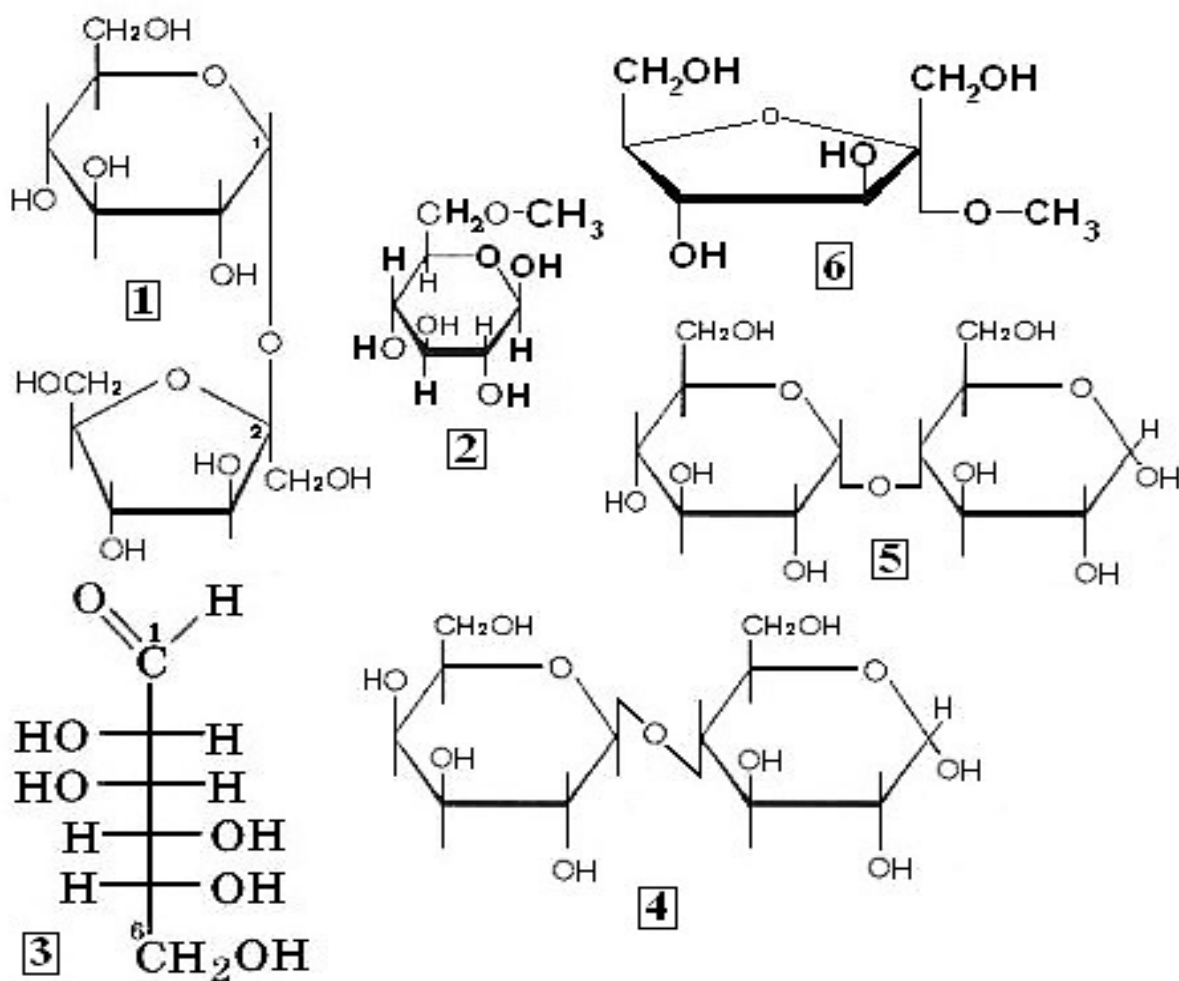
3. Назовите продукты, которые образуются при полном метилировании молекулы сахарозы и её последующем гидролизе. Напишите соответствующие реакции.

4. Рассчитайте, сколько остатков глюкозы содержит полисахарид, если его молекулярная масса составляет $2 \cdot 10^6$ Да.

5. Разделите молекулы на две группы: А – диастереомеры, Б – энантиомеры:



6. Что представляет собой явление мутаротации? Найдите молекулы, способные мутаротировать. Объясните, почему они обладают такой способностью?



7. Какие из нижеследующих утверждений правильные?

- а) при восстановлении альдозы и кетозы образуют многоатомные спирты;
- б) в растворе обычно циклические формы моносахаридов преобладают над открытой цепной формой;
- в) оптической активностью обладают только D-изомеры моносахаридов;
- г) наиболее активными в химическом отношении будут спиртовые гидроксилы моносахаридов

8. Моносахариды представляют собой:

- а) бесцветные жидкости;
- б) вещества плохо растворимые в воде;
- в) кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде;
- г) неполярные соединения.

9. Установите соответствия между ключевыми словами и смысловыми предложениями:

Ключевые слова: А – декстран

Б – хитин

В – N-ацетилглюкозамин

Г – хондроитинсульфат

Д – гепарин

Смысловые предложения:

- а) составная часть хряща, распадающаяся при гидролизе до глюконовой кислоты и N-ацетилгалактозаминосульфата;
- б) полисахарид, препятствующий свёртыванию крови;
- в) полисахарид, образованный димерами, состоящими из N-ацетил- β ,D-глюкозамина, соединёнными β -1,4-гликозидными связями в линейный полисахарид;
- г) полисахарид, продуцируемый некоторыми бактериями;
- д) структурный элемент гиалуроновой кислоты и гепарина.

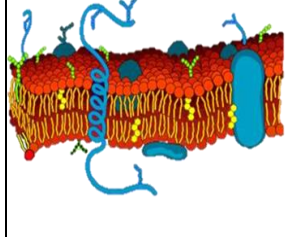
ТЕМА 3. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЛИПИДОВ

Липиды – класс гидрофобных органических молекул, не растворимых в воде, но растворимых в органических неполярных растворителях (спирт, бензол, эфир). Наука, изучающая структурные и функциональные особенности липидов во всех типах клеток и организмов, называется *липидомикой*, она также является частью *метаболизма*.

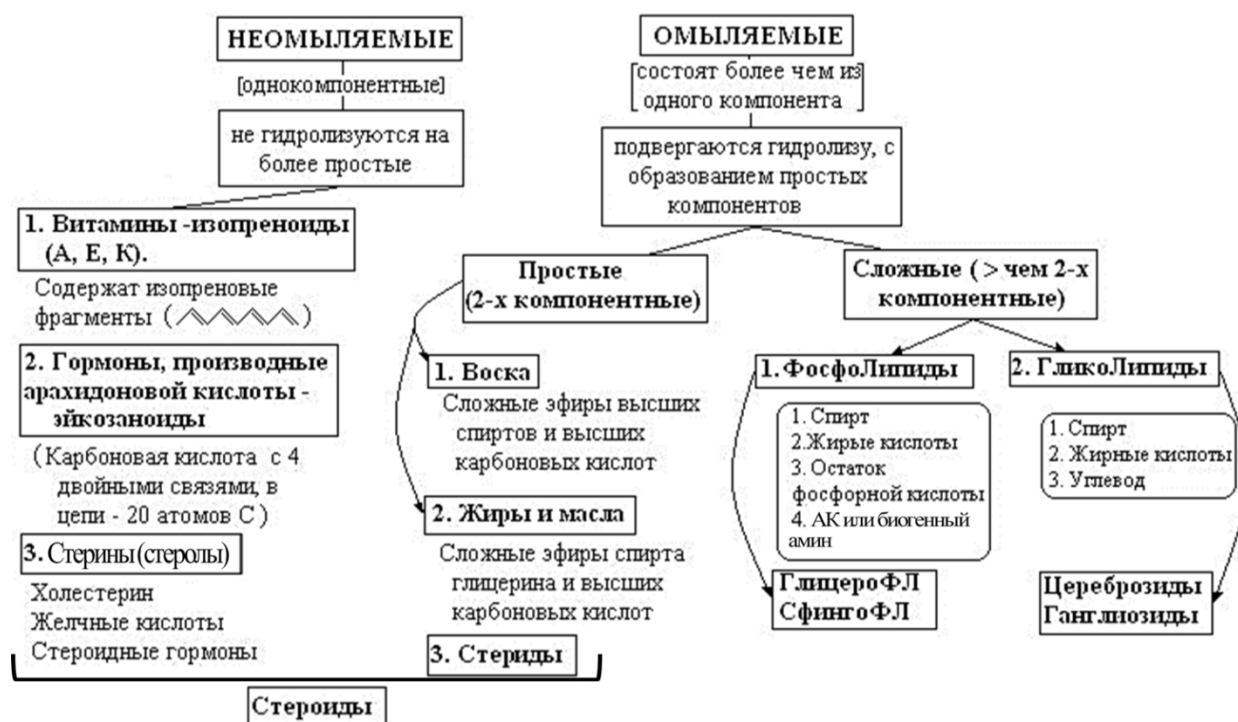
Это очень обширный класс молекул, разнородных по строению, составу и функциям. Поэтому важна классификация молекул на группы сходных по строению и по выполняемым функциям соединений. Классификация липидов может быть разнообразной. Приведём два типа классификации.

3.1. Классификации липидов

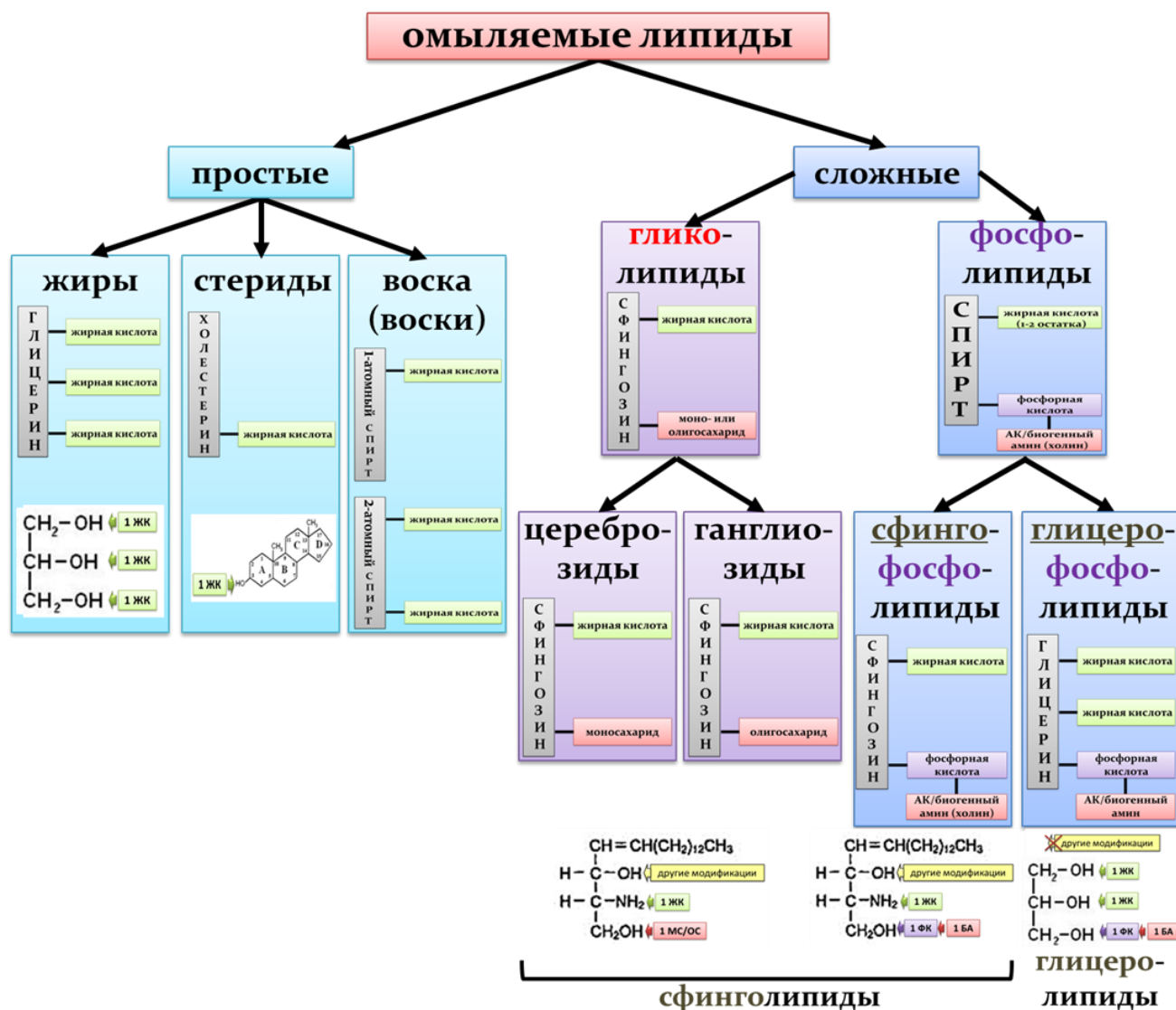
I. Классификация липидов по выполняемым функциям (биологическая)

Классы	1. Жиры	2. Липоиды	3. Биологически активные вещества
Функции	Энергетическая	Мембранная	Витамины и гормоны
			

II. Классификация по составу и строению молекул (химическая)



Схематичное отображение строения гидролизуемых (омыляемых) липидов по химической классификации (рис. 3-1).



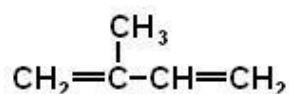
3.2. Характеристика отдельных классов липидов

3.2.1. Неомыляемые липиды (однокомпонентные)

Неомыляемые липиды не гидролизуются на более простые липиды. Их можно разделить на терпены (терпеноиды, изопреноиды, изопрены), эйкозаноиды и стероиды.

Терпены

Под этим названием объединяют ряд соединений, в состав которых входят **изопреновые** звенья.



К молекулам-изопреноидам относятся каротиноиды (растительные пигменты), витамин А (рис. 3-2), а также витамины Е и К. Все эти молекулы являются необходимыми компонентами пищи.



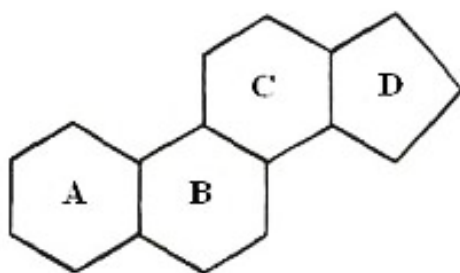
Рис. 3-2. Формулы природных изопреноидов: витамина А и каротина (провитамин А)

Эйкозаноиды

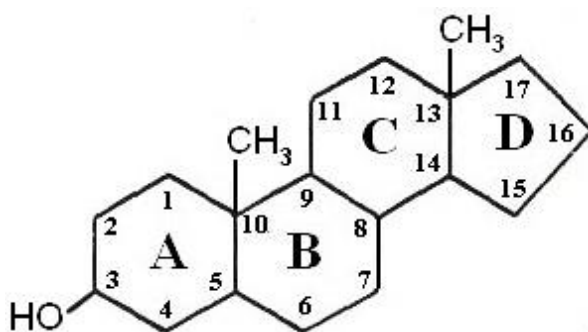
Очень большая группа молекул биологических регуляторов. Все они являются производными арахидоновой (эйкозановой) кислоты. Эта кислота ($C_{20:4}$) входит в состав фосфолипидов клеточных мембран. Подробно эти молекулы изучают в курсе биохимии.

Стероиды

Наиболее интересный класс неомыляемых липидов.



Стероиды широко распространены в природе, выполняют очень важные функции. Основу их структуры составляет конденсированная циклическая система *циклопентан-пергидрофенантрена* (**гонан**, старое – **стеран**). Все атомы в кольце **гонана** нумеруются определённым образом (рис. 3-3).



Кроме того, в природных стероидах в кольце есть 2 метильных заместителя (у C_{10} и C_{13}) и гидроксильная группа у C_3 . К C_{17} в кольцо присоединена боковая цепь (рис. 3-4). Стероиды с боковой цепью, содержащей от 8 до 10 углеродных атомов, объединяют в класс, называемый **стеринами**.

Рис. 3-3. Кольца гонана и стероида

Наиболее распространённым стеринам животного происхождения является **холестерин**.

Холестерин – это одноатомный спирт с одной двойной связью ($C_5=C_6$) и боковой цепью из восьми углеродов у C_{17} кольца гонана (рис. 3-3). По общему количеству атомов углерода в молекуле холестерин называют **C_{27} -стерин**.

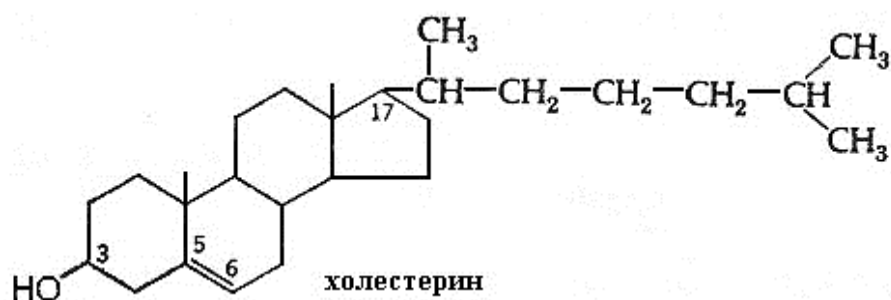


Рис. 3-4. Формула холестерина

В организме человека из холестерина синтезируется целый ряд различных стероидов, которые образуются за счёт укорочения боковой цепи и окисления либо атомов кольца, либо – боковой цепи.

В таблице приведены формулы и основные характеристики нескольких производных холестерина, синтезируемых в разных клетках человека.

Стероиды, производные холестерина

1. 7-дегидрохолестерин Образуется из холестерина в коже и под воздействием УФ облучения превращается в витамин Д.	7-дегидрохолестерин
2. Желчные кислоты (C24-стероиды). Образуются в печени. В боковой цепи из 5 углеродов –COOH-группа. В желчи человека 4 кислоты (холевая, дезоксихолевая, литохолевая и хенодезоксихолевая), преобладает <i>холевая</i>. Молекулы являются природными детергентами (содержат гидрофобную и гидрофильную части).	Холевая кислота Дезоксихолевая кислота

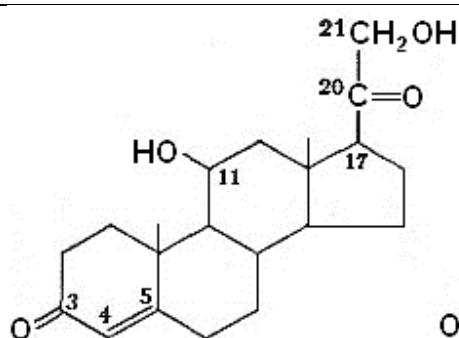
3. Стероидные гормоны (C21-18-стероиды).

К этой группе гормонов относятся все гормоны коры надпочечников и половые гормоны.

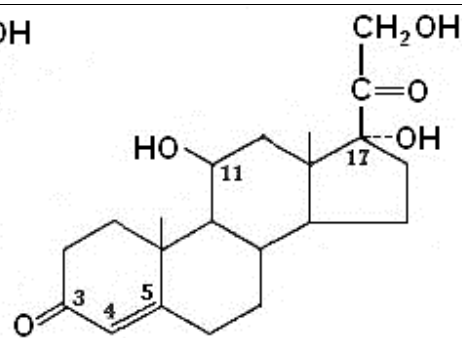
Глюкокортикостероиды (кортикостерон и кортизол) – C21-стероиды.

Мужские половые гормоны (тестостерон) – C19-стероиды.

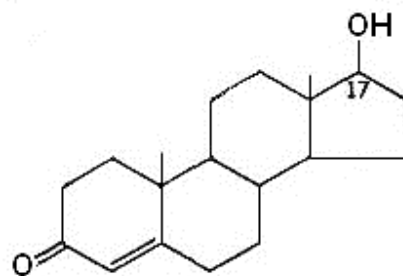
Женские половые гормоны (эстрадиол) – C18-стероиды.



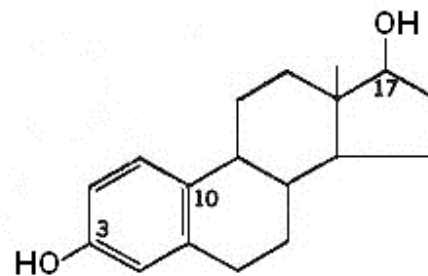
Кортикостерон



Кортизол
(17-оксикортикостерон)



Тестостерон

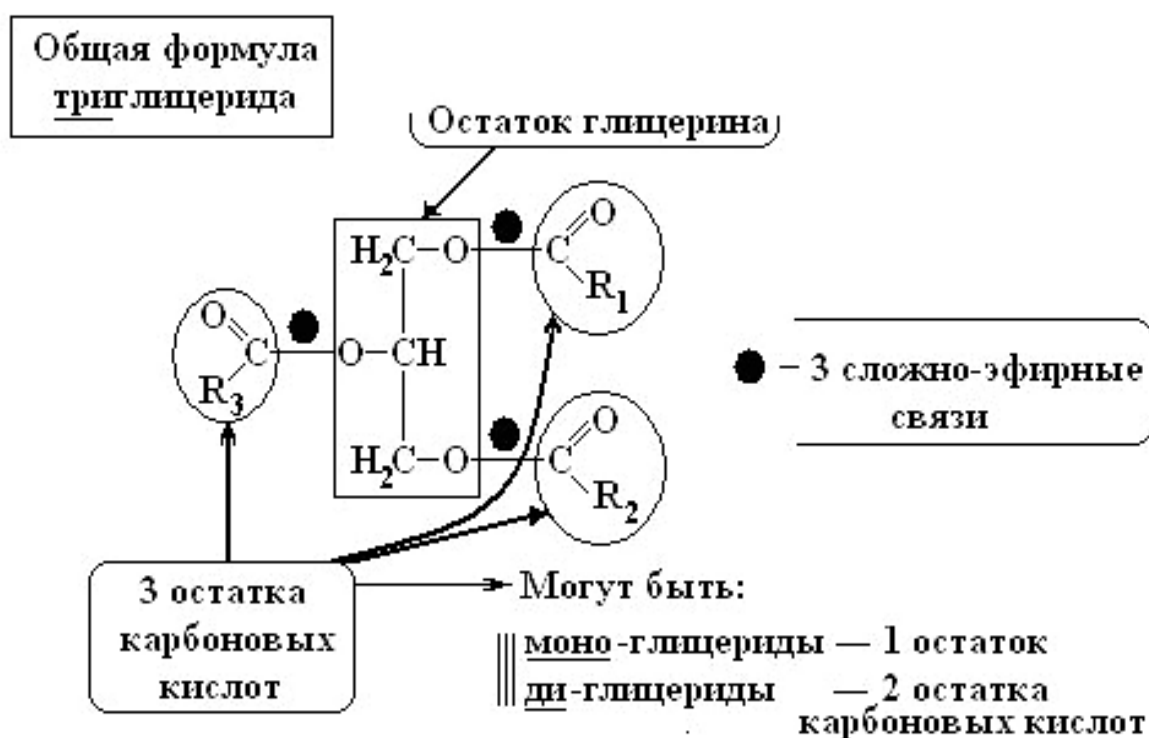


Эстрадиол

3.2.2. Простые омыляемые липиды (двухкомпонентные)

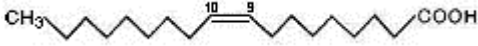
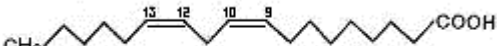
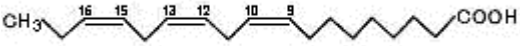
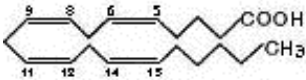
- Триглицериды (триацилглицерины, жиры, нейтральные жиры).

Триглицериды – **сложные эфиры** трёхатомного спирта глицерина и высших карбоновых кислот.



Свойства высших карбоновых (жирных) кислот

Карбоновые кислоты с длинными цепями (10÷20 атомов углерода), называют жирные кислоты, так как их впервые выделили из жиров. Все кислоты делят на 2 группы – *насыщенные* и *ненасыщенные*.

Насыщенные кислоты (все связи одинарные)	Ненасыщенные кислоты (содержат одну или несколько двойных связей)
Каприновая C10: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ Лауриновая C12: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ Миристиновая C14: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ Пальмитиновая C16: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ Стеариновая C18: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ Арахидовая C20: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	Олеиновая: C_{18:1}  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ Линолевая: C_{18:2}  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ Линоленовая: C_{18:3}  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ Арахидоновая: C_{20:4}  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$
- Молекулы гидрофобные - С высокой температурой плавления (от 31°C до 76°C) - При комнатной температуре – твёрдые (если атомов С в цепи меньше 10, то такие кислоты при комнатной температуре – жидкие).	- Двойные связи – в <i>цис</i>-конфигурации - Температура плавления более низкая (от -49°C до 14°C) - При комнатной температуре – жидкие - Линолевая и линоленовая кислоты для человека незаменимы (должны поступать с пищей)
Все свойства триацилглицеридов зависят и определяются составом жирных кислот в молекуле!	

Физико-химические свойства триглицеридов

Физические свойства:

1) Молекулы триглицеридов полностью гидрофобны (не растворяются в воде).

2) Агрегатное состояние при комнатной температуре зависит от состава жирных кислот:

- жидкие – содержат ненасыщенные кислоты (растительные масла);
- твёрдые – содержат насыщенные кислоты (животные жиры);
- жир человека (при температуре тела) жидкий, но несколько различается по составу и консистенции в зависимости от локализации в теле.

3) Плотность жира $\rho < 1$, поэтому он легче воды и плавает на её поверхности. Под действием поверхностно-активных веществ (ПАВ) или детергентов жиры хорошо эмульгируются. В кишечнике человека под действием желчных кислот (природных детергентов) образуется взвесь мельчайших капелек жира в воде, что способствует нормальному перевариванию пищевых жиров (рис. 3-5).

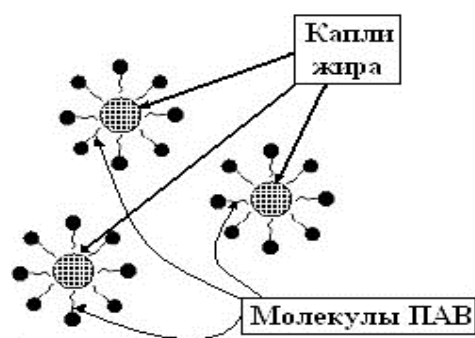
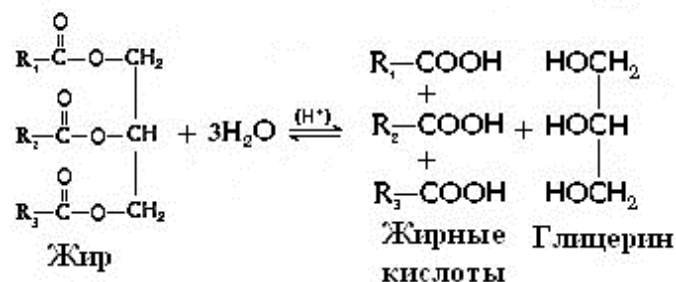


Рис. 3-5. Образование эмульсии

Химические свойства:

1) Гидролиз жира (кислотный и щелочной). Продукты гидролиза зависят от условий реакции. При кислотном гидролизе жир расщепляется на глицерин и свободные жирные кислоты.

Схема кислотного гидролиза жира



При щелочном гидролизе (реакция **омыления**), образуется глицерин и соли жирных кислот, называемые **мылами**.

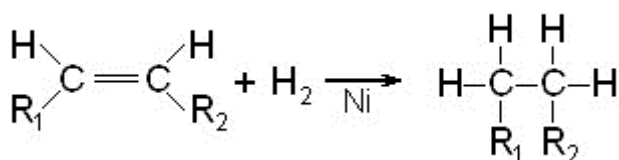
Именно реакция щелочного гидролиза жира объясняет термин «омыляемые и неомыляемые липиды».

Схема щелочного гидролиза жира



2) Молекулы жира, содержащие остатки ненасыщенных жирных кислот, вступают в реакции присоединения по двойным связям:

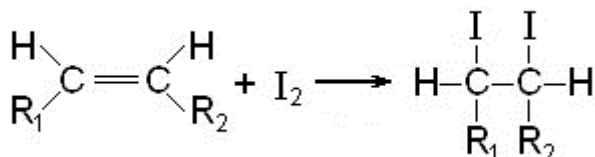
1. **Реакция гидрирования** или насыщения (присоединение водорода в присутствии металлических катализаторов).



Каталитическое гидрирование дешёвых ненасыщенных растительных масел лежит в основе производства маргарина (искусственного масла).

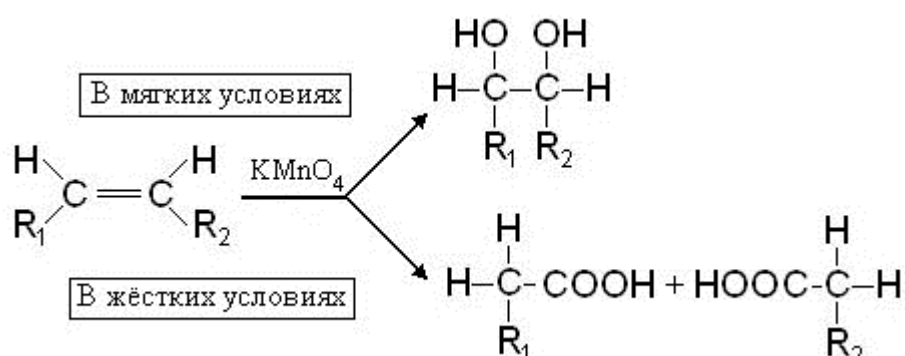
2. **Реакция галогенирования** (присоединение чаще всего йода).

По реакции с йодом определяют так называемое **йодное число** – меру ненасыщенности природного жира или масла (**йодное число** –



количество граммов йода, способное присоединиться к 100 г жира).

3. **Реакции окисления** под действием воздуха – являются частью процесса, называемого **прогорканием** масла.



Можно проводить окисление перманганатом калия и, в зависимости от условий окисления, произойдет, либо образование гликолей (двухато-

мные спирты), либо разрыв двойной связи с образованием двух карбоксильных (или альдегидных) групп.

3.2.3. Сложные омыляемые липиды (многокомпонентные)

Фосфолипиды

Фосфолипиды (ФЛ) – содержат 4 компонента (рис. 3-6).

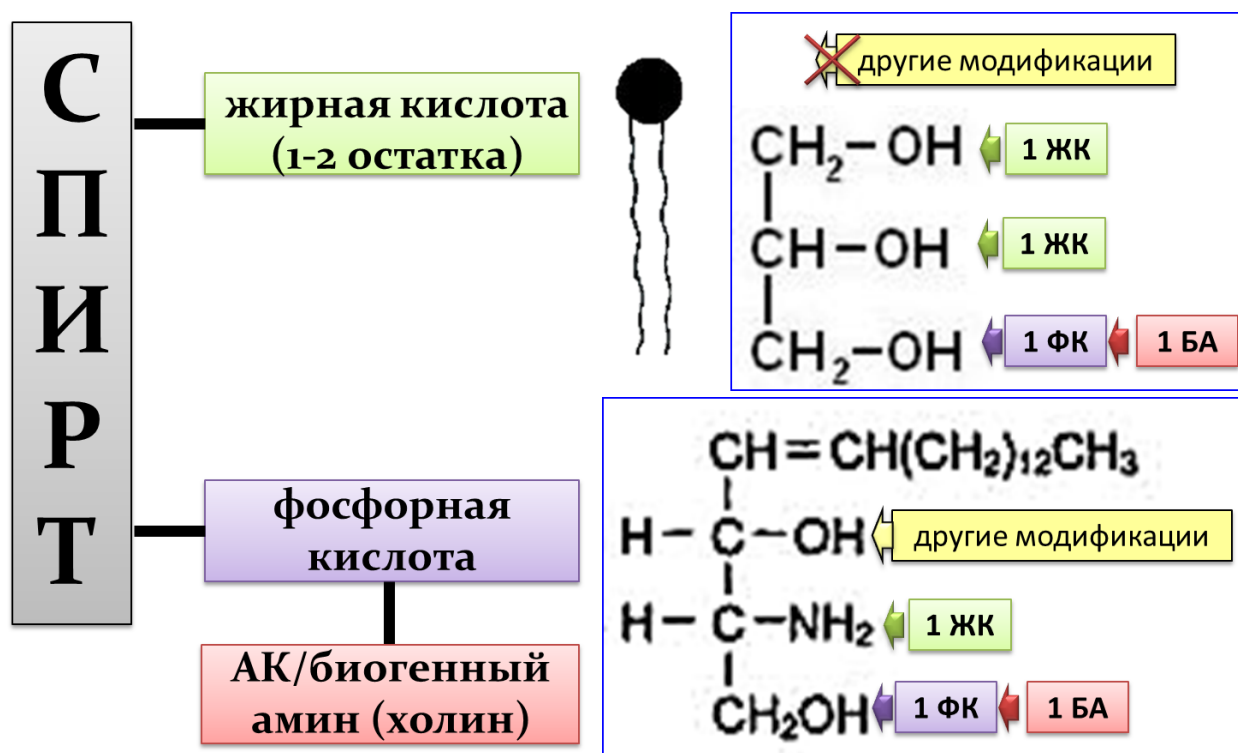


Рис. 3-6. Схематичное строение фосфолипидов

Строение фосфолипидов и их характеристики

Компоненты	Формулы и названия	
1. Основа – <u>спирт</u>	Глицерин $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$ Соответственно – ГлицероФЛ	Сфингозин $\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$ Соответственно – СфингоФЛ
2. Остатки жирных кислот (2 или 1)	Диглицерины $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_1 \\ \\ \text{CH}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$ Насыщенная (C₁₆-C₁₈) Ненасыщенная (C₁₆-C₂₀)	Церамиды (N-ацилсфингозины, старое название - керамиды) – остаток ЖК у аминокруппы при C-2. $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}-\text{C}-\text{R} \\ \\ \text{HOCH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
3. Остаток фосфорной кислоты (H ₃ PO ₄)	Самый простой фосфолипид - основа всех глицероФЛ $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_1 \\ \\ \text{CH}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(\text{OH})_2 \end{array}$ Место присоединения АК/биогенного амина Фосфатидная (фосфатидовая) кислота	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{HC}=\text{HC}-\text{CH}-\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R} \\ \\ \text{CH}-\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{P}(\text{OH})_2 \end{array}$ Фосфоцерамид
4. АК (аминокислота) или биогенный амин	Серин $\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ Этаноламин $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ Холин $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	
Названия ФЛ	В основе – название фосфатидной кислоты (фосфатидаты): фосфатидил + название АК/биогенного амина Фосфатидил серин Фосфатидил этаноламин Фосфатидил холин (лецитины)	Наиболее часто сфингоФЛ содержат аммониевое основание холин. Их называют сфингомиелины. Отличаются друг от друга остатками жирных кислот (от C₁₆ до C₂₄)
Местонахождения	Фосфоглицериды широко распространены в растениях, клетках животных и микроорганизмах	Впервые сфингомиелины были обнаружены в нервной ткани. Входят с липиды крови, встречаются во многих тканях в малых количествах

Гликолипиды

Гликолипиды (ГЛ) – содержат 3 компонента (рис. 3-7).



Рис. 3-7. Схематичное строение гликолипидов

Строение и характеристики гликолипидов

Компоненты	Формулы и названия	
1. Спирт – <i>сфингозин</i>	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}-\text{C}-\text{R} \\ \\ \text{HOCH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} $	
2. Остаток жирной кислоты у NH_2 - группы	В состав гликолипидов входят разные жирные кислоты (C-24, лигноцериновая, нервоновая). Часто они содержат остаток цереброновой кислоты (2-гидроксилигноцериновая кислота). Делятся на 2 группы в зависимости от углеводного компонента/остатка.	
3. Углеводный остаток	Моносахарид (чаще всего β-D-галактоза, реже – β-D-глюкоза) <u>Цереброзиды</u> $ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HN}-\text{C}-\text{R} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{HO} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} $ Гликозидная связь Галактоцереброзид	Олигосахариды (чаще – <i>ди-, три- и тетрасахариды</i>) <u>Ганглиозиды</u> $ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HN}-\text{C}-\text{R} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{HO} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} $ Один из ганглиозидов человека. Все молекулы обязательно содержат хотя бы один остаток сиаловой кислоты

Местонахождение молекул	Цереброзиды в наибольших количествах содержатся в миелиновых оболочках нервов.	Ганглиозиды были выделены из серого вещества мозга. Широко распространены и в других тканях
-------------------------	---	--

Основные свойства сложных омыляемых липидов

- ❖ Молекулы фосфолипидов **амфифильны или бифильны**. Состоят из двух частей – гидрофобной (с остатками жирных кислот) и гидрофильной (с остатком фосфорной кислоты и азотистым основанием). Остатки жирных кислот и остаток аминоспирта *сфингозина* (в сфингоФЛ) – это длинные углеводородные цепи. Поэтому эту часть молекул называют «гидрофобный хвост», а полярную часть называют «гидрофильная головка» (рис.3-8).
- ❖ При физиологических значениях pH гидрофильная часть молекулы является биполярным ионом.

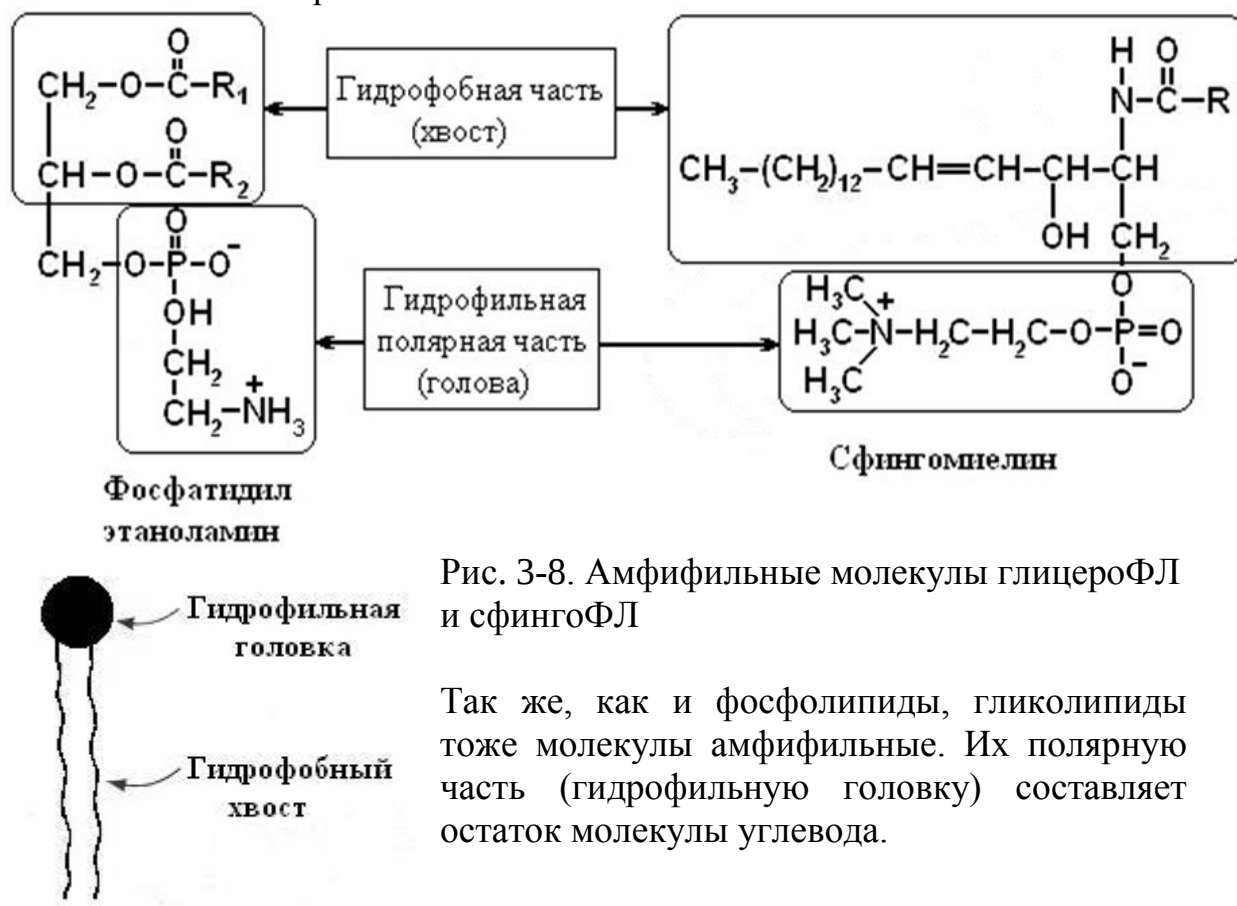


Рис. 3-8. Амфифильные молекулы глицероФЛ и сфингоФЛ

Так же, как и фосфолипиды, гликолипиды тоже молекулы амфифильные. Их полярную часть (гидрофильную головку) составляет остаток молекулы углевода.

- ❖ Углеводные цепочки в составе молекул гликолипидов выполняют рецепторную функцию. Они участвуют
 - а) в процессах межклеточного взаимодействия
 - б) в контактном торможении клеточного роста
 - в) в связывании токсинов и обезвреживании ядов
 - г) в обеспечении иммунной активности определённых клеток крови
- ❖ Молекулы гликолипидов и фосфолипидов легко гидролизуются под действием кислоты или ферментов (в живых клетках).

Участие фосфолипидов и гликолипидов в формировании клеточных мембран

- Общее свойство всех фосфолипидов и гликолипидов – их амфифильность.
- В водном окружении молекулы амфифилов, при определённой их концентрации, легко ассоциируют друг с другом и образуют мицеллы, у которых гидрофобные хвосты располагаются внутри, а полярные головы – снаружи (гидрофобные хвосты «прячутся» от воды).
- Фосфолипиды образуют такие мицеллы при очень низких концентрациях. Причём, они более склонны образовывать не мицеллы, а липидные двойные слои. Такие слои спонтанно формируются за счёт гидрофобных взаимодействий между отдельными молекулами фосфолипидов (они располагаются «хвост к хвосту») (рис. 3-9).
- Двойные слои из молекул фосфолипидов стремятся замкнуться на себя так, чтобы на концах слоёв не было углеводородных цепей, доступных для контакта с водой. Так образуются билипидные везикулы (пузырьки) (рис. 3-10).

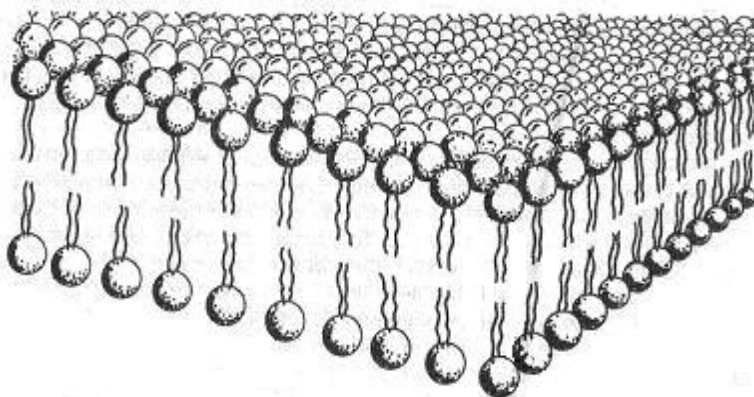
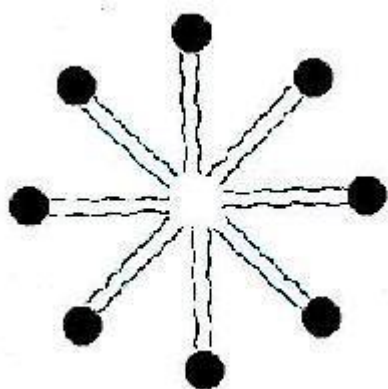
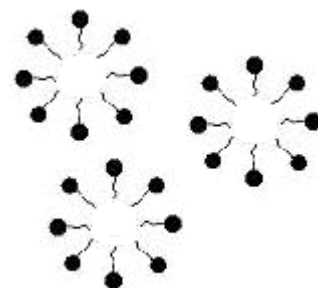


Рис. 3-9. Билипидный слой из амфифильных молекул фосфолипидов

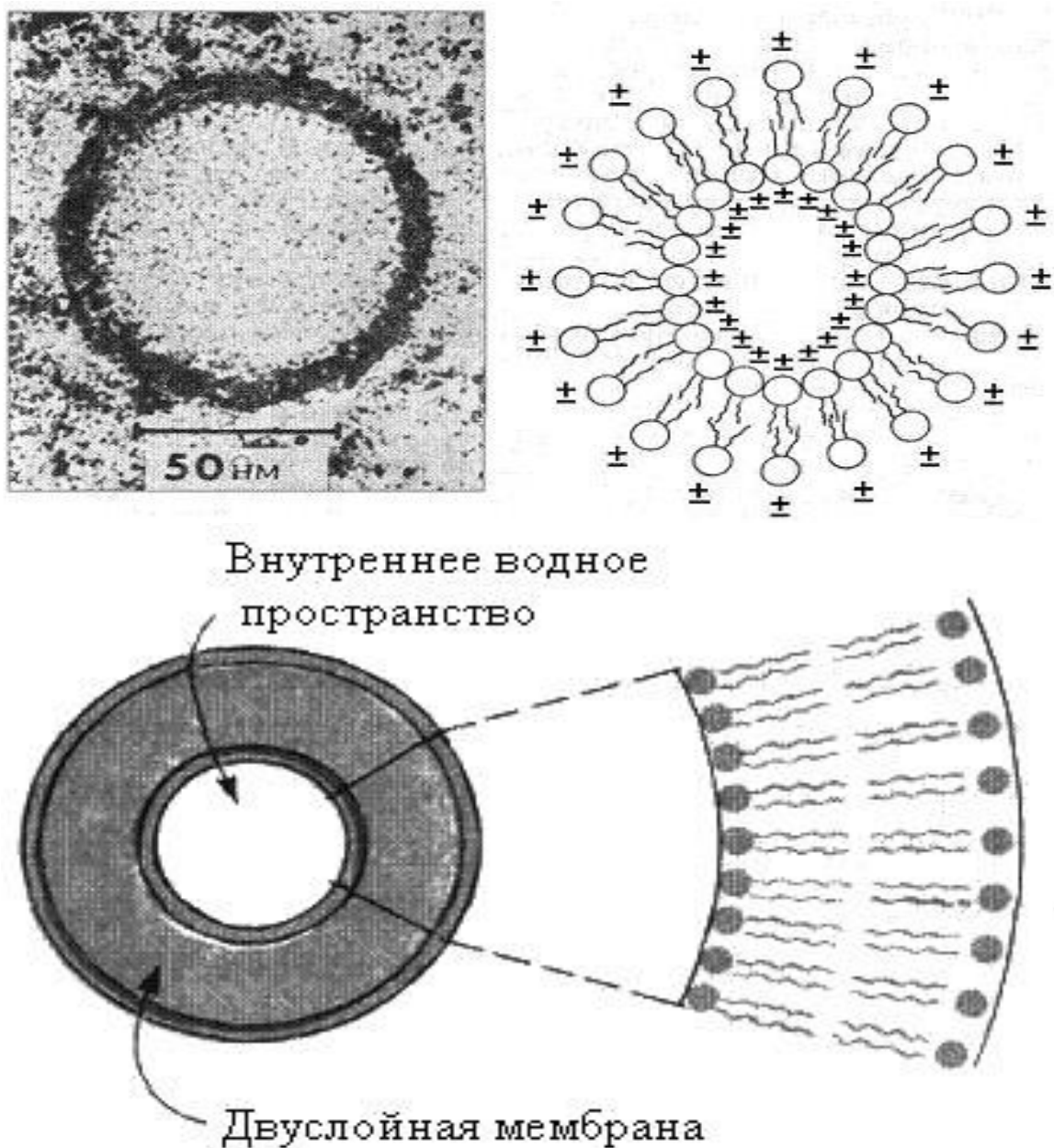


Рис. 3-10. Формирование билипидных везикул

- В образовании билипидных слоёв участвуют главным образом глицерофосфолипиды и гликолипиды.
- Сформировавшиеся таким образом липидные бислои образуют основу всех клеточных мембран.
- Билипидные клеточные мембраны включают в себя белковые молекулы. Соотношение *липид/белок* в мембранах меняется от 1:4 до 4:1. Молекулы белка могут располагаться интегрально или периферически. В состав мембран входят сложные белки – гликопротеины (рис. 3-11).

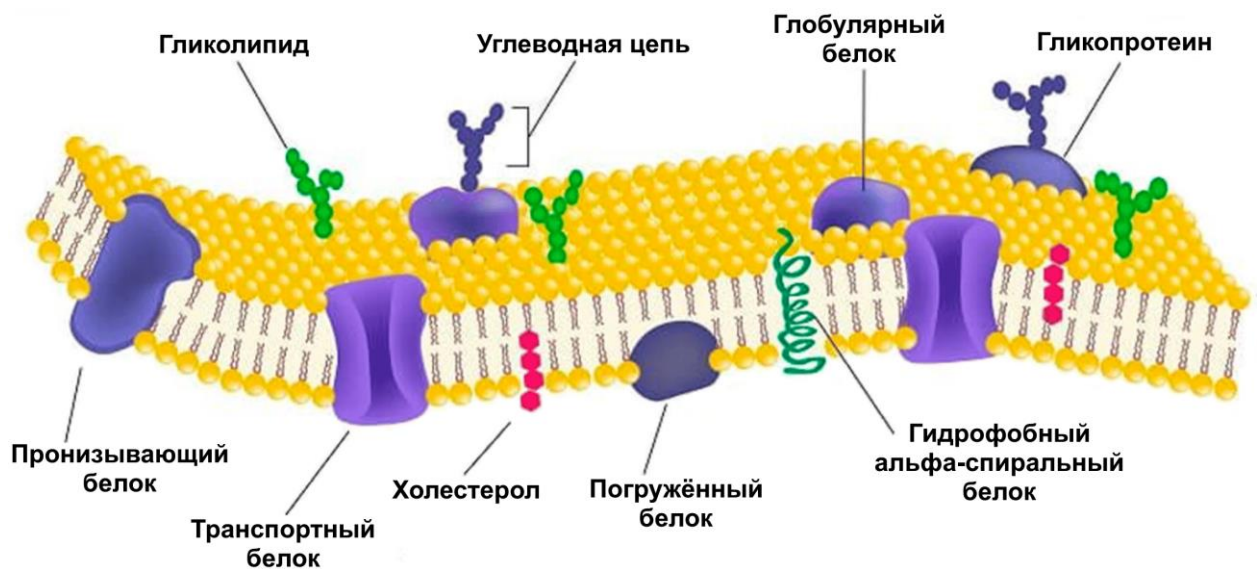


Рис. 3-11. Схема белково-липидного комплекса клеточной мембраны

Интегральные белки пронизывают мембрану, а периферические белки выступают снаружи мембраны, и легко экстрагируются из неё.

Обязательным компонентом любой клеточной мембраны является фосфатидилхолин. Кроме него в мембранах присутствует также сфингомиелин. Другие липиды содержатся в разных мембранах в разных соотношениях.

Липиды в составе мембран обеспечивают её свойство непроницаемости для ионов и многих полярных молекул (**избирательная проницаемость мембран**). Белки гликопротеины и гликолипиды своими углеводными компонентами отвечают за рецепторные свойства мембран.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Выберите один или несколько правильных ответов

1. ХОЛЕСТЕРИН – ОСНОВА ВСЕХ СТЕРОИДОВ ОРГАНИЗМА, К КОТОРЫМ ОТНОСЯТСЯ
 - 1) гормоны – эйкозаноиды
 - 2) желчные кислоты
 - 3) витамины – изопреноиды
 - 4) стероидные гормоны
 - 5) витамин Д
2. ОМЫЛЯЕМЫЕ ЛИПИДЫ В ОТЛИЧИЕ ОТ НЕОМЫЛЯЕМЫХ
 - 1) подвергаются гидролизу в присутствие кислоты
 - 2) не растворяются в воде
 - 3) содержат сложноэфирную связь
 - 4) не подвергаются гидролизу
3. ЖИРЫ И МАСЛА ОТЛИЧАЮТСЯ ДРУГ ОТ ДРУГА
 - 1) агрегатным состоянием при комнатной температуре
 - 2) составом жирных кислот
 - 3) количеством жирных кислот
 - 4) растворимостью в воде
4. ОСОБЕННОСТЬЮ ТРИГЛИЦЕРИНОВ ПО СРАВНЕНИЮ С ФОСФОЛИПИДАМИ ЯВЛЯЕТСЯ
 - 1) наличие сложноэфирной связи в молекуле
 - 2) наличие остатков жирных кислот
 - 3) полная гидрофобность молекулы
 - 4) способность к гидролизу
5. МОЛЕКУЛА ГЛИЦЕРИНА И ОСТАТКИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ СОЕДИНЯЮТСЯ С ПОМОЩЬЮ
 - 1) простой эфирной связи
 - 2) гликозидной связи
 - 3) сложноэфирной связи

4) амидной связи

6. ХОЛЕСТЕРИН ВКЛЮЧАЕТСЯ В КЛАСС

1) простых омыляемых липидов

2) неомыляемых липидов

3) аминоспиртов

4) сложных омыляемых липидов

7. К ЖЕЛЧНЫМ КИСЛОТАМ ОТНОСЯТСЯ

1) холестерин

2) холевая кислота

3) арахидоновая кислота

4) таурохолевая кислота

8. ГЛАВНОЙ ФУНКЦИЕЙ ДЛЯ ЛИПИДОВ ЯВЛЯЕТСЯ

1) защита внутренних органов от механических повреждений

2) построение клеточных мембран

3) обеспечение избирательной проницаемости клеточных мембран

4) создание энергетических запасов клетки

9. БЛАГОДАРЯ НАЛИЧИЮ ГИДРОФОБНОЙ И ГИДРОФИЛЬНОЙ ЧАСТЕЙ МОЛЕКУЛЫ ФОСФОЛИПИДОВ

1) способны эмульгироваться

2) формируют билипидные слои клеточных мембран

3) обеспечивают избирательную проницаемость клеточных мембран

4) служат основой для образования жировых капсул внутренних органов

10. ОСНОВУ ФОСФОЛИПИДОВ-ГЛИЦЕРИДОВ СОСТАВЛЯЮТ

1) церамид

2) диглицерид

3) сфингозин

4) фосфатидовая кислота

11. ОБЩЕЕ В СТРОЕНИИ ФОСФОЛИПИДОВ И ГЛИКОЛИПИДОВ ТО, ЧТО ОНИ

- 1) содержат углевод
- 2) включают фосфорную кислоту в молекулу
- 3) содержат в своём составе глицерин
- 4) содержат в своём составе сфингозин
- 5) включают в себя остаток жирной кислоты

12. ГЛИКОЛИПИДЫ ОБЕСПЕЧИВАЮТ

- 1) клетки энергией
- 2) рецепторные функции мембран
- 3) усвоение жирорастворимых витаминов в пищеварительном тракте
- 4) узнавание клетками друг друга

13. СОСТАВ ЛЕЦИТИНА ОТРАЖАЕТСЯ СХЕМОЙ

- 1) сфингозин + жирная кислота + фосфорная кислота
- 2) глицерин + 2 остатка жирных кислот + фосфат + холин
- 3) глицерин + фосфат + холин
- 4) церамид + β -галактоза

14. СФИНГОЗИН СВЯЗАН С ОСТАТКОМ ЖИРНОЙ КИСЛОТЫ

- 1) амидной связью
- 2) сложно-эфирной связью
- 3) простой эфирной связью
- 4) гликозидной связью

15. ФОСФАТИДОВАЯ КИСЛОТА ОТНОСИТСЯ К КЛАССУ

- 1) неомыляемых липидов
- 2) простых омыляемых липидов
- 3) сложных омыляемых липидов
- 4) стероидов

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

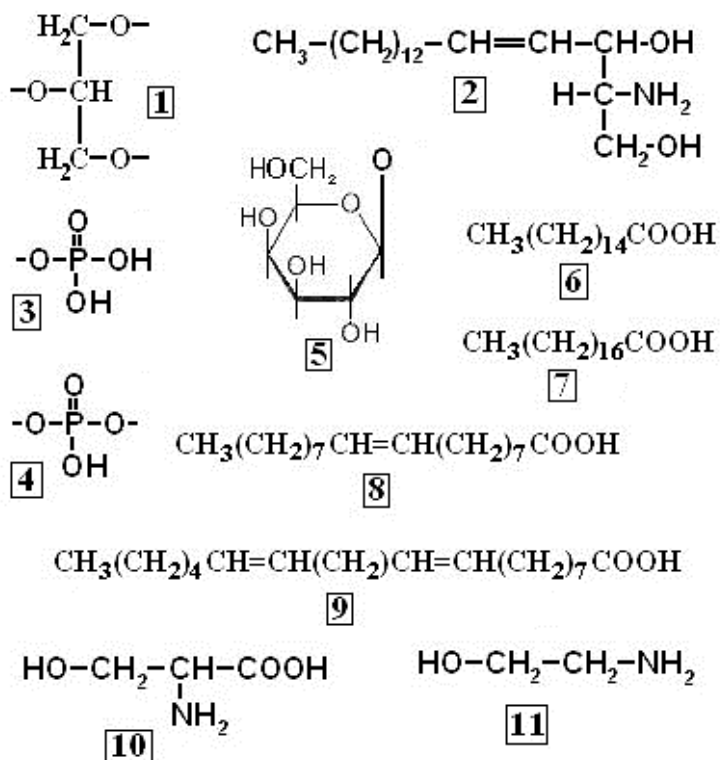
1. Что такое липиды, какими свойствами они обладают? Каковы особенности их структуры?

2. Каковы основные классы липидов и как их можно классифицировать на основе их структуры? Приведите примеры каждого класса липидов.

3. Что такое ненасыщенные и насыщенные жирные кислоты? Опишите их структуру и основные отличия друг от друга.

4. Из фракции клеточных мембран экстрагировали липиды смесью спирта и хлороформа. Затем эти экстрагированные липиды добавили к обработанным мембранам, и их целостность восстановилась. Какие липиды входят в состав мембран и экстрагируются оттуда органическими растворителями? Как себя ведут эти липиды в водном окружении? Почему, после добавления липидов мембраны восстанавливаются?

5. Из предложенных фрагментов составьте формулу фосфатидовой кислоты, глицерофосфолипида, сфингофосфолипида, гликолипида, масла и жира:



ЗАДАЧИ

1. Выберите правильные утверждения в этом вопросе и в вопросах №2 и 3:

а) простые липиды представлены двухкомпонентными веществами – сложными эфирами высших карбоновых кислот и спиртов;

б) липиды можно рассматривать как класс органических соединений, большинство из которых образованы тремя-четырьмя компонентами, соединёнными сложноэфирными связями;

в) липиды – органические соединения, нерастворимые в воде, но растворимые в органических растворителях;

г) неомыляемые липиды представляют собой наиболее сложно организованный класс липидов.

2. а) В природных жирах содержатся преимущественно простые триглицериды;

б) животные жиры более разнообразны по набору высших карбоновых кислот, входящих в их состав, чем растительные жиры;

в) в составе растительных жиров очень высока массовая доля ненасыщенных жирных кислот;

г) в составе бараньего жира содержится много остатков линолевой жирной кислоты.

3. а) Фосфолипиды найдены только в нервной ткани человека;

б) фосфатидилглицерин – обязательная составная часть всех фосфолипидов;

в) фосфолипиды и гликолипиды обеспечивают избирательную проницаемость клеточных мембран;

г) в состав фосфолипидов входят только насыщенные жирные кислоты.

4. Вес клетки *Escherichia coli* (*E. Coli*) равен приблизительно $2 \cdot 10^{12}$ г. Липиды в клетке от общего веса составляют 2%. Рассчитайте число молекул липидов в клетке, исходя из допущения, что средняя молекулярная масса липидов равна 700 Да.

5. Сколько изомеров можно составить для триацилглицерина, содержащего пальмитиновую, стеариновую и олеиновую кислоты? Будут ли эти изомеры оптически активны?

6. В жире крысы обнаружили триацилглицерины, содержащие пальмитиновую, стеариновую и линолевою кислоты. Составьте все возможные изомеры молекул L-триацилглицеринов, присутствующих в этом образце жира.

7. В бензоле растворили смесь пальмитил-стеарил-лаурилглицерина и фосфатидовой кислоты. Раствор смешали с водой и встряхнули. После расслоения этих фаз, концентрация какого липида в водной фазе будет выше?

8. Установите соответствие между ключевыми словами и смысловыми предложениями:

Ключевые слова: А – липиды

Б – стериды

В – фосфолипиды

Г – гликолипиды

Д – триглицерины

Смысловые предложения:

а) в химическом отношении являются сборной группой органических соединений;

б) являются сложными эфирами жирных кислот и глицерина;

в) содержат кроме остатка высших кислот и спирта фосфорную кислоту и азотистое основание;

г) представляют сложные эфиры жирных кислот и полициклических спиртов;

д) содержат наряду с остатками многоатомного спирта и высшей карбоновой кислоты остаток углевода.

9. Смесь липидов содержит: фосфатидилэтаноламин, фосфатидилсерин, фосфатидовую кислоту и галактоцереброзид. Изобразите формулы этих молекул. Провели электрофорез этой смеси при $pH = 7,0$. Какие из этих соединений будут оставаться на старте, какие будут двигаться к катоду или аноду?

10. Сравните структуру изопрена (стр. 44), β -каротина и ретинола. Сколько изопреновых единиц содержат каротин и ретинол?

11. Какие вещества образуются при реакции *трилинолеина* со следующими реагентами:

а) H_2/Ni ;

б) $NaOH$ /нагревание;

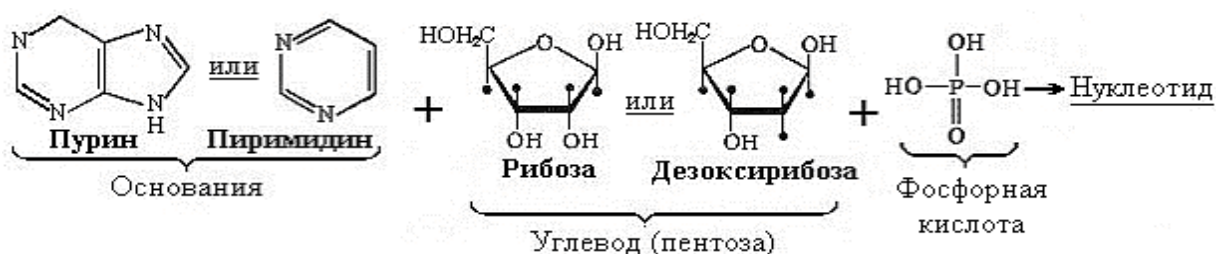
в) Br_2 /бромная вода.

ТЕМА 4. НУКЛЕОТИДЫ И НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

В основе терминов «нуклеотиды» и «нуклеиновые кислоты» лежит слово «**нуклеос**» – ядро. Объясняется это тем, что впервые нуклеиновые кислоты были выделены из ядра клеток. Нуклеиновые кислоты – огромные линейные полимеры, состоящие из нуклеотидов. Разделы современной науки, изучающая различные типы НК, называются *РНомика* (изучение различных РНК, кроме матричной), *транскриптомика* (исследование матричной РНК и ее предшественников), *геномика* (изучение ДНК).

4.1. Компоненты нуклеотидов и нуклеиновых кислот

Все нуклеотиды построены из отдельных блоков трёх видов – азотистого основания, углевода пентозы и остатка фосфорной кислоты.



Что можно построить из отдельных компонентов?

<u>Нуклеозид</u> (N-гликозид азотистого основания и пентозы)	Азотистое основание + Пентоза Связь – N-гликозидная	Азотистое основание
<u>Нуклеотид</u> (Фосфорный эфир нуклеозида)	Нуклеозид + Фосфорная кислота Связь – сложноэфирная	Азотистое основание
<u>Нуклеиновая кислота</u>	Гетерополи— нуклеотид Связь – фосфодиэфирная (межнуклеотидная)	

4.2. Структура и формулы составных частей нуклеиновых кислот

4.2.1. Азотистые основания

Азотистые основания, входящие в состав нуклеотидов, делят на две группы по гетероциклическому кольцу – пуриновые и пиримидиновые.

Все азотистые основания могут находиться в двух таутомерных формах: лактимной (гидроксильной) и лактамной (оксо). В состав нуклеотидов входит наиболее устойчивая лактамная форма, которая и приведена на рисунках 4-1 и 4-2.

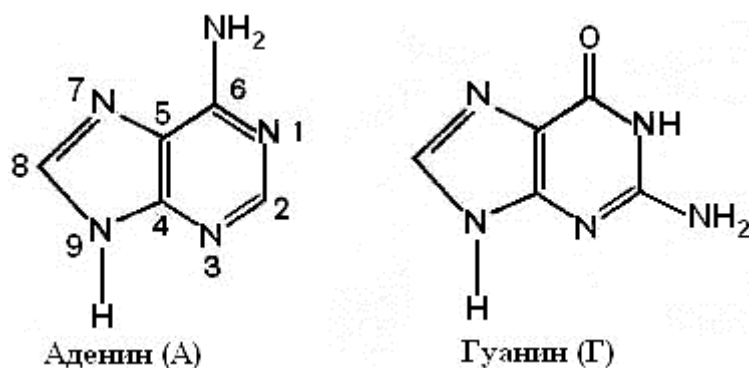


Рис. 4-1. Пуриновые азотистые основания – аденин и гуанин

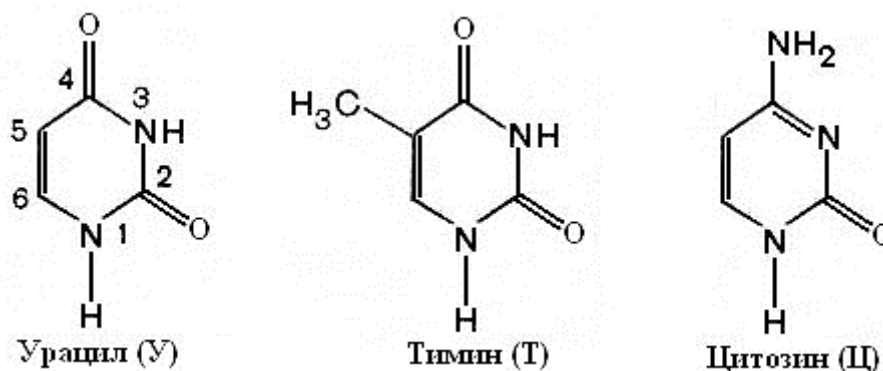
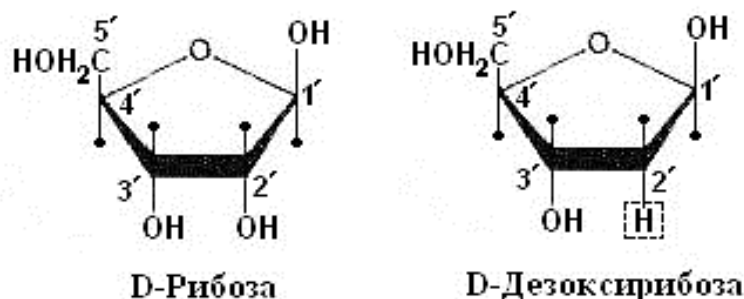


Рис. 4-2. Пиримидиновые азотистые основания – урацил, тимин и цитозин

4.2.2. Углеводный компонент – пентоза



Углеводный компонент нуклеотидов – **пентоза**, представлен двумя молекулами: β-D-рибозой и её производным 2'-дезоксид-β-D-рибозой. В дезоксирибозе в положении 2' отсутствует атом кислорода.

Углеродные атомы в кольце пентозы нумеруют со штрихами. Это позволяет отличать номера атомов в гетероциклах пуринов и пиримидинов от номеров атомов углерода в кольце рибозы или дезоксирибозы.

4.2.3. Нуклеозиды

Это β -N-гликозиды азотистого основания и пентозы.

В нуклеозидах азотистое основание соединено с остатком рибозы (или дезоксирибозы) **β -N-гликозидной** связью. Связь образуется между атомом **N-1** в пиримидиновом кольце *или* **N-9** в пуриновом кольце и атомом **C-1'** в кольце пентозы (рис. 4-3 и 4-4).

Названия нуклеозидов: Пуриновые нуклеозиды называют, заменяя в названии азотистого основания окончание «-ин» на окончание «-озин». Следовательно, пуриновые нуклеозиды будут называться **аденозин** и **гуанозин**. Если в нуклеозид входит дезоксирибоза, а не рибоза, то это отображают в названии – **дезоксиаденозин** (dA) и **дезоксигуанозин** (dG).

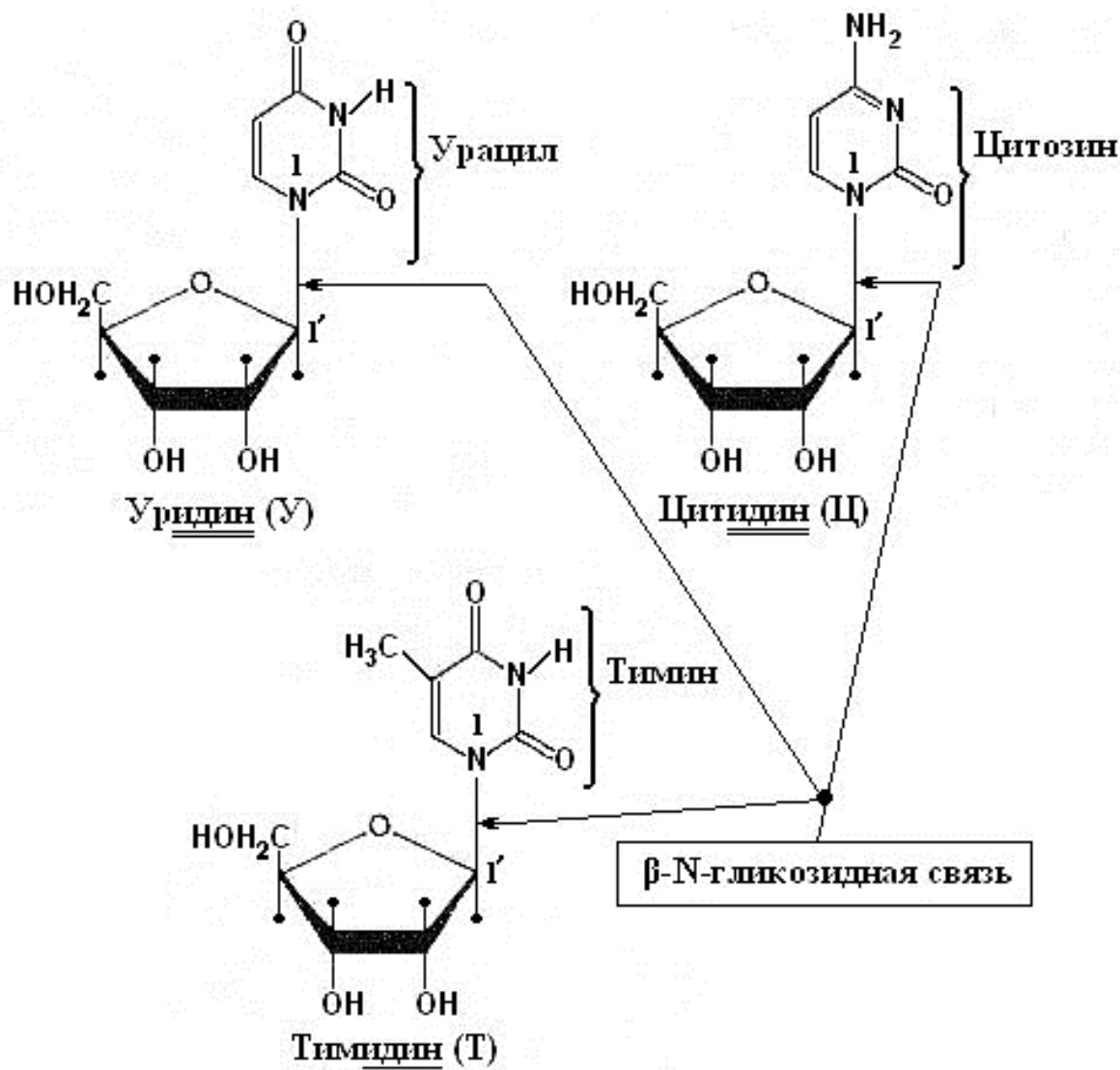


Рис. 4-3. Пиримидиновые нуклеозиды

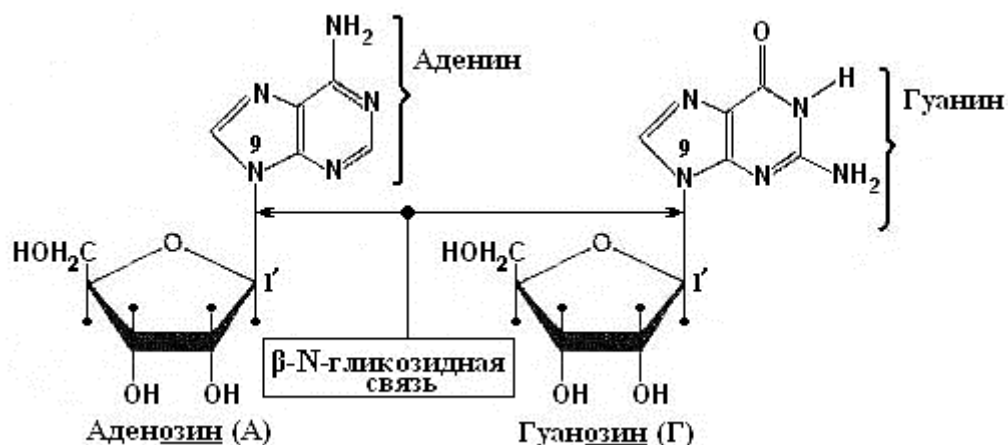


Рис. 4-4. Пуриновые нуклеозиды

Пиримидиновые нуклеозиды называют, заменяя окончания в названии основания на «-идин». Следовательно, названия пиримидиновых нуклеозидов будут цитидин, тимидин и уридин. Нуклеозиды с дезоксирибозой тоже называют дезоцитидин и дезогуанидин. Исключение – название тимидин для дезокситимидина, т.к. такой нуклеозид с рибозой в составе РНК практически не встречается.

Нуклеозиды легко гидролизуются в кислой среде и устойчивы к гидролизу в щелочной среде.

4.2.4. Нуклеотиды (монофосфаты)

Это сложные эфиры нуклеозида и фосфорной кислоты.

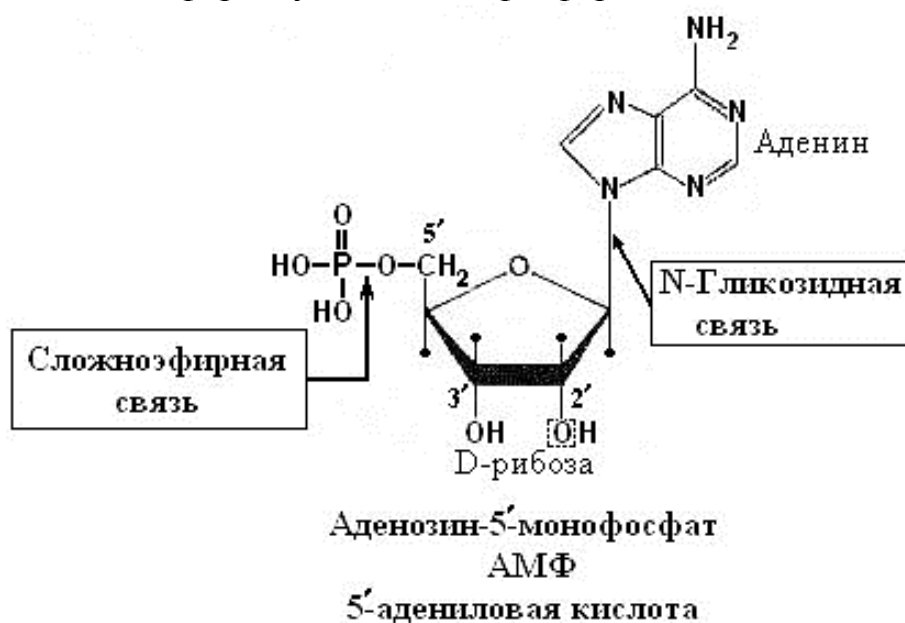


Рис. 4-5. Строение нуклеотида

В нуклеозидах возможно фосфорилирование по С-2', С-3' и С-5' в кольцо рибозы и по С-3' и С-5' в кольцо дезоксирибозы. При гидролизе ДНК

и РНК получают нуклеозид-5'- и нуклеозид-3'-фосфаты. В свободной форме в клетках встречаются нуклеозид-5'-фосфаты (рис. 4-5). В названиях нуклеотидов обычно указывают номер фосфорилированного атома углерода (аденозин-5'-монофосфат или аденозин-3'-монофосфат).

Для нуклеозид-5'-монофосфатов обычно используют следующие сокращённые названия:

аденозинмонофосфат – АМФ
 гуанозинмонофосфат – ГМФ
 цитидинмонофосфат – ЦМФ
 уридинмонофосфат – УМФ
 дезоксиаденозинмонофосфат – дАМФ
 дезоксигуанозинмонофосфат – дГМФ
 дезоксцитидинмонофосфат – дЦМФ
 тимидинмонофосфат – дТМФ

Как фосфорные эфиры все нуклеотиды являются сильными кислотами и называются, соответственно, адениловой, гуаниловой, цитидиловой, уридиловой и тимидиловой кислотами.

4.2.5. Нуклеотиды (содержащие макроэргическую связь – трифосфаты)

Они являются основными источниками энергии для живых клеток.

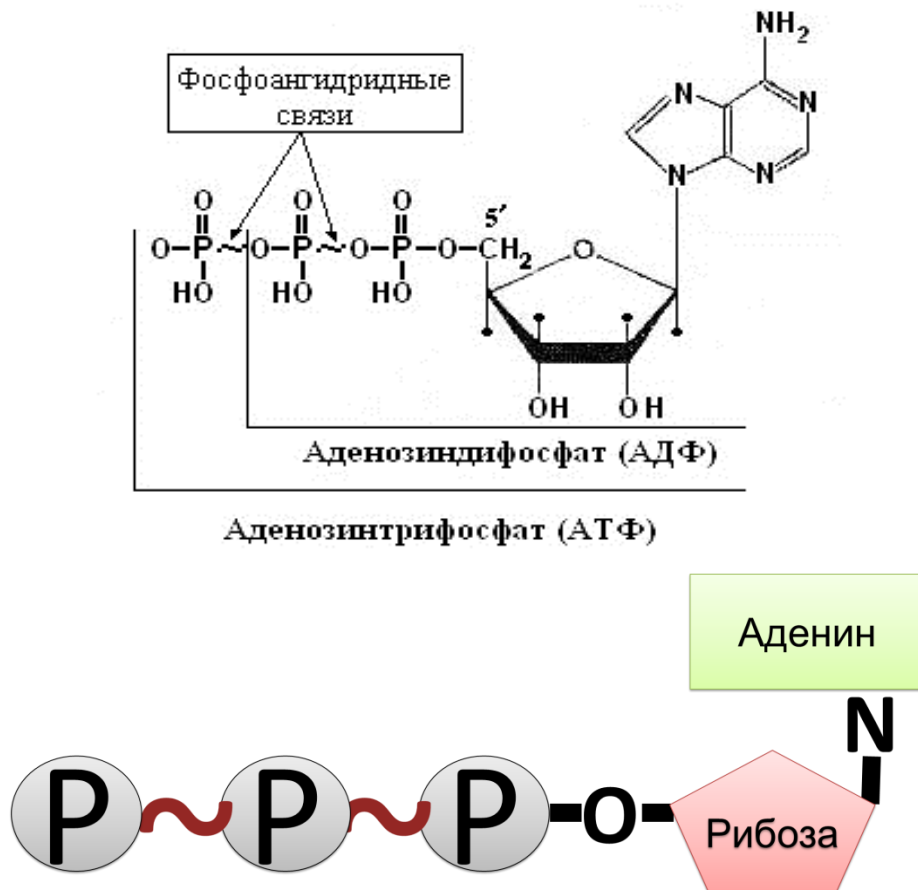


Рис. 4-6. Формула нуклеозидтрифосфата – АТФ и его схематичное отображение

К фосфатной группе любого нуклеозидмонофосфата может присоединяться остаток второй молекулы фосфорной кислоты, а к ней – третьей молекулы (рис. 4-6). Между остатками фосфорной кислоты образуется фосфоангидридная связь, которую обозначают волнистой чертой и называют **макроэргической**.

Макроэргическими называют связи, при гидролизе которых в физиологических условиях, выделяется больше 30 кДж/моль свободной энергии. Гидролиз сложноэфирной связи между углеродом рибозы и фосфорной кислотой освобождает значительно меньше (≈ 12 кДж/моль) энергии.

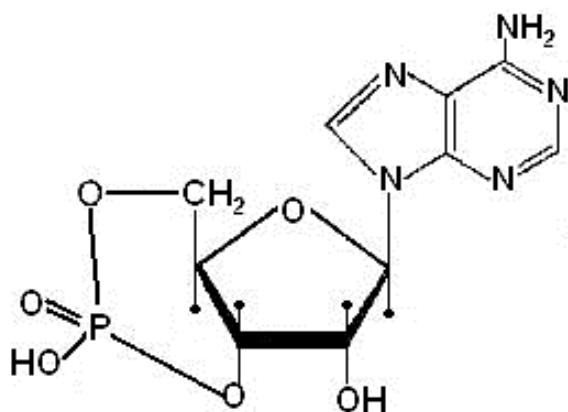
Молекулы с макроэргическими фосфоангидридными связями называют **макроэргами** и пользуются их сокращёнными названиями (АДФ-АТФ, ГДФ-ГТФ, УДФ-УТФ, ЦДФ-ЦТФ). В молекулах дифосфатов содержится одна макроэргическая связь, а в молекулах трифосфатов – две макроэргические связи.

Живые клетки используют энергию, освобождающуюся при гидролизе макроэргических связей, для поддержания своей жизнедеятельности.

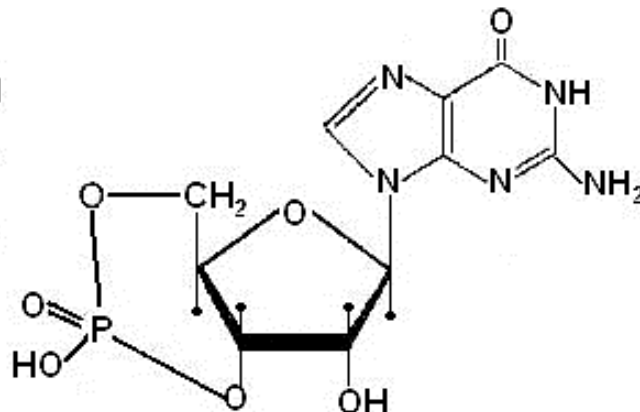
4.2.6. Циклические нуклеотиды – нуклеотиды со специфическими функциями

Кроме уже описанных нуклеотидов существует ещё один вид нуклеотидов, в которых остаток фосфорной кислоты соединён одновременно с двумя атомами углерода рибозы (рис. 4-7). Такие нуклеотиды называют **циклическими** и в их названиях указывают номера атомов углеродов, с которыми образованы сложноэфирные связи: 3',5'-АМФ или цАМФ, 3',5'-ГМФ или цГМФ.

Циклические нуклеотиды выполняют функции особых, специализированных регуляторов и образуются в живых клетках под действием специфических ферментов (**нуклеотид-циклазы** – аденилат-циклазы и гуанилат-циклазы).



Аденозин-3',5'-циклофосфат
цАМФ



Гуанозин-3',5'-циклофосфат
цГМФ

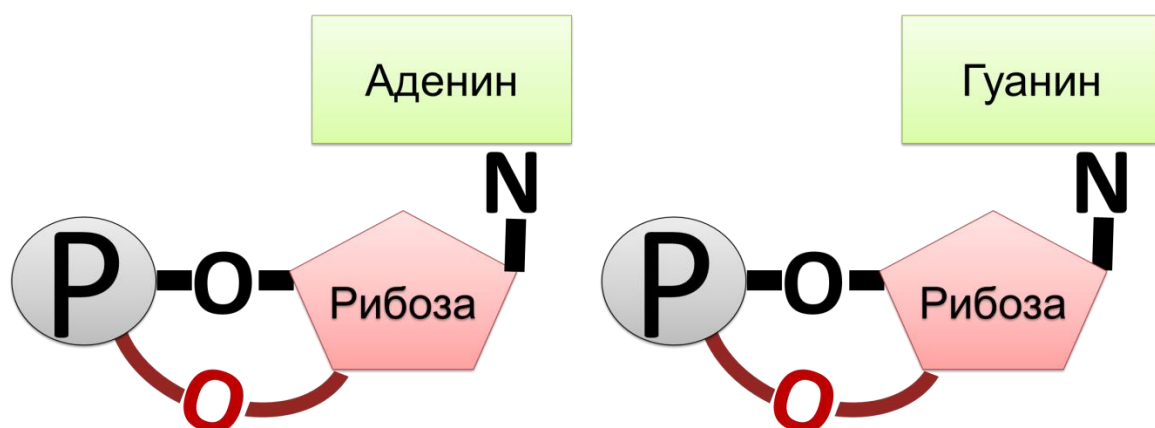


Рис. 4-7. Строение циклических нуклеотидов и их схематичное отображение

4.2.7. Нуклеотиды – кофакторы

Кроме нуклеотидов, построенных на основе азотистых оснований, существуют особые нуклеотиды, в состав которых входят некоторые витамины. Такие нуклеотиды являются небелковой частью (**кофакторы**) некоторых сложных ферментов и обеспечивают протекание самых разных реакций в процессе обмена веществ живых клеток.

Очень распространёнными в клетках кофакторами служат два нуклеотида – НАД⁺ и ФАД.

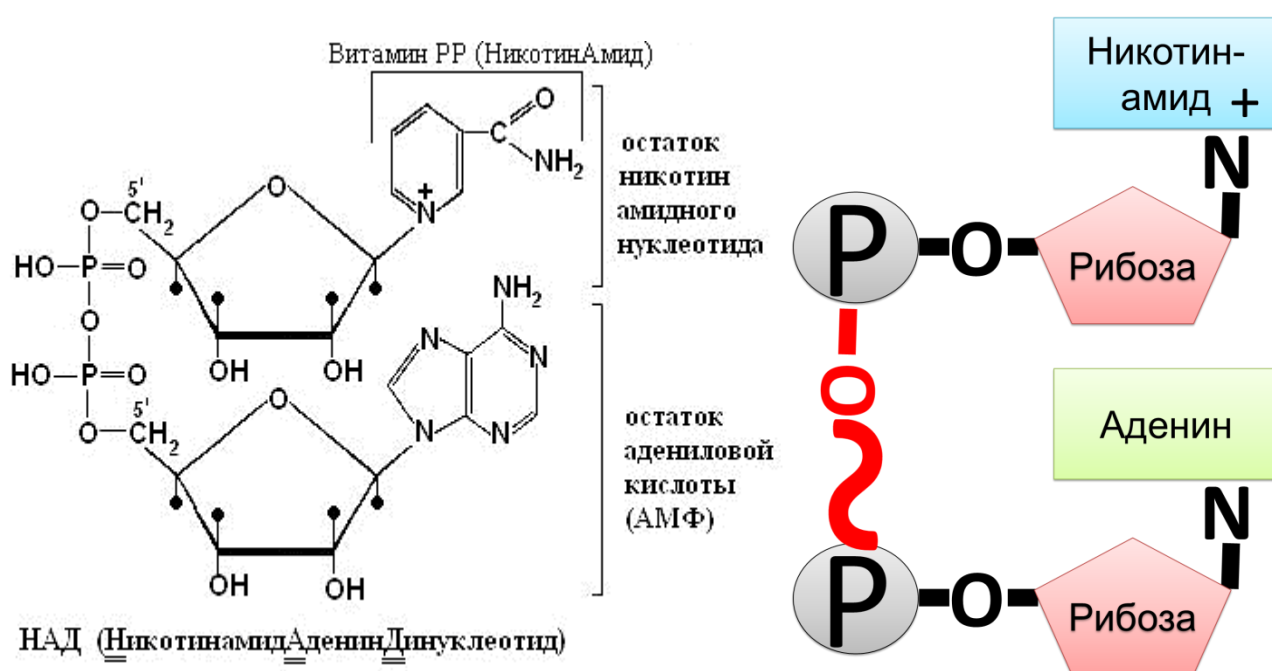


Рис. 4-8. Строение НАД⁺ и его схематичное отображение

Молекула НАД⁺ (никотинамиддинуклеотид окисленный) представляет собой **динуклеотид** – соединение двух нуклеотидов через остатки фосфорной кислоты (рис. 4-8). Один из нуклеотидов – АМФ, второй – нуклеотид, построенный на основе витамина РР (никотинамид). В молекуле НАД⁺ (никотинамиддинуклеотидфосфат окисленный) имеется дополнительный фосфат в положении 2' рибозы АМФ.

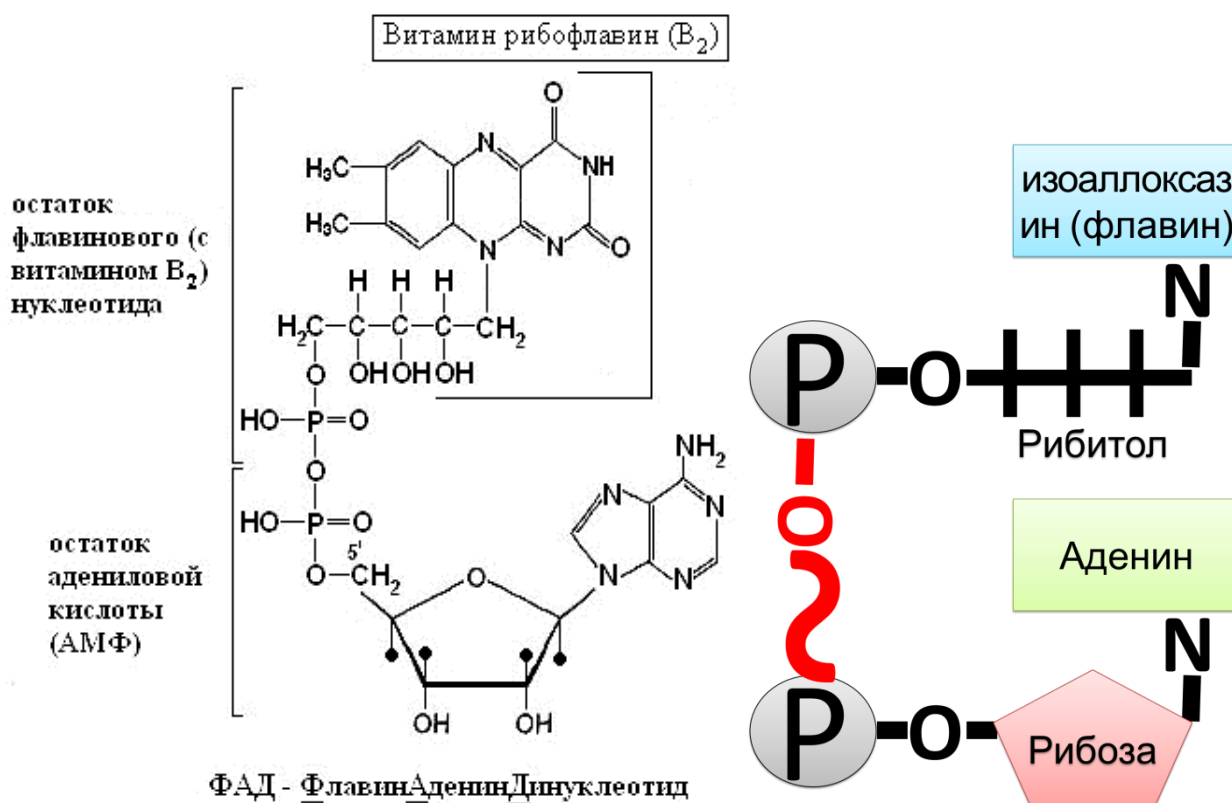
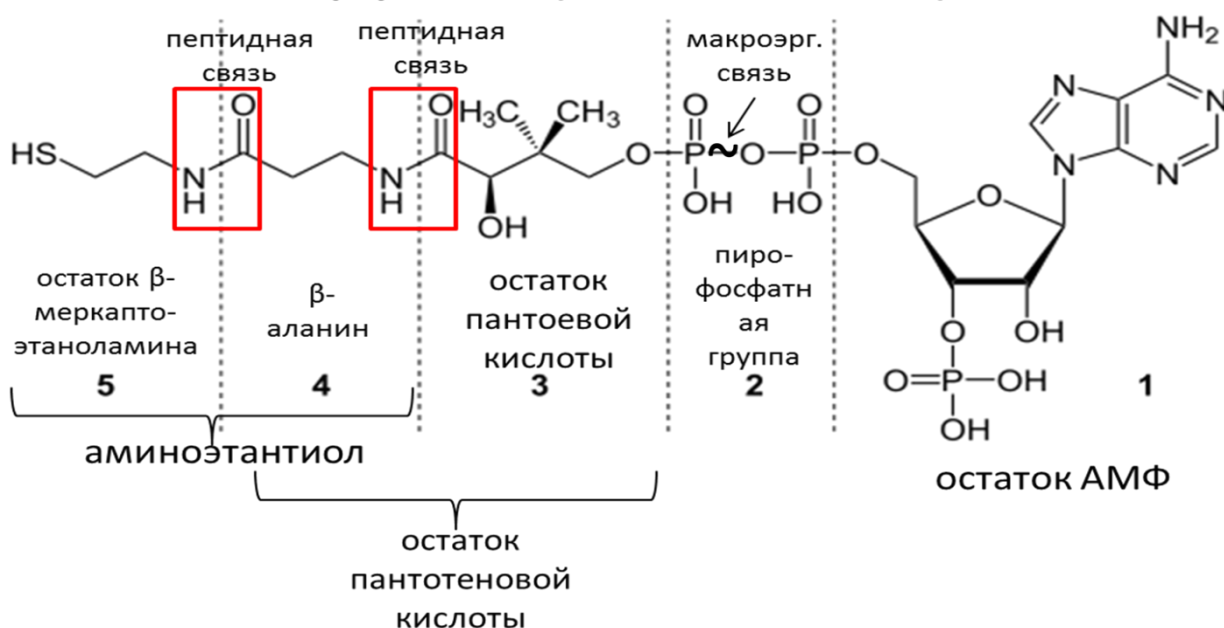


Рис. 4-9. Строение ФАД и его схематичное отображение

Молекула ФАД (флавинадениндинуклеотид, рис. 4-9) состоит из АМФ и флавиномононуклеотида (ФМН), производного витамина В₂ (рибофлавин), в котором вместо молекулы пентозы содержится многоатомный спирт рибитол.

Важная роль в обмене веществ принадлежит коферменту (коэнзиму) А (HS~КоА, рис. 4-10) в состав которого входит витамин В₅ (пантотеновая кислота). КоА участвует в активации карбоновых кислот, превращая их в реакционноспособные тиоэфиры.

Кофермент А (коэнзим А, HSKoA)



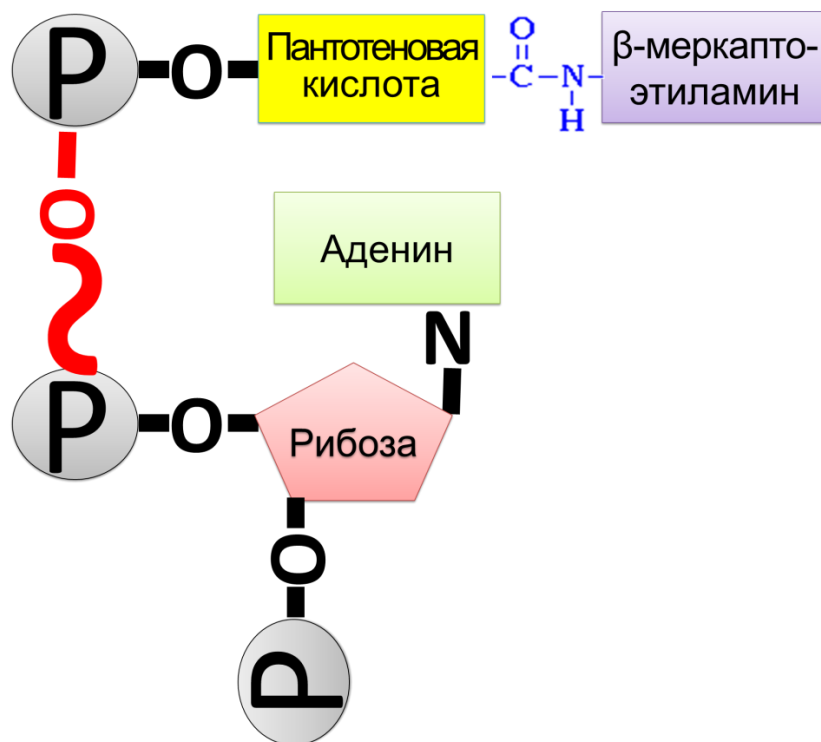


Рис. 4-10. Строение кофермента А и его схематичное отображение

4.2.8. Функции нуклеотидов и нуклеозидов

1. Нуклеотиды – блоки для построения молекул нуклеиновых кислот.
2. Нуклеотиды-макроэрги – *источники энергии для клеток*:
 АТФ – универсальный макроэрг
 УТФ – специфический макроэрг обмена углеводов
 ЦТФ – специфический макроэрг обмена липидов
3. Циклические нуклеотиды – специализированные регуляторы в клетках.
4. Нуклеотиды особого состава – кофакторы сложных ферментов.
5. Нуклеозиды-антибиотики (вырабатываются микроорганизмами).

4.2.9. Нуклеиновые кислоты

4.2.9.1. Межнуклеотидные связи

Нуклеиновые кислоты – длинные полимерные цепи, в которых отдельные нуклеотиды соединены друг с другом фосфодиэфирной связью. В образовании этой связи участвует гидроксил С-3' атома ribозы одного нуклеотида и гидроксил фосфорной кислоты, соединённой с С-5' атома ribозы второго нуклеотида (рис. 4-11). То есть остаток фосфорной кислоты служит мостиком для соединения нуклеотидов друг с другом.

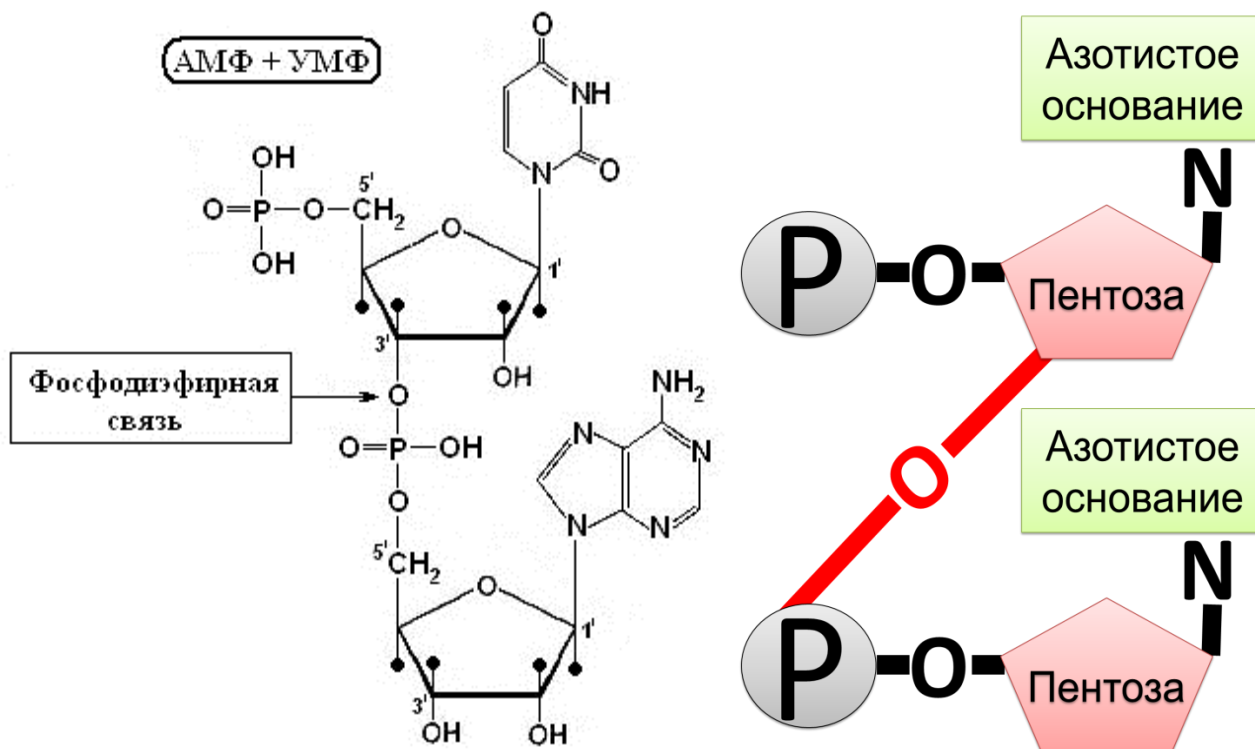


Рис. 4-11. Строение динуклеотида и его схематичное отображение

При образовании длинной полинуклеотидной цепи последующие нуклеотиды присоединяются в направлении 5'→3', образуя связь через фосфатные мостики.

4.2.9.2. Структура и свойства нуклеиновых кислот

1. ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота

ДНК является длинноцепочечным полимером с диэфирными межнуклеотидными связями между атомами С-3' и С-5' пентоз (это показано на рисунке 4-12 фрагмента цепи).

Цепи построены из четырёх разных дезоксирибонуклеотидов: дАМФ, дГМФ, дЦМФ и дТМФ (рис. 4-12).

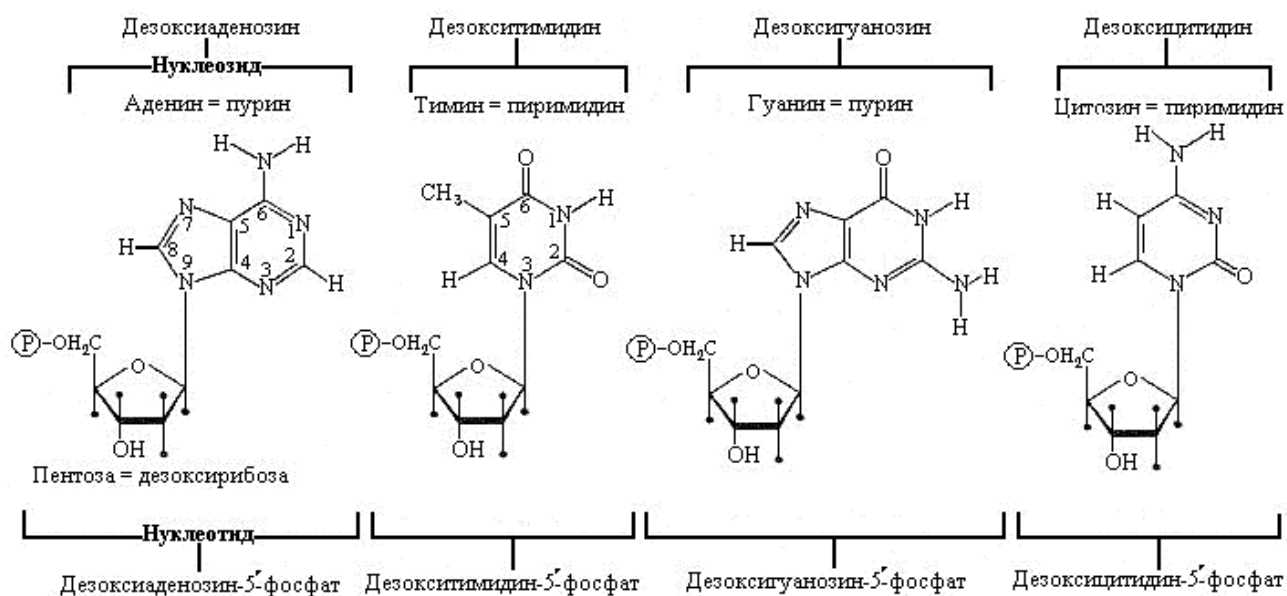


Рис. 4-12. Нуклеотиды, входящие в состав ДНК

На схеме строения цепи (рис. 4-13) горизонтальные линии обозначают углеродную структуру дезоксирибозы с присоединёнными азотистыми основаниями к атому С-1'. Диагонали изображают диэфирную связь через фосфорную кислоту между атомами С-3' и С-5'.

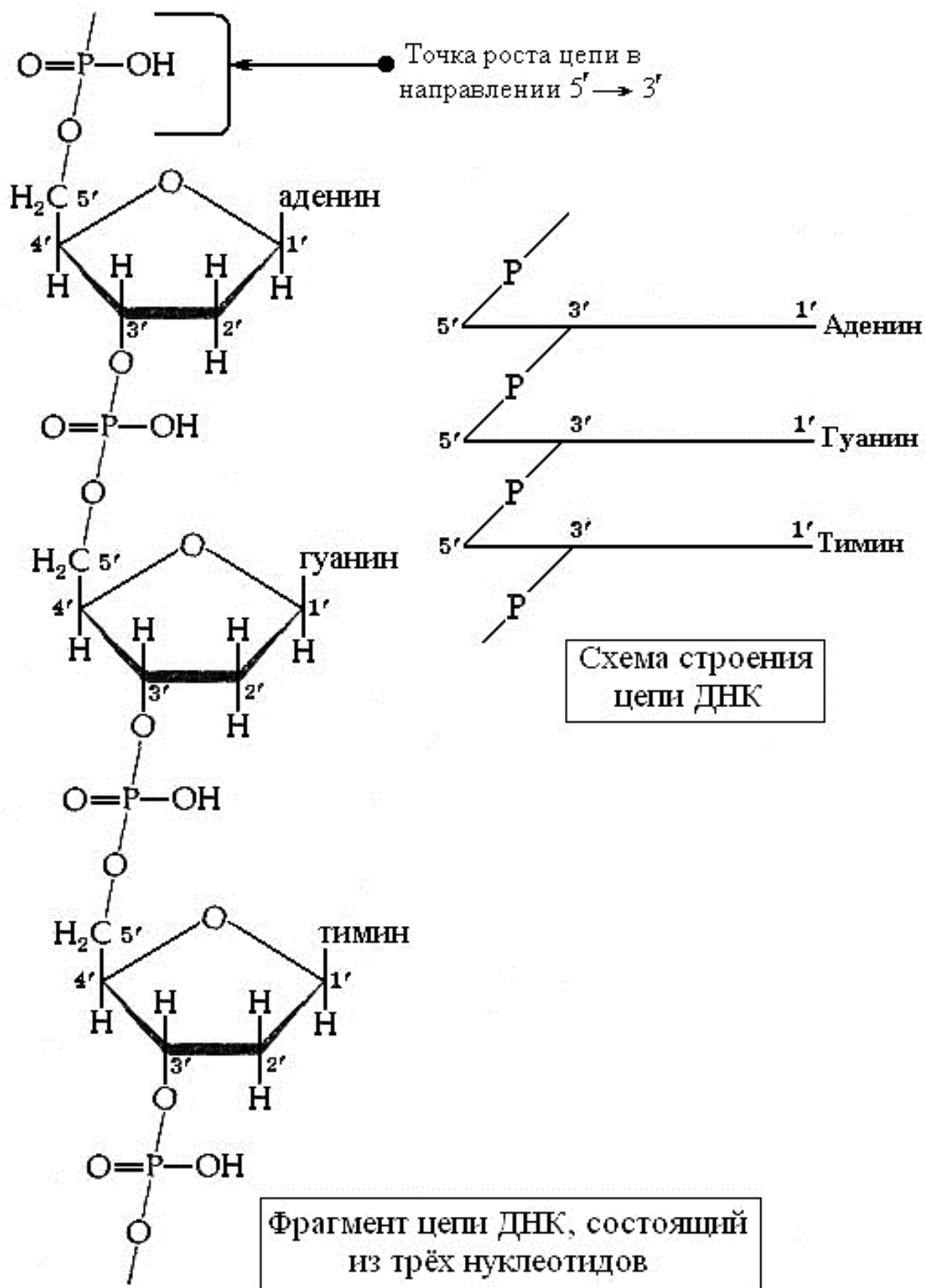


Рис. 4-13. Схема соединения трёх нуклеотидных звеньев в цепи ДНК

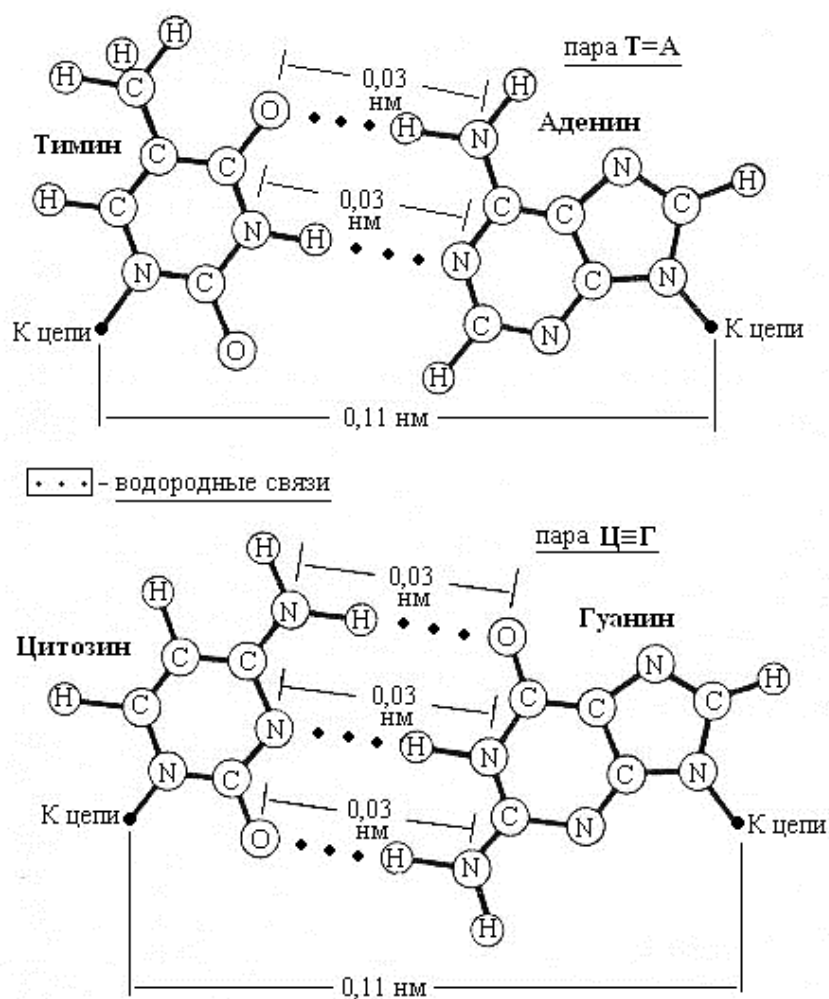


Рис. 4-14. Водородные связи в комплементарных парах оснований

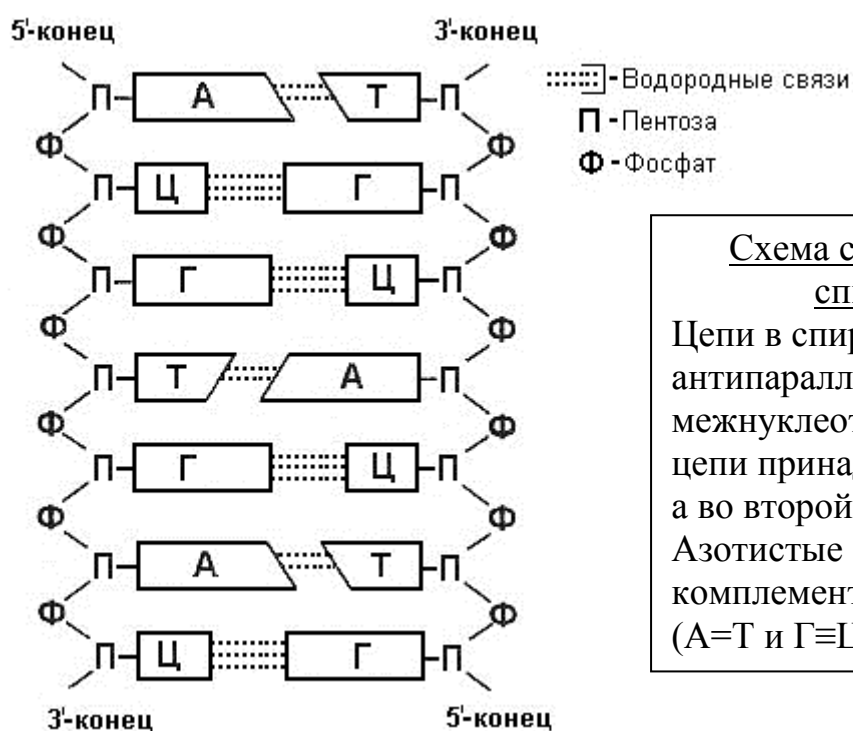


Схема строения двойной спирали ДНК.

Цепи в спирали антипараллельны, то есть межунауклеотидные связи в одной цепи принадлежат к типу 5'→3', а во второй цепи – к типу 3'→5'. Азотистые основания образуют комплементарные пары (A=T и Г≡Ц).

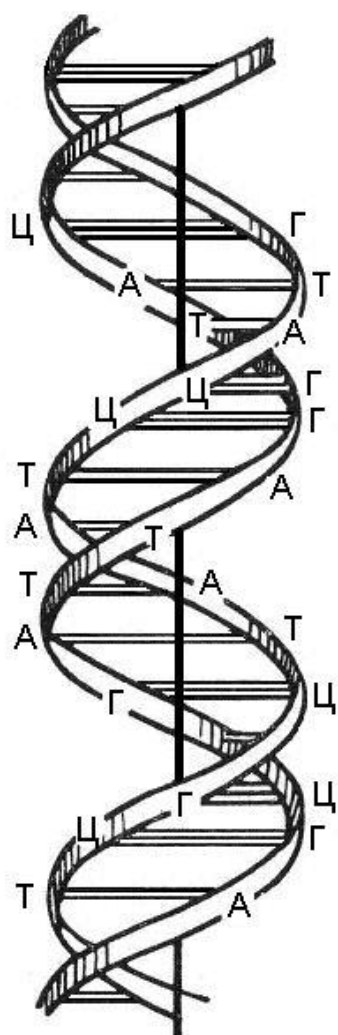
Рис. 4-15. Схема соединения водородными связями антипараллельных цепей в ДНК

Структура ДНК

Молекулы ДНК, за некоторыми исключениями, состоят из двух цепей, которые расположены в пространстве в форме спирали.

Цепи удерживаются вместе за счёт образования водородных связей между азотистыми основаниями одной и второй рядом лежащих цепей. Между **тимин**ом и **адени**ном образуется две водородные связи, а между **гуани**ном и **цитозин**ом – три водородные связи. Так образуются комплементарные пары азотистых оснований (рис. 4-14).

Взаимное расположение цепей в двойной спирали – антипараллельное (рис. 4-15). На рисунке 4-16 приведены основные характеристики двойной спирали ДНК.



Спираль обладает следующими характеристиками:

- шаг спирали равен 3,4 нм,
- диаметр спирали – 2,0 нм,
- на каждый виток спирали приходится 10 пар оснований.

Две цепи в ДНК **комплементарны**, что означает образование связей только между соответствующими основаниями (**A=T, Г≡Ц**).

Рис. 4-16. Модель двойной спирали ДНК

2. РНК – рибонуклеиновая кислота

Существует три вида РНК, которые различаются составом, функциями и локализацией в клетке.

Все виды РНК представляют собой одинарные цепи, построенные из четырёх рибонуклеотидов: АМФ, ГМФ, ЦМФ и УМФ (рис. 4-17).

Соединяются нуклеотиды друг с другом так же, как в цепях ДНК, фосфодиэфирной связью.

Транспортная РНК (т-РНК) представлена относительно небольшими молекулами с молекулярной массой около 30000. На её долю приходится 10-20% от клеточной РНК. Функция этого вида РНК – перенос аминокислот к месту синтеза белка. Известно, более 60 различных т-РНК, каждая из которых специфична для определённой аминокислоты.

На долю рибосомной РНК (р-РНК) приходится большая часть общей РНК клетки. Этот вид РНК формирует рибосомы клеток и находится в комплексе с белками. Рибосомы представляют собой органеллу клетки, где происходит непосредственный синтез полипептидных молекул.

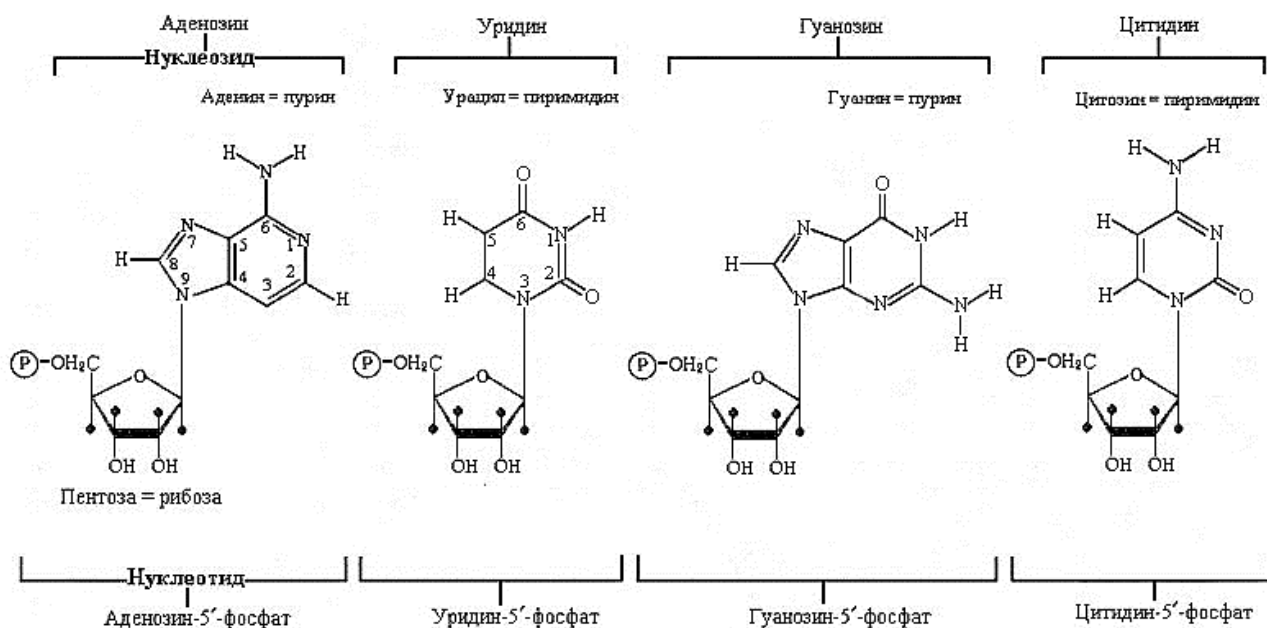


Рис. 4-17. Строение нуклеотидов, входящих в состав РНК

Матричная или информационная РНК (и-РНК) представляет собой цепь переменной длины. Длина цепи определяется величиной полипептида, который зашифрован в последовательности нуклеотидов данной и-РНК. Название «матричная РНК» обусловлено тем, что молекула является матрицей или шаблоном для построения молекулы белка.

3. Сравнительная характеристика молекул ДНК и РНК

Параметр	ДНК	РНК
Молекулярная масса	10^9 Да	10^3 - 10^6 Да
Локализация в клетке	Ядро	Цитозоль
Структура	Двойная спираль	Одинарная цепь
Нуклеотидный состав	дАМФ, дГМФ, дЦМФ, ТМФ	АМФ, ГМФ, ЦМФ, УМФ
Углеводный компонент	Дезоксирибоза	Рибоза
Функции	Хранение наследственной информации	Синтез всех белков клетки

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Выберите один или несколько правильных ответов

1. АДЕНОЗИН – ЭТО

- 1) азотистое основание
- 2) нуклеотид
- 3) нуклеозид
- 4) динуклеотид

2. ПУРИН ПРЕДСТАВЛЯЕТ СОБОЙ

- 1) аминоспирт
- 2) 6-членный гетероцикл с одним атомом азота
- 3) 6-членный гетероцикл с двумя атомами азота
- 4) конденсированный гетероцикл с четырьмя атомами азота

3. СОСТАВ ГУАНОЗИНА ОТРАЖАЕТСЯ СХЕМОЙ

- 1) гуанин-рибоза-фосфат
- 2) гуанин-рибоза
- 3) гуанин-фосфат
- 4) гуанин-дезоксирибоза-фосфат

4. КОМПОНЕНТЫ ТИМИДИНА СВЯЗАНЫ МЕЖДУ СОБОЙ

- 1) β -N-гликозидной связью
- 2) O-гликозидной связью
- 3) α -N-гликозидной связью
- 4) сложно-эфирной связью

5. АДЕНИНУ КОМПЛЕМЕНТАРЕН

- 1) гуанин
- 2) тимин
- 3) цитозин
- 4) нет ничего комплементарного

6. ДЛЯ ПОЛНОГО ГИДРОЛИЗА МОЛЕКУЛЫ АТФ ПОТРЕБУЕТСЯ

- 1) 1 молекула воды
- 2) 2 молекулы воды

3) 3 молекулы воды

4) 4 молекулы воды

7. В РЕГУЛЯЦИИ АКТИВНОСТИ ФЕРМЕНТОВ ПРИНИМАЕТ УЧАСТИЕ

1) РНК

2) ГТФ и другие нуклеозидтрифосфаты

3) цАМФ

4) ФМН, ФАД

8. АТФ В ОРГАНИЗМЕ ВЫПОЛНЯЕТ ФУНКЦИИ

1) источника энергии

2) транспорта электронов и водорода

3) субстрата для синтеза нуклеиновых кислот

4) посредника действия гормонов

9. СУБСТРАТАМИ ДЛЯ СИНТЕЗА НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ В КЛЕТКЕ СЛУЖАТ

1) АМФ, дАМФ; ГМФ, дГМФ и т.д.

2) АТФ, дАТФ; ГТФ, дГТФ и т.д.

3) аденин, гуанин и т.д.

4) различные циклонуклеотиды

10.ЦИКЛИЧЕСКОМУ АМФ ПРИНАДЛЕЖИТ ФУНКЦИЯ

1) мономера нуклеиновых кислот

2) субстрата для синтеза ДНК

3) посредника и усилителя действия гормонов

4) регулятора действия определённого класса ферментов

11.КОМПЛЕМЕНТАРНОСТЬ АЗОТИСТЫХ ОСНОВАНИЙ ВАЖНА ДЛЯ

1) поддержания структуры моонуклеотидов

2) поддержания вторичной структуры нуклеиновых кислот

3) поддержания первичной структуры нуклеиновых кислот

4) организации процессов матричных синтезов

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое нуклеотиды? Опишите их общую структуру и составные компоненты.
2. Опишите две основные нити нуклеиновых кислот: ДНК и РНК. Чем они отличаются друг от друга с химической точки зрения?
3. Каким образом нуклеотиды связываются между собой, образуя полимерную структуру нуклеиновых кислот? Опишите процесс образования связи фосфодиэфирной между нуклеотидами.
4. Что такое комплементарность нуклеотидов? Объясните, как осуществляется спаривание оснований в двух цепях ДНК.
5. Какие факторы могут повлиять на химическую стабильность нуклеиновых кислот? Опишите влияние pH, температуры и воздействия химических реагентов.
6. Напишите антикодоны для следующих кодонов: ЦУУ, ААГ, ГЦЦ.

ЗАДАЧИ

1. Единичная молекула ДНК в хромосоме клетки *E. Coli* содержит около 4,5 млн мононуклеотидных единиц. Молекулярная масса клетки – $2,8 \cdot 10^9$. Длина каждой нуклеотидной единицы в молекуле ДНК – 0,34 нм. Рассчитайте общую длину этой молекулы ДНК и сравните её с длиной клетки *E. coli* (около 2 мкм)

2. Для вопросов №2, 3, 4 и 5 выберите верное завершающее утверждение:

При полном кислотном гидролизе нуклеиновых кислот возникают все перечисленные соединения кроме: а) фосфорной кислоты; б) пентозы; в) пуриновых оснований; г) аденозинтрифосфорной кислоты; д) аденина

3. Нуклеиновые кислоты – линейные полимеры, в которых нуклеотидные остатки соединены при помощи: а) водородных связей; б) ионных связей; в) 3',5'-фосфодиэфирных связей; г) координационных связей; д) иных связей

4. В молекулах ДНК число остатков **аденина** всегда равно числу остатков: а) тимина; б) гуанина; в) цитозина; г) ксантина; д) урацила

5. Водородные связи не возникают между: а) А-Т; б) А-У; в) Г-Ц; д) Г-А

6. Используя количественные показатели для двойной спирали ДНК, приведённые выше, рассчитайте среднее число нуклеотидных пар, приходящихся на 1 мкм длины двойной спирали

7. Рассчитайте молекулярную массу двухцепочечной ДНК (в граммах) имеющей длину, равную расстоянию от Земли до Луны (~384000 км). Размер одной пары оснований составляет 0,34 нм, а масса каждой тысячи нуклеотидных пар двойной спирали равна $1 \cdot 10^{-18}$ г. Для сравнения – масса всей ДНК организма человека равна 0,5 г.

8. Сколько генов содержится в ДНК отдельной клетки человека, если считать, что каждый ген содержит 500 нуклеотидных пар? При расчёте допускаем, что вся молекула ДНК используется для кодирования и повторяемость генов отсутствует. Масса ДНК соматической клетки человека – $6 \cdot 10^{-12}$ г, массу нуклеотидных пар посмотрите в предыдущем вопросе.

9. Из 2-ух видов бактерий выделили препараты ДНК. Одна из этих бактерий была обнаружена в горячем (65°C) термальном источнике. При определении состава этих молекул ДНК нашли, что на аденин в них приходится 32% и 17% от общего нуклеотидного состава. Каково содержание тимина, гуанина и цитозина в этих молекулах? Какая из молекул принадлежит бактерии из термального источника?

10. Из приведённых ниже признаков выберите те, что характерны: **I)** для ДНК, **II)** для РНК, **III)** для той и другой молекулы:

- а) Две полностью комплементарные цепи
- б) Полинуклеотидные цепи антипараллельны
- в) Между комплементарными азотистыми основаниями образуются водородные связи

- г) Возникает комплементарность между отдельными участками цепи
- д) Отдельные нуклеотиды соединяются в цепь с помощью фосфодиэфирной связи
- е) Молекулы всегда локализованы в ядре клетки
- ж) В основном молекулы находятся в цитозоле клеток
- з) Молекулы обязательно содержат пентозу

11. В вопросах № 11, 12 и 13 выберите правильное утверждение:

- а) РНК и ДНК содержат в своём составе одинаковые пуриновые основания;
- б) РНК и ДНК содержат в своём составе одинаковые пиримидиновые основания;
- в) Только в РНК обнаружен 5-метилурацил;
- г) Только в составе ДНК есть минорные пуриновые и пиримидиновые основания

12. а) У всех организмов обнаружено только три вида РНК;

- б) РНК представлена одноцепочечным полирибонуклеотидом, биспирализованном на некотором протяжении;
- в) В последовательности нуклеотидов р-РНК заключена информация о биосинтезе специфического белка;
- г) р-РНК являются структурной основой для формирования рибонуклеопротеинового комплекса для формирования субъединиц рибосомы

13. Вторичная структура молекулы ДНК характеризуется параметрами:

- а) один виток двойной спирали содержит 10 пар нуклеотидных остатков;
- б) шаг спирали равен 0,34 нм;
- в) внешний диаметр двойной спирали 1 нм;
- г) расстояние между соседними нуклеотидами в цепи составляет 0,56 нм.

ТЕМА 5. АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ

Белки – неперенный компонент всех живых организмов – животных, растительных и бактериальных. В клетке на их долю приходится не менее 50% сухого веса. Белки играют решающую роль практически во всех биологических процессах. Современная наука, изучающая структурные и функциональные особенности белков во всех типах клеток и организмов и занимающаяся их «инвентаризацией», называется *протеомикой*, она также является частью *метабономики*.

Существует очень много различных белков с самыми разнообразными функциями. Все белки отличаются не только функциями, но и составом, и структурой. Однако у белков есть общее свойство – они все построены из аминокислот. Поэтому, прежде чем изучать строение и свойства белков нужно разобраться со строением и свойствами аминокислот.

5.1. Определение аминокислот

Аминокислоты – это карбоновые кислоты, у которых один или несколько атомов водорода заменены аминогруппой, то есть это гетерофункциональные молекулы, *содержащие карбоксильную/кислотную (COOH) и основную/аминогруппу (NH₂) у одного и того же атома углерода.*

Известно свыше 150 различных аминокислот. Их можно разделить на:

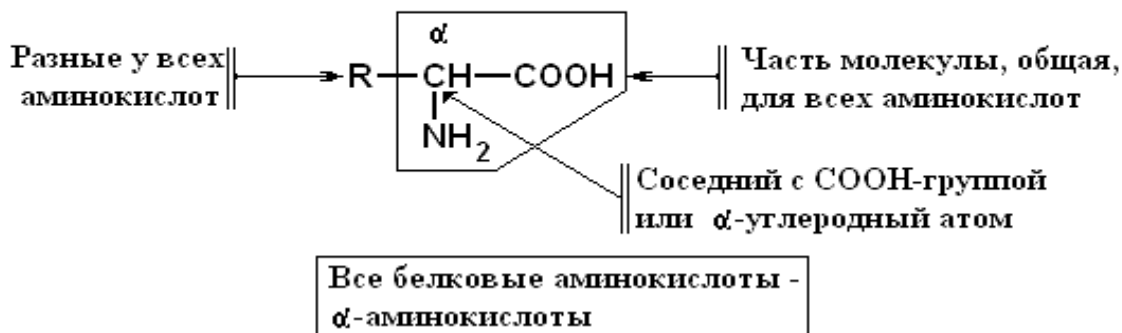


Все белки построены из **20** различных *белковых* аминокислот. Но иногда в некоторых белках обнаруживаются другие, очень редкие аминокислоты. **В состав белков входят только α-аминокислоты L-ряда.** Однако в матричном синтезе белков участвуют только те α-аминокислоты, на которые есть код (записанный на молекуле ДНК). Поэтому понятие «**белковые аминокислоты**» включает все 3 признака:

- α-аминокислоты, L-ряда, наличие кода на ДНК.

5.2. Структура белковых аминокислот

ОБЩАЯ ФОРМУЛА БЕЛКОВОЙ АМИНОКИСЛОТЫ

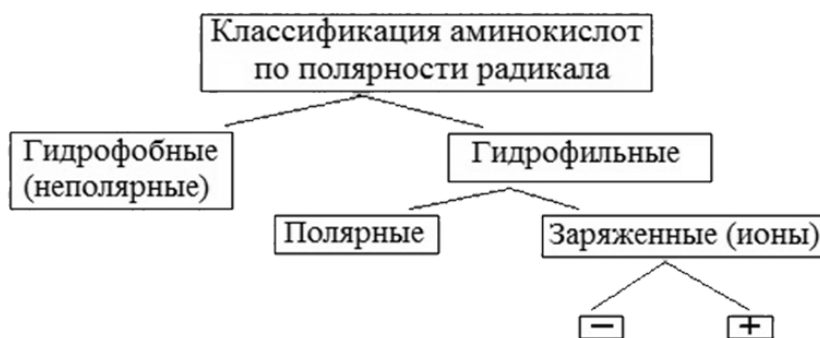


Обратите внимание, что **не все α -аминокислоты** будут **белковыми** аминокислотами.

5.3. Классификация белковых аминокислот

Все 20 аминокислот делят на **4 группы** по **свойствам радикала** – по отношению к воде и заряду (**классификация по Ленинджеру**).

Гидрофобные – не «любят», отталкивают воду, в воде не растворяются; **гидрофильные** – «любят» воду, растворяются в воде.

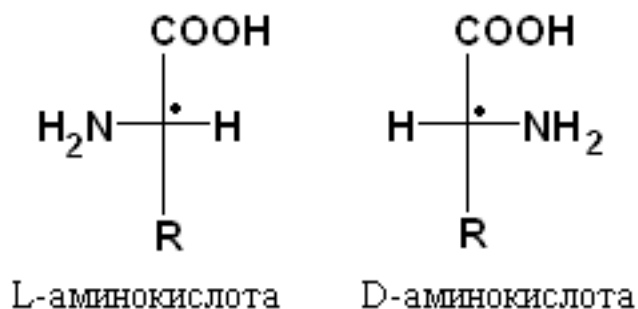


5.4. Номенклатура аминокислот

Все белковые аминокислоты называют, используя тривиальную номенклатуру. Названия чаще всего связаны с источником выделения аминокислоты. Например, аспарагин был выделен из спаржи (*asparagus*), тирозин – из сыра (от греч. *tyros* – сыр) и т. д.

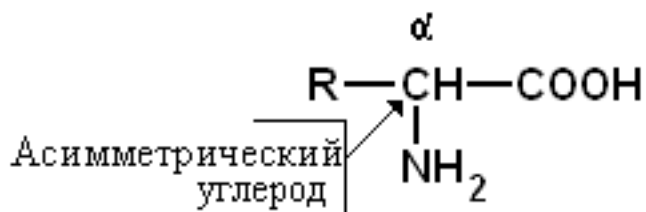
5.5. Стереохимия аминокислот

Получаемые из белков аминокислоты, *за исключением глицина*, оптически активны, так как они содержат асимметрический атом углерода. Это α -углерод в цепи аминокислоты. Поэтому, аминокислоты существуют в двух пространственных конфигурациях (D и L), являющихся зеркальными изомерами (рис. 5-1).



Все природные аминокислоты принадлежат к L-ряду.

D-аминокислоты в белках не встречаются, но в живой природе они довольно широко распространены. Например, D-аминокислоты – неперенный компонент клеточных стенок бактерий.



2 изомера аминокислоты аланин:

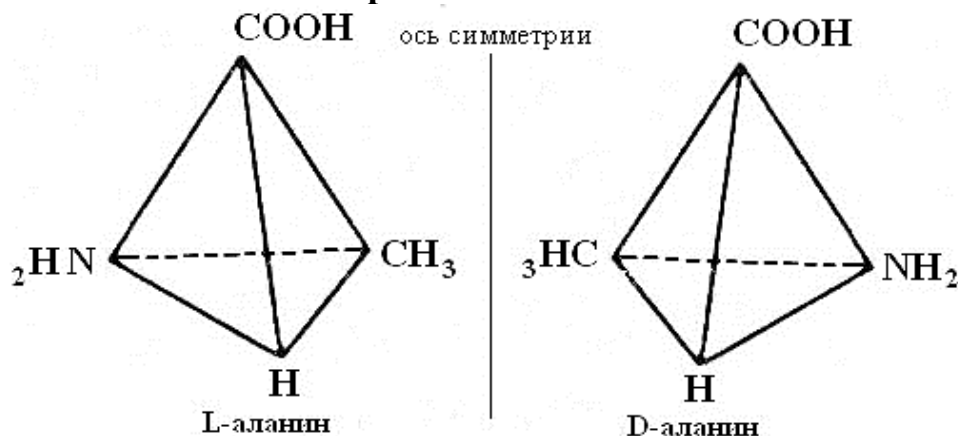


Рис. 5-1. Стереοизомерия аминокислот на примере аланина

I. Аминокислоты с гидрофобным радикалом

(содержат группы $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$, ароматические кольца)

1. Аланин – ала $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2. Валин – вал $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3. Лейцин – лей $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	4. Изолейцин – иле $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
5. Метионин – мет	6. Фенилаланин – фено	7. Триптофан – три	8. Пролин – про $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{NH} \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \end{array}$

$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{NH} \quad \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} $	
--	--	---	--

II. Аминокислоты с гидрофильным не заряженным радикалом
(содержат группы –OH, –SH, амидную)

1. Глицин – гли $ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $	2. Серин – сер $ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	3. Треонин – тре $ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	4. Цистеин – цис $ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SH} \end{array} $
5. Тирозин – тир $ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array} $	6. Аспарагин – асп $ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{NH}_2 \end{array} $	7. Глутамин – глн $ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{NH}_2 \end{array} $	

III. Аминокислоты с гидрофильным, заряженным отрицательно радикалом
(содержат карбоксильную группу)

1. Аспарагиновая кислота – асп $ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array} $	2. Глутаминовая кислота – глу $ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array} $
--	---

IV. Аминокислоты с гидрофильным, заряженным положительно радикалом (содержат аминогруппу)

1. Лизин – лиз $ \begin{array}{c} \boxed{\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \end{array}} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $	2. Аргинин – арг $ \begin{array}{c} \boxed{\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \end{array}} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{C}=\text{NH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $	3 Гистидин – гис $ \begin{array}{c} \boxed{\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \end{array}} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}-\text{NH} \\ \quad \diagup \\ \text{HC}-\text{N} \quad \text{CH} \end{array} $
---	--	--

5.6. Кисотно-основные свойства аминокислот (аминокислоты как электролиты)

Аминокислоты – это кристаллические вещества хорошо растворимые в воде. Кристаллические аминокислоты плавятся при сравнительно высоких температурах (обычно выше 200°C).

Из этих свойств можно сделать вывод, что аминокислоты кристаллизуются из **нейтральных** растворов в виде **биполярных ионов**, которые называют **цвиттер-ионами** (рис. 5-2). Поэтому, в кристаллической решётке, состоящей из молекул аминокислот, возникают электростатические взаимодействия между противоположно заряженными группами, что стабилизирует кристалл. Следовательно, для того чтобы расплавить кристаллы, необходима дополнительная энергия, используемая для разрыва электростатических связей.

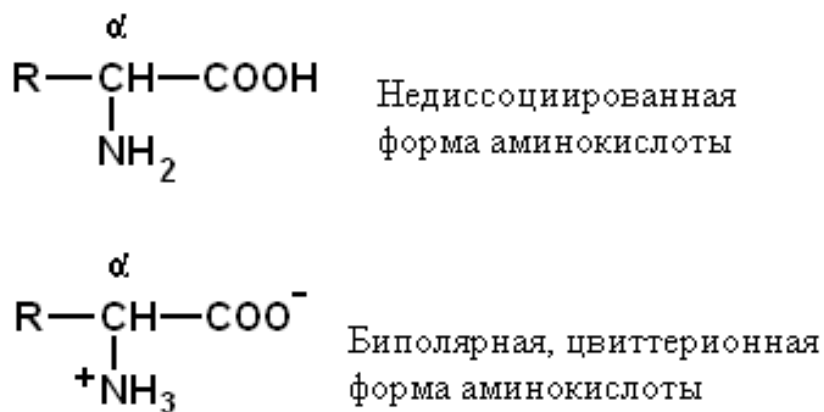
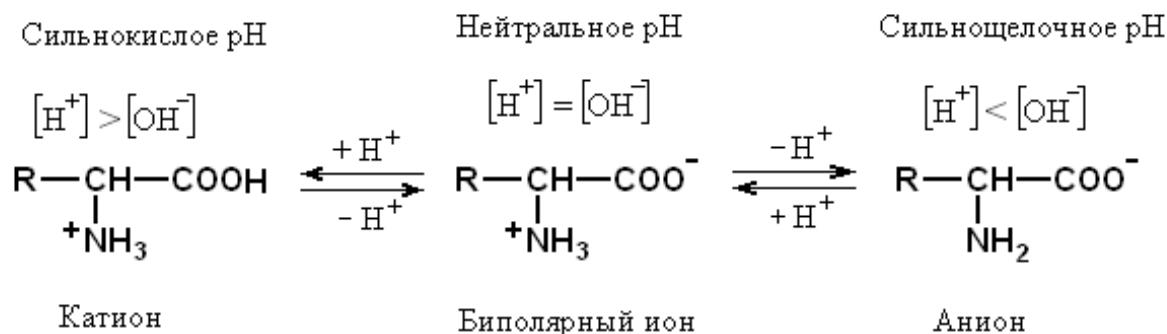


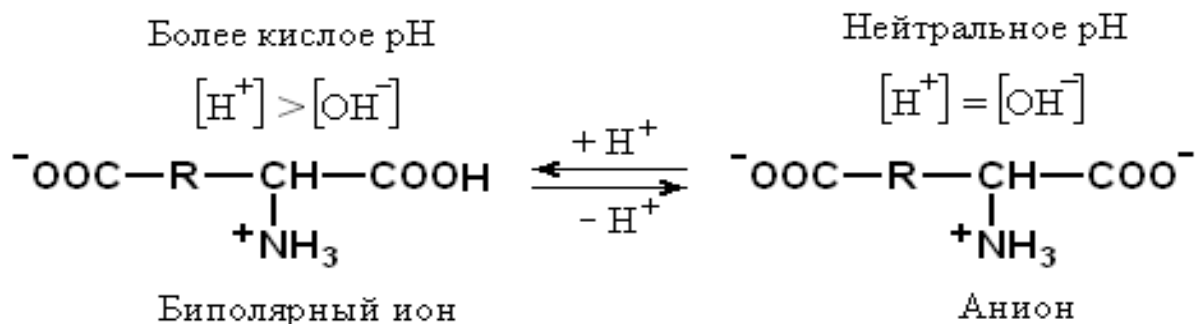
Рис. 5-2. Образование цвиттер-иона.

Хотя для удобства аминокислоты часто изображают в виде незаряженных молекул, в растворах все они существуют в форме разных ионов и заряд ионов зависит от **pH** раствора.

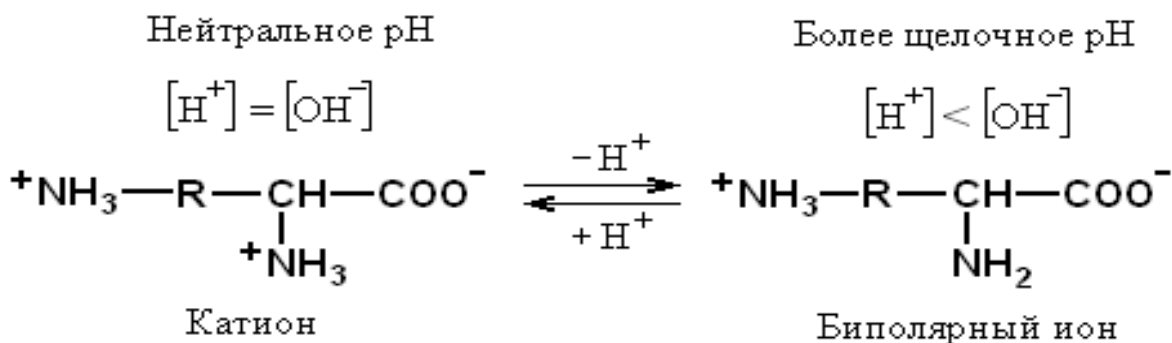
Разберём это сначала на примере аминокислоты в общем виде.



Если же брать аминокислоту с определёнными боковыми цепями, то заряд иона будет зависеть от наличия в радикале дополнительных кислотно-основных групп. Если в боковой цепи будет дополнительная кислотная группа, то образование формы биполярного иона сместится от нейтрального pH в более кислую сторону.



При наличии в боковой цепи основной группы биполярный ион будет преобладать при более щелочном значении pH.



5.7. Изoeлектрическая точки аминокислот (pI)

Изoeлектрическая точка аминокислоты – это такое значение pH раствора, при котором преобладающей формой будет биполярный ион аминокислоты. В электрическом поле такой ион не будет перемещаться ни к

аноду, ни к катоду. То, что аминокислоты могут быть заряжены по-разному, используется в **электрофорезе** – методе разделения смеси аминокислот в соответствии с их зарядом при определённом значении pH буферного раствора.

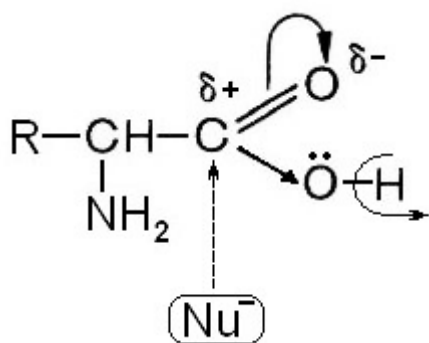
5.8. Химические свойства аминокислот

Все химические свойства аминокислот обусловлены наличием в молекулах нескольких реакционноспособных групп. У всех аминокислот есть карбоксильные (кислотные) группы и аминогруппы (основные). Кроме того, у некоторых аминокислот в радикале также присутствуют реакционноспособные группы.

Поэтому все реакции аминокислот можно разбить на три группы:

- 1) по карбоксильной группе;
- 2) по аминогруппе и
- 3) по функциональным группам радикала.

5.8.1. Реакции по карбоксильной группе аминокислот



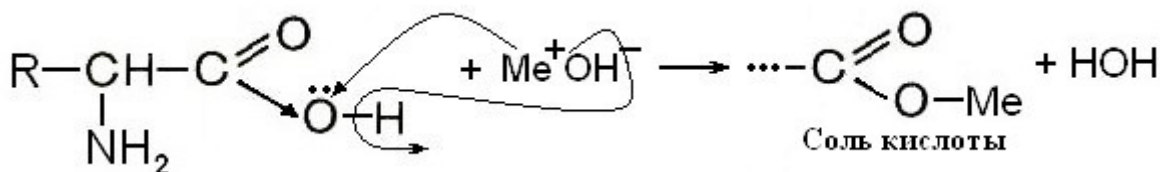
Более электроотрицательный атом кислорода смещает на себя электронную плотность связи и на атоме углерода возникает электрофильный центр (заряд δ^+).

В результате:

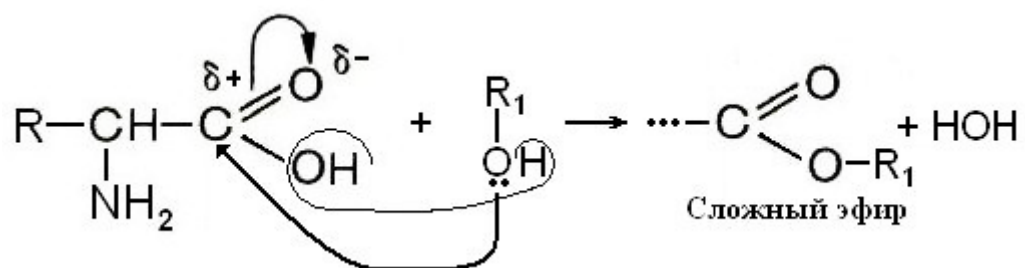
- а) частицы с отрицательным зарядом (Nu) могут замещать OH-группу;
- б) протон водорода в гидроксильной группе легко отрывается и замещается, например, на атом металла (проявление кислотных свойств).

Примеры реакций.

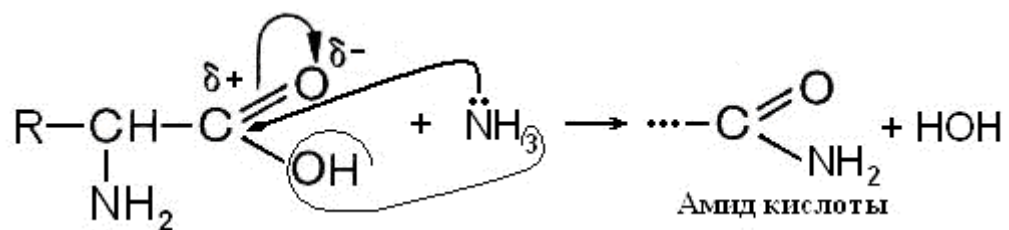
- а) Кислотные свойства (взаимодействие с основаниями и образование солей)



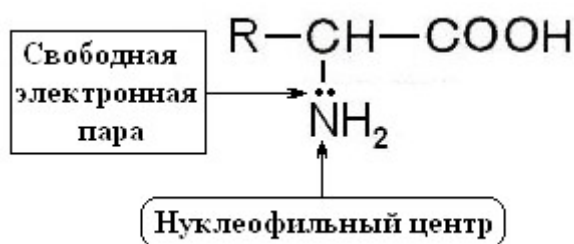
- б) Образование сложных эфиров (реакции со спиртами)



в) Образование амидов кислот (реакция с аммиаком)



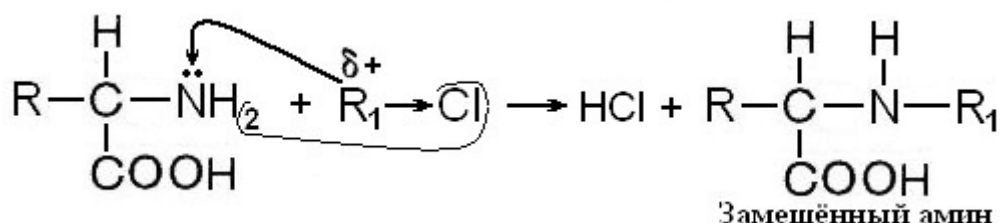
5.8.2. Реакции по аминогруппе аминокислот



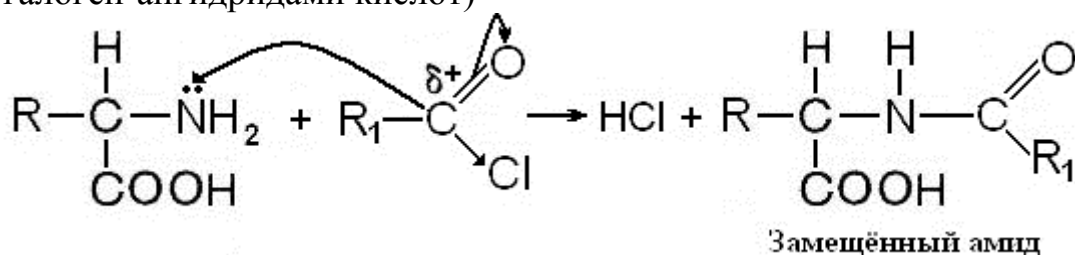
Азот аминогруппы, благодаря своей свободной электронной паре, является нуклеофильным центром. С этим центром могут взаимодействовать электрофилы (реагенты с целым или частичным, положительным зарядом).

Примеры реакций

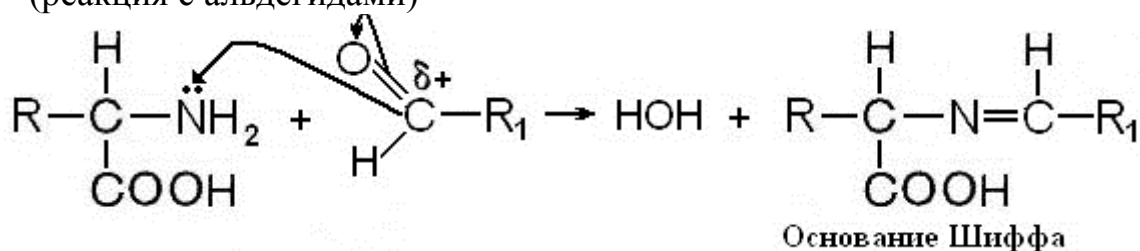
а) Образование замещённых аминов (реакция с галоген-алкилами)



б) Ацилирование или образование замещённого амида (реакция с галоген-ангидридами кислот)



в) Образование оснований Шиффа или замещённых иминов (реакция с альдегидами)



5.8.3. Реакция образования пептидной связи

Благодаря своей амфотерности аминокислоты могут взаимодействовать друг с другом. Для одной аминокислоты – это будет реакция по карбоксильной группе, для другой – реакция по аминогруппе. В результате такой реакции между ними возникает так называемая **пептидная связь** (рис. 5-3). Образующийся в результате дипептид может реагировать со следующей аминокислотой, образовавшийся **трипептид** – с ещё одной, и так будет синтезироваться пептидная цепь любой длины. Эта реакция является основной при образовании различных пептидов и белков.

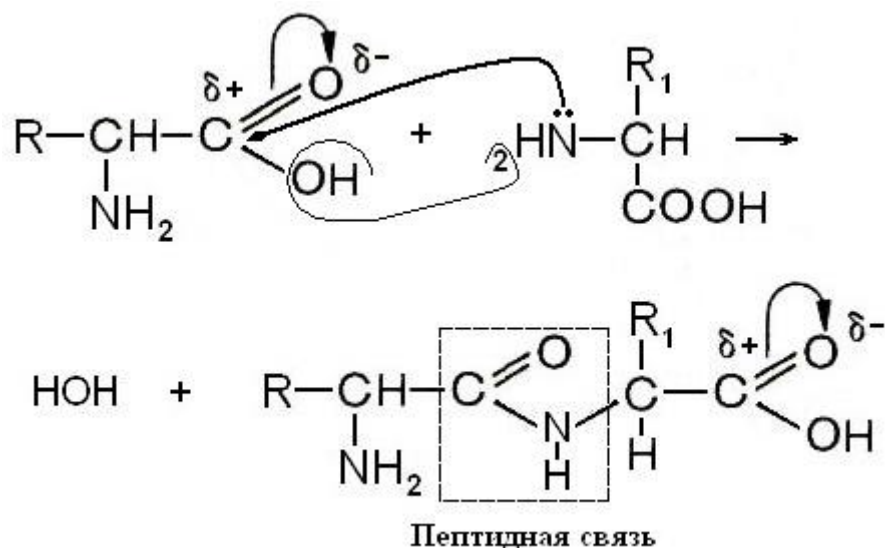


Рис. 5-3. Реакция образования пептидной связи

5.8.4. Реакции по функциональным группам радикала аминокислот

Радикалы отдельных аминокислот содержат функциональные группы, между которыми при сближении могут возникать слабые взаимодействия. Особенно важны такие взаимодействия при формировании пространственных структур белковых молекул.

Между радикалами аминокислот, а также между радикалами и пептидными группами пептидной связи могут возникать очень слабые **водородные связи** (рис. 5-4). Энергия этих связей невелика – 10-40 кДж/моль. Особенно они важны при формировании вторичных структур белков.

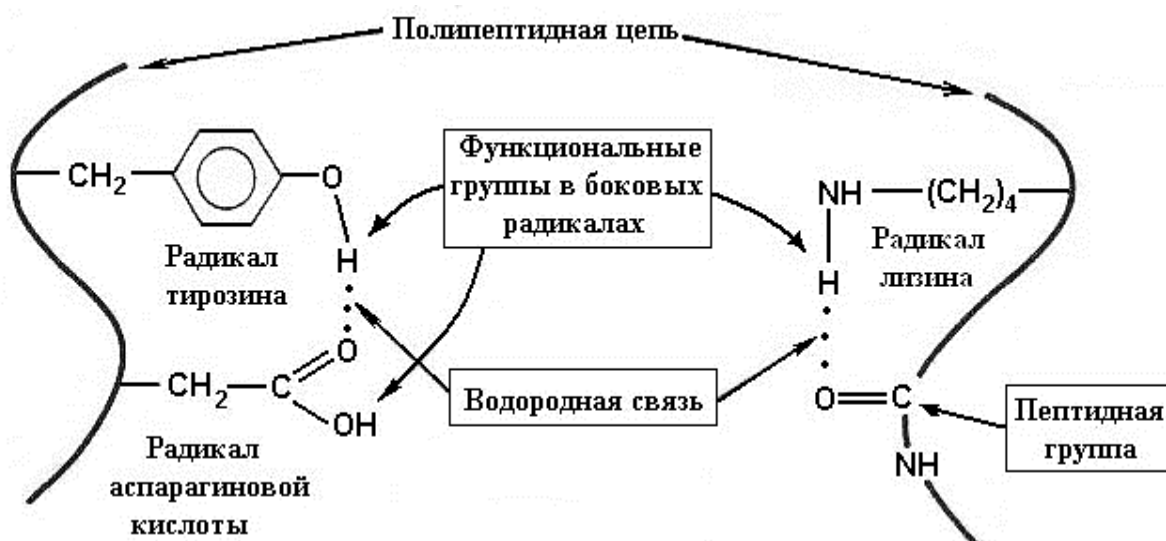


Рис. 5-4. Образование водородных связей

Ещё один вид слабых взаимодействий – это **гидрофобные взаимодействия**, которые возникают между неполярными гидрофобными радикалами аминокислот (рис. 5-5). К таким радикалам относятся метильные группы $-\text{CH}_3$ аланина, бензольное кольцо фенилаланина, гетероциклический радикал триптофана и некоторые другие. Движущей силой возникновения таких связей является водное окружение полипептидной цепи, которое заставляет эти радикалы «прятаться» от воды внутрь. Особое значение они приобретают при формировании третичной структуры белков.

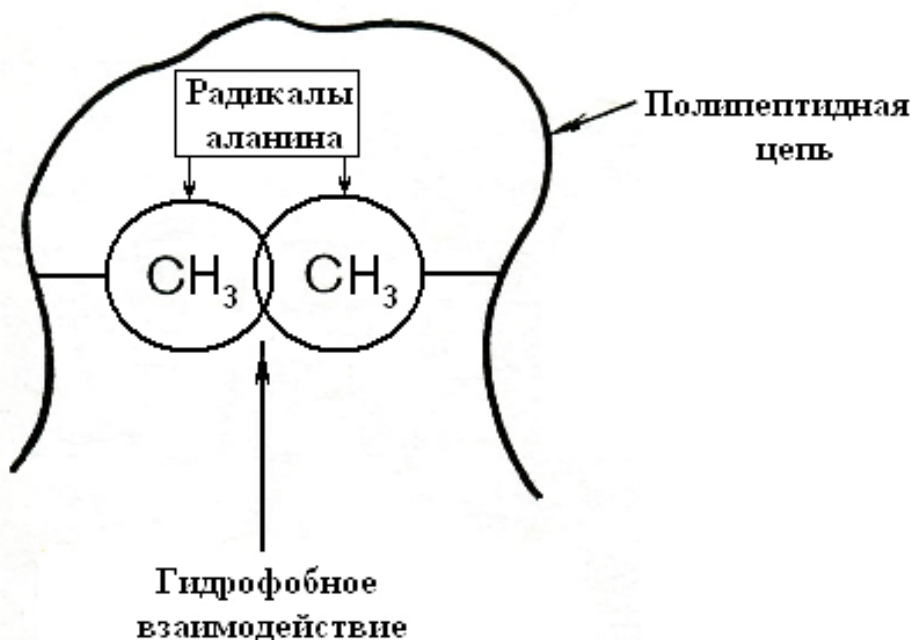


Рис. 5-5. Образование гидрофобных взаимодействий

Между радикалами аминокислот, содержащими ионогенные группы, возникает **ионная (электростатическая) связь** (рис. 5-6). К радикалам такого вида относятся радикалы аминокислот из двух групп – с радикалами, заряженными положительно, и с радикалами, заряженными отрицательно.

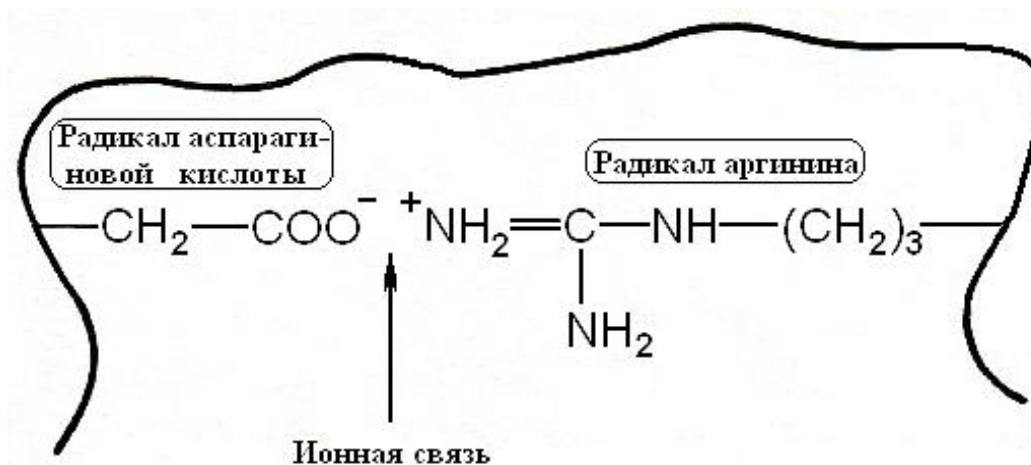


Рис. 5-6. Образование ионных связей

Между тиольными группами (**SH-группы**) аминокислоты цистеина может возникать ковалентная **дисульфидная связь** или **мостик**, которая так же, как гидрофобные взаимодействия, имеет большое значение для образования третичной структуры белков (рис. 5-7). Особенностью этой связи является её способность разрываться под воздействием восстановителей и вновь возникать при окислении. Такое её качество используют, например, при химической завивке волос.

Дисульфидная связь – это единственная ковалентная связь между радикалами аминокислот в полипептидах. Она может возникать как внутри одной пептидной цепи (внутрицепочечная), так и между остатками цистеина в разных пептидных цепях (межцепочечная).

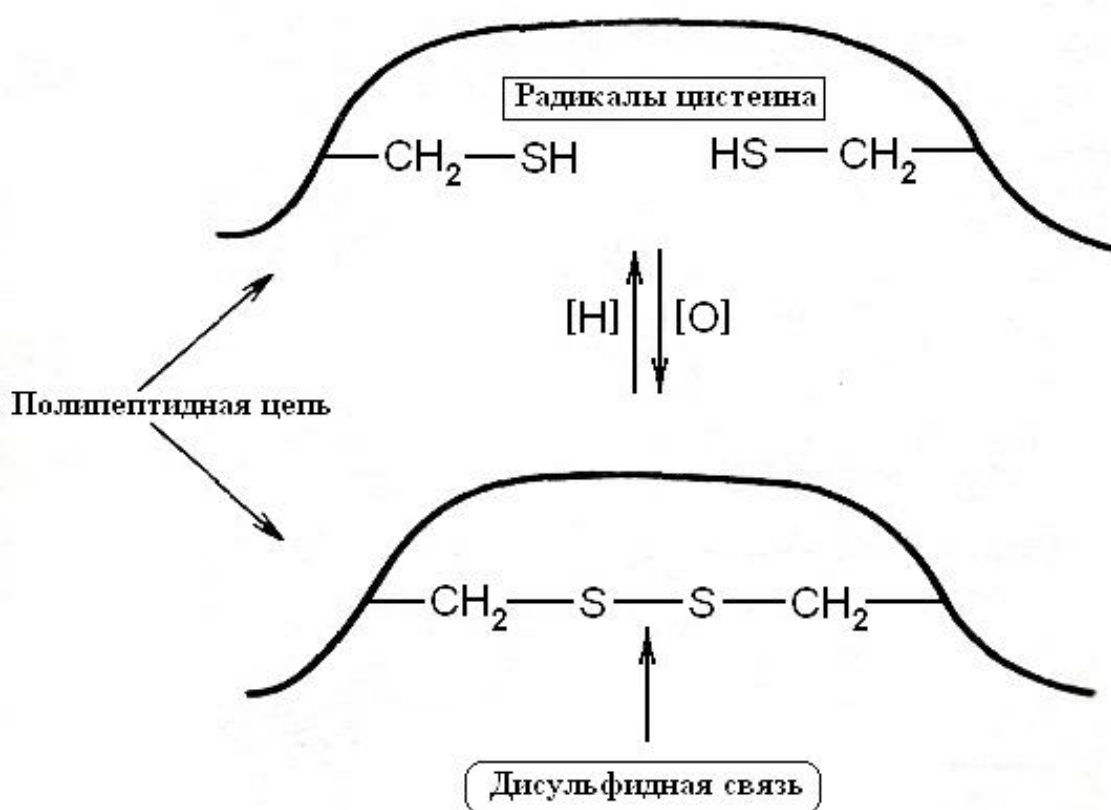


Рис. 5-7. Образование дисульфидного мостика.

5.9. Пептиды и белки

5.10. Основные определения

Пептиды – полимеры, состоящие из аминокислот, соединённых пептидными связями. В пептидных цепях различают два конца. Тот, на котором свободная аминогруппа называют **N-концом**, на котором свободная карбоксильная группа – **C-концом** (рис. 5-8). Все природные пептиды образуются, начиная с N-конца.

По количеству аминокислотных остатков пептиды делят на три группы:

- I. **Олигопептиды** – содержат от двух до десяти остатков аминокислот в цепи (дипептиды, трипептиды, тетрапептиды и т.д.).
- II. **Полипептиды** – содержат свыше 10 до 50 остатков аминокислот.
- III. **Белки** – полипептиды, в состав которых входит свыше 50 остатков аминокислот, соединённых пептидными связями. Их молекулярная масса превышает 5-10 тысяч дальтон.

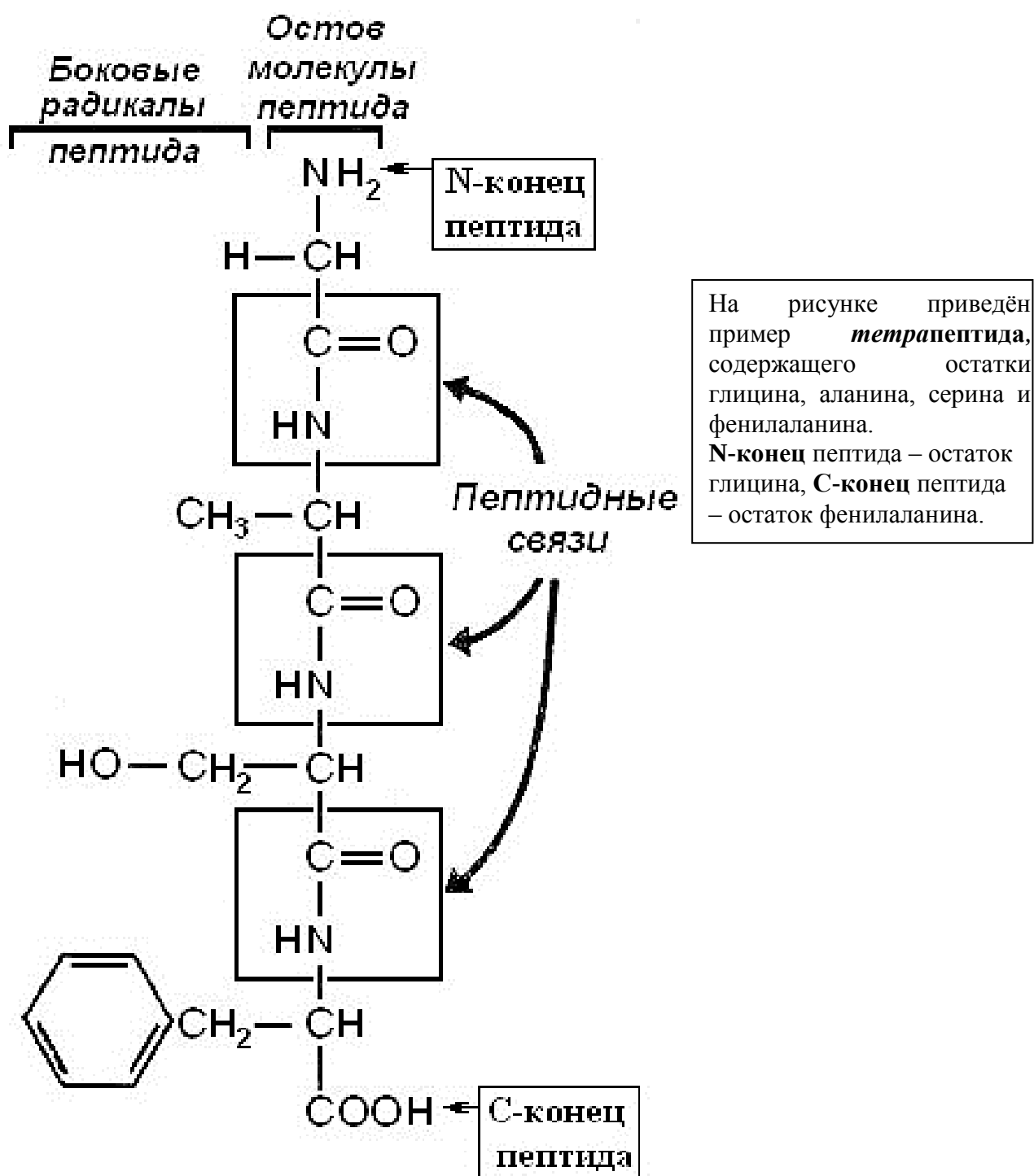
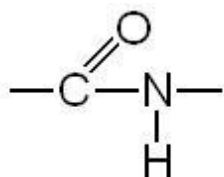


Рис. 5-8. Молекула тетрапептида.

5.11. Свойства пептидной связи

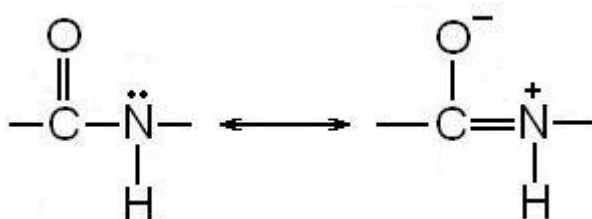
Пептидная связь – это основная связь во всех пептидах и белках. Её свойства обеспечивают прочность пептидного остова молекул. Чем это обусловлено?

или



Основу пептидной связи составляет **пептидная амидная** группа.

В конце 30-х годов XX века Л. Полинг и Р. Кори изучали пептидную связь с помощью рентгеноструктурного анализа. Они исследовали углы между связями в пептидной группе и длины связей между атомами **C**, **O** и **N**. В пептидной группе эти атомы образуют сопряжённую систему. В сопряжении участвуют электроны π -связи между атомами **C** и **O** и свободная электронная пара атома **N**. Поэтому связь между атомом углерода карбонильной группы и атомом азота имеет частично характер двойной связи.



В результате сопряжения связь **C—N** становится короче (0,132 нм сравнительно с 0,147 нм в обычном случае), а связь **C=O** удлиняется до 0,124 нм против обычной длины 0,121 нм. Все три атома лежат в плоскости, образуя жесткую пептидную единицу. Вращение вокруг связи **C—N** поэтому заторможено, по сравнению с другими типами связей, образующих остов пептида (рис. 5-9).

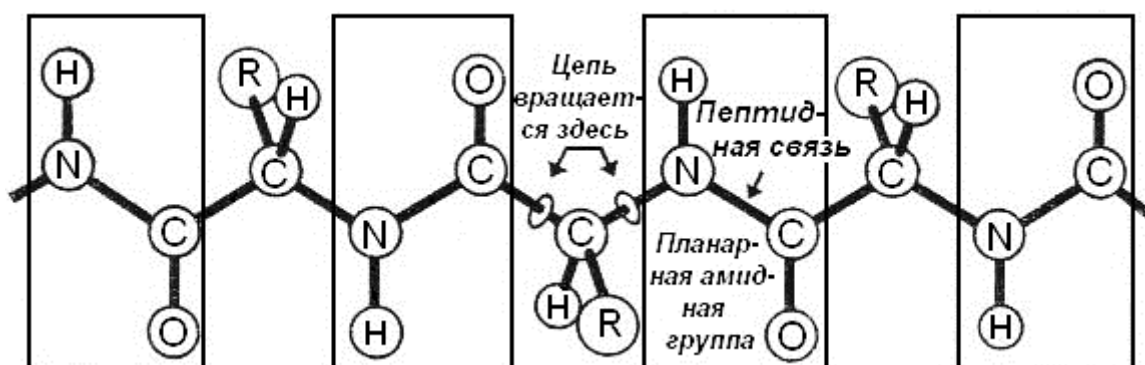
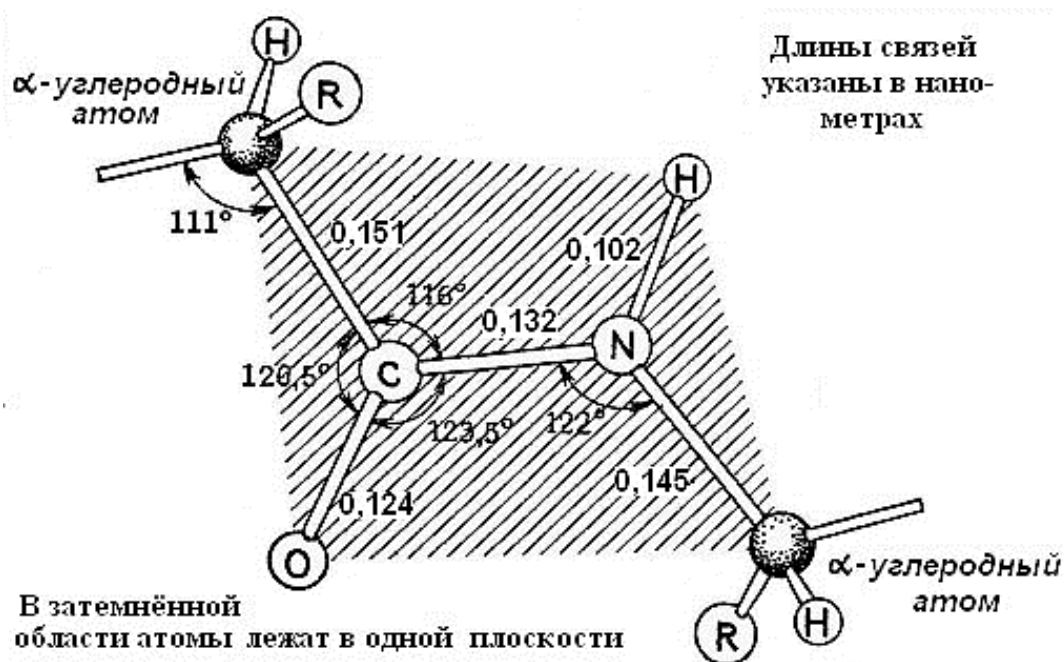
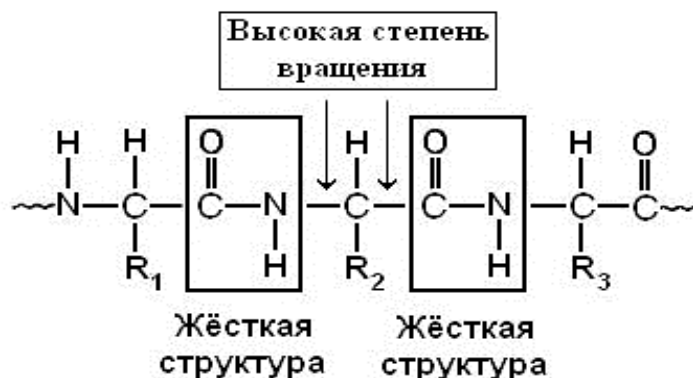


Рис. 5-9. Характеристики пептидной связи.

Боковые радикалы α -углеродных атомов аминокислотных остатков расположены в *транс*-конфигурации относительно плоской пептидной структуры. В области между жесткими пептидными структурами имеется довольно высокая степень вращения.



Исходя из структурных свойств пептидной связи, остов полипептидной цепи можно представить, как ряд плоскостей (рис. 5-10),

соединённых между собой связями $N-C_\alpha$ и $C-C_\alpha$. Вращение вокруг этих связей характеризуется углами φ и ψ , соответственно (рис. 5-11).

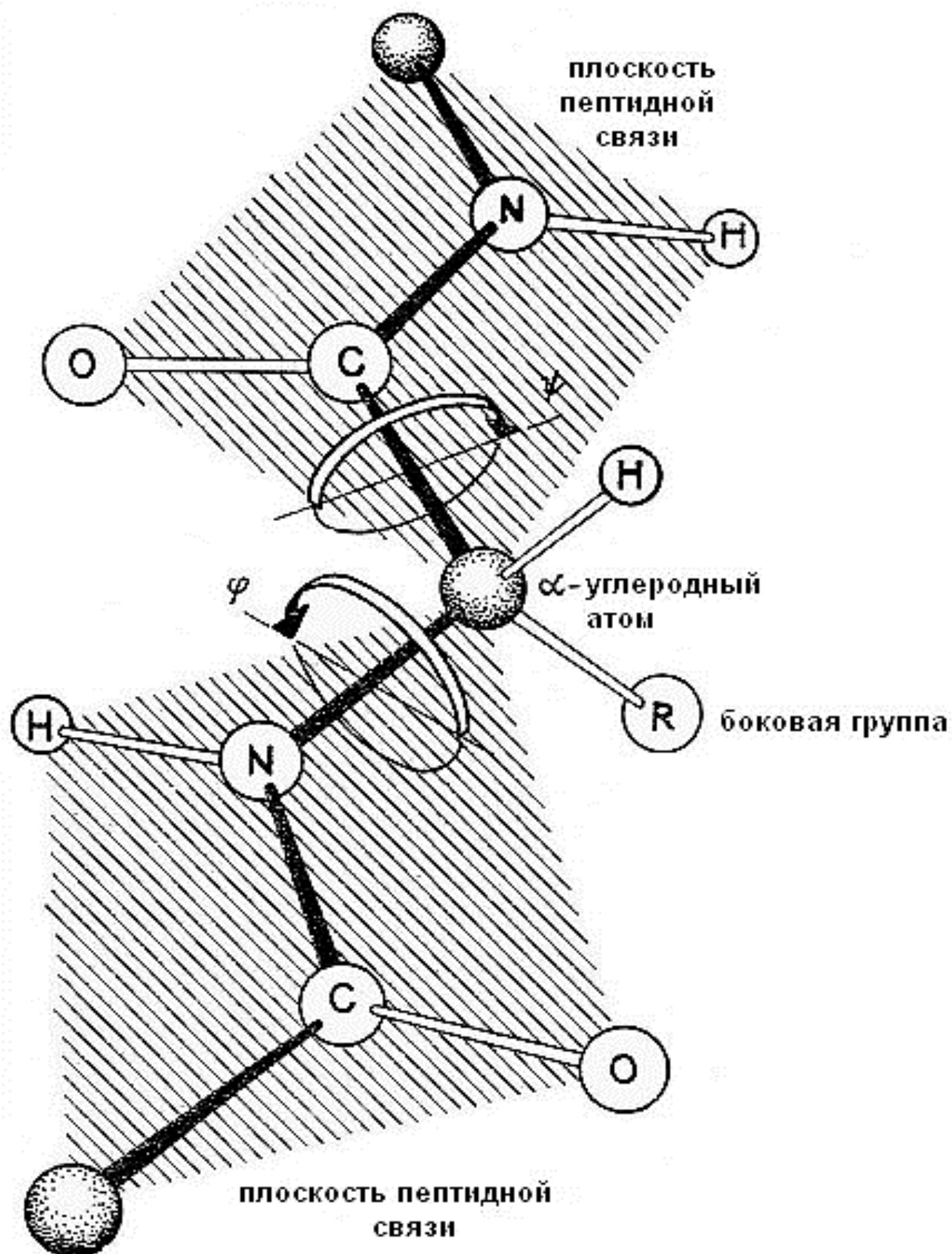


Рис. 5-10. Пептидная связь как сочетание плоскостей.

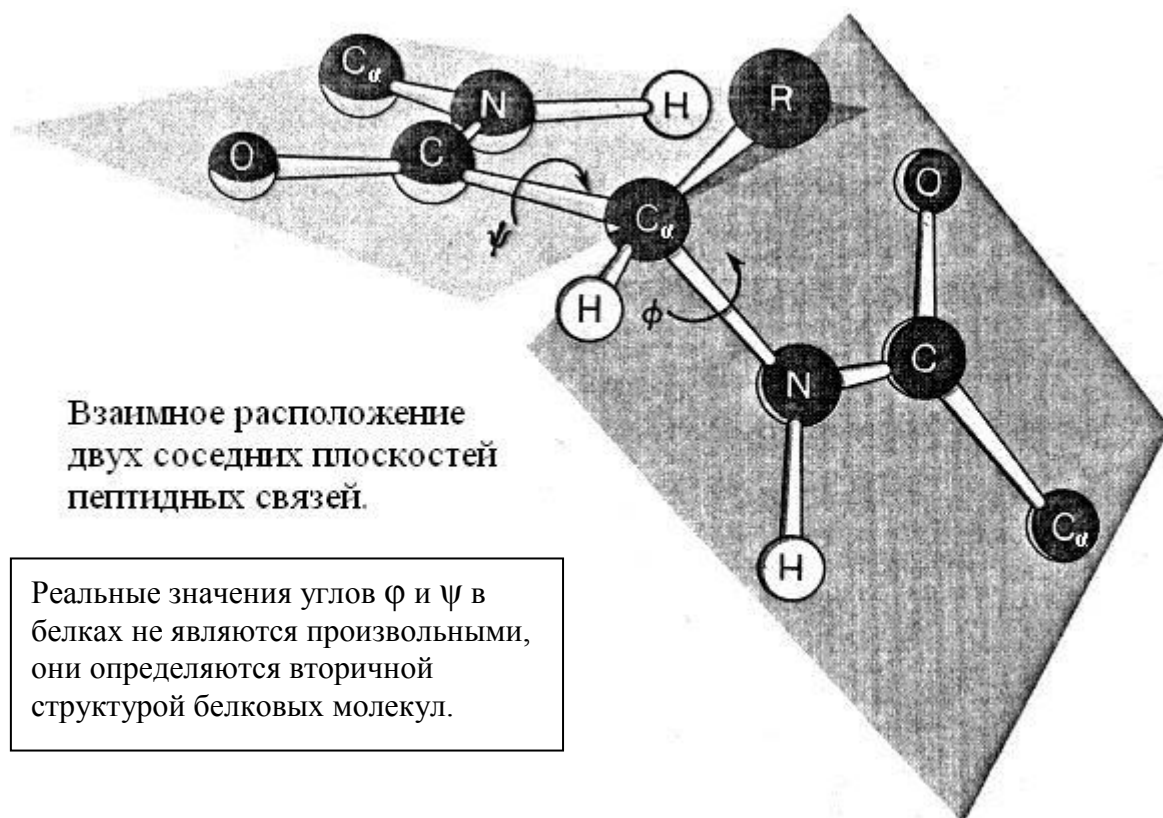


Рис. 5-11. Расположение плоскостей пептидных связей под углами ϕ и ψ .

Пептидные связи легко гидролизуются в кислой среде или под действием специфических ферментов *пептидаз*. Кислотный гидролиз белка можно провести при кипячении пептидов или белков в течение 24 час с 20% HCl.

Биологические функции пептидов

1. Некоторые гормоны относятся к классу олиго- или полипептидов. Например, вазопрессин (гормон гипоталамуса, АДГ) – *нонапептид*, глюкагон (гормон поджелудочной железы) – полипептид из 29 остатков аминокислот.
2. *Трипептид* глутатион, состоящий из остатков глутаминовой кислоты, глицина и цистеина, регулирует окислительно-восстановительный статус клеток.
3. Некоторые антибиотики относятся к олигопептидам, например, грамицидин S является циклическим *декапептидом*.
4. Токсины некоторых рыб, змей, пауков и пчёл пептидной природы широко используют в фармацевтике или в аналитической биохимии. Например, тетродотоксин, яд рыбы фугу, применяют при изучении ионных каналов клеток.

5.12. Классификация белков

Белки – это очень большая группа макромолекул, построенных из 20 аминокислот. Существует огромное множество вариантов последовательности аминокислот в полипептидной цепи белка. Кроме того, белки обладают очень разнообразными функциями. Поэтому не существует чёткой классификации белков по строению и составу молекул.

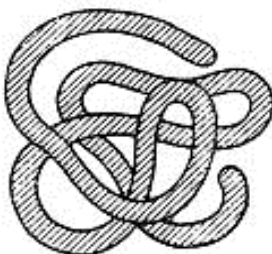
Обычно все белки разделяют на два больших класса по форме молекул – глобулярные и фибриллярные (рис. 5-12).

Глобулярные белки, в основном, хорошо растворимы в водных растворах солей (например, NaCl). Большинство из известных белков относятся к этой группе.

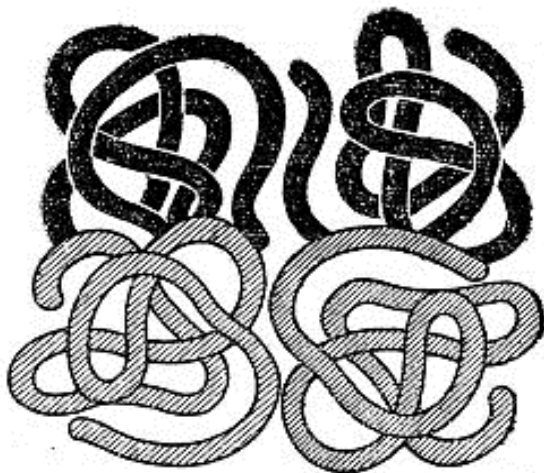
Фибриллярные белки – разнородная группа белков, которые состоят из одной или нескольких полипептидных цепей. Молекулы этих белков вытянуты, их длина в несколько раз превышает их диаметр. Из-за своей вытянутой формы эти белки, как правило, не растворяются в воде. Пример такого белка – это кератин кожи или волос. Однако среди фибриллярных белков есть и растворимые белки, например, белок крови фибриноген, несмотря на эллипсоидную структуру, хорошо растворяется в плазме крови.



Фибриллярный белок



**Глобулярный
белок из одной
полипептидной
цепи**



**Глобулярный
белок из четырёх
полипептидных
цепей**

Рис. 5-12. Форма белковых молекул.

Второй тип классификации белков основан на их составе. Все белки можно поделить на те, что построены только из аминокислот, и те, в состав которых входит какая-либо небелковая часть (лиганд или простетическая группа). Белки, состоящие только из аминокислотных остатков, называют простыми белками. Например, к таким белкам относится гормон гипофиза соматотропин.

Белки с простетической группой называют сложными. В качестве лиганда в этих белках может быть:

1. углевод (гликопротеины),
2. липид (липопротеины),
3. металл (металлопротеины)
4. нуклеиновая кислота (нуклеопротеины)
5. гем (гемпротеины)
6. окрашенный компонент (хромопротеины)
7. витамин (витаминопротеины)

Примером широко известного сложного белка является гемпротеин гемоглобин, состоящий из четырёх полипептидных цепей. Простетическая группа в гемоглобине – сложная кольцевая структура с атомом железа в центре (рис. 5-13).

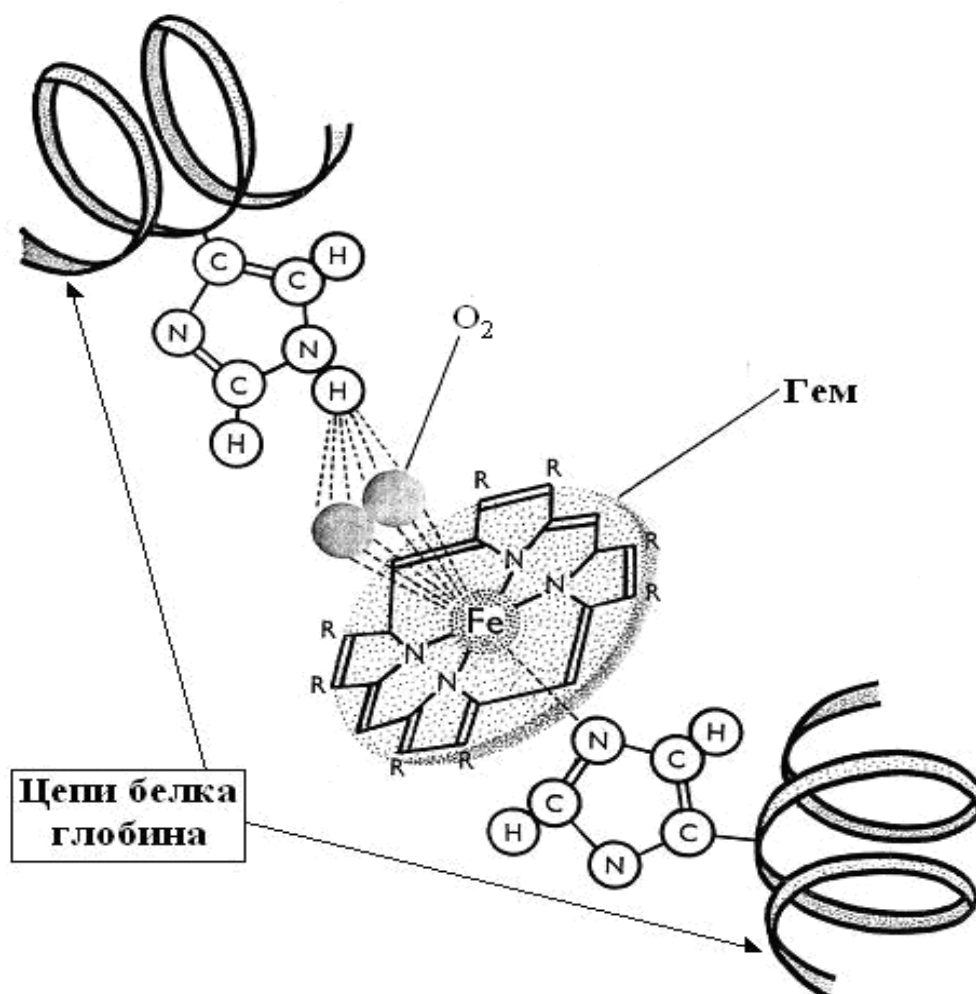


Рис. 5-13. Связь кофактора гема с белковыми цепями в молекуле гемоглобина.

5.13. Пространственная организация (конформация) белков

Длинные полипептидные цепи белков в пространстве приобретают определённую конформацию, специфичную для каждого конкретного белка. Такая организация белковой молекулы называется нативной конформацией и возникает она за счёт образования различных типов воздействий (кроме пептидных) между функциональными группами остатков аминокислот в цепи.

В понятие нативной конформации включают несколько уровней структурной организации молекулы.

5.13.1. Первичная структура белка

Это последовательность аминокислотных остатков в полипептидной цепи молекулы, соединённых между собой пептидными связями.

Первичная структура каждого белка определяется генетическим аппаратом клетки. Она является самой прочной из всех структур, благодаря свойствам пептидной связи. Именно первичная структура будет определять формирование дальнейших структур белка и все его физико-химические свойства. В настоящее время расшифрована первичная структура очень многих белков (примеры на рис. 5-14 и 5-15).

Сер-Тир-Сер-Мет-Глу-Гис-Фен-Арг-Три-Гли-₁₀
Лиз-Про-Вал-Гли-Лиз-Лиз-Арг-Арг-Про-Вал-₂₀
Лиз-Вал-Тир-Про-Асп-Ала-Гли-Глу-Асп-Гли-₃₀
Сер-Ала-Глу-Ала-Фен-Про-Лей-Глу-Фен-₃₉

Последовательность
аминокислот в
полипептиде

Первичная структура адренокортикотропного
гормона человека (содержит 39 остатков
аминокислот)

Лиз-Глу-Тре-Ала-Ала-Ала-Лиз-Фен-Глу-Арг-₁₀
Гли-Гис-Мет-Асп-Сер-Сер-Тре-Сер-Ала-Ала-₂₀
Сер-Сер-Сер-Асп-Тир-Цис-Асп-Гли-Мет-Мет-₃₀
Лиз-Сер-Арг-Асп-Лей-Тре-Лиз-Асп-Арг-Цис-₄₀
Лиз-Про-Вал-Асп-Тре-Фен-Вал-Гис-Глу-Сер-₅₀
Лей-Ала-Асп-Вал-Гли-Ала-Вал-Цис-Сер-Гли-₆₀
Лиз-Асп-Вал-Ала-Цис-Лиз-Асп-Гли-Гли-Тре-₇₀
Асп-Цис-Тир-Гли-Сер-Тир-Сер-Тре-Мет-Сер-₈₀
Иле-Тре-Асп-Цис-Арг-Глу-Тре-Гли-Сер-Сер-₉₀
Лиз-Тир-Про-Асп-Цис-Ала-Тир-Лиз-Тре-Тре-₁₀₀
Гли-Ала-Асп-Лиз-Гис-Иле-Иле-Вал-Ала-Цис-₁₁₀
Глу-Гли-Асп-Про-Тир-Вал-Про-Вал-Гис-Фен-₁₂₀
Асп-Ала-Сер-Вал-₁₂₄

Последовательность
аминокислот в белке

Первичная структура рибонуклеазы быка
(содержит 129 остатков аминокислот)

Рис. 5-14. Аминокислотная последовательность в цепях рибонуклеазы и адренокортикотропного гормона.

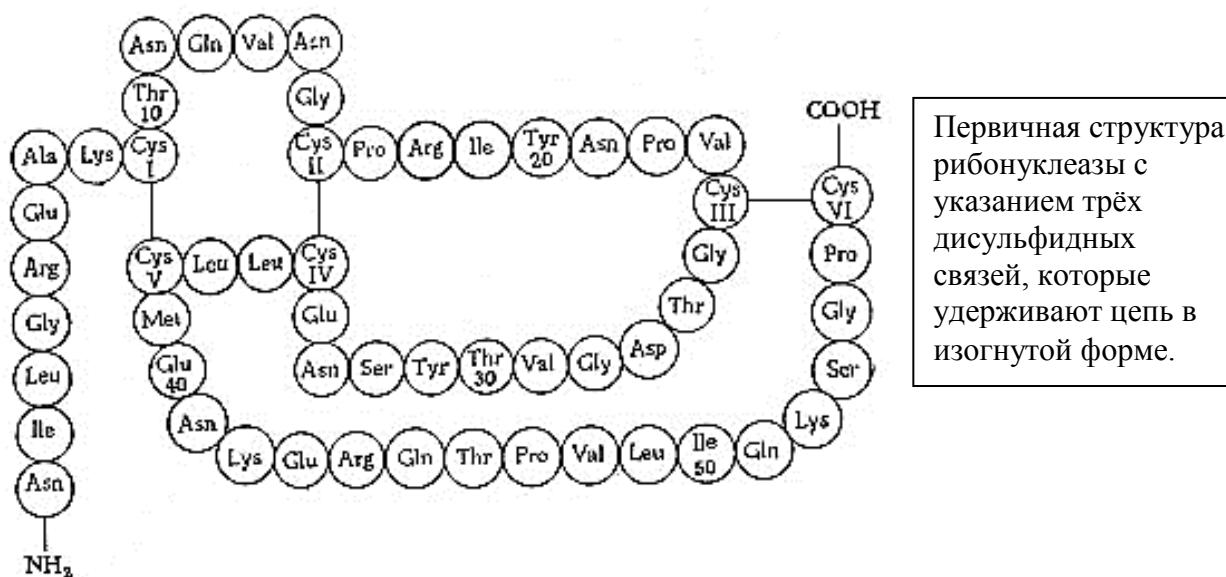


Рис. 5-15. Дисульфидные мостики в цепи рибонуклеазы.

5.13.2. Вторичная структура белка

Это регулярная структура цепи, которая образована периодически повторяющимися участками.

Такое регулярное расположение цепи в пространстве возникает и удерживается за счёт образования максимально возможного числа водородных связей между C=O и N-H группами в пептидных связях цепи.

Более характерна такая структура для фибриллярных белков, у которых она наблюдается по всей длине молекулы. У глобулярных белков определённая вторичная структура может возникать на отдельных участках молекулы (рис. 5-16), или не образуется вовсе.

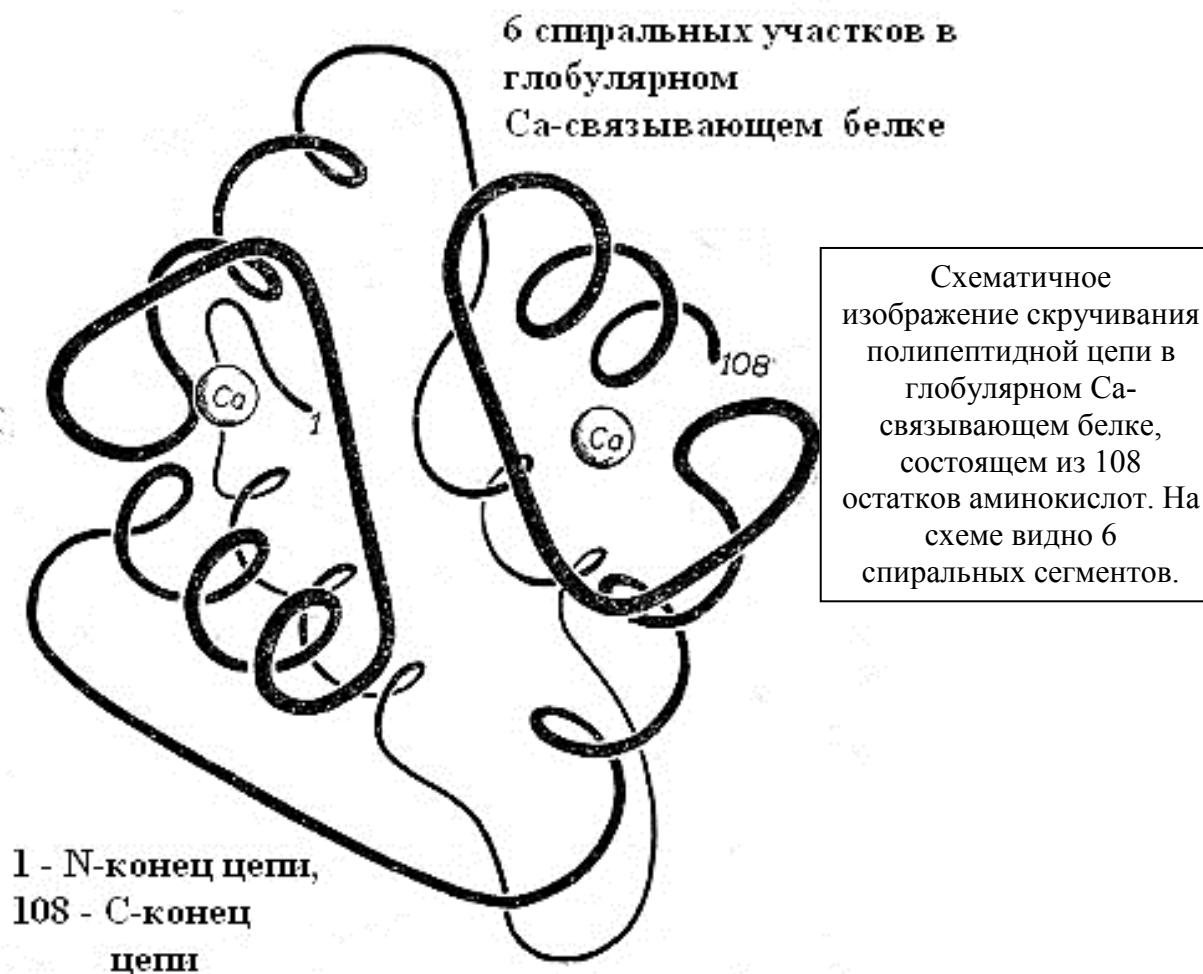
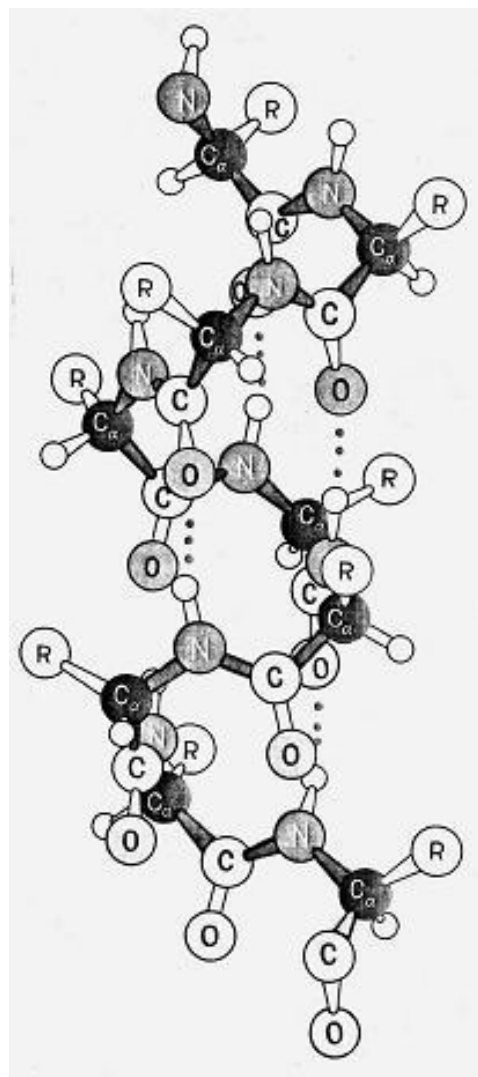
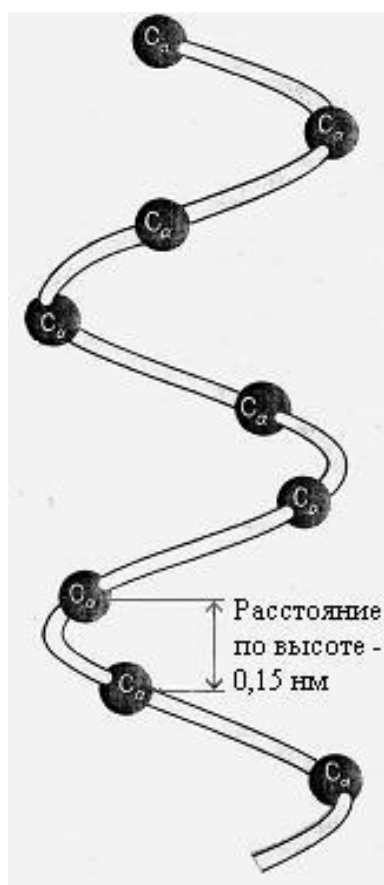


Рис. 5-16. Спирализованные участки в глобулярном Са-связывающем белке.

Периодические регулярные структуры полипептидных цепей изучали Л. Полинг и Р. Кори с помощью рентгеноструктурных методов. В 1951 г. они предложили две периодические полипептидные структуры, называемые соответственно α -спираль и β -складчатый лист.

Одна из наиболее часто встречающихся вторичных структур – это α -спираль (рис. 5-17). Эта структура образуется с учётом геометрии пептидной связи и допустимыми изменениями углов ϕ и ψ . При скручивании полипептидной цепи в α -спираль на один её виток приходится 3,6 остатка аминокислот, шаг спирали равен $\sim 0,54$ нм. При образовании водородных связей C=O группа каждой аминокислоты соединяется с N–H группой аминокислоты, расположенной на 4 остатка впереди. Таким образом все C=O и N–H группы соединены между собой водородными связями. Спираль может быть закручена по часовой стрелке (правая спираль) и против часовой стрелки (левая спираль). Наиболее выгодна правая α -спираль.

Модель правозакрученной α -спирали.
Показаны только α -углеродные атомы.



Полное изображение спирали.
Водородные связи между $C=O$ и $N-H$ группами обозначены тремя точками

Рис. 5-17. Модель α -спирали полипептидной цепи.

На рисунке 5-18 приведены параметры α -спирали. 18 остатков аминокислот составляют период повторяемости спиральной структуры. Он включает в себя 5 витков спирали с шагом спирали равным 0,54 нм и с углом подъёма спирали равным 26° .

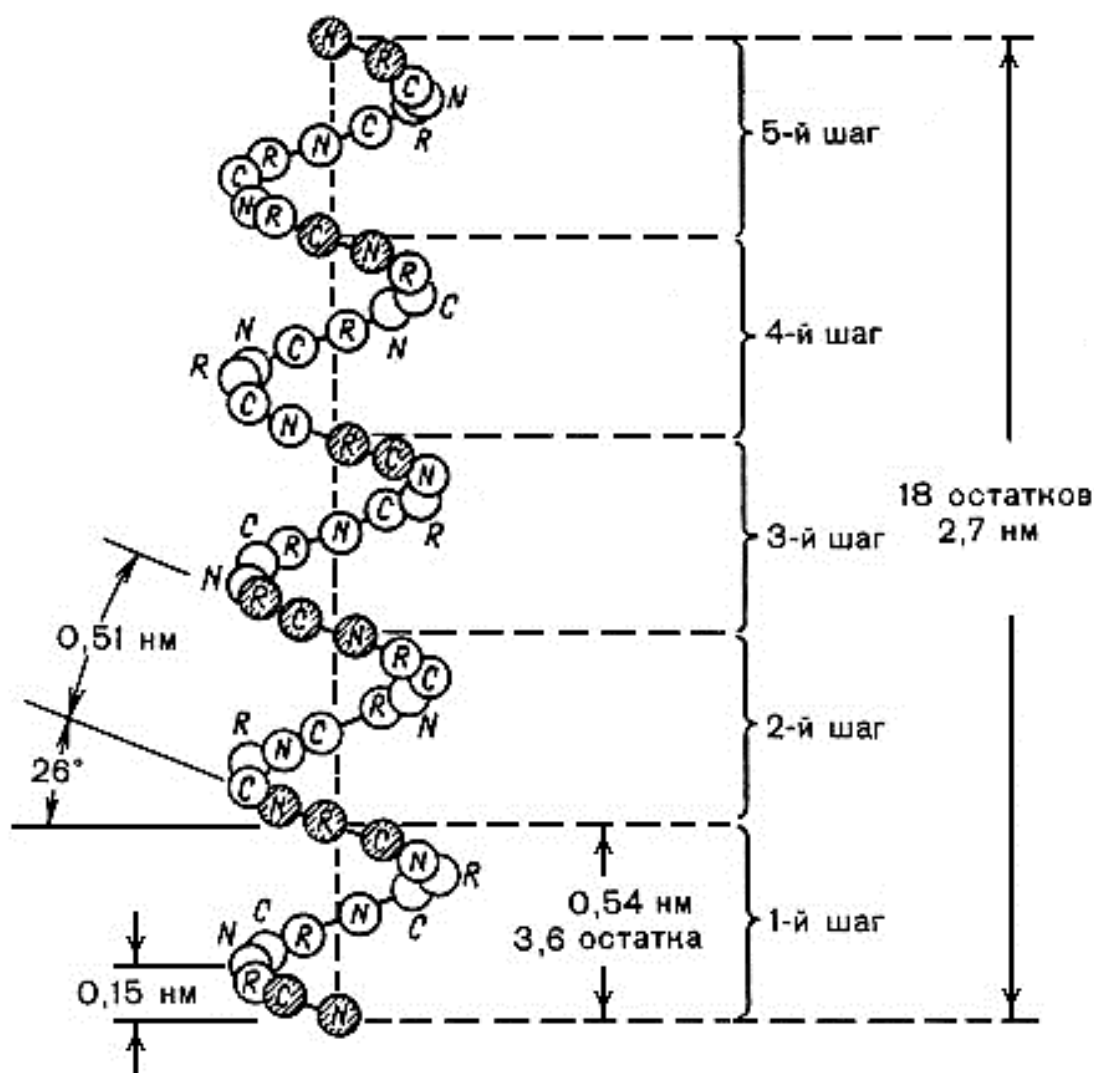
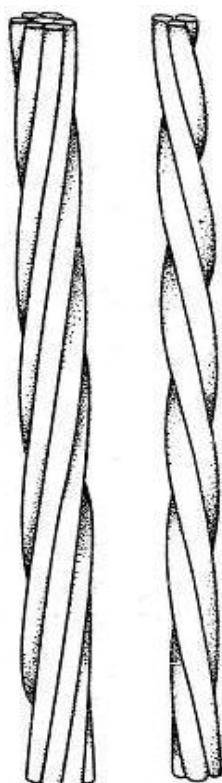


Рис. 5-18. Количественные характеристики α -спирали.

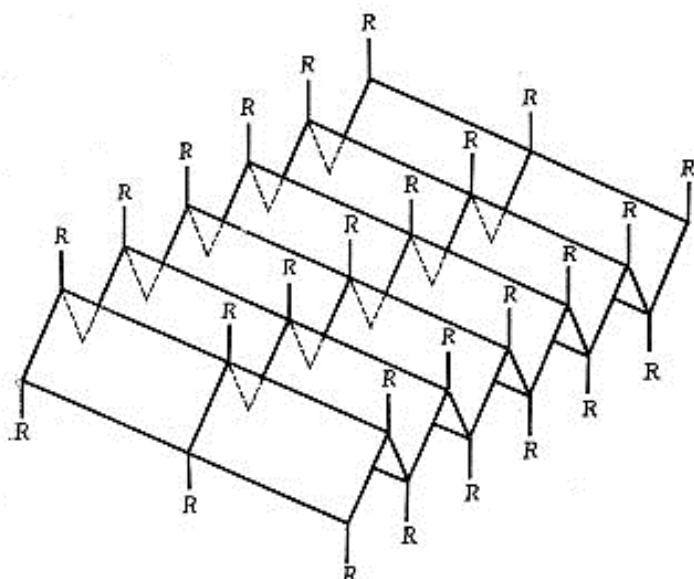


Суперспирализация
 α -спиралей

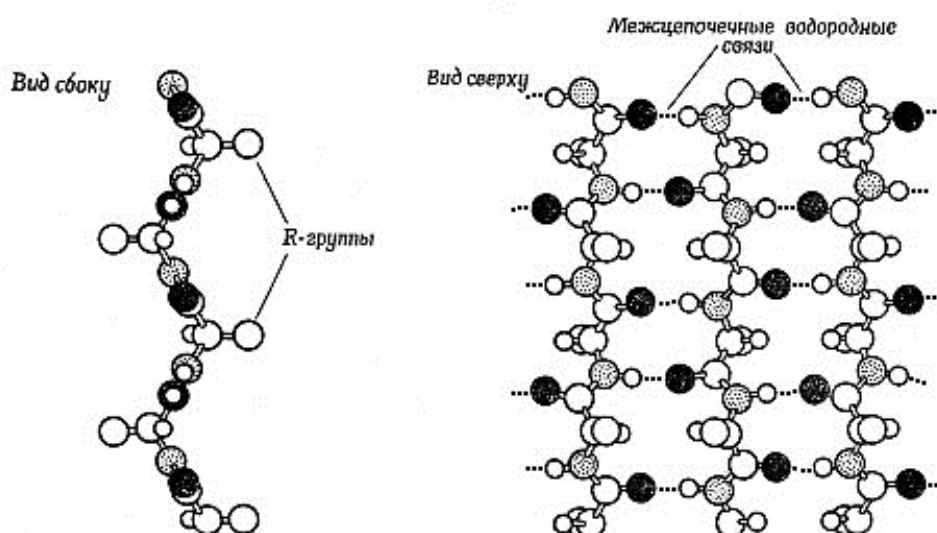
В некоторых белках две или более α -спирали могут закручиваться одна вокруг другой образуя суперспираль (рис. 5-19). Такая структура обнаружена во многих белках: в кератине волос, миозине и тропомиозине мышц, эпидермисе кожи, сгустках крови.

Другой вид вторичной структуры – β -структура или *складчатый лист* (рис. 5-20). В отличие от стержневой формы α -спирали это плоская структура. Полипептидные цепи в β -слоях вытянуты и стабилизированы водородными связями между разными цепями, а не в пределах одной и той же цепи, как в α -спирали.

Рис. 5-19. Суперспираль, образованная α -спиралями.



Схематичное изображение трёх параллельных цепей в β -конформации, образующих структуру типа складчатого слоя.



Модели полипептидных цепей в структуре складчатого слоя. Формируется структура за счёт водородных связей между цепями.

Рис. 5-20. Схема β -структуры (складчатый слой).

Может быть два вида складчатой структуры. В одном – полипептидные цепи расположены параллельно, т.е. аминокислотные последовательности во всех них начинаются с N-конца и идут к С-концу. Во втором виде цепи располагаются антипараллельно. Аминокислотные последовательности в них направлены в противоположные стороны. Например, белок шёлка фиброин образован антипараллельными слоями полипептидных цепей.

Некоторые аминокислоты, такие как глутаминовая кислота, пролин, аспарагин, гистидин, серин, лизин, дестабилизируют структуру складчатого листа.

В глобулярных белках β -структура может встречаться на отдельных фрагментах в пределах одной полипептидной цепи, когда она изгибается и образует несколько параллельных слоёв (рис.5-21).

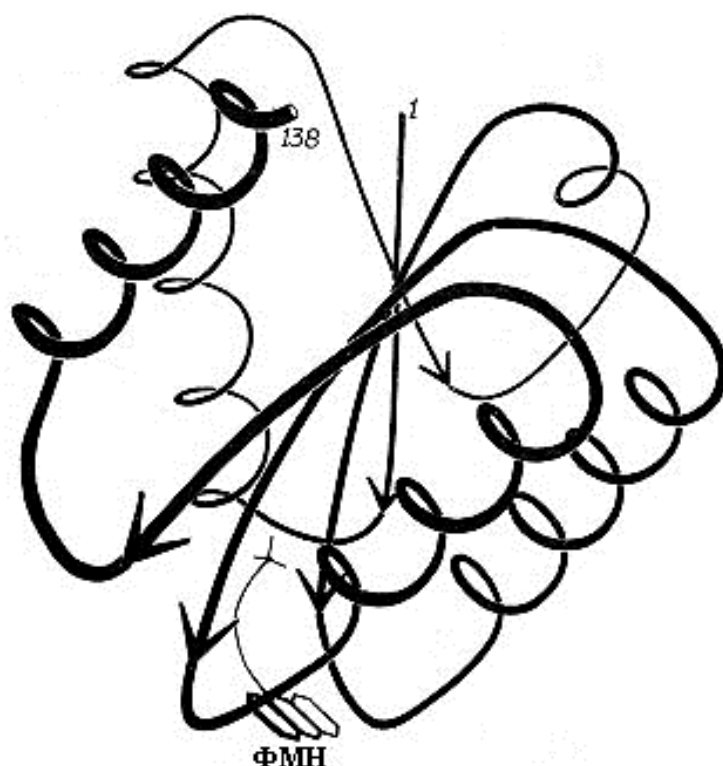


Рис. 5-21. Расположение α -спиральных участков и β -структур в глобулярном белке.

5.13.3. Третичная структура белка

Изучение конформации глобулярных белков с помощью рентгеноструктурного анализа показало, что она значительно сложнее конформации фибриллярных белков и не имеет пространственной ориентации.

Для описания трёхмерной структуры глобулярных белков пользуются понятием третичной структуры белка, под которой понимают компактное расположение полипептидной цепи в пространстве специфичное для каждого конкретного белка.

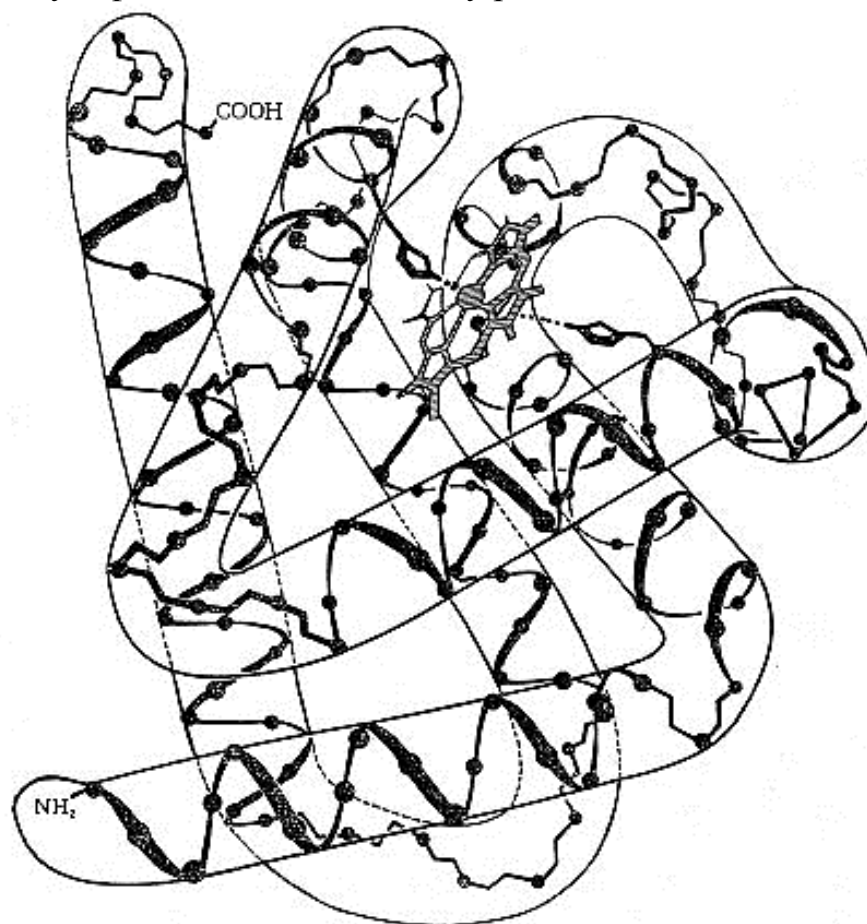
Первый белок, для которого выяснили третичную структуру, – это миоглобин мышц кашалота. Это небольшой белок с молекулярной массой 16700. Он содержит 153 аминокислотных остатков в одинарной полипептидной цепи, и гем, как небелковый лиганд. Изучал этот белок Джон Кендрию с помощью рентгеноструктурного анализа.

Белок представляет собой клубок с восемью α -спиральными участками, разделённых между собой местами сгибов (рис. 5-22).

Сейчас изучена третичная структура нескольких сотен белков. Она зависит от ионной силы, pH, температуры раствора, в которой белок находится, и других показателей.

Третичную структуру стабилизируют в основном нековалентные взаимодействиями между функциональными группами радикалов аминокислотных остатков в полипептидной цепи (рис. 5-23). К ним относятся гидрофобные, водородные, диполь-дипольные и

электростатические связи. В местах изгибов цепи возникают ковалентные дисульфидные мостики между радикалами цистеина.



Модель третичной структуры молекулы миоглобина на основании данных, полученных рентгеноструктурным анализом с высоким разрешением (0,2 нм) (по Дж. Кендрию).

Рис. 5-22. Глобула миоглобина.

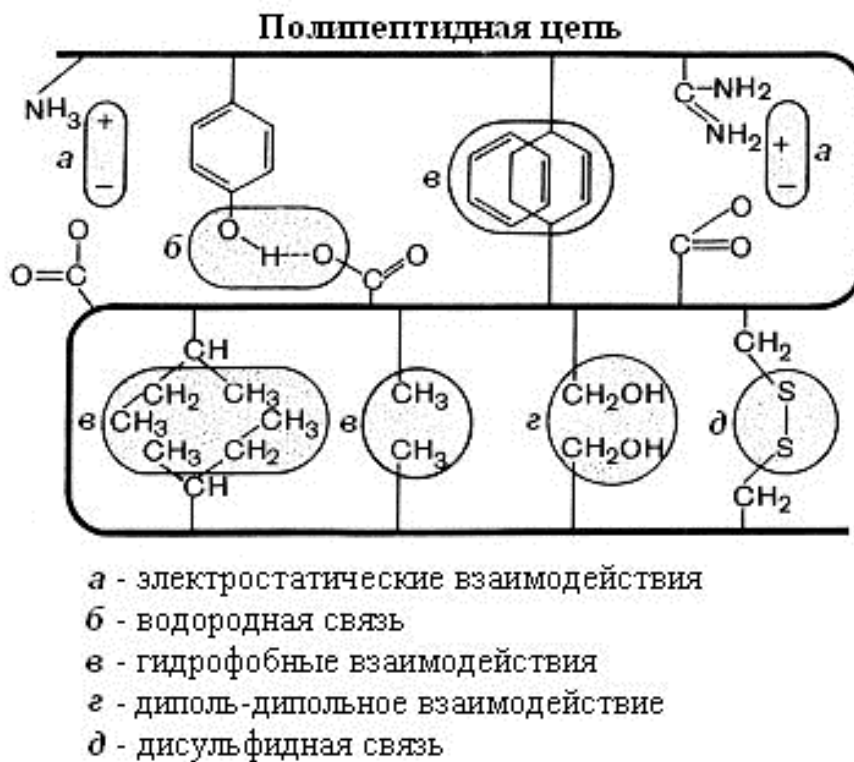


Рис. 5-23. Связи, стабилизирующие третичную структуру белков.

Основной движущей силой в возникновении третичной структуры белков является взаимодействие радикалов аминокислот с молекулами воды. При этом гидрофобные радикалы погружаются внутрь возникающего клубка, образуя там сухие зоны, а полярные (гидрофильные) радикалы ориентируются наружу, в сторону воды. В результате возникает наиболее термодинамически выгодная конформация молекулы, обладающая минимальной свободной энергией.

Таким образом, можно выделить следующие основные особенности третичной структуры миоглобина:

- ❖ молекула настолько компактна, что внутри помещается не больше 4 молекул воды;
- ❖ все полярные радикалы аминокислот расположены на внешней поверхности глобулы и гидратированы;
- ❖ почти все гидрофобные радикалы защищены от контакта с водой, так как расположены в глубине молекулы.

С помощью рентгеноструктурного анализа были исследованы и другие одноцепочечные белки и на рисунке 5-24 приведены модели их структур. На моделях видны отдельные спиральные участки, а также фрагменты с β -складчатой структурой.

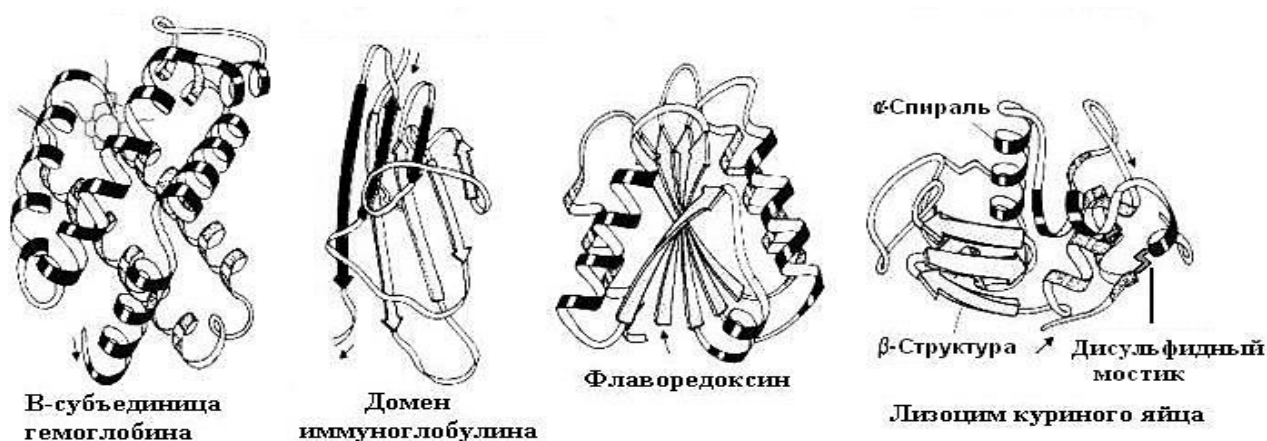


Рис. 5-24. Модели третичной структуры различных белков.

5.13.4. Четвертичная структура белков

Это наиболее сложно организованная структура, характерная не для всех белков.

Большинство глобулярных белков с молекулярной массой больше 50000 Да представляют собой олигомерные структуры, т.е. они состоят из двух или более отдельных полипептидных цепей.

Для таких белков способ расположения в пространстве отдельных полипептидных цепей и формирование единого в структурном и функциональном отношении макромолекулярного образования (нативной конформации) называется четвертичной структурой.

Отдельные полипептидные цепи могут обладать одинаковой или разной первичной, вторичной и третичной структурами и называются

протомерами или мономерами белковой молекулы. Сформированное ими образование называется мультимером или олигомером.

Протомеры соединяются друг с другом только нековалентными связями (аналогичными связям в третичной структуре). Каждый протомер в отдельности, как правило, не обладает биологической активностью, и она возникает только при определённом соединении мономеров. Число протомеров в белке чаще всего чётное (2, 4, 6, 8 или больше) (рис. 5-25).

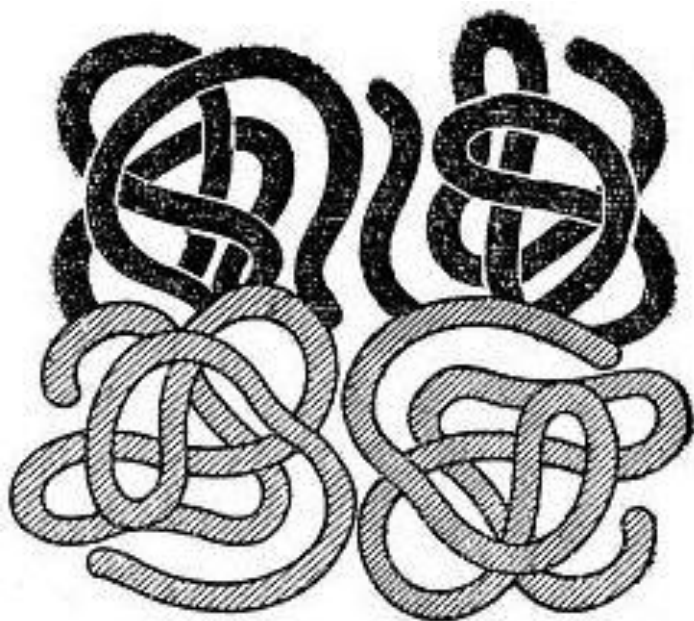
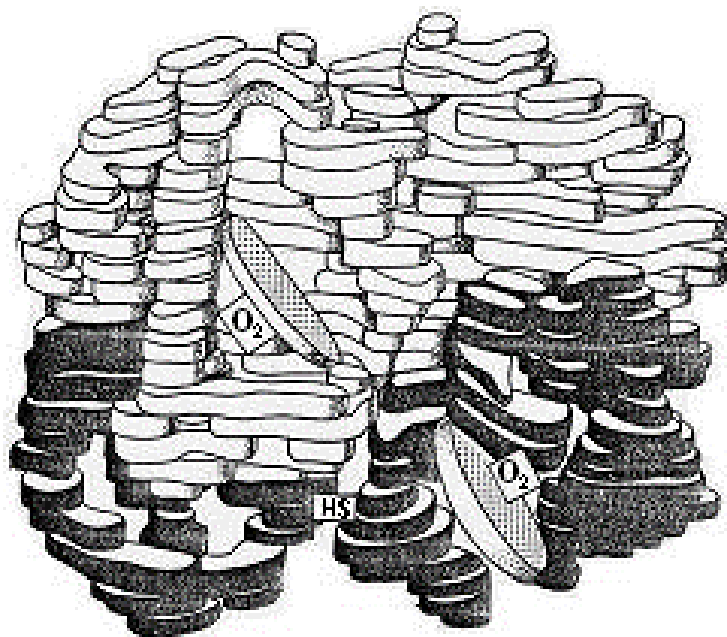


Схема строения олигомерного белка, состоящего из 4-х протомеров. Каждый протомер представляет собой полипептидную цепь, образовавшую отдельную глобулу.

Рис. 5-25. Модель белка-тетрамера.

Одним из первых изученных белков с четвертичной структурой является гемоглобин. Он состоит из четырёх полипептидных цепей двух разных типов (α и β) и содержит 4 содержащих железо кофактора (гем) (рис. 5-26).



Модель строения тетрамера гемоглобина.

В модели различаются два типа мономеров. Один тип – **β -структуры** (тёмные), второй тип – **α -структуры** (светлые). Указаны два гема, соединённые с кислородом (два диска), другие два не видны

Рис. 5-26. Модель гемоглобина.

Молекулярная масса таких сложных белков может достигать 100000 Да, хотя есть и более сложные образования как например нуклеопротеиновый комплекс вируса табачной мозаики. Его молекулярная масса – 40 млн Да, количество белковых протомеров нанизанных на цепь РНК – 2130. Весь гигантский нуклеопротеиновый комплекс образуется спонтанно методом самосборки (рис. 5-27). Даже если с помощью специальных методов разъединить молекулу РНК и полипептидные протомеры, то они полностью восстановят исходную структуру при последующем их смешивании.

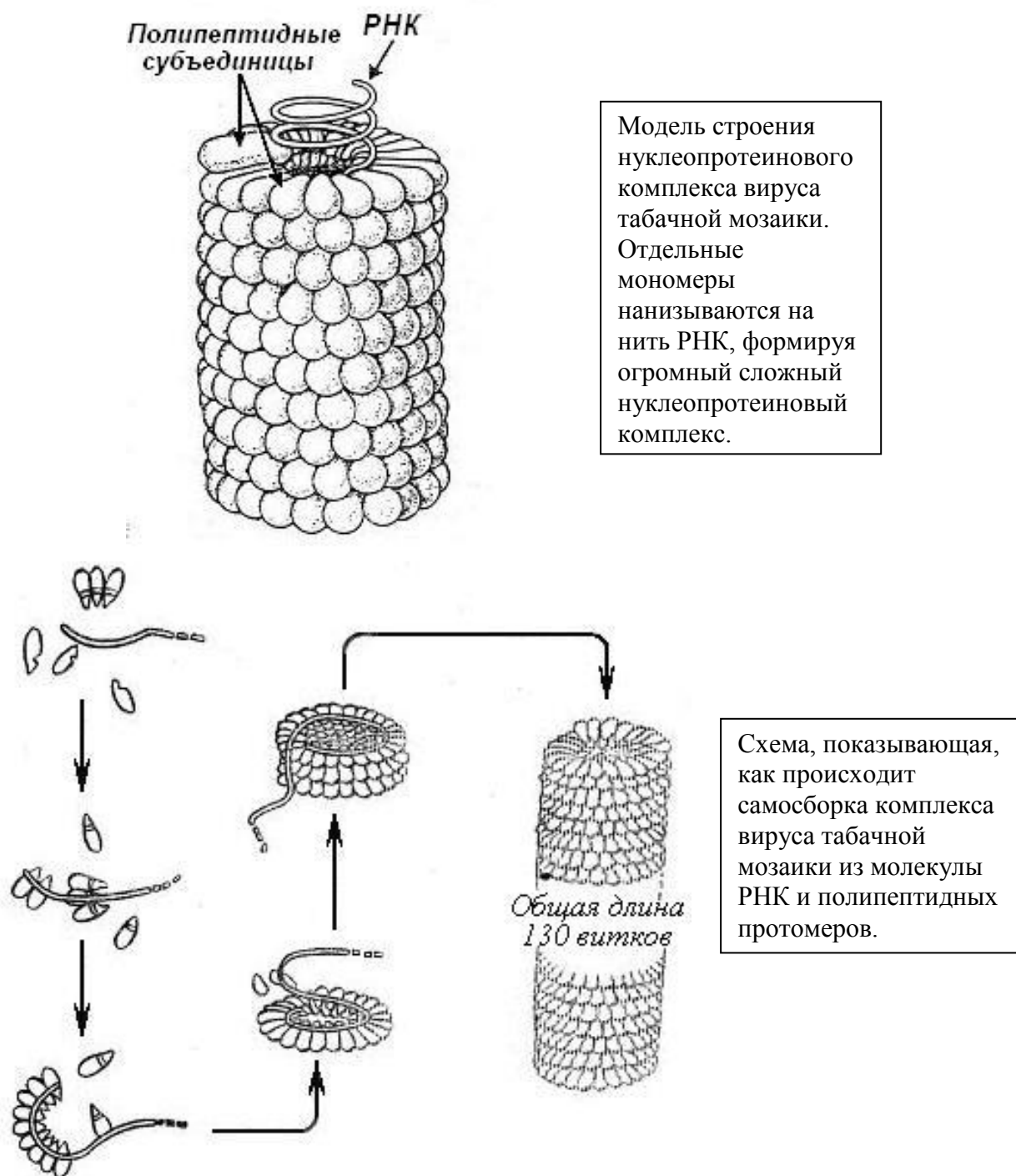


Рис. 5-27. Схема строения и процесса самосборки рибонуклеопротеинового комплекса вируса табачной мозаики.

Нековалентные связи в олигомерной структуре образуются между контактными площадками отдельных мономеров, которые взаимодействуют друг с другом по принципу комплементарности. Формирование белков в виде сложных комплексов имеет ряд преимуществ:

- ❖ уменьшается вероятность ошибок при синтезе белка;
- ❖ экономится генетический материал, на основе которого идёт синтез;
- ❖ становятся возможными регуляторные взаимодействия, как в случае регуляторных ферментов.

5.14. Физико-химические свойства белков

5.14.1. Молекулярная масса белков. Способы её определения

Молекулярная масса белков может очень сильно различаться от нескольких тысяч до сотен тысяч и даже миллионов. Например:

- Цитохром с – 13000
- Гормон роста человека – 21500
- Пепсин – 35500
- Фибриноген – 330000
- Гемоцианин осьминога – 2800000

Массу большинства белков выражают в единицах, называемых Дальтон (Да). Дальтон – единица, которая практически равна массе атома водорода (т.е. 1,000 по шкале атомных масс или $1,661 \cdot 10^{-24}$ г). Используют также килодальтон (кДа) равный 1000 дальтон. Для большинства белков масса лежит в пределах от 10 до 100 кДа.

Молекулярная масса белка зависит от количества остатков аминокислот, образующих её молекулу. Для белков, у которых известен их аминокислотный состав, можно точно рассчитать молекулярную массу, но для большинства её определяют с помощью физико-химических методов.

Наиболее часто используют методы седиментационного анализа, гель-хроматографии и электрофореза.

а) Метод седиментационного анализа

Седиментация – общий термин для обозначения движения в поле центробежной силы. С помощью седиментационного анализа можно получить данные о молекулярной массе (М), плотности и форме молекул.

В 1925 г. Сведберг изобрёл ультрацентрифугу, с помощью которой можно создавать центробежные ускорения в 250 тысяч раз превышающие ускорение земного притяжения. При этом образец помещается в гелеобразную среду с различной плотностью (рис. 5-28). Частицы, находящиеся под действием центробежной силы, возникающей при

вращении ротора, движутся вдоль действия этой силы с разной скоростью – в зависимости от их массы.

В современных ультрацентрифугах скорость вращения ротора достигает 420000 г. Для поддержания таких скоростей в центрифугах создаётся вакуум и контролируется температура.

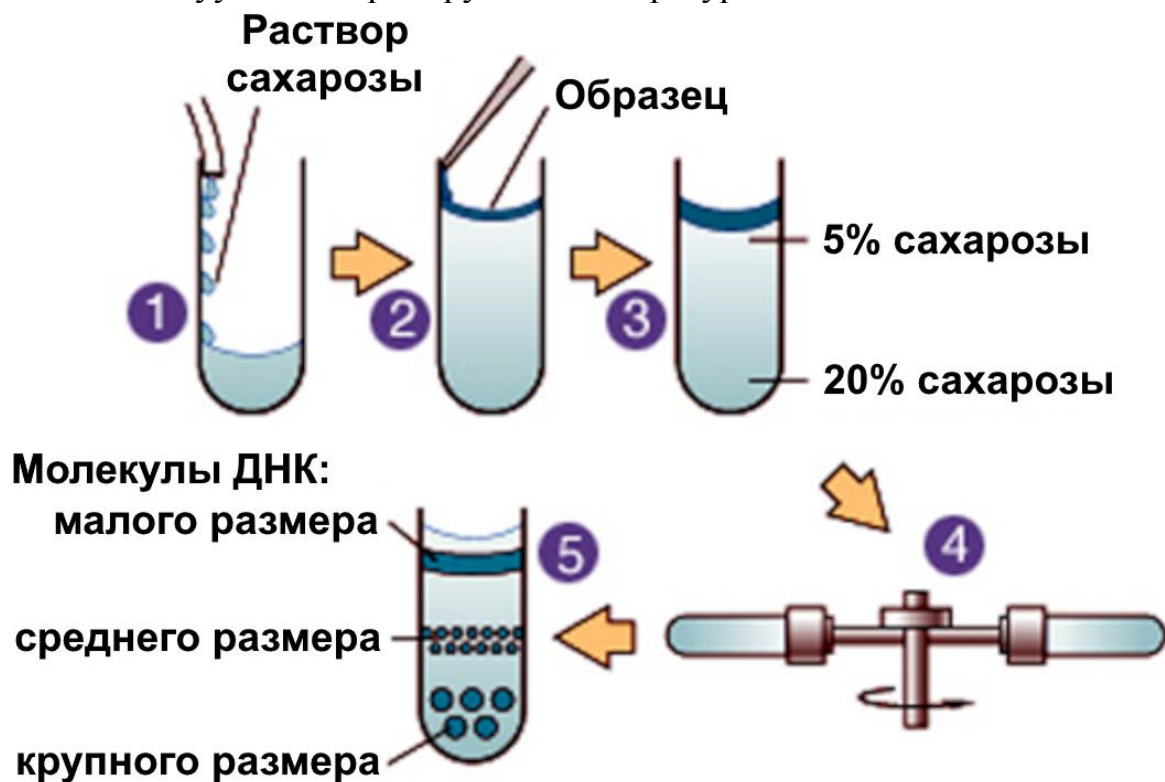


Рис. 5-28. Принцип работы ультрацентрифуги.

Скорость осаждения (седиментации) частиц в центрифужной пробирке зависит от:

1. величины центробежной силы
2. размера, формы и плотности частиц
3. плотности и вязкости растворителя.

Выражают скорость седиментации через *коэффициент седиментации* s и измеряют его в единицах, называемых сведбергами (S). 1S равен $1 \cdot 10^{-13}$ сек.

Чем больше M частицы или молекулы, тем больше коэффициент седиментации s . Для белков коэффициент седиментации s лежит в пределах от $1 \cdot 10^{-13}$ до $200 \cdot 10^{-13}$. Если для частиц определён коэффициент седиментации, то можно рассчитать их молекулярную массу, используя уравнение:

$$M = \frac{sRT}{D(1 - v\rho)},$$

где s – коэффициент седиментации, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура в кельвинах, D – коэффициент диффузии, v – парциальный

удельный объём растворённого вещества, ρ – плотность частиц. Все величины в этом уравнении можно определить экспериментально.

б) Гель фильтрация на молекулярных ситах

Этот метод позволяет разделять белки с различными молекулярными массами, пропуская их растворы через колонки, наполненные так называемыми молекулярными ситами.

Молекулярные сита – это гранулы различных пористых нерастворимых материалов (полисахариды, синтетические смолы, пористое стекло) (рис. 5-29). Поры в гранулах определённого размера, поэтому молекулы, меньшие чем размеры пор, проникают в них, а более крупные минуют гранулы, не задерживаясь. В результате, более крупные молекулы быстрее пройдут слой молекулярного сита, чем меньшие молекулы, и произойдёт их разделение по величине и молекулярной массе.

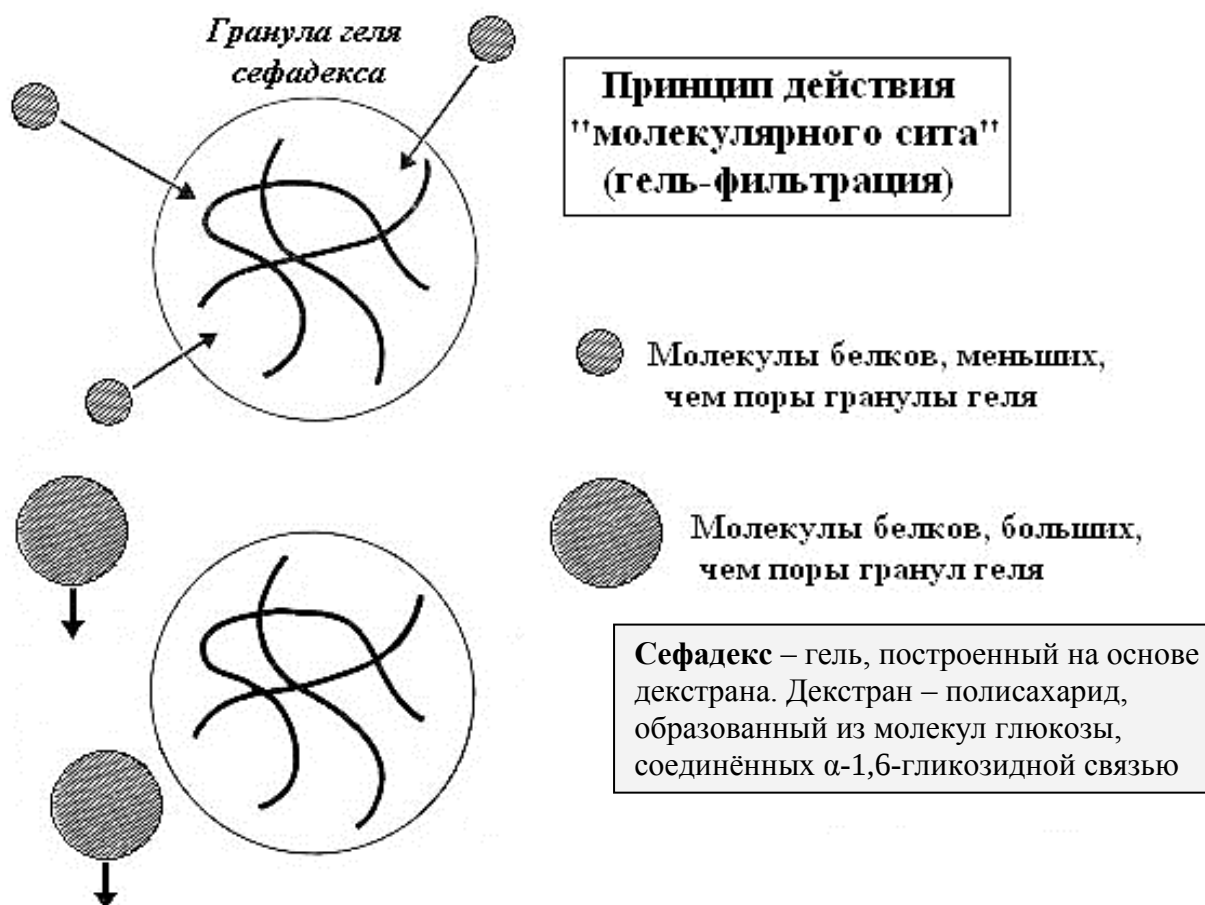


Рис. 5-29. Схема, показывающая «просеивание» частиц разной величины через гранулы сефадекса.

Растворы, содержащие молекулы белков разной массы, пропускают через колонки, заполненные какими-либо пористыми материалами (например, сефадексом) и по скорости прохождения молекул через колонку определяют приблизительную молекулярную массу белков (рис. 5-30).

Разделение смеси белков на колонке, заполненной гранулами сефадекса

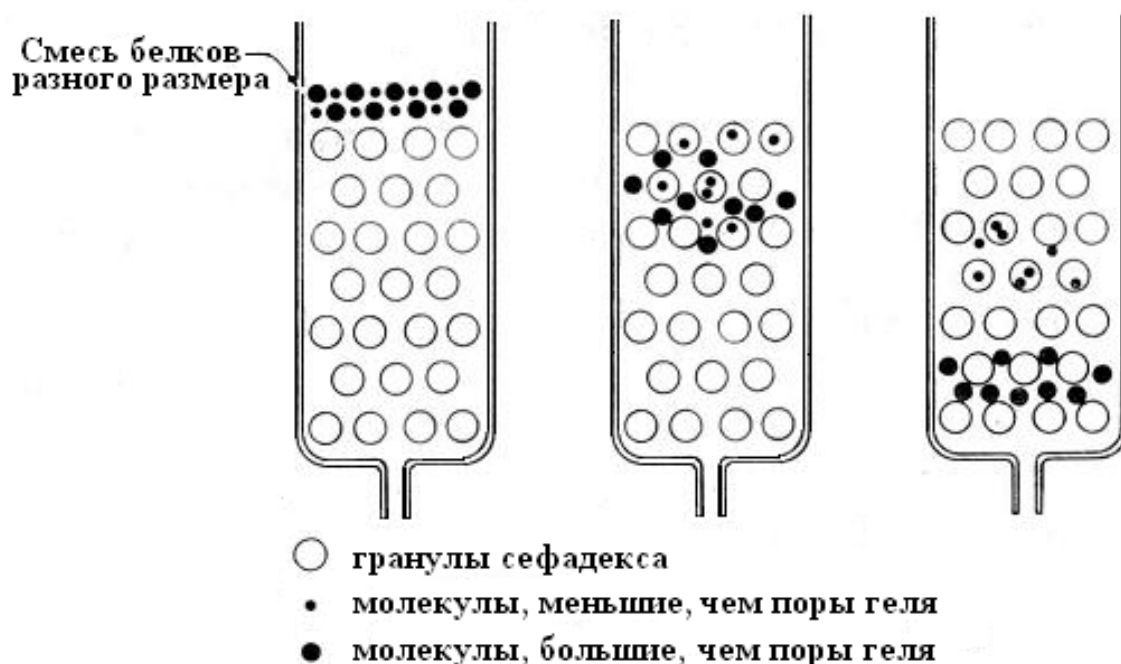
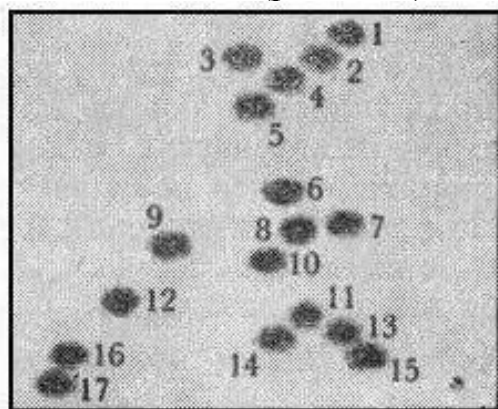


Рис. 5-30. Принцип действия колонок, заполненных гранулами сефадекса.

в) Гель-электрофорез

Этот метод основан на том, что молекулы белков содержат заряженные группы, поэтому они способны двигаться в электрическом поле. Движение частиц в растворителе под влиянием электрического поля и называют электрофорезом. По скорости перемещения макромолекул можно определить их молекулярную массу. В качестве носителя, на который наносят раствор разделяемых молекул, можно использовать ватманскую бумагу, полоски ацетата целлюлозы и гели крахмала, полиакриламида, агарозы и другие (рис. 5-31).

Для разделения белков лучшим носителем служит полиакриламидный гель. Такой гель-электрофорез проводят или в колонках, наполненных гелем или на пластинках геля (рис. 5-32).



Катод

Анод

Пример электрофореза смеси 17 аминокислот.

Электрофорез проведен при рН 2,25, в качестве носителя использована ватманская бумага.

Рис. 5-31. Разделение смеси аминокислот электрофорезом.

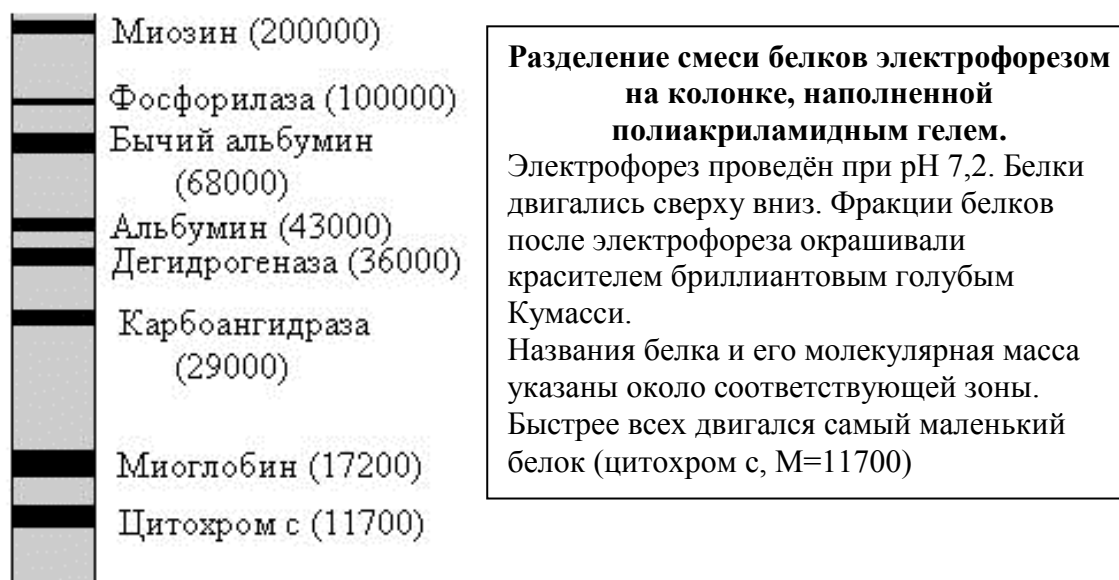


Рис. 5-32. Результат разделения смеси белков электрофорезом на колонке.

5.14.2. Форма белковых молекул

В разделе по классификации белка указывалось, что молекулы белков по пространственной конформации можно разделить на глобулярные и фибриллярные. Глобулярные белки имеют сферическую или близкую к сферической форму (инсулин, рибонуклеаза, химотрипсिनоген, пепсин). Фибриллярные белки существуют в растворе в виде эллипсоидов или палочек (фибриноген крови, миозин мышц).

Определить форму белковых молекул можно с помощью нескольких физических методов. Первый – это определение вязкости раствора при данной концентрации белка. Белки, молекулы которых резко асимметричны, обладают большей характеристической вязкостью, чем белки с такой же молекулярной массой, но сферической формы. Таким образом, по изменению вязкости в зависимости от концентрации раствора можно оценить форму молекул. Вязкость раствора макромолекул является самой простой мерой асимметрии молекул.

Второй метод – это определение способности растворов белка к рассеянию света. Чем более вытянутая форма молекулы (сильнее отличается от сферы), тем более выражена способность растворов к рассеянию света.

5.14.3. Кислотно-основные свойства белков

У глобулярных белков почти все ионизируемые R-группы находятся на внешней поверхности молекулы, а большинство гидрофобных, или неполярных (не ионизируемых) групп, скрыто внутри глобулы. Кислотно-основные свойства нативных неповреждённых глобулярных белков в растворе определяются именно этими ионизируемыми группами.

Для белков, также как для пептидов и аминокислот, характерны определённые изоэлектрические значения pH , при которых они ведут себя как цвиттер-ионы и в целом не несут электрического заряда. В электрическом поле при этих значениях pH белки остаются неподвижными. Такое значение pH будет изоэлектрической точкой белка (pI) и зависит оно от числа ионизируемых R -групп. Если в белке много основных групп, то pI будет высоким, больше 7, если в белке преимущественно кислые R -группы, то pI будет относительно низким.

Примеры pI для некоторых белков:

Пепсин	<1	Гемоглобин	6,8
Яичный альбумин	4,6	Миоглобин	7,0
Сывороточный альбумин	4,9	Химотрипсиноген	9,5
Уреаза	5,0	Лизоцим	11,0
β -Лактоглобулин	5,2		

На кислотно-основных свойствах белков основаны такие методы разделения смеси белков, как электрофорез и ионообменная хроматография.

5.14.4. Растворимость белков

Глобулярные белки различаются по своей растворимости в воде. Существенное влияние на растворимость оказывают pH , температура и свойства растворителя. Обычно растворимость белков минимальна при значении pH , которое совпадает с изоэлектрической точкой белка. В изоэлектрической точке молекулы белка не несут заряда, и между соседними молекулами отсутствует электростатическое отталкивание. Если pH станет больше или меньше pI у всех молекул белка будет заряд одного знака, поэтому они отталкиваются друг от друга и слипание их в крупные нерастворимые агрегаты становится невозможным.

Кроме того, растворимость белка зависит от образования гидратной оболочки вокруг гидрофильных групп белковых молекул. Такая оболочка возникает, если у белковой молекулы сформирована гидрофильная поверхность (рис. 5-33).

Образование гидратной оболочки молекулы белка

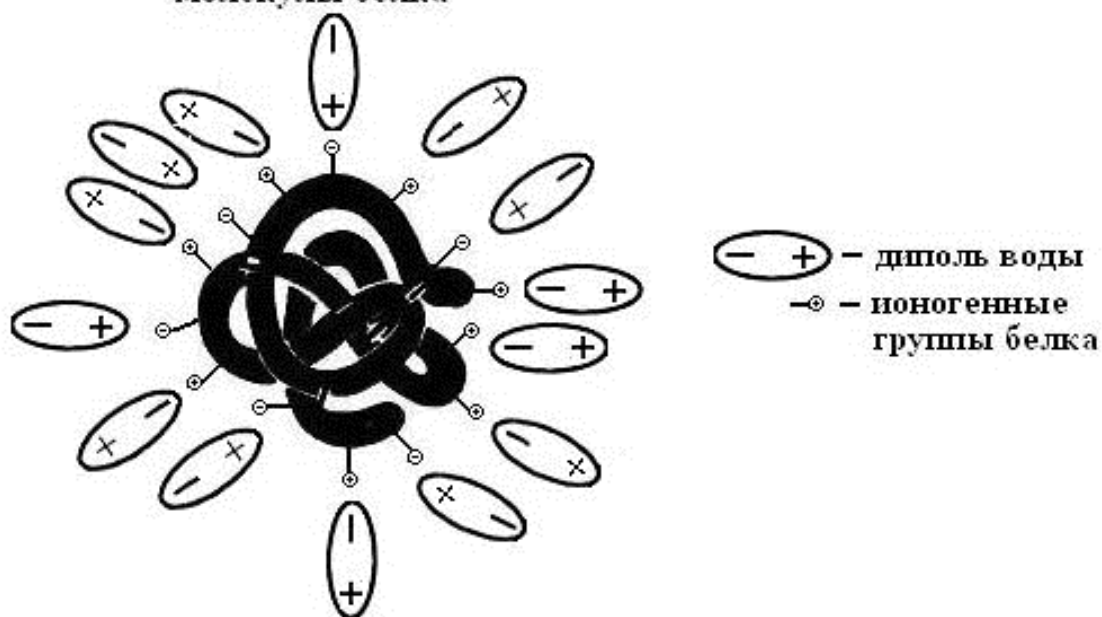


Рис. 5-33. Гидратная оболочка глобулярного белка.

5.14.5. Высаливание белков

На растворимость глобулярных белков заметно влияют нейтральные соли (соли щелочных и щелочноземельных металлов и соли аммония). Высокие концентрации таких солей приводят к осаждению белков из водных растворов. Такое явление называется **высаливанием**. Наиболее эффективно высаливание в изоэлектрической точке белка.

Механизм высаливания заключается в том, что ионы растворённой соли притягивают диполи воды, уменьшая объём гидратной оболочки белка.

Гидратированные ионы соли NaCl

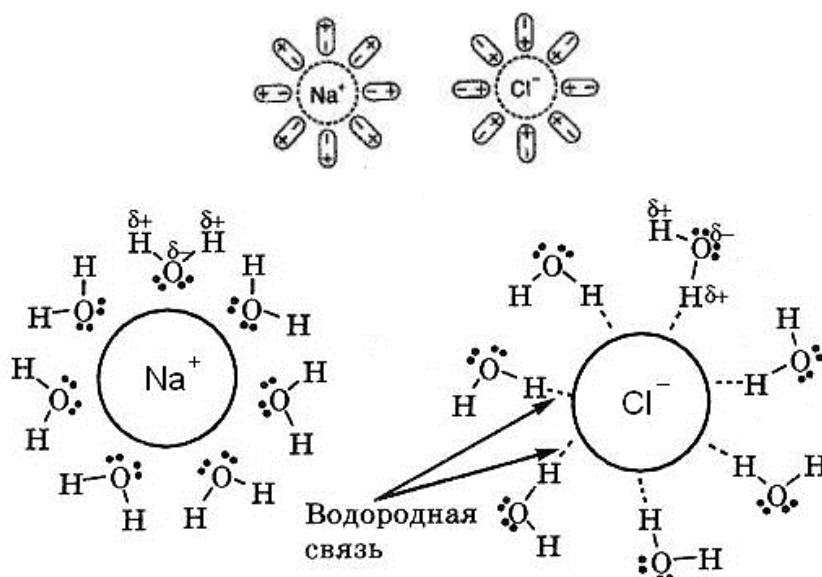


Рис. 5-34. Гидратирование ионов при растворении соли.

При определённой концентрации соли белковые молекулы утрачивают эту оболочку и, образуя крупные агрегаты, выпадают в осадок. Важным является то, что осадок высоленного белка – это неповреждённые, нативные белковые молекулы. Удалив из осадка ионы соли с помощью диализа через полупроницаемую мембрану (рис. 5-35), можно опять растворить белок.

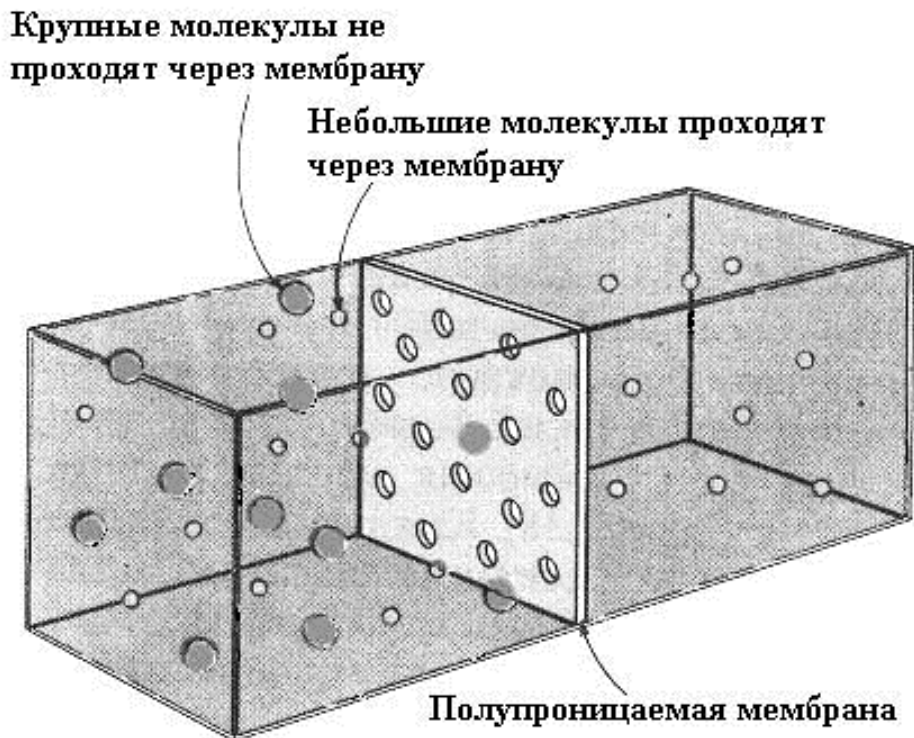


Рис. 5-35. Схема диализа через полупроницаемую мембрану.

5.14.6. Денатурация белков

Денатурация белка – это такие изменения структуры молекулы, результатом которых будет осаждение белка из раствора и потеря им биологической активности. Под действием денатурирующих факторов в молекуле белка разрушаются нековалентные взаимодействия, которые формируют и поддерживают высшие уровни структуры (четвертичную, третичную и вторичную). Первичная структура денатурированного белка сохраняется.

Денатурацию вызывают различные химические и физические факторы. К ним относятся тепло, ультрафиолетовое излучение, органические растворители, мочевины, солянокислый гуанидин, кислоты, щёлочи и т.д.

Большинство белков денатурируют при нагревании растворов выше 50-60°C, однако существуют и термоустойчивые белки, способные выдержать более сильное нагревание.

При непродолжительном действии и быстром устранении денатурирующего агента возможен обратный процесс – ренатурация белка с

восстановлением исходной структуры и биологической активности (рис. 5-36). Ренатурацию можно наблюдать при действии на раствор белка мочевины, но при тепловой денатурации ренатурация белка невозможна.



Рис. 5-36. Денатурация–ренатурация белковой глобулы

5.14.7. Методы разделения белков

При изучении смесей различных белков используют такие методы разделения как электрофорез в водном растворе или электрофорез в геле, ионообменную и аффинную хроматографии, гель-фильтрацию, разделение белков на основе различий в растворимости при разных концентрациях нейтральных солей.

После разделения белковых смесей и получения отдельных фракций различных белков, можно изучать их форму, молекулярную массу, пространственную организацию и другие их свойства.

Для обнаружения белка в растворе, а также для определения количества белка в различных биологических жидкостях и растворах белка неизвестной концентрации можно использовать цветные реакции на белок. Одна из широко применяемых цветных реакций, характерных для белков и пептидов, но не для свободных аминокислот, это **биуретовая реакция**. При обработке белка биуретовым реактивом (щелочной раствор CuSO_4) образуется фиолетовое комплексное соединение Cu^{2+} и белка. Его количество можно определить с помощью спектрофотометра или колориметра.

5.14.8. Основные биологические функции белков

1. Ферментативная – катализ всех химических реакций в живой клетке.
2. Регуляторная – некоторые гормоны и рецепторы гормонов являются белками.
3. Структурно-образовательная – участие в построении мембран клетки, тканей и органов.
4. Защитная (иммунная).
5. Сократительная – участие в сокращении мышц.
6. Специфические функции белков плазмы крови.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Выберите один или несколько правильных ответов

1. АМИНОКИСЛОТЫ ОБЯЗАТЕЛЬНО СОДЕРЖАТ

- 1) окси- и карбоксигруппы
- 2) амино- и карбоксигруппы
- 3) несколько спиртовых групп
- 4) амино- и амидную группу

2. В КЛАССИФИКАЦИИ АМИНОКИСЛОТ УЧИТЫВАЕТСЯ

- 1) отношение радикала к воде
- 2) отношение радикала к воде и его заряд
- 3) цикличность или ацикличность радикала
- 4) гетерофункциональность радикала

3. У БЕЛКОВЫХ АМИНОКИСЛОТ АМИНОГРУППА НАХОДИТСЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К КАРБОКСИЛЬНОЙ ГРУППЕ

- 1) в α -положении
- 2) в β -положении
- 3) в γ -положении
- 4) в δ -положении

4. БЕЛКОВЫЕ АМИНОКИСЛОТЫ ИСПОЛЬЗУЮТСЯ ДЛЯ

- а) образования гормонов
- б) построения органов и тканей
- в) синтеза белков
- г) образования глюкозы и жиров

5. ПЕПТИДНАЯ СВЯЗЬ ОБРАЗУЕТСЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ

- 1) радикала с карбоксильной группой
- 2) радикала с аминогруппой
- 3) карбоксильной и амино групп
- 4) карбоксильной и спиртовой групп

6. В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ АМИНОКИСЛОТЫ НАХОДЯТСЯ В ВИДЕ

- 1) аниона
- 2) катиона
- 3) биполярного иона
- 4) нейтральной молекулы

7. ГИДРОФИЛЬНЫМИ (ПОЛЯРНЫМИ) АМИНОКИСЛОТАМИ ЯВЛЯЮТСЯ

- 1) глутаминовая кислота
- 2) фенилаланин
- 3) аланин
- 4) серин
- 5) тирозин

8. БЕЛКИ ВЫПОЛНЯЮТ СЛЕДУЮЩИЕ ФУНКЦИИ

- 1) терморегуляция
- 2) регуляция процессов в организме
- 3) защита от механических повреждений
- 4) образование ферментов

9. ЛЕГЧЕ ВСЕГО РАЗРУШАЕТСЯ

- 1) первичная структура белка
- 2) вторичная структура белка
- 3) третичная структура белка
- 4) четвертичная структура белка

10. ПРИ ВЫСАЛИВАНИИ БЕЛОК ВЫПАДАЕТ В ОСАДОК, ПОТОМУ ЧТО

- 1) разрушается его конформация
- 2) нарушается гидрофильность поверхности молекул
- 3) теряется гидратная оболочка молекул
- 4) выходят к поверхности молекулы гидрофобные радикалы аминокислот

11. ЧЕТВЕРТИЧНАЯ СТРУКТУРА БЕЛКА ФОРМИРУЕТСЯ, ЕСЛИ В ЕГО СОСТАВ ВХОДИТ

- 1) одна полипептидная цепь
- 2) две полипептидных цепи
- 3) несколько полипептидных цепей
- 4) пептидная цепь и небелковый лиганд

12. КАЖДАЯ МОЛЕКУЛА БЕЛКА ОБЛАДАЕТ

- 1) первичной структурой
- 2) первичной и вторичной структурой
- 3) третичной структурой
- 4) третичной и четвертичной структурой

13. ЗА СЧЁТ ПЕПТИДНОЙ СВЯЗИ ФОРМИРУЕТСЯ

- 1) вторичная структура белка
- 2) первичная структура белка
- 3) третичная структура белка
- 4) контакт с небелковым лигандом

14. ПРИ ДЕНАТУРАЦИИ БЕЛКОВ

- 1) разрушаются все структуры белка
- 2) сохраняется первичная структура белка
- 3) сохраняются биологические свойства белка
- 4) утрачиваются биологические свойства белка

15. К ДЕНАТУРИРУЮЩИМ АГЕНТАМ ОТНОСЯТСЯ

- 1) вода
- 2) высокая температура
- 3) кислоты и щёлочи
- 4) раствор поваренной соли

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое аминокислоты? Опишите их общую структуру и составные элементы.
2. Каким образом аминокислоты могут образовывать пептидные связи? Опишите процесс образования связи между аминогруппой одной аминокислоты и карбоксильной группой другой.
3. Какие группы аминокислот входят в состав белковой структуры? Объясните их химические свойства и роль в формировании пространственной конфигурации белков.
4. Что такое пространственная конфигурация белка? Опишите связь между порядком аминокислотной последовательности и трехмерной структурой белка.
5. Каким образом белки проявляют свою химическую активность? Опишите роль активных центров, ферментативной активности и взаимодействия с другими молекулами.
6. Какие методы используются для анализа аминокислот, пептидов и белков в лаборатории?
7. Каким образом происходит денатурация белков? Опишите факторы, способные нарушить структуру белка и привести к его функциональной потере.
8. Из токсина змей выделили **трипептид**, который состоял из трёх незаменимых аминокислот – серосодержащей, гетероциклической и гидроксилсодержащей. Напишите этот трипептид и определите его изоэлектрическую точку.
9. Вспомните, какие воздействия могут вызвать денатурацию белков? На какие связи в первую очередь действуют каждое из них?

ЗАДАЧИ

1. Смесь аминокислот, содержащую глицин, аланин, глутаминовую кислоту, лизин, аргинин и серин, разделяли методом электрофореза на бумаге при pH 6,0. Укажите, какие из этих аминокислот будут двигаться а) к катоду, б) к аноду, в) останутся на линии старта?

2. Имеется смесь из пяти пептидов: а) Лиз-Гли-Ала-Гли
б) Лиз-Гли-Ала-Глу
в) Гис-Гли-Ала-Глу
г) Глу-Гли-Ала-Глу
д) Глн-Гли-Ала-Лиз

Укажите направление движения этих пептидов в процессе электрофореза на бумаге при pH 1,9; pH 3,0; pH 6,5 и pH 10,0

3. Сравните растворимость приведённых ниже пар пептидов при указанных условиях:

- а) I – (Гли)₂₀ или II – (Глу)₂₀ при pH 7,0
б) I – (Лиз-Ала)₃ или II – (Фен-Мет)₃ при pH 7,0
в) I – (Ала-Сер-Гли)₅ II – (Асн-Сер-Гис)₅ при pH 9,0
г) I – (Ала-Асп-Гли)₅ II – (Асн-Сер-Гис)₅ при pH 3,0

4. Из нормальной мозговой ткани были выделены полипептиды, влияющие на передачу нервного импульса в определённых участках мозга. Они известны под названием «опиоиды». Используя приведённые ниже сведения, определите аминокислотную последовательность опиоида лей-энкефалина.

- а) полный гидролиз пептида выявил наличие в нём Гли, Лей, Фен и Тир в молярном соотношении 2:1:1:1.
б) обработка пептида 2,4-динитрофторбензолом (реагент на свободную аминогруппу) выявила наличие динитрофторбензольного производного тирозина. Свободного тирозина не обнаружили
в) при частичном гидролизе пептида химотрипсином (фермент, расщепляющий пептидные связи с карбонильной группой лизина или аргинина) получили свободный лейцин, тирозин и более короткий пептид. Полный гидролиз этого короткого пептида выявил наличие глицина и фенилаланина в соотношении 2:1
г) после действия карбоксипептидазы (фермент, отщепляющий С-концевые аминокислоты) на короткий пептид обнаружили свободный глицин

5. Вычислите длину полипептидной цепи (в нм), содержащей 105 аминокислотных остатков, если вся цепь целиком представляет собой α -спираль

6. Сколько водородных связей должно быть разорвано, чтобы вывести из α -спиральной конфигурации только один аминокислотный остаток?

7. В белке цитохром С весовое содержание атомов Fe составляет 0,426 %. Вычислите минимальную молекулярную массу этого белка

8. По данным количественного аминокислотного анализа в сывороточном альбумине содержится 0,58% триптофана. Его молекулярная масса равна 204. Рассчитайте минимальную молекулярную массу альбумина

9. Укажите, в каком направлении будут двигаться в электрическом поле (к катоду, к аноду или останутся на старте) следующие белки: а) яичный альбумин при pH 5,0; б) β -лактоглобулин при pH 5,0 и 7,0; в) химотрипсиноген при pH 5,0, pH 9,5 и pH 11,0. Значения изоэлектрических точек соответствующих белков приведены на стр. 104

10. При каком значении pH можно наиболее эффективно разделить методом электрофореза следующие белковые смеси: а) сывороточный альбумин и гемоглобин; б) миоглобин и химотрипсиноген; в) яичный альбумин, сывороточный альбумин и уреазы?

11. Выберите из предложенных правильные утверждения:

- а) Белки проявляют разнообразные химические свойства;
- б) На свойства белков не влияют изменения pH и повышение температуры среды;
- в) Белки содержат свободные аминогруппы, принадлежащие радикалу лизина, и свободные карбоксильные группы, принадлежащие радикалам аспарагиновой и глутаминовой кислот;
- г) Специфические свойства аминокислот обусловлены наличием различных радикалов в них

12. Подберите правильное сочетание ключевых слов и смысловых фраз:

Ключевые слова:

- а) Инсулин;
- б) Кератин;
- в) Ферритин;
- г) Вирус табачной мозаики;
- д) Рибонуклеаза

Смысловые предложения:

- а) Белок, содержащий 20% железа и являющийся депо железа в организме животных;
- б) Рибонуклеопротеин, содержащий 6% РНК;
- в) Белок с гормональной активностью;
- г) Фибриллярный белок волос;
- д) Белок с ферментативной активностью

13. Подберите правильные сочетания ключевых слов и смысловых предложений:

Ключевые слова:

- а) Ковалентные связи;
- б) Ионные связи и гидрофобные взаимодействия;
- в) Внутримолекулярные водородные связи;
- г) Межмолекулярные водородные связи

Смысловые предложения:

- а) Осуществляют связь между белковой и небелковой составляющими в липопротеиновых комплексах;

- б) Обеспечивают соединение аминокислот в белковой молекуле;
- в) Принимают участие в поддержании β -структуры в молекулах волокнистых белков;
- г) Поддерживают α -спиральную конфигурацию полипептидной цепи

14. В рибонуклеазе весовое содержание лейцина и изолейцина 1,65% и 2,48%, соответственно. Рассчитайте минимальную молекулярную массу белка, предварительно определив молекулярную массу аминокислот по их формуле

15. Препарат церулоплазмينا, медь-содержащего белка плазмы крови, содержит 0,29% меди. Молекулярный вес белка равен 151000. Сколько атомов меди находится в одной молекуле этого белка?

16. В вопросах № 16, 17, 18, 19 и 20 выберите верное завершение для незаконченной фразы:

В процессе гидролиза белка: а) уменьшается количество свободных COOH -групп; б) увеличивается количество свободных аминогрупп; в) резко падает рН раствора; г) образуются пептидные связи; д) выделяется газообразный азот

17. В изоэлектрической точке белок: а) имеет наименьшую растворимость; б) обладает наибольшей степенью ионизации; в) является катионом; г) является анионом

18. При проведении электрофореза в условиях, когда рН буферного раствора выше, чем изоэлектрическая точка белка, он: а) мигрирует к катоду; б) мигрирует к аноду; в) остаётся на линии старта; г) образует биполярный ион

19. Молекулярная масса белков варьирует в пределах: а) от 1 до 500; б) от 500 до 1000; в) от 1000 до 5000; г) от 5000 до 100000; д) от 5000 до десятков миллионов

20. В формировании третичной структуры белковой молекулы участвуют перечисленные ниже связи за исключением: а) ионных связей; б) координационных; в) водородных связей; г) гидрофобных взаимодействий; д) ковалентных связей

Список литературы

1. Биологическая химия : учебник / А. И. Глухов, Е. С. Северин, Т. Л. Алейникова, С. А. Силаева. – 4-е изд., испр. и доп. – Москва : Медицинское информационное агентство, 2023. – 504 с.
2. Биохимия : учебник / Л. В. Авдеева, Т. Л. Алейникова, Л. Е. Андрианова [и др.] ; под ред. Е. С. Северина. – 5-е изд., испр. и доп. – Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2020. – 768 с.
3. Биохимия : учебник для вузов / ред. Л. А. Данилова. – Санкт-Петербург : СпецЛит, 2020. – 333 с.
4. Вавилова, Т. П. Биологическая химия. Биохимия полости рта : учебник / Т. П. Вавилова, А. Е. Медведев. – Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2023. – 560 с.
5. Комов, В. П. Биохимия : учебник / В. П. Комов, В. Н. Шведова ; ред. В. П. Комов. – 4-е изд., испр. и доп. – Москва : Юрайт, 2023. – 684 с.
6. Слесарев, В. И. Химия: Основы химии живого : учебник для вузов / В. И. Слесарев. – 8-е изд., стер. – Санкт-Петербург : Химиздат, 2018. – 784 с.
7. Тюкавкина, Н. А. Биоорганическая химия : учебник / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков, С. Э. Зурабян. – Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2023. – 416 с.

Приложение 1 – Единицы измерения СИ

Основные единицы измерения, множители, приставки и коэффициенты пересчёта в международной системе (СИ)

Величина	Единица измерения	Сокращённое обозначение	Множитель	Приставка	Обозначение
Длина	метр	М	10^{12}	тера	Т
Масса	килограмм	кг	10^9	гига	Г
Время	секунда	с	10^6	мега	М
Единица энергии	джоуль	Дж	10^3	кило	к
Единица измерения температуры	градус Кельвина	К	10^{-1}	деци	д
			10^{-2}	санти	с
			10^{-3}	милли	м
			10^{-6}	микро	мк
			10^{-9}	нано	н
			10^{-12}	пико	п
Коэффициенты пересчёта			Некоторые константы		
длина	1см = 10мм = 10^4 мкм = 10^7 нм 1 дюйм = 2,54 см		единица атомной массы (дальтон) число Авогадро (N) универсальная газовая постоянная (R)	1 дальтон = $1,661 \cdot 10^{-24}$ кг	
масса	1г = 10^{-3} кг = 10^3 мг = 10^6 мкг			6,02·10 ²³ молекул	
температура	0°С = 273,16 К К = °С + 273			8,314 Дж/(моль·К)	
энергия	1 кал = 4,184 Дж				

Приложение 2 – Ответы к тестовым заданиям

Тема 1

1 – 1, 2 – 3, 3 – 4, 4 – 1, 3, 4, 5 – 3, 6 – 4, 7 – 3, 8 – 2, 3, 4, 9 – 3, 4, 10 – 1, 3, 4, 5, 11 – 1

Тема 2

1 – 1, 2 – 2, 3, 3 – 1, 3, 4 – 2, 5 – 2, 4 6 – 1, 7 – 2, 3, 4, 8 – 1, 9 – 1, 10 – 1, 11 – 3, 12 – 2, 4, 13 – 4, 14 – 2, 15 – 1, 3, 16 – 1, 17 – 2, 4

Тема 3

1 – 2, 4, 2 – 1, 3, 3 – 1, 2, 4 – 3, 5 – 3, 6 – 2, 7 – 2, 4, 8 – 2, 3, 9 – 2, 3, 10 – 4, 11 – 5, 12 – 2, 4, 13 – 1, 14 – 3

Тема 4

1 – 3, 2 – 4, 3 – 2, 4 – 1, 5 – 2, 6 – 4, 7 – 3, 8 – 1, 3, 9 – 1, 10 – 3, 11 – 2, 4

Тема 5

1 – 2, 2 – 2, 3 – 1, 4 – 1, 3, 4, 5 – 3, 6 – 3, 7 – 1, 4, 5, 8 – 2, 4, 9 – 4, 10 – 3, 11 – 2, 3, 12 – 1, 13 – 2, 14 – 2, 4, 15 – 2, 3

Приложение 3 – Ответы на задачи

Тема 1

№1 – 1 – COOH, 2 – SH, NH₂, COOH, 3 – NH₂, COOH, 4 – OH; **№2** – обмена – 1,3, присоединения – 2, замещения – 4; **№3** – $15 \cdot 10^{13}$ ионов; **№4** – 10^{-7} ионов; **№5** – водородные между 1, 3, 4, 5, 6; гидрофобные между 1, 2 и 3.

Тема 2

№1 – 2,3,4,6-тетра-О-метил-D-глюкоза; **№2** – L-галактаровая кислота; **№3** – 2,3,4,6-тетра-метил-D-глюкоза и 1,3,4,6-тетра-О-метил-D-фруктоза; **№4** – 44084 остатков; **№5** – А – а, б, в; д, е, з; В – д-ж; а-г; **№6** – 2; 4; 5; **№7** – а, б; **№8** – в; **№9** – А – г; Б – в; В – д; Г – а; Д – б.

Тема 3

№1 – а, б, в; **№2** – б, в; **№3** – в; **№4** – $3,44 \cdot 10^7$ молекул; **№5** – 3 изомера (6 – с учётом стереоизомеров); **№6** – 18 изомеров (ППП, ППО, ПОО, ПОП, ОПО, ППС, ПСС, ПСП, СПС, ООО, ООС, ОСО, СОС, ССС, ПОС, ПСО, СПО); **№7** – фосфатидная кислота; **№8** – А – а; Б – г; В – в; Г – д; Д – б; **№9** – а – С; б – А; в – А; г – С; **№10** – а – 8; б – 4; **№11** – а) насыщенный жир; б) глицерин и натриевые соли линолевой кислоты; в) продукт бромирования по двойным связям остатков линолевой кислоты.

Тема 4

№1 – $15,1 \cdot 10^2$ мкм; в 750 раз превышает длину клетки; **№2** – г; **№3** – в; **№4** – а; **№5** – д; **№6** – 2950 пар; **№7** – $1,1 \cdot 10^6$ г; **№8** – $11 \cdot 10^6$ генов; **№9** – 1-ый образец: Г – 18%; Т – 32%; Ц – 18%; 2-ой образец: Г – 33%; Т – 17%; Ц – 33%; 2-ой образец принадлежит бактерии из термального источника; **№10** – I – а, в, с, е, f; II – d, e, g; III – h; **№11** – а; **№12** – б, г; **№13** – а, б.

Тема 5

№1 – а) глу; б) лиз, арг; в) гли, сер, ала; **№2** – а) КККК; б) ККСА; в) ККАА; г) КСАА; д) КККС; **№3** – а) I<II; б) I>II; в) I=II; г) I<II; **№4** – тир-лей-гли-фен-гли; **№5** – $1,57 \cdot 10^3$ нм; **№6** – 2 связи; **№7** – 13200; **№8** – 35172; **№9** – а) А; б) КА; в) КСА; **№10** – а) рН 5,85; б) рН 8,25; в) рН 4,90; **№11** – а, в, г; **№12** – а – в; б – г; в – а; г – б; д – д; **№13** – а – б; б – а; в – г; г – в; **№14** – 13800; **№15** – 7 атомов; **№16** – б; **№17** – а; **№18** – б; **№19** – д; **№20** – б.

Глоссарий

Адгезия – слипание поверхностей двух разнородных твёрдых или жидких фаз (тел), обусловленное как межмолекулярным взаимодействием, так и химической связью.

Алкадиены – углеводороды, содержащие в цепи две сопряжённые двойные связи (сочетание одной σ - и одной π -связи).

Алифатические соединения – соединения с неразветвлёнными или разветвлёнными цепями атомов углерода.

Алканы – линейные или разветвлённые молекулы, содержащие только атомы углерода и водорода; все связи у атомов углерода – одинарные (σ -связи).

Алкены – ненасыщенные углеводороды, содержащие двойные связи и проявляющие способность к реакциям присоединения по этим связям.

Алкины – углеводороды с тройной связью в цепи (сочетание одной σ - и двух π -связей).

Альдегиды $RCH=O$ – класс молекул с карбонильной (оксо) группой, расположенной с краю молекулы (у первого углерода).

Альдозы – простые углеводы, у которых карбонильная группа расположена на одном конце углеродной цепи.

Амины – производные аммиака, у которого водороды заменяются какими-либо радикалом (алкильным, непредельным или ароматическим).

Амиды – производные карбоновых кислот, в карбоксильной группе которых группа $-OH$ заменена на аминогруппу $-NH_2$.

Аминокислоты – карбоновые кислоты, содержащие аминогруппу в α -положении.

Амфифильные молекулы (амфипатические, бифильные) – молекулы, у которых можно различить гидрофобную и гидрофильную части (содержат полярную и неполярную области). Обладают способностью находиться на разделе двух фаз – водной и органической (масло, жир, бензол и т. д.).

Аномеры – диастереомеры, различающиеся конфигурацией аномерного атома углерода; представляют собой частный случай эпимеров.

Антипараллельные цепи – понятие, введённое для полимерных молекул, состоящих из нескольких цепей. Соединение мономерных звеньев в таких рядом расположенных цепях противоположно по направлению.

Ароматические соединения (арены) – углеводороды циклического строения с сопряжёнными двойными связями; очень устойчивые и относительно инертные в химическом отношении молекулы.

Белки – огромный класс полимерных молекул, построенных из сочетания 20 различных аминокислот, соединённых пептидными связями; число аминокислот в цепях белков превышает 50, молекулярная масса – свыше 5000.

Биполярный ион (цвиттер-ион) – ион с двумя разноимёнными зарядами; суммарный заряд биполярного иона равен 0.

Бислой – двойной молекулярный слой, формируемый полярными липидами в водной среде.

Биуретовый реактив – реактив для качественного и количественного определения белка в растворах, состоящий из KOH, CuSO₄ и цитрата или тартрата натрия/калия.

Вирус табачной мозаики – вирус, вызывающий очень вредоносное заболевание растений табака, признаком которого является неравномерная (мозаичная) окраска листьев.

Витамины – группа органических соединений разнообразной химической природы, необходимые человеку, животным и другим организмам в ничтожных, по сравнению с основными питательными веществами, количествах.

Виток спирали – один оборот спиральной молекулы вокруг оси спирали.

Возбуждённое состояние – богатое энергией состояние атома или молекулы, возникающее в результате поглощения энергии.

Высокоэнергетическое (макроэргическое) соединение – гидролиз такого соединения в стандартных условиях сопровождается значительным уменьшением свободной энергии.

Высаливание – способ осаждения белков из растворов без нарушения их структуры и биологических свойств; осаждение осуществляется солями щелочных и щелочноземельных металлов.

Ганглиозиды – гликолипиды, в состав которых входят остатки олигосахарида и церамида; большинство из них найдено в нервной ткани, в ганглиях.

Гем – небелковая часть группы сложных белков гемопротеинов; представляет собой металлоорганическое соединение; гем образован четырьмя пиррольными кольцами, соединёнными метиновыми мостиками, в центре кольцевой структуры расположен атом железа.

Гетеролиз – разрыв ковалентной связи, чаще всего поляризованной, при котором электронная пара связи остаётся с одним из атомов – образуются две разноимённо заряженных частицы: анион и катион (нуклеофил и электрофил).

Гетерополисахариды – сложные полимерные углеводы, образованные остатками разных моносахаридов.

Гетероциклические молекулы – кольцевые молекулы, содержащие кроме атомов углерода другие атомы; чаще всего атомы N, O или S.

Гибридизация – способ перестройки орбиталей атома, при котором различные по форме и энергии орбитали взаимодействуют между собой и образуют гибридные (смешанные) орбитали одинаковой формы и энергии.

Гидратная оболочка – диполи воды, сгруппированные вокруг гидрофильной поверхности белковой глобулы; обеспечивает удержание белков в растворе во взвешенном состоянии.

Гидролиз – расщепление молекулы на две или несколько меньших молекул в реакции с водой.

Гидрофильные группы – функциональные группы, сильно сольватированные в водном растворе, энергия взаимодействия с молекулами воды велика.

Гидрофобные группы – функциональные группы, слабо взаимодействующие с молекулами воды, несмачивающиеся и ненабухающие в водном растворе.

Гомолиз – тип разрыва ковалентной связи (неполярной), при котором электронная пара симметрично разделяется между атомами с образованием двух свободных радикалов.

Гликозаминогликаны – полисахариды из группы гетерополисахаридов, обязательным компонентом которых являются аminosахара (галактозамин, глюкозамин).

Гликозиды – продукты реакций кольцевых форм моносахаридов со спиртами, тиолами или азотистыми соединениями. Соответственно образуются О-, N-, или S-гликозиды. Реакции идут по полуацетальному или гликозидному гидроксилу моносахаридов.

Гликозидный (полуацетальный) гидроксил – гидроксил, существующий только в кольцевой форме моносахаридов. Возникает в карбонильной группе в результате внутримолекулярной реакции этой группы и со спиртовым гидроксидом этой же молекулы углевода.

Гликолипиды – сложные липиды, содержащие остатки спирта, жирной кислоты и какой-либо углеводный компонент (моносахарид или олигосахарид).

Гликопротеины – сложные белки, небелковая часть которых представлена различными олигосахаридами с разветвлением на концах. Часто содержат фукозу (6-дезоксигалактозу) и нейраминовые кислоты.

Глобулярный белок – растворимый белок, пептидная цепь которого в пространстве свёрнута в форме клубка, глобулы.

Гомогенат ткани – взвесь измельчённой до субклеточных элементов ткани животных или растений в буферном или другом растворе (эмульсия

тканей). Получают специальной обработкой, при которой разрушают мембраны клеток и частично её органеллы. Гомогенаты используют для получения фракций органелл клеток (ядра, митохондрии, микросомы и т. д.) за счёт фракционного центрифугирования.

Гомополисахариды – полисахариды, состоящие из остатков одного моносахарида (чаще всего глюкозы).

Гормоны – класс молекул-регуляторов в живых организмах, которые вырабатываются специализированными эндокринными железами или клетками, и переносятся к месту действия кровью.

Дальтон, килодальтон – единица, используемая для выражения молекулярной массы. Численно 1 дальтон (Да) равен массе одного атома водорода (1,008 или ≈ 1). Килодальтон (кДа) = 1000 Да.

Денатурация, денатурирующие агенты – широкий спектр структурных изменений в белках. Все **денатурирующие агенты** (высокая температура, УФ облучение, действие кислот, щелочей, растворов мочевины, гуанидинхлорида и других) в той или иной мере разрушают нековалентную структуру нативного белка. Белок принимает конформацию неупорядоченного клубка. Проявляется денатурация в осаждении белка из раствора. При денатурации разрушаются четвертичная, третичная, возможно, вторичная структуры и утрачиваются биологические свойства.

Денатурированный белок – белок, утративший свои природные свойства и конформацию под воздействием какого-либо денатурирующего фактора.

Детергенты – молекулы с чётко выраженными двумя частями – гидрофильной и гидрофобной; действуют на границе раздела двух фаз (например, вода–жир), снижают поверхностное натяжение, и слой жира разбивается на мелкие капли, равномерно распределённые в объёме воды.

Диализ – способ очищать растворы высокомолекулярных соединений (белков) от примеси низкомолекулярных (солей), которые уходят через полупроницаемую мембрану в окружающую водную фазу.

Диастереомеры – пространственные изомеры молекул, содержащих асимметричные углероды (моносахариды, аминокислоты, некоторые жиры). Различаются конфигурацией отдельных (не всех) асимметричных углеродов.

ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота, одна из самых больших, сложно организованных молекул живой клетки.

Диполь – электронейтральная частица, в которой центры частично отрицательного и частично положительного зарядов не совпадают в пространстве.

Диспергирование (*dispergio* – рассеиваю) – способ тонкого измельчения твёрдых тел и жидкостей в окружающей фазе. Диспергирование твёрдых тел проводят с помощью мельниц или ступ. Например, можно диспергировать гранулы гликогена горячей водой из гомогената ткани печени.

Дисульфидный мостик – ковалентная связь между двумя атомами серы ($-S-S-$), входящими в состав двух остатков серосодержащей аминокислоты цистеина.

Диффузия – движение молекул в сторону более низкой их концентрации.

Изомеры – молекулы с одинаковой молекулярной формулой, но разным строением и свойствами.

Изопрен (2-метилбутадиен-1,3) – ненасыщенный углеводород, принадлежащий к диенам; повторяющаяся структурная единица биологических молекул изопреноидов.

Изоэлектрическая точка белка, аминокислоты (ИЭТ) – значение pH раствора, при котором аминокислота является биполярным ионом; у белка в ИЭТ суммарный заряд равен нулю; в ИЭТ аминокислоты обладают минимальной растворимостью и не двигаются в электрическом поле.

Ионные каналы – определённые участки клеточных мембран (клеточные поры), через которые различные ионы могут проникать внутрь

клетки или выходить из неё. Ионный канал это, как правило, белок или группа белков, пронизывающих мембрану насквозь.

Карбоновые кислоты – класс молекул, содержащих карбоксильную группу, которая определяет их свойства, в частности кислотность.

Карбоциклические молекулы – класс циклических молекул, образованных только атомами углерода; могут быть предельными, непредельными и ароматическими.

Кетоны – группа карбонильных (оксо) соединений, у которых оксо-группа находится не у первого углерода (внутри цепи).

Ковалентная связь – химическая связь между двумя атомами, формирующаяся в результате перекрывания внешних атомных орбиталей и путем обобществления электронов, находящихся на этих орбиталях.

Комплементарность – соответствие между поверхностями молекул, когда выступающая группа (или положительный заряд) на одной поверхности соответствует полости (или отрицательному заряду) на другой поверхности. Взаимодействующие поверхности подходят друг к другу как матрица и шаблон. Наиболее выражен принцип комплементарности при образовании вторичной структуры двуспиральной ДНК.

Комплементарные пары – здесь: в молекулах ДНК. Аденин комплементарен тимину, а гуанин – цитозину.

Кофакторы – небелковая часть сложных белков. Чаще всего кофакторы входят в состав сложных ферментов, но могут быть структурным компонентом и сложных белков не ферментов, например, кофактор *гем* в гемпротеинах.

Конфигурация – порядок расположения атомов в пространстве без учёта различий, возникающих вследствие вращения вокруг одинарных связей; определённое пространственное расположение связанных друг с другом атомов в молекуле, определяемое типом гибридизации атомов углерода (тетраэдрическая, тригональная, дигональная и др.).

Конформация – пространственное расположение атомов в молекуле определённой конфигурации. Конформации обусловлены поворотом химических групп вокруг одной или нескольких одинарных σ -связей.

Лецитины – второе, тривиальное название фосфатидилхолинов.

Лиганды (адденды) – ионы, радикалы или нейтральные молекулы, которые располагаются вокруг центрального иона (атома) в результате образования координационной связи. В биохимии – кофакторы.

Липиды – класс разнородных молекул, объединённых свойством не растворимости в воде и растворимостью в неполярных растворителях.

Макромолекула – молекула с молекулярной массой от нескольких тысяч до миллионов.

Макроэрги, макроэргическая связь – группа молекул органических фосфатов, содержащих связь, гидролиз которой сопровождается выделением от 21 до 54,4 кДж/моль свободной энергии.

Молекулярное сито – сорбенты, избирательно поглощающие из окружающей среды молекулы, не превышающие определённый размер.

Моль – основная единица измерения количества вещества, в котором содержится определённое число частиц (молекул, атомов, ионов), равное постоянной Авогадро.

Мультимер – наиболее сложно организованные молекулы белков с огромной молекулярной массой, образованные несколькими меньшими по размерам полипептидными цепями.

Мутаротация – явление изменения во времени угла вращения плоскости поляризации света, пропускаемого через свежеприготовленные растворы оптически активных углеводов; связана с достижением равновесия между α - и β -изомерами.

НАД (никотинамид-аденин-динуклеотид) – нуклеотид, образованный азотистым основанием аденином, никотинамидом и витамином РР; составная часть сложных ферментов.

Наследственная информация – совокупность всех генов, включённых в структуру молекулы ДНК клеток животных или растений данного вида. Включает в себя информацию о структуре всех синтезируемых клеточных белков.

Нативность, нативные свойства – качество или свойства, характерные только для живых, биологически активных молекул (например, молекул белка).

Нативная конформация – пространственная конформация белка, в которой он выполняет свою функцию.

Нейтральный жир – тривиальное название триглицеридов.

Номенклатура химическая – совокупность правил, позволяющая назвать любую химическую молекулу или соединение.

Нуклеозиды – N-гликозиды, в которых роль несакхарной части гликозида (агликона) выполняют нуклеиновые основания.

Нуклеотиды (моонуклеотиды) – фосфаты нуклеозидов, трёхкомпонентная структура которых включает нуклеиновое основание, углеводный остаток и фосфатную группу.

Нуклеиновые кислоты – полимерные молекулы, образованные соединением через фосфодиэфирную связь различных нуклеотидов.

Нуклеофилы – частицы, образующие новую ковалентную связь с реакционным партнером за счёт своей электронной пары, буквально «любящие ядро».

Нуклеофильный центр – атом в молекуле, у которого есть не поделённая электронная пара или избыток электронной плотности. Отрицательно заряженный δ - центр в молекуле.

N-конец пептидов – конец пептидов, на котором расположен остаток аминокислоты со свободной α -аминогруппой.

Орбиталь – атомная или электронная орбиталь; та часть пространства, в которой максимальна вероятность нахождения электрона.

Олигосахариды – класс углеводов, образованный соединением друг с другом небольшого (до 10) количества остатков моносахаридов.

Омыление – щелочной гидролиз триацилглицеринов (жиров или масел), с образованием солей высших жирных кислот (мыл).

Оптическая активность – способность стереоизомеров (изомеры с асимметричными атомами) вращать плоскость плоскополяризованного света.

Осмотическое давление – давление, возникающее в результате осмотического тока воды через полупроницаемую мембрану со стороны менее концентрированного раствора к более концентрированному.

ПАВ – поверхностно-активные вещества (детергенты) – вещества, адсорбирующиеся на поверхности раздела фаз и вызывающие понижение межфазного поверхностного натяжения. ПАВ мицеллярных коллоидов представлены бифильными молекулами с длинным углеводородным радикалом, малорастворимым в воде (например, желчные кислоты).

Пептидная связь – основная ковалентная связь в пептидах и белках, результат взаимодействия аминогруппы одной аминокислоты и карбоксильной группы другой аминокислоты. Очень прочная и жёсткая связь.

Пираноза – кольцевая форма моносахаридов аналогичная по строению с 6-членным гетероциклом пираном (гетероатом в нём – кислород).

Плоскополяризованный свет – свет, в котором вектор электрического поля колеблется только в одной плоскости, перпендикулярной направлению распространения луча.

Полисахариды – класс самых сложных углеводов, в состав которых входит большое количество (десятки и сотни) остатков моносахаридов.

Полярная группа – гидрофильная химическая группа.

Простетическая группа – кофактор или лиганд, прочно связанный с белковой частью сложного белка.

Протеогликаны – класс полисахаридов, образованный различными мономерами, с обязательным присутствием аминсахаров и кислот, производных моносахаридов; как правило, образуют комплекс с небольшим количеством белка.

Протомер – элементарная единица олигомерных или мультимерных белковых комплексов.

Протон – элементарная частица, входящая в состав ядра атомов; носитель основной массы атома; заряд протона равен заряду электрона, но противоположен по знаку (+1).

Рацемат – эквимольная смесь D- и L-стереоизомеров оптически активного соединения; оптически неактивная смесь равных количеств энантиомеров.

Реактив Толленса – щелочной раствор аммиаката серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, гидроксид диамминсеребра (I), один из реагентов для обнаружения альдегидной группы в молекулах (реакция серебряного зеркала).

Реакции диспропорционирования (дисмутации) – тип окислительно-восстановительных реакций, в который вступают разные атомы одного элемента, находящиеся в одной (промежуточной) степени окисления, приводящий к образованию соединений, содержащих этот элемент в разных степенях окисления.

Регулярные молекулы – правильно построенные цепи, содержат регулярно (через равные промежутки) повторяющиеся группы (например, амидная группа в полипептидной цепи).

Ренатурация – процесс обратный денатурации; если остановить в определённый момент действие денатурирующего агента на белок, то молекула восстановит свою исходную конформацию.

Рентгеноструктурный анализ – основан на дифракции рентгеновских лучей кристаллами. Исследование дифракционных картин

позволяет получить данные о пространственном расположении всех атомов в молекуле.

Рибосомы – сферические частицы, осуществляющие синтез белка в клетках. Состоит из рРНК и белков.

РНК (рРНК, тРНК, мРНК) – рибонуклеиновая кислота, значительно меньше по размеру, чем ДНК, представлена несколькими типами (рибосомная, транспортная и матричная). Отвечает за синтез белков на рибосомах клеток.

Сведберг (S) – единица скорости седиментации частицы в центрифуге; Сведберг имеет размерность времени и численно равен 10^{-13} с.

Свободная энергия – часть общей энергии системы, за счёт которой она может выполнять работу при постоянной температуре и давлении.

Седиментация – осаждение частиц в растворах под действием центробежной силы, создаваемой вращением ротора центрифуги.

Сложный белок – содержит в качестве небелкового компонента металл или органическое соединение.

С-конец пептидов – тот конец пептидной цепи, на котором располагается остаток аминокислоты со свободной карбоксильной группой; участок дальнейшего роста пептидной цепи.

Спирты – класс органических молекул, содержащих одну или несколько гидроксильных (гидрокси) групп.

Стереои́зомерия – изомерия, обусловленная возможностью различного пространственного расположения атомов или групп атомов в молекуле.

Стереои́зомеры – зеркальные изомеры молекул, изображения которых не совместимы друг с другом.

Сфингомиелины – сфингофосфолипиды, содержащие остаток холина.

Таутомерия – равновесная динамическая изомерия, обусловленная переносом какой-либо подвижной группы в изомерах (кето-енольная, кольчато-цепная).

Таутомеры – изомеры, находящиеся в равновесии; таутомерные формы быстро переходят одна в другую.

Тиолы – серосодержащие аналоги спиртов, имеют –SH тиольную или меркапто-группу.

Триглицерины – класс простых омыляемых липидов, сложные эфиры трёхатомного спирта глицерина и жирных кислот.

Углеводы – большой класс молекул, которые представляют собой карбонильные производные многоатомных спиртов и различные продукты их конденсации.

Ультрацентрифуга, центрифуга – устройство, использующее центробежную силу, механизм, обеспечивающий вращение объекта приложения центробежной силы; помогает отделить более плотные или твёрдые частицы от жидкой части или разделить частицы на фракции, различные по величине или молекулярной массе.

ФАД (флавинадениндинуклеотид) – динуклеотид, содержащий в качестве азотистых оснований аденин и рибофлавин (витамин В₂); входит в состав сложных ферментов.

Ферменты – белковые молекулы, выполняющие функцию катализаторов биохимических реакций в живых организмах.

Фибриллярные белки – нерастворимые белки вытянутой, нитевидной, эллипсоидной формы.

Фосфолипиды – класс сложных омыляемых липидов, в состав которых входит остаток фосфорной кислоты и спирт глицерин или сфингозин; являются основой клеточных мембран.

Функциональная группа – группа атомов не углеводородного строения, которая определяет все физико-химические свойства содержащих

её молекул. Также она определяет принадлежность молекул к определённому классу.

Фураноза – кольцевая форма моносахаридов аналогичная по строению 5-членному гетероциклу фурану (с гетероатомом кислородом).

Химическая связь – совокупность сил и различных видов взаимодействия между атомами, благодаря чему становится возможным существование двух- и многоатомных молекул, ионов, радикалов.

Хроматография – метод разделения, заключающийся в пропускании смеси растворённых веществ через пористый твёрдый носитель (например, силикагель); разделение происходит из-за различия в адсорбции веществ на поверхности адсорбента.

Цвиттер-ион – то же, что и биполярный или диполярный ион.

Церамиды – производные спирта сфингозина, N-ацилированные высшими жирными кислотами, содержат амидную (пептидную) связь; входят в состав сфингомиелинов, цереброзидов, ганглиозидов.

Цереброзиды – компоненты клеточных мембран, образованы остатками аминок спирта сфингозина, жирной кислоты и углевода; впервые были обнаружены в составе мозга.

Цис-транс изомерия – вид пространственной изомерии, которая обусловлена различным расположением атомов или групп атомов в молекуле относительно двойной связи.

Шаг спирали – расстояние между витками спирали; период идентичности.

Эйкозаноиды – группа молекул-регуляторов, образованных из полиненасыщенной арахидоновой (эйкозановой) кислоты; входят в класс неомыляемых липидов.

Электролиты – вещества, водные растворы или расплавы которых проводят электрический ток; свойства электролитов проявляют соли, кислоты и основания при растворении в воде.

Электрон – элементарная частица в атоме, определяющая его свойства; заряд электрона равен -1 , число электронов в атоме равно положительному заряду ядра атома.

Электрофилы – частицы, образующие новую ковалентную связь за счёт электронной пары реакционного партнера, буквально «любящие электроны».

Электрофильный центр ($\delta+$) – атом в молекуле с недостатком электронов или электронной плотности.

Электрофорез – основан на свойстве молекул (белков, аминокислот) перемещаться в электрическом поле (при любом значении pH, кроме изоэлектрической точки).

Энантиомеры – пространственные изомеры (стереоизомеры), являющиеся зеркальным отражением друг друга.

Эпимеры – диастереомеры, различающиеся конфигурацией только одного асимметрического атома углерода.

Эфиры простые – продукт взаимодействия двух спиртов.

Эфиры сложные – продукт реакции этерификации между спиртом и кислотой; кислоты могут быть органические (например, уксусная) или минеральные (серная, фосфорная).

Ядро атома – часть атома, в которой сосредоточена преобладающая часть его массы. Состоит из положительно заряженных протонов и незаряженных нейтронов. Положительный заряд нейтрализуется отрицательным зарядом электронов атома. Размеры ядра очень малы по сравнению с размерами атома в целом.

Благодарность

При написании данного учебного пособия в качестве основного материала использовалось пособие к.б.н., доцента кафедры биологической химии с курсами медицинской, фармацевтической и токсикологической химии Красноярского государственного медицинского университета им. проф. В.Ф. Войно-Ясенецкого –

Петровой Людмилы Львовны.

В связи с этим, авторский коллектив учебного пособия и преподаватели кафедры выражают огромное уважение и признательность Л. Л. Петровой.