

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Полифункциональными называют соединения, в молекулах которых имеется несколько одинаковых функциональных групп.

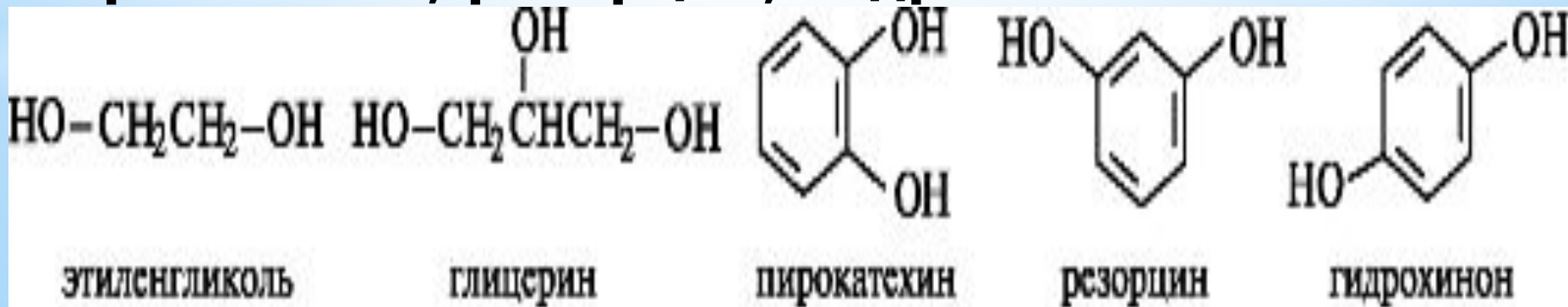
Среди полифункциональных соединений, участвующих в процессах жизнедеятельности, наиболее широко представлены соединения с гидроксильными и карбоксильными функциональными группами.

Многоатомные спирты и фенолы

Двухатомные спирты, т. е. спирты, содержащие две гидроксильные группы, имеют общее название **диолы**, или **гликоли**; трехатомные спирты называют **триолами**.

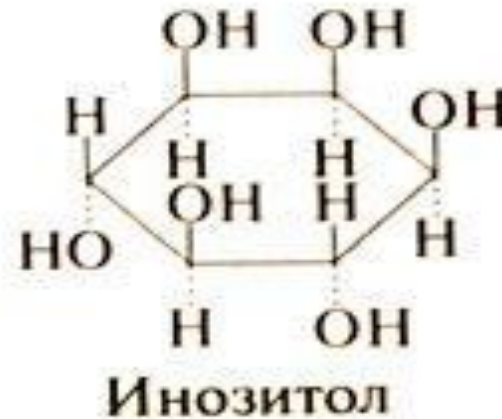
Представителями таких спиртов являются этиленгликоль и глицерин соответственно. Общее название многоатомных спиртов - **полиолы**.

В состав многих природных соединений входят в виде фрагментов двухатомные фенолы - пирокатехин, резорцин, гидрохинон.

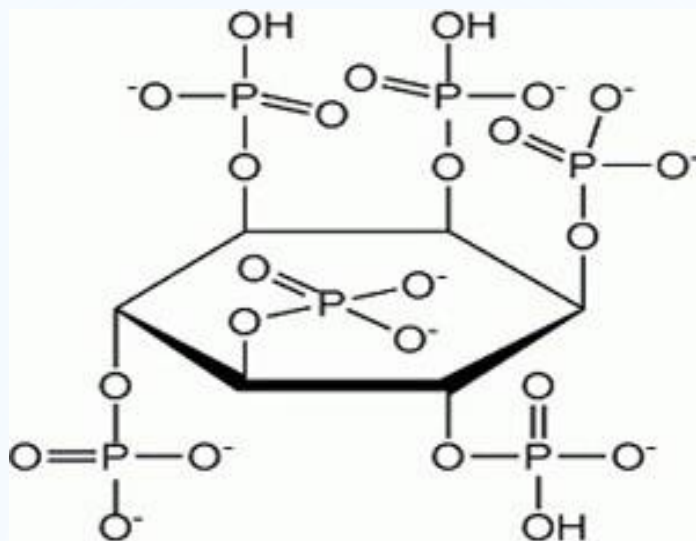


К спиртам высшей атомности относятся **пентиты и гекситы**, т. е. соответственно пяти- и шестиатомные спирты с открытой цепью. Накопление гидроксильных групп в молекуле ведет к появлению сладкого вкуса. Представители пентитов и гекситов - **ксилит и сорбит** - заменители сахара для больных диабетом.

Многоатомный циклический спирт **миоинозит** относится к витаминоподобным соединениям (витамины группы В) и является структурным компонентом сложных липидов - **фосфатидилинозитов**.



В растениях широко распространена фитиновая кислота, представляющая собой гексафосфат миоинозита.



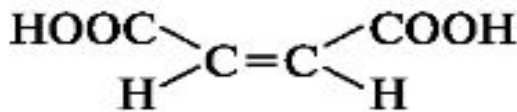
Кальциевая или смешанная кальций-магниевая соль фитиновой кислоты, называемая фитином, улучшает состояние нервной системы при заболеваниях, связанных с недостатком фосфора в организме.

Дикарбоновые кислоты

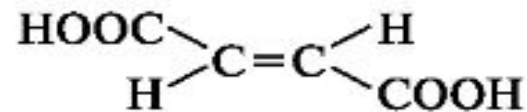
Щавелевая кислота (НООС-СООН) простейшая двухосновная кислота. Некоторые ее соли, например оксалат кальция, трудно растворимы и часто образуют камни в почках и мочевом пузыре (оксалатные камни).

Янтарная кислота (НООС-СН₂-СН₂-СООН) в заметном количестве была обнаружена в янтаре, откуда получила название сама кислота и ее производные *сукцинаты* (от лат. *succinum* - янтарь).

Малеиновая и фумаровая кислоты - представители ненасыщенных дикарбоновых кислот с одной двойной связью. Фумаровая кислота участвует в обменных процессах, протекающих в организме.



малеиновая кислота
(*цис*-изомер)



фумаровая кислота
(*транс*-изомер)

Диамины

Наиболее известны тетраметилендиамин, или путресцин $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$, и пентаметилендиамин, или кадаверин $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$.

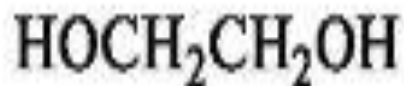
Их долгое время считали трупными ядами, т.е. веществами, образующимися при декарбоксилировании диаминокислот и обуславливающими ядовитость гниющих белков. В настоящее время выяснено, что ядовитые свойства белкам при гниении придают другие вещества.

Кислотные свойства.

Многоатомные спирты обладают большей кислотностью по сравнению с одноатомными, что является следствием I-эффекта одной гидроксильной группы по отношению к другой и более полной делокализации отрицательного заряда в сопряженном основании. Так, этиленгликоль проявляет более сильные кислотные свойства, чем этанол.

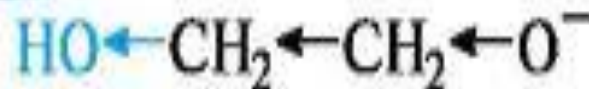


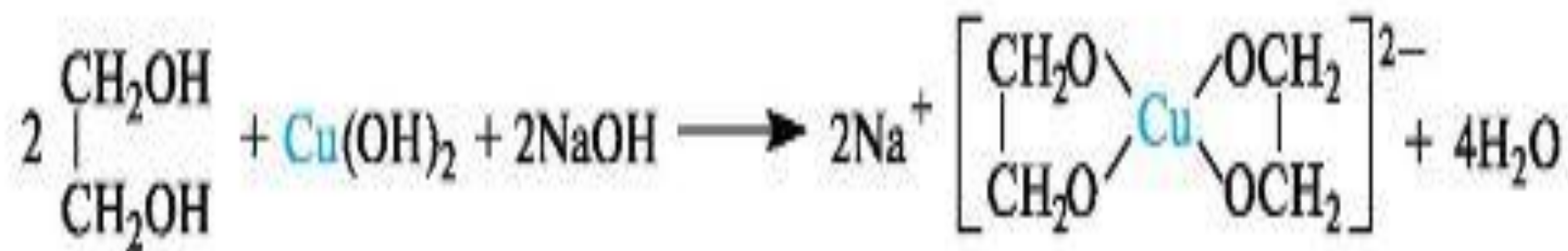
этанол



этиленгликоль

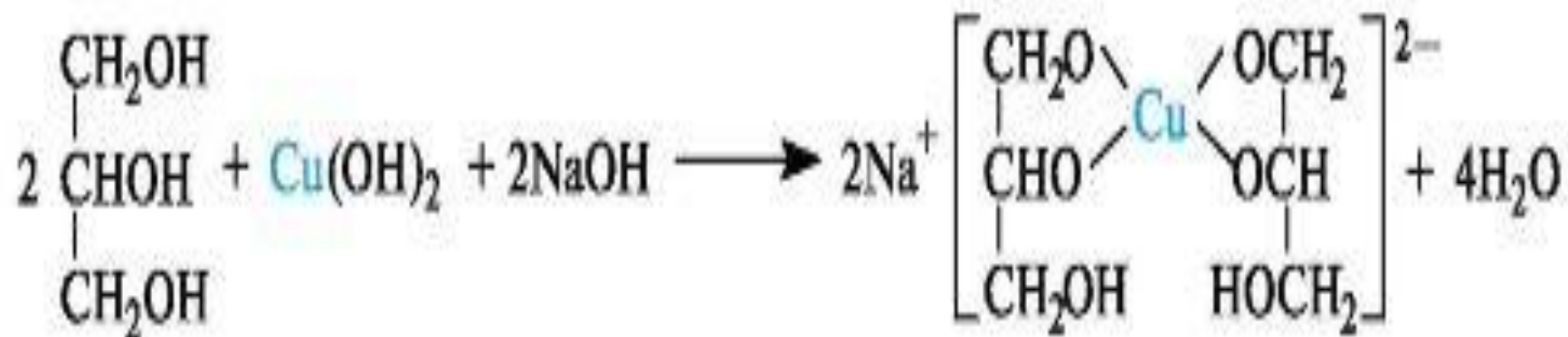
сильный -I-эффект





этиленгликоль

этиленгликолят меди(II)
(синее окрашивание)

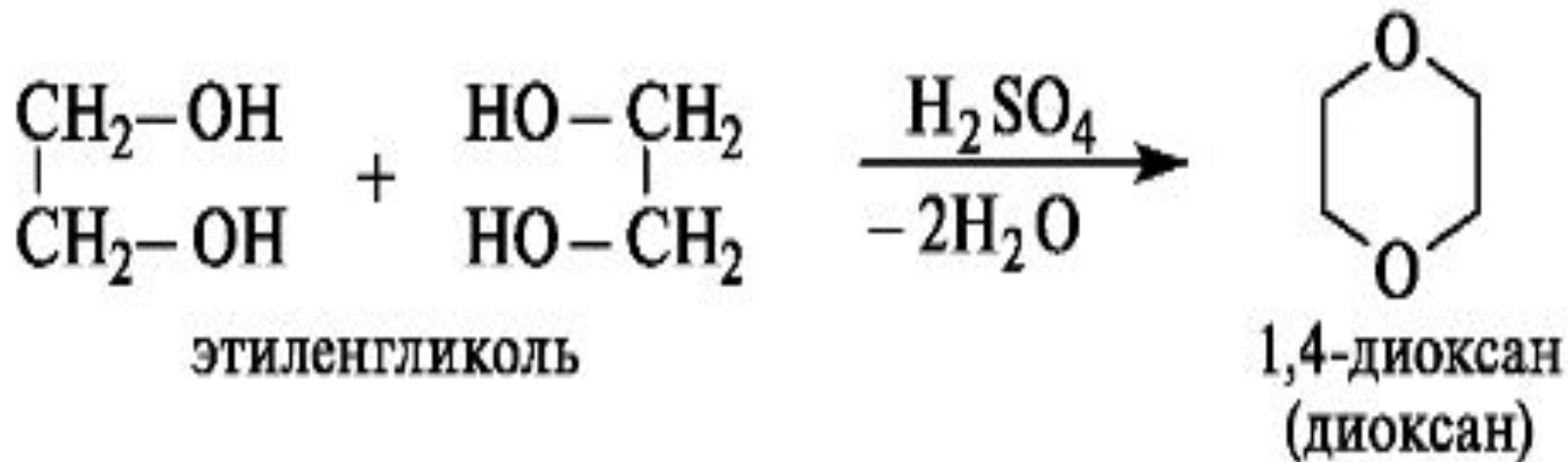


глицерин

глицерат меди(II)
(синее окрашивание)

Дегидратация.

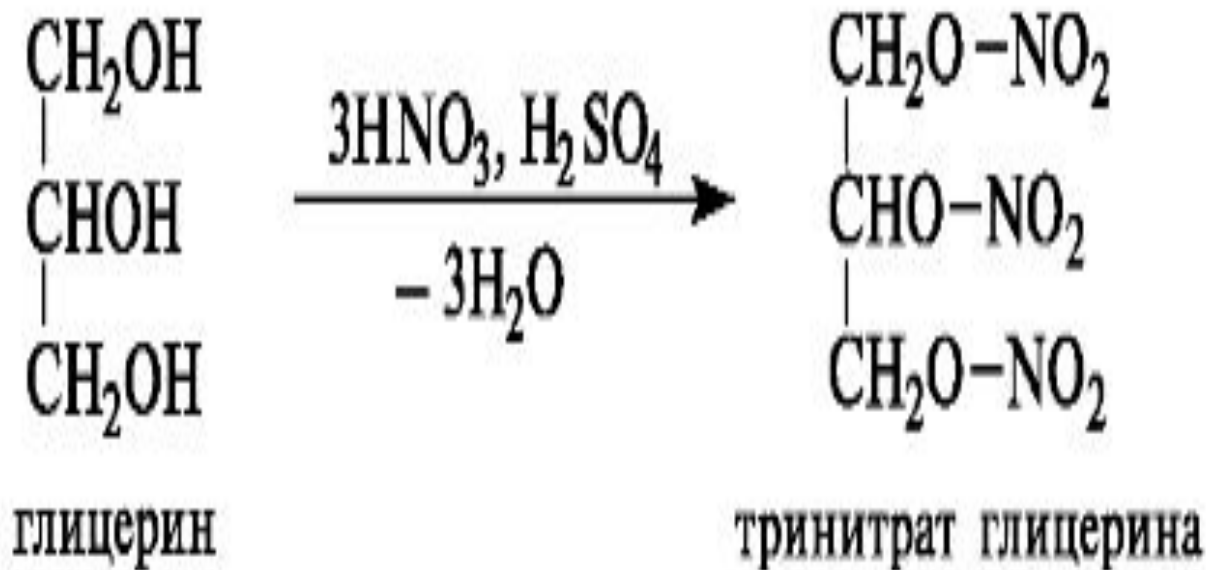
Нагревание этиленгликоля с серной кислотой приводит к межмолекулярному отщеплению двух молекул воды и образованию диоксана.



Диоксан известен как хороший растворитель, смешивается с водой и углеводородами, весьма токсичен.

Образование сложных эфиров.

Важное значение имеют некоторые сложные эфиры глицерина с неорганическими кислотами, в частности азотной и фосфорной. Тринитрат глицерина, или нитроглицерин, образуется при действии на глицерин азотной кислоты в присутствии серной кислоты.



ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

**Большинство веществ,
участвующих в метаболизме,
являются гетерофункциональными
соединениями.**

**Гетерофункциональными называют
соединения, в молекулах которых
имеются различные
функциональные группы.**

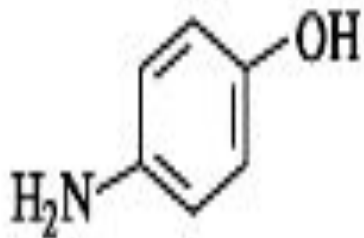
Наиболее распространенные сочетания функциональных групп в биологически важных алифатических соединениях

Гетеро-функциональные классы	Функциональные группы		формула	полутривиальное или тривиальное название
Аминоспирты	$-\text{NH}_2$	$-\text{OH}$	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Коламин
Гидрокси-карбонильные соединения	$-\text{OH}$	$-\text{CH}=\text{O}$	$\text{HOCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}=\text{O}$	Глицериновый альдегид
	$-\text{OH}$	$>\text{C}=\text{O}$	$\text{HOCH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OH}$	1,3-Дигидрокси-ацетон
Гидрокси-кислоты	$-\text{OH}$	$-\text{COOH}$	HOCH_2COOH	Гликолевая кислота
Аминокислоты	$-\text{NH}_2$	$-\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	Глицин
Оксокислоты	$>\text{C}=\text{O}$	$-\text{COOH}$	$\text{O}=\text{CHCOOH}$	Глиоксалева кислота

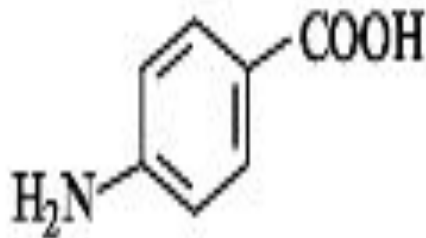
Среди гетерофункциональных соединений в природных объектах наиболее распространены аминокислоты, гидроксикарбонильные соединения, а также гидрокси- и оксокислоты

Название кислоты	Формула	Название аниона или основы сложного эфира*
Молочная (2-гидроксипропановая)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCOOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Лактат
Яблочная (гидроксипентандиовая)	$\text{HOOCCH}_2\begin{array}{c} \text{CHCOOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Малат
Винная (2,3-дигидроксипентандиовая)	$\text{HOOC}\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{OH} \end{array}-\begin{array}{c} \text{CHCOOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Тартрат
Лимонная (2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая)	$\text{HOOCCH}_2-\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}-\text{CH}_2\text{COOH}$	Цитрат
Пировиноградная (2-оксопропановая)	$\text{CH}_3-\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}-\text{COOH}$	Пируват
Ацетоуксусная (3-оксобутановая)	$\text{CH}_3-\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}-\text{CH}_2\text{COOH}$	Ацетоацетат
Щавелевоуксусная (оксобутандиовая)	$\text{HOOCCH}_2-\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}-\text{COOH}$	Оксалоацетат

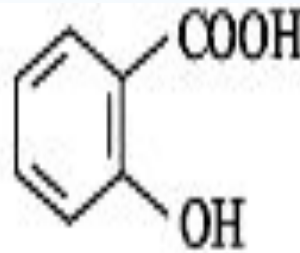
В ароматическом ряду основу важных природных биологически активных соединений и синтетических лекарственных средств составляют *p*-аминофенол, *p*-аминобензойная, салициловая и сульфаниловая кислоты.



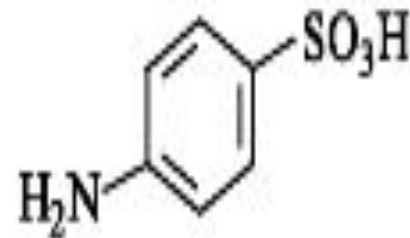
p-аминофенол



p-аминобензойная
кислота



салициловая
кислота



сульфаниловая
кислота

Аминоспирты

Аминоспиртами называют соединения, содержащие в молекуле одновременно амино- и гидроксигруппы.

Эти две функциональные группы непрочно удерживаются у одного атома углерода, в результате чего происходит отщепление аммиака или воды. Простейшим представителем аминоспиртов является

2-аминоэтанол - соединение, в котором обе группы расположены у соседних атомов углерода. **2-Аминоэтанол** (тривиальное название **коламин**) является структурным компонентом сложных липидов - **фосфатидилэтаноламинов**.

Гидрокси- и аминокислоты

Гидроксикислотами называют соединения, содержащие в молекуле одновременно гидроксильную и карбоксильную группы.

Аминокислоты содержат в молекуле аминогруппу и карбоксильную группу.

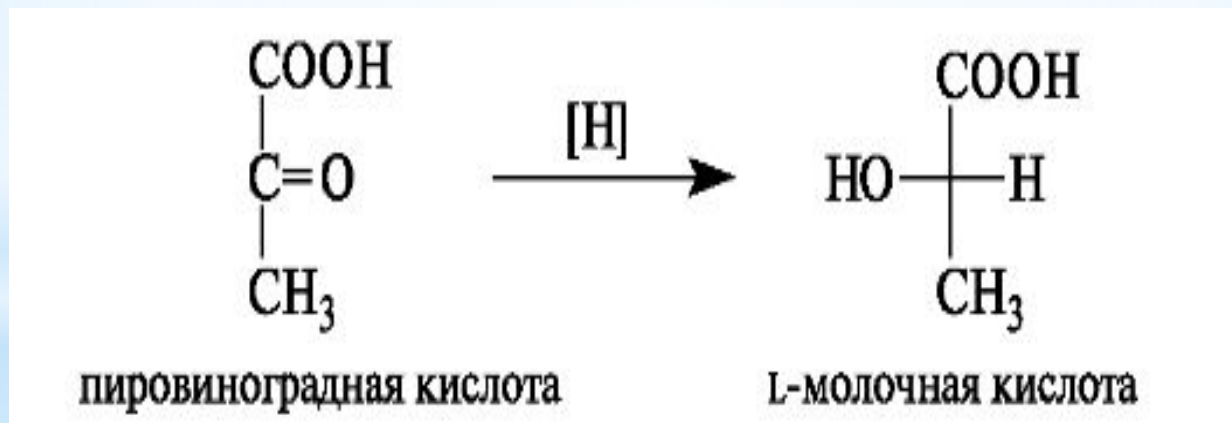
В алифатическом ряду по взаимному расположению функциональных групп различают α -, β -, γ - и т. д. гидрокси- и аминокислоты. Буквой греческого алфавита указывают положение другой функциональной группы относительно карбоксильной, при этом отсчет ведется от ближайшего к карбоксильной группе атома углерода, т. е. от атома C-2.

Кислотно-основные свойства.

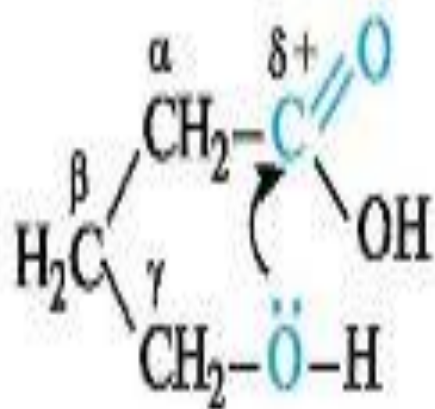
В гетерофункциональных соединениях в зависимости от природы функциональных групп и их местоположения в молекуле возможно усиление или, наоборот, ослабление некоторых свойств, характерных для монофункциональных соединений. Например, кислотность гидроксикислот выше, чем незамещенных кислот. Аминокислоты, содержащие одновременно кислотные и основные функциональные группы, проявляют амфотерные свойства, т. е. способность взаимодействовать как с кислотами, так и с основаниями. В нейтральных водных растворах или кристаллическом состоянии аминокислоты существуют преимущественно в форме внутренних солей (диполярных ионов)

Молочная кислота известна как продукт *молочнокислого брожения* лактозы, содержащейся в молоке, и других углеводов, входящих в состав овощей и плодов.

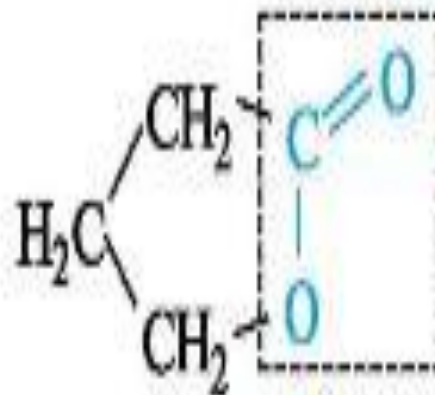
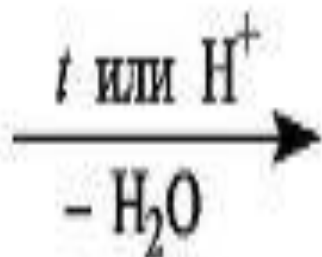
В организме L-(+)-молочная кислота является одним из продуктов превращения глюкозы (гликолиза). Она накапливается в мышцах при интенсивной работе, вследствие чего в них возникает характерная боль.



γ -Гидрокси- и γ -аминокислоты. Эти кислоты, как и кислоты с δ -расположением функциональных групп, при нагревании претерпевают **внутримолекулярную циклизацию**. Из гидроксикислот при этом образуются циклические сложные эфиры - **лактоны**, из аминокислот - циклические амиды - **лактамы**. Лактоны легко образуются уже при незначительном нагревании, а также в кислой среде.



4-гидроксибутановая кислота



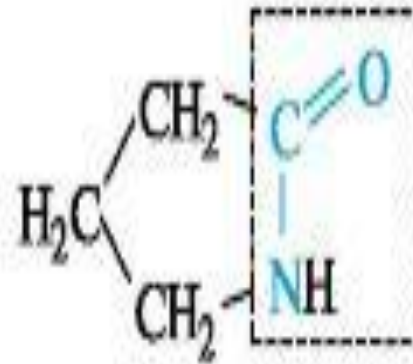
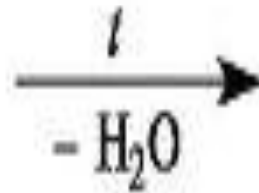
γ -бутиролактон

сложноэфирная группа

Принципиально так же происходит внутримолекулярное взаимодействие амино- и карбоксильной групп в γ - и δ -аминокислотах.



4-аминобутановая кислота



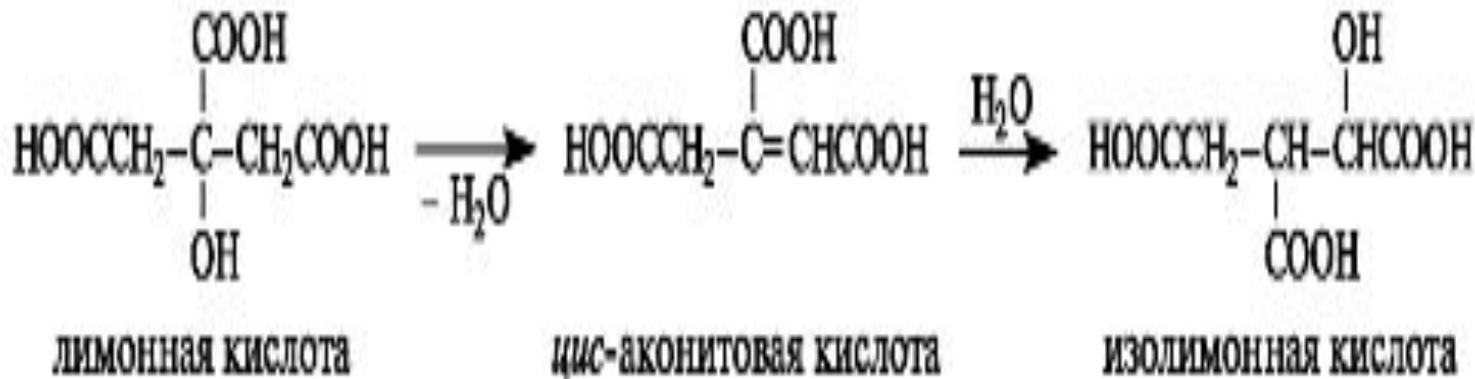
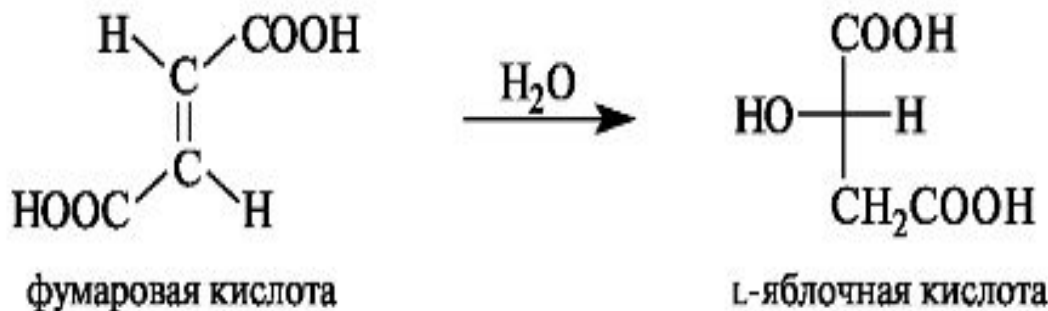
γ -бутиролактam

Лактоны и лактамы, будучи соответственно сложными эфирами и амидами, гидролизуются в кислой или щелочной среде.

Многоосновные гидроксикислоты.

Яблочная кислота в значительных количествах содержится в незрелых яблоках, рябине, фруктовых соках. В организме L-яблочная кислота образуется путем гидратации фумаровой кислоты.

Лимонная кислота содержится в плодах цитрусовых (лимоны, апельсины), винограде, крыжовнике, а также в листьях табака.



Винные кислоты - представители дигидроксидикарбоновых кислот, содержат два асимметрических атома углерода и поэтому должны были бы существовать в виде четырех стереоизомеров, но в действительности известны три стереоизомера.

D-(+)-Винная кислота, или обыкновенная винная кислота, известна под названием виннокаменной кислоты. Она содержится в винограде, рябине. Кислая калиевая соль трудно растворима в воде. Она осаждается в винных бочках в виде так называемого винного камня. При нейтрализации этой соли гидроксидом натрия образуется смешанная калиево-натриевая соль. Действием на нее гидроксида меди(II) в щелочной среде получают *жидкость Фелинга* - реактив для обнаружения альдегидной группы.

L-(-)-Винная кислота в очень небольшом количестве содержится в виноградных винах.

Мезовинная кислота в природе не встречается; она частично образуется при длительном нагревании в щелочном растворе любого из ее стереоизомеров.

Оксокислоты

Оксокислотами называют соединения, содержащие в молекуле одновременно карбоксильную и альдегидную (или кетонную) группы.

В соответствии с этим различают альдегидокислоты и кетонокислоты.

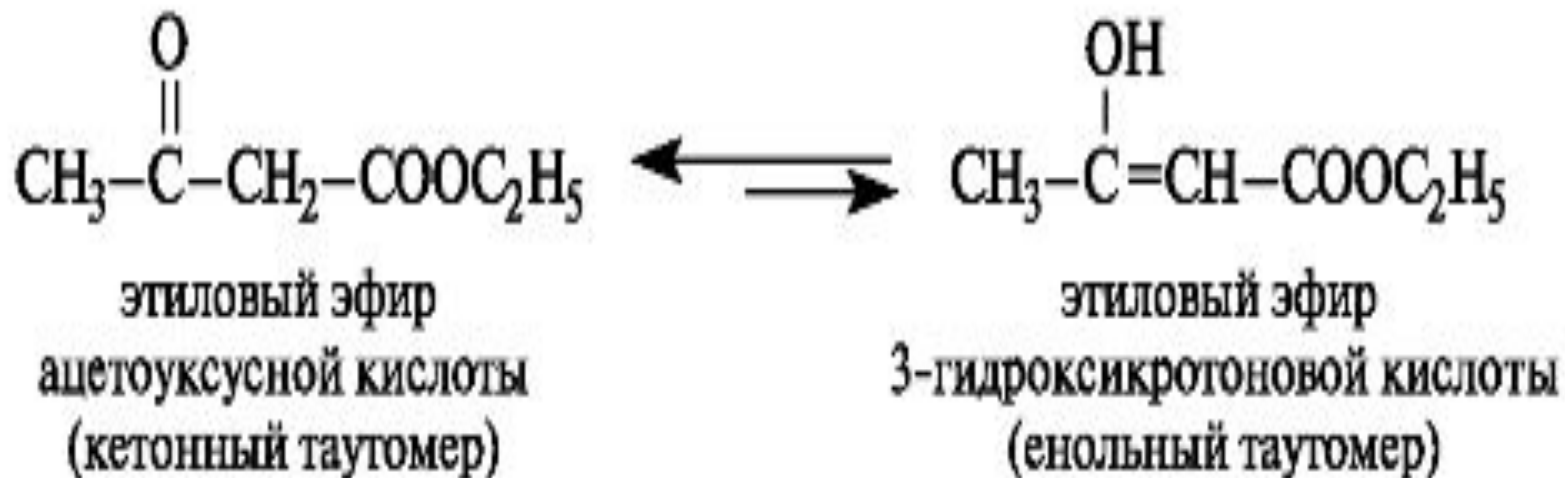
Простейшей альдегидокислотой является глиоксалева (глиоксиловая) кислота, которая обычно существует в виде гидрата $(HO)_2CHCOOH$. Она содержится в незрелых фруктах, но по мере созревания ее количество уменьшается.

Важную роль в биохимических процессах играют **кетонокислоты** - пировиноградная, ацетоуксусная и щавелевоуксусная .

Пировиноградная кислота является одним из промежуточных продуктов молочнокислого и спиртового брожения углеводов. Своим названием пировиноградная кислота обязана тому, что впервые была выделена при пиролизе виноградной кислоты. Пировиноградная кислота декарбоксилируется при нагревании с разбавленной и декарбонируется (отщепляет CO) - с концентрированной серной кислотой.



Ацетоуксусный эфир - жидкость с приятным фруктовым запахом. Впервые синтезирован более 100 лет назад, его строение долгое время было предметом острых дискуссий. Основная трудность заключалась в том, что в результате его химических превращений получались два ряда производных - ацетоуксусной и 3-гидроксикротоновой кислот, т. е. ацетоуксусный эфир проявлял *двойственную реакционную способность*.

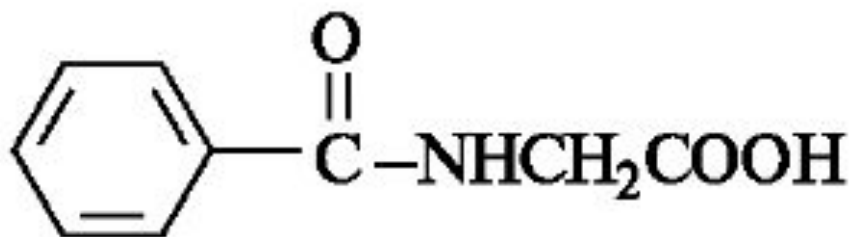


Гетерофункциональные производные бензола как лекарственные средства

Сам бензол может быть причиной острых и хронических отравлений. Он оказывает раздражающее действие на кожу, его пары в большой концентрации вызывают возбуждение, расстройство дыхания.

Монофункциональные производные бензола в большинстве случаев также обладают выраженными токсическими свойствами. Фенол, анилин, галогенопроизводные ароматического ряда служат исходными или промежуточными продуктами крупнотоннажной химической промышленности. В связи с этим необходимо учитывать их токсическое действие.

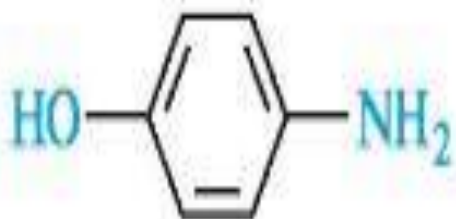
Бензойная кислота. Применяется в виде натриевой соли как отхаркивающее средство. В свободном виде бензойная кислота встречается в некоторых смолах и бальзамах, а также в клюкве, бруснике, но чаще содержится в связанном виде, например в виде N-бензоильного производного аминокислоты, называемого гиппуровой кислотой. Эта кислота образуется в печени из бензойной и аминокислоты (глицин) и выводится с мочой.



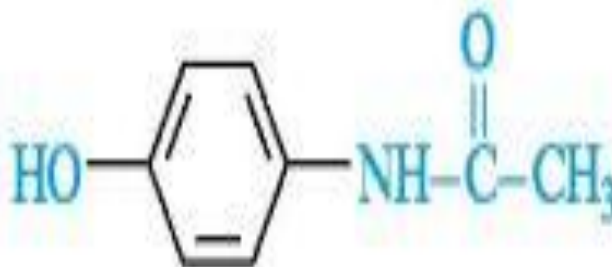
гиппуровая кислота

п-Аминофенол и его производные.

Как гетерофункциональное соединение п-аминофенол может образовывать производные по каждой функциональной группе в отдельности и одновременно по двум функциональным группам. Сам п-аминофенол ядовит; интерес для медицины представляет его производное - **парацетамол**, оказывающий анальгетическое (обезболивающее) и жаропонижающее действие.

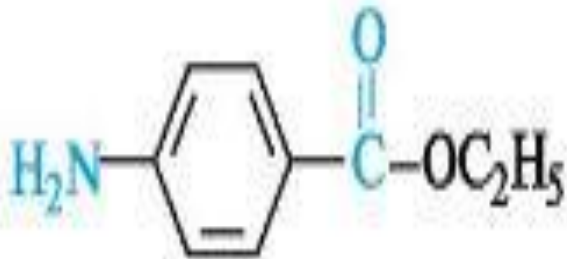


п-аминофенол

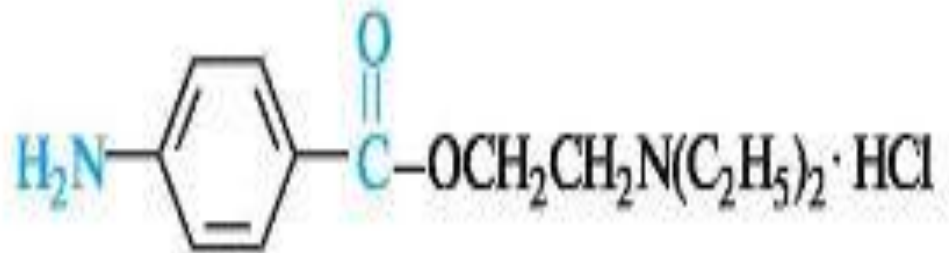


п-ацетаминофенол (парацетамол)

п-Аминобензойная кислота (ПАБК) и ее производные. Эфиры ароматических аминокислот способны в той или иной степени вызывать местную анестезию. Особенно заметно это свойство у *пара*-производных. В медицине используют анестезин (этиловый эфир ПАБК) и новокаин (2-диэтиламиноэтиловый эфир ПАБК). Новокаин применяют в виде соли (гидрохлорида), что связано с необходимостью повышения его растворимости в воде.



анестезин



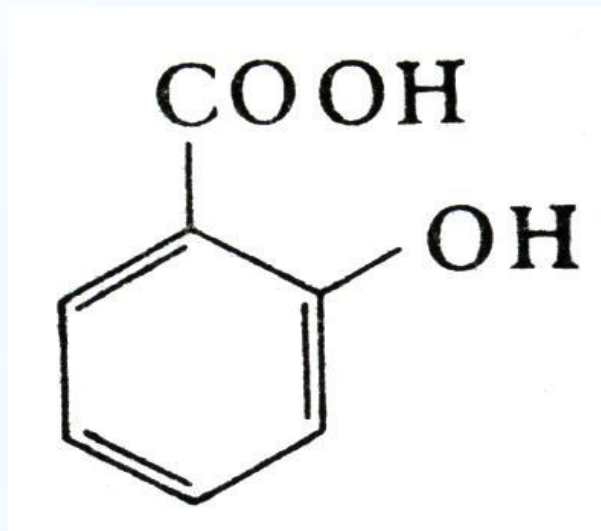
новокаин

Салициловая кислота и ее производные.

Салициловая кислота относится к группе фенолокислот. Как соединение с орто- расположением функциональных групп она декарбоксилируется при нагревании с образованием фенола.

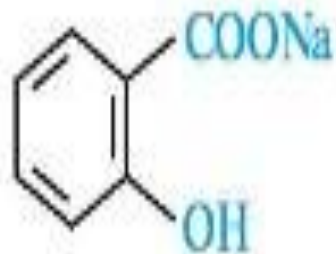
Салициловая кислота умеренно растворима в воде, дает интенсивное окрашивание с хлоридом железа(III), на чем основано качественное обнаружение фенольной гидроксильной группы. Салициловая кислота проявляет антиревматическое, жаропонижающее и антигрибковое действие, но как сильная кислота вызывает раздражение желудочно-кишечного тракта и поэтому применяется только наружно. Внутрь применяют ее производные - соли или эфиры.

Салициловая кислота и ее производные.



Салициловая кислота способна образовывать производные по каждой функциональной группе. Практическое значение имеют салицилат натрия, сложные эфиры по карбоксильной группе - метилсалицилат, фенилсалицилат (салол), а также по гидроксильной группе - ацетилсалициловая кислота (аспирин).

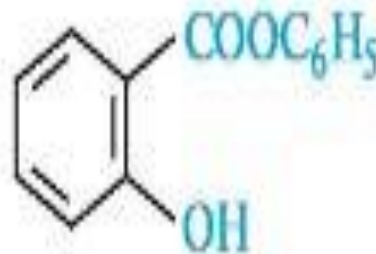
Некоторые производные салициловой кислоты как лекарственные средства



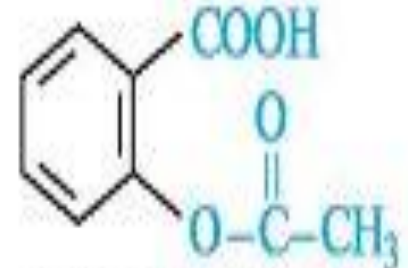
салицилат натрия



метилсалицилат



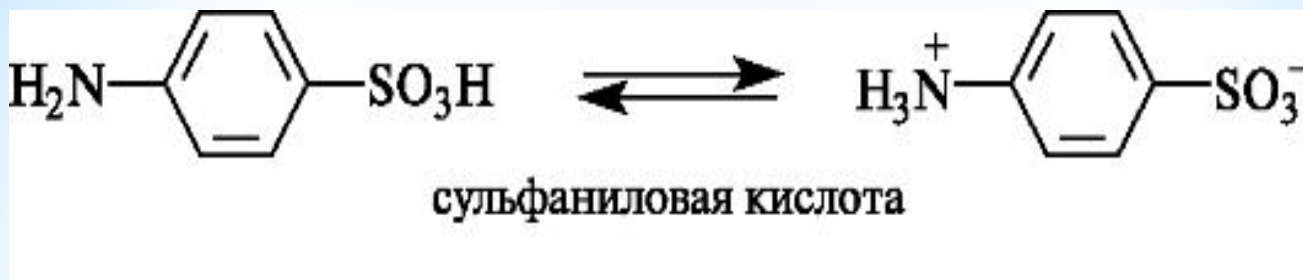
фенилсалицилат
(салол)



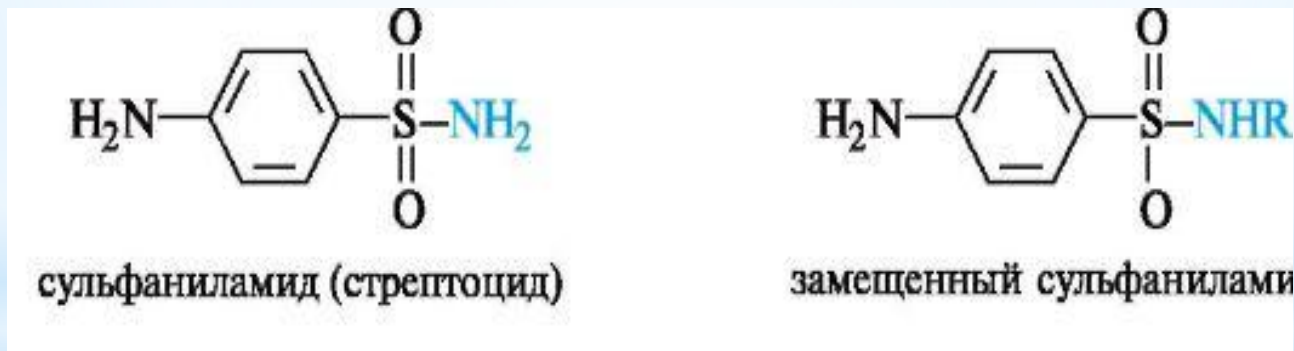
ацетилсалициловая
кислота (аспирин)

Салициловая кислота впервые была получена путем окисления салицилового альдегида, содержащегося в растении таволге (род *Spireae*). Отсюда и ее первоначальное название - спировая кислота, с которым связано название аспирин (начальная буква «а» обозначает ацетил). Ацетилсалициловая кислота в природе не найдена.

Сульфаниловая кислота и ее производные. Сульфаниловая (п-аминобензолсульфоная) кислота существует в виде диполярного иона.



Амид сульфаниловой кислоты (сульфаниламид), известный как **стрептоцид**, является родоначальником группы лекарственных средств, обладающих антибактериальной активностью и называемых **сульфаниламидами**.



Все сульфаниламиды содержат **сульфонамидную** группу **-SO₂NH₂**. Замена ее другими группами приводит к потере антибактериальной активности.

ЛИПИДЫ

Липиды составляют большую и достаточно разнородную по химическому составу группу входящих в состав живых клеток органических веществ, растворимых в малополярных органических растворителях (эфире, бензоле, хлороформе и др.) и нерастворимых в воде. В общем виде они рассматриваются как производные жирных кислот.

Особенность строения липидов - присутствие в их молекулах одновременно полярных (гидрофильных) и неполярных (гидрофобных) структурных фрагментов, что придает липидам сродство как к воде, так и к неводной фазе. Липиды относятся к бифильным веществам, что позволяет им осуществлять свои функции на границе раздела фаз.

Классификация

Липиды делят на *простые* (двухкомпонентные), если продуктами их гидролиза являются спирты и карбоновые кислоты, и *сложные* (многокомпонентные), когда в результате их гидролиза кроме этого образуются и другие вещества, например, фосфорная кислота и углеводы.



Все группы липидов имеют два обязательных структурных компонента - высшие карбоновые кислоты и спирты.

Высшие жирные кислоты (ВЖК). Многие высшие карбоновые кислоты были впервые выделены из жиров, поэтому они получили название *жирных*. Биологически важные жирные кислоты могут быть *насыщенными* и *ненасыщенными*.

Их общие структурные признаки:

- являются монокарбоновыми;
- содержат неразветвленную углеродную цепь;
- включают четное число атомов углерода в цепи;
- имеют цис-конфигурацию двойных связей (если они присутствуют).

Основные насыщенные жирные кислоты липидов

Название кислоты		Число атомов углерода	Формула	Т. пл., °С
тривиальное	систематическое			
Масляная	Бутановая	4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	-8
Капроновая	Гексановая	6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	-2
Каприловая	Октановая	8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	16
Каприновая	Декановая	10	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	31,5
Лауриновая	Додекановая	12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	44
Миристиновая	Тетрадекановая	14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	54
Пальмитиновая	Гексадекановая	16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	64
Стеариновая	Октадекановая	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	70
Арахидиновая	Эйкозановая	20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	78,5

Из насыщенных кислот в липидах человеческого организма наиболее важны пальмитиновая C_{16} и стеариновая C_{18} , а из ненасыщенных - олеиновая, линолевая, линоленовая и арахидоновая.

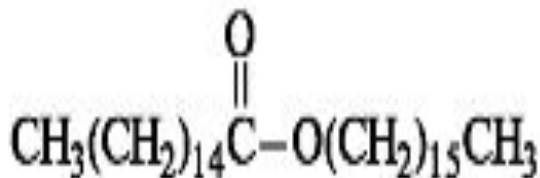
Следует подчеркнуть роль полиненасыщенных линолевой и линоленовой кислот как соединений, *незаменимых* для человека («витамин F»). В организме они не синтезируются и должны поступать с пищей в количестве около 5 г в день. В природе эти кислоты содержатся в основном в растительных маслах. Они способствуют нормализации липидного профиля плазмы крови. Линетол, представляющий собой смесь этиловых эфиров высших жирных ненасыщенных кислот, используется в качестве гиполлипидемического лекарственного средства растительного происхождения.

Простые липиды

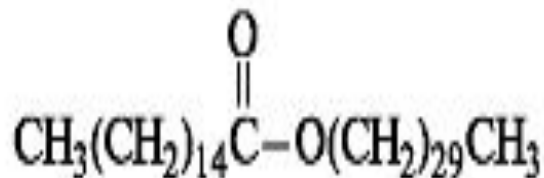
Воски

Воски - сложные эфиры высших жирных кислот и высших одноатомных спиртов.

Воски образуют защитную смазку и предохраняют растения от высыхания. Они применяются в фармацевтической и парфюмерной промышленности при изготовлении кремов и мазей. Примером служит цетиловый эфир пальмитиновой кислоты (цетин) - главный компонент *спермацета*. Спермацет выделяется из жира, содержащегося в полостях черепной коробки кашалотов. Другим примером является мелиссиловый эфир пальмитиновой кислоты - компонент пчелиного воска.



цетиловый эфир пальмитиновой кислоты
(цетилпальмитат)

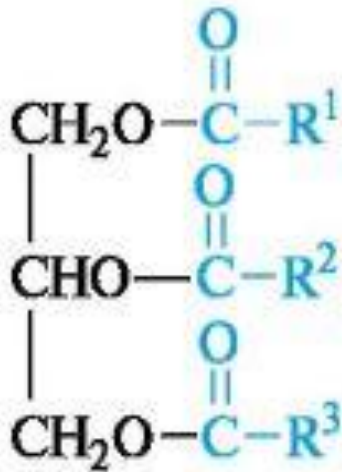


мелиссиловый эфир пальмитиновой кислоты
(мелиссилпальмитат)

Жиры и масла

Жиры и масла - самая распространенная группа липидов. Большинство из них принадлежит к триацилглицеринам - полным эфирам глицерина и ВЖК, хотя также встречаются и принимают участие в обмене веществ моно- и диацилглицерины. Жиры и масла (триацилглицерины) - сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот.

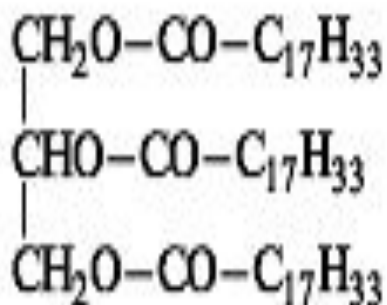
ОБЩАЯ СТРУКТУРА ТРИАЦИЛГЛИЦЕРИНОВ



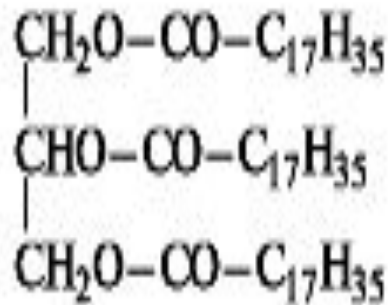
ацильные остатки высших жирных кислот

В организме человека триацилглицерины играют роль структурного компонента клеток или запасного вещества («жировое депо»). Их энергетическая ценность примерно вдвое больше, чем белков или углеводов. Однако повышенный уровень триацилглицеринов в крови является одним из дополнительных факторов риска развития ишемической болезни сердца.

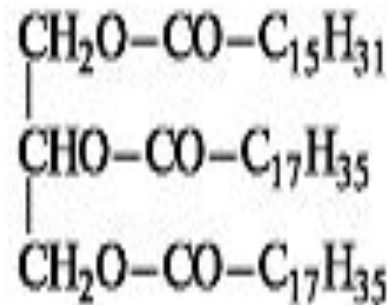
Твердые триацилглицерины называют **жирами**, жидкие - **маслами**. Простые триацилглицерины содержат остатки одинаковых кислот, смешанные - различных. В составе триацилглицеринов животного происхождения обычно преобладают остатки насыщенных кислот. Такие триацилглицерины, как правило, твердые вещества. Напротив, растительные масла содержат в основном остатки ненасыщенных кислот и имеют жидкую консистенцию.



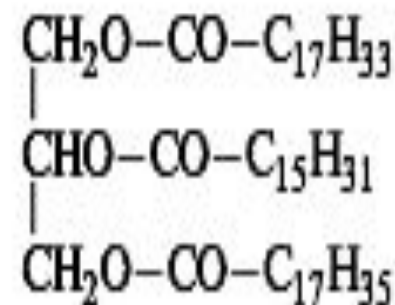
триолеилглицерин
(триолеин)
т. пл. -17°C



тристеароилглицерин
(тристеарин)
т. пл. 71°C



1-пальмитоил-
дистеароилглицерин



1-олеоил-
2-пальмитоил-
3-стеароилглицерин

Сложные липиды

Некоторые сложные липиды трудно классифицировать однозначно, так как они содержат группировки, позволяющие отнести их одновременно к различным группам. Согласно общей классификации липидов сложные липиды обычно делят на три большие группы: фосфолипиды, сфинголипиды и гликолипиды.

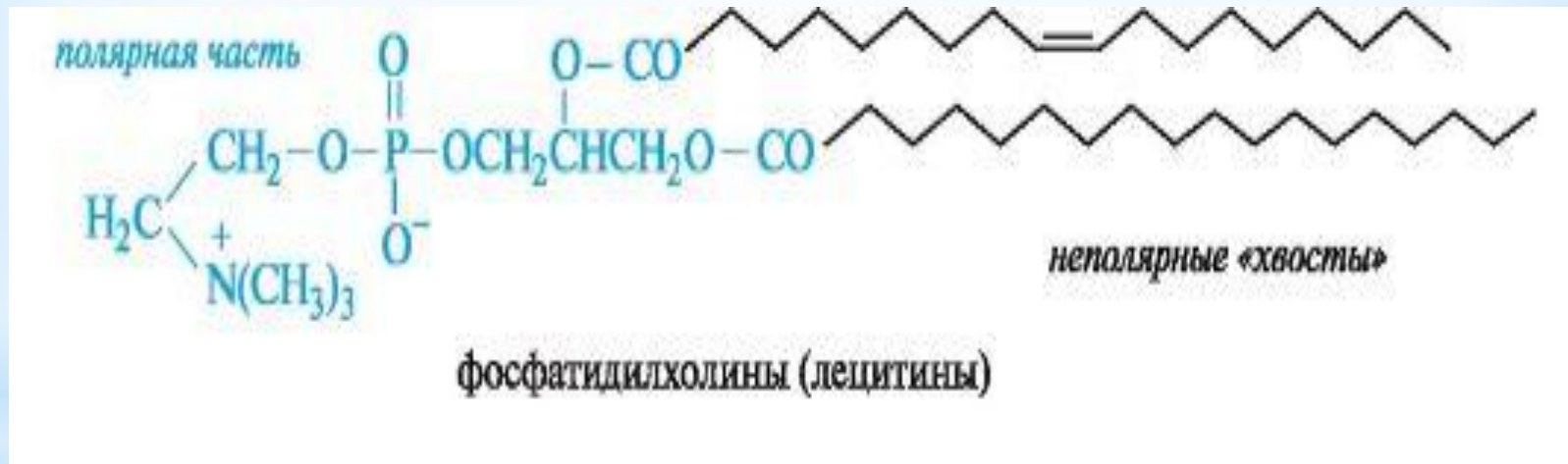
Фосфолипиды

В группу фосфолипидов входят вещества, отщепляющие при гидролизе фосфорную кислоту, например глицерофосфолипиды и некоторые сфинголипиды. В целом фосфолипидам свойственно достаточно высокое содержание ненасыщенных кислот.



Свойства липидов и их структурных компонентов

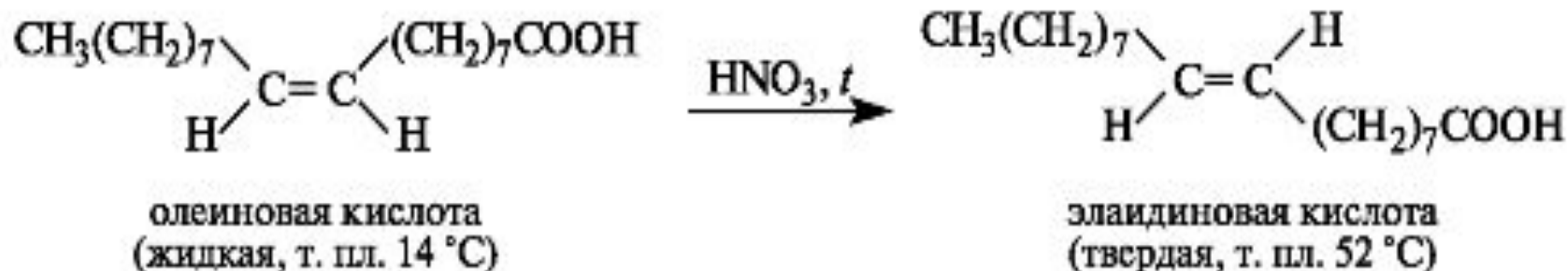
Особенностью сложных липидов является их **бифильность**, обусловленная неполярными гидрофобными и высокополярными ионизированными гидрофильными группировками. В фосфатидилхолинах, например, углеводородные радикалы жирных кислот образуют два неполярных «хвоста», а карбоксильная, фосфатная и холиновая группы - полярную часть.



На границе раздела фаз такие соединения действуют, как превосходные эмульгаторы. В составе клеточных мембран липидные компоненты обеспечивают высокое электрическое сопротивление мембраны, ее непроницаемость для ионов и полярных молекул и проницаемость для неполярных веществ.

Растворимые соли высших жирных кислот называются **мылами**. Натриевые соли высших жирных кислот твердые, калиевые - жидкие. Как соли слабых кислот и сильных оснований мыла частично гидролизуются в воде, их растворы имеют щелочную реакцию.

Природные ненасыщенные жирные кислоты, имеющие **цис**-конфигурацию двойной связи, обладают большим запасом внутренней энергии и, следовательно, по сравнению с **транс**-изомерами термодинамически менее стабильны. Их цис-транс-изомеризация легко проходит при нагревании, особенно в присутствии инициаторов радикальных реакций. В лабораторных условиях это превращение можно осуществить действием оксидов азота, образующихся при разложении азотной кислоты при нагревании.

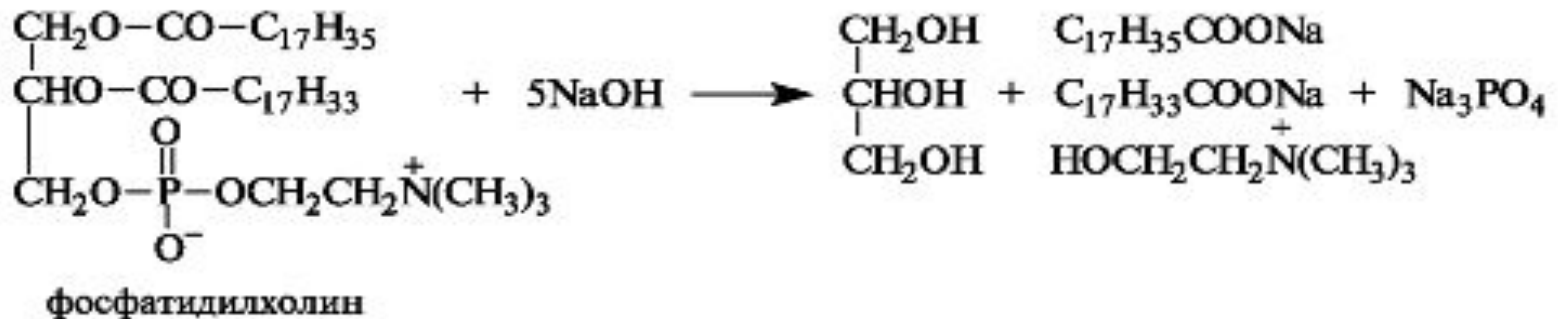
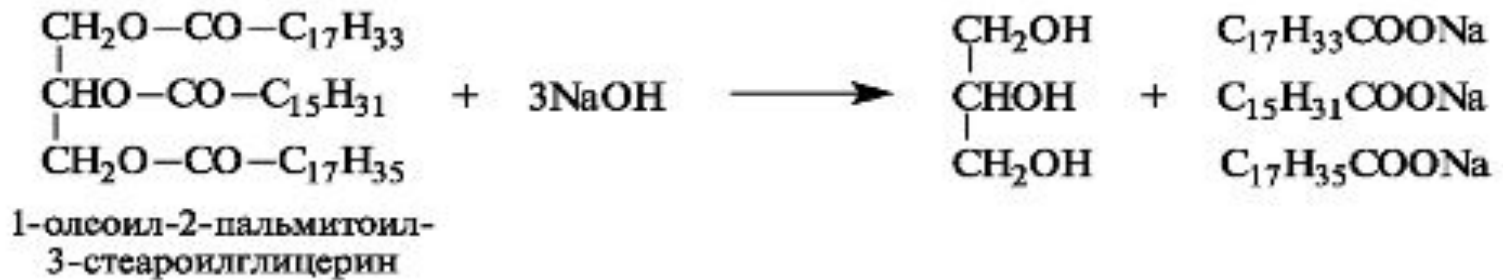
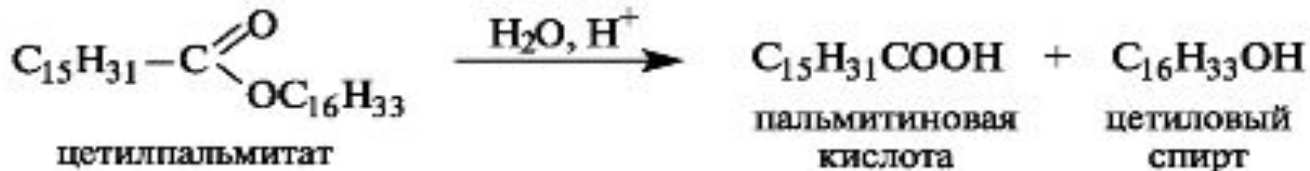


Высшие жирные кислоты проявляют общие химические свойства карбоновых кислот. В частности, они легко образуют соответствующие функциональные производные. Жирные кислоты с двойными связями проявляют свойства ненасыщенных соединений - присоединяют по двойной связи водород, галогеноводороды и другие реагенты.

Гидролиз

С помощью реакции гидролиза устанавливают строение липидов, а также получают ценные продукты (мыла). Гидролиз - первая стадия утилизации и метаболизма пищевых жиров в организме.

Гидролиз триацилглицеринов осуществляют либо воздействием перегретого пара (в промышленности), либо нагреванием с водой в присутствии минеральных кислот или щелочей (омыление). В организме гидролиз липидов проходит под действием ферментов липаз. Некоторые примеры реакций гидролиза приведены ниже.



УГЛЕВОДЫ

Углеводы входят в состав клеток и тканей всех растительных и животных организмов. Они имеют большое значение как источники энергии в метаболических процессах.

Углеводы служат основным ингредиентом пищи млекопитающих. Общеизвестный их представитель - глюкоза - содержится в растительных соках, плодах, фруктах и особенно в винограде (отсюда ее название - виноградный сахар). Она является обязательным компонентом крови и тканей животных и непосредственным источником энергии для клеточных реакций.

Углеводы образуются в растениях в процессе фотосинтеза из диоксида углерода и воды. Для человека основным источником углеводов является растительная пища.

Углеводы делятся на **моносахариды и полисахариды**. Моносахариды не гидролизуются с образованием более простых углеводов. Способные к гидролизу полисахариды можно рассматривать как продукты поликонденсации моносахаридов. Полисахариды являются высокомолекулярными соединениями, макромолекулы которых содержат сотни и тысячи моносахаридных остатков. Промежуточную группу между моно- и полисахаридами составляют **олигосахариды** (от греч. *oligos* - немного), имеющие относительно небольшую молекулярную массу.

Составная часть приведенных выше названий - **сахариды** - связана с употребляющимся до сих пор общим названием углеводов - **сахара**.

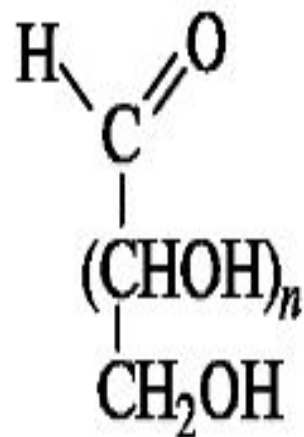
Моносахариды

Строение и стереоизомерия

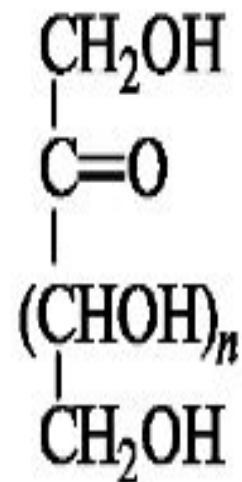
Моносахариды, как правило, представляют собой твердые вещества, хорошо растворимые в воде, плохо - в спирте и нерастворимые в большинстве органических растворителей. Почти все моносахариды обладают сладким вкусом.

Моносахариды могут существовать как в открытой (оксоформе), так и в циклических формах. В растворе эти изомерные формы находятся в динамическом равновесии.

Открытые формы. Моносахариды (монозы) являются гетерофункциональными соединениями. В их молекулах одновременно содержатся карбонильная (альдегидная или кетонная) и несколько гидроксильных групп, т. е. моносахариды представляют собой полигидроксикарбонильные соединения - полигидроксиальдегиды и полигидроксикетоны. Они имеют неразветвленную углеродную цепь. Моносахариды классифицируют с учетом природы карбонильной группы и длины углеродной цепи. Моносахариды, содержащие альдегидную группу, называют *альдозами*, а кетонную группу (обычно в положении 2) - *кетозами* (суффикс *-оза* применяют для названий моносахаридов: глюкоза, галактоза, фруктоза и т. д.). В общем виде строение альдоз и кетоз можно представить следующим образом.



альдозы ($n = 1-8$)



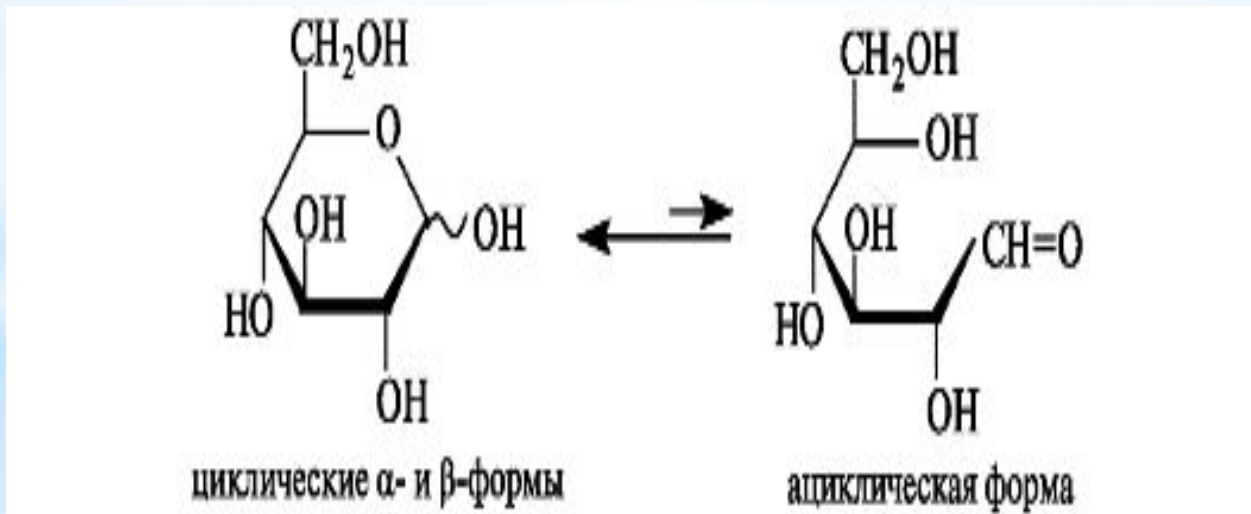
кетозы ($n = 1-7$)

В зависимости от длины углеродной цепи (3-10 атомов) моносахариды делят на триозы, тетрозы, пентозы, гексозы, гептозы и т. д. Наиболее распространены пентозы и гексозы.

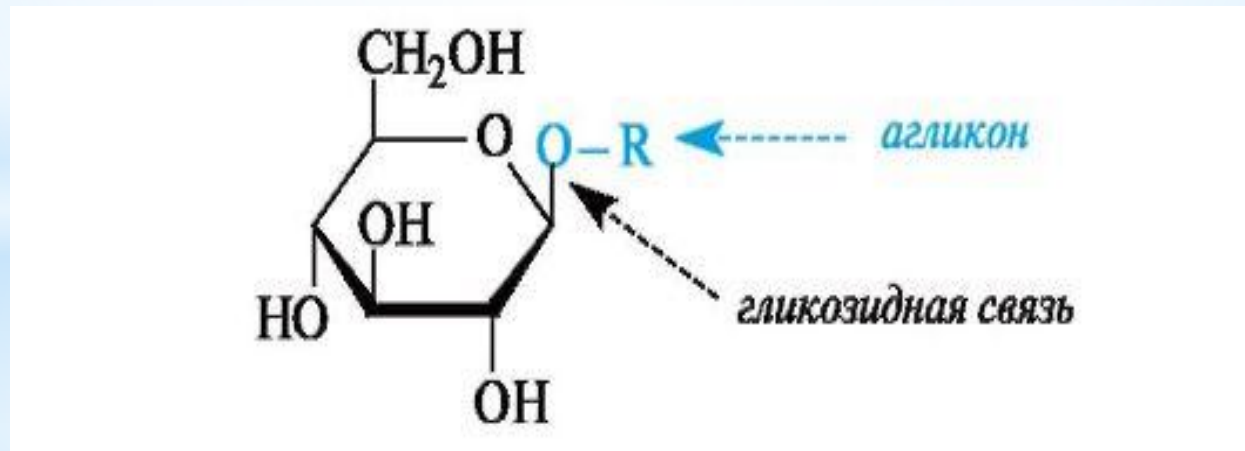
Химические свойства

Моносахариды - вещества с богатой реакционной способностью. В их молекулах имеются следующие наиболее важные реакционные центры:

- полуацетальный гидроксил;
- спиртовые гидроксильные группы (все остальные, кроме полуацетальной);
- карбонильная группа ациклической формы.



Гликозиды. К гликозидам относят производные циклических форм углеводов, в которых полуацетальная гидроксильная группа заменена группой OR. Неуглеводный компонент гликозида называют агликоном. Связь между аномерным центром (в альдозах это C-1, в кетозах - C-2) и группой OR называют гликозидной. Гликозиды являются ацеталями циклических форм альдоз или кетоз



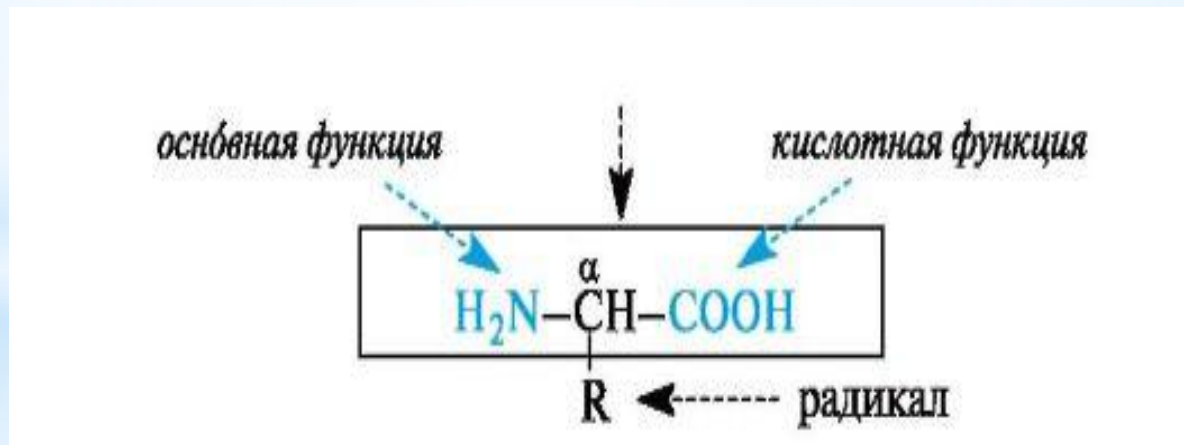
α-АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ

Белки составляют материальную основу химической деятельности клетки. Функции белков в природе универсальны. Названию *белки*, наиболее принятому в отечественной литературе, соответствует термин *протеины* (от греч. *proteios* - первый). К настоящему времени достигнуты большие успехи в установлении соотношения структуры и функций белков, механизма их участия в важнейших процессах жизнедеятельности организма и в понимании молекулярных основ патогенеза многих болезней.

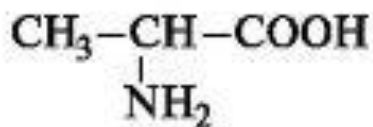
В зависимости от молекулярной массы различают пептиды и белки. Пептиды имеют меньшую молекулярную массу, чем белки. Для пептидов более свойственна регуляторная функция (гормоны, ингибиторы и активаторы ферментов, переносчики ионов через мембраны, антибиотики, токсины и др.).

Пептиды и белки построены из остатков α -аминокислот. Общее число встречающихся в природе аминокислот превышает 100, но некоторые из них обнаружены лишь в определенном сообществе организмов, 20 наиболее важных α -аминокислот постоянно встречаются во всех белках.

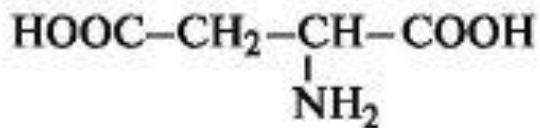
α -Аминокислоты - гетерофункциональные соединения, молекулы которых содержат одновременно аминогруппу и карбоксильную группу у одного и того же атома углерода



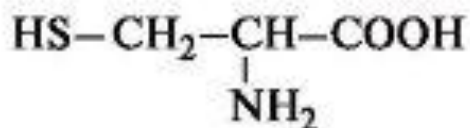
Названия α -аминокислот могут быть построены по заместительной номенклатуре, но чаще используются их тривиальные названия.



2-аминопропановая кислота,
аланин



аминобутандиовая (аминоянтарная) кислота,
аспарагиновая кислота



2-амино-3-меркаптопропановая кислота,
цистеин

Тривиальные названия α -аминокислот обычно связаны с источниками выделения. Серин входит в состав фибрина шелка (от лат. *sericus* - шелковистый); тирозин впервые выделен из сыра (от греч. *tyros* - сыр); глутамин - из злаковой клейковины (от нем. *Gluten* - клей); аспарагиновая кислота - из ростков спаржи (от лат. *asparagus* - спаржа).

Многие α -аминокислоты синтезируются в организме. Некоторые аминокислоты, необходимые для синтеза белков, в организме не образуются и должны поступать извне. Такие аминокислоты называют **незаменимыми**.

К незаменимым α -аминокислотам относятся:

валин изолейцин метионин триптофан

лейцин лизин треонин фенилаланин

α -Аминокислоты классифицируют несколькими способами в зависимости от признака, положенного в основу их деления на группы.

Одним из классификационных признаков служит химическая природа радикала R. По этому признаку аминокислоты делятся на алифатические, ароматические и гетероциклические.

НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ.

Нуклеиновые кислоты представляют собой высокомолекулярные соединения, молекулярная масса которых колеблется от 25 тыс. до 1 млн и более.

Полимерные цепи нуклеиновых кислот построены из мономерных единиц - нуклеотидов, в связи с чем нуклеиновые кислоты называют полинуклеотидами.

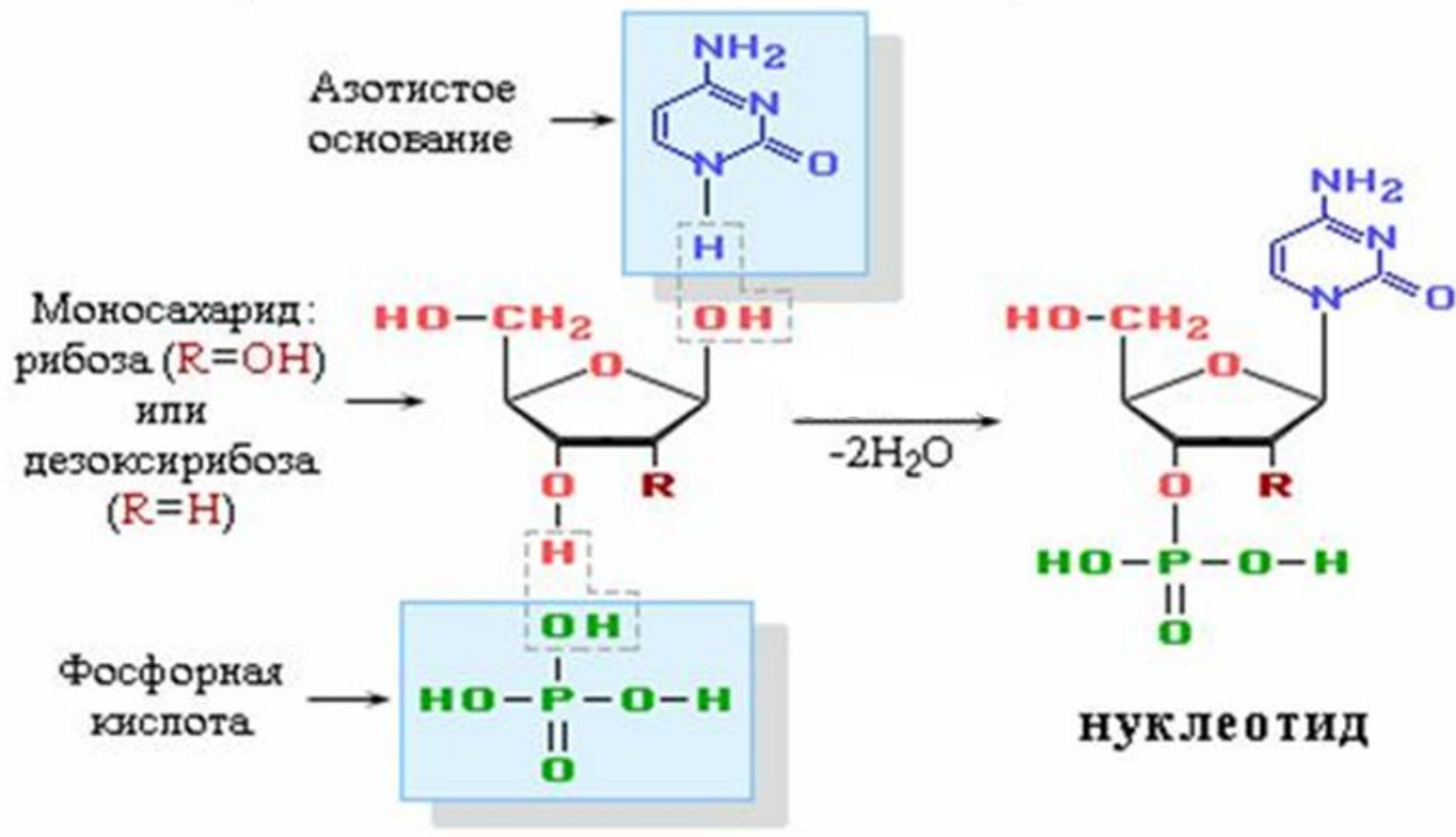
Обычно «неделимое» мономерное звено (например, аминокислотный остаток в белках) у нуклеотидов представляет собой трехкомпонентное образование, включающее гетероциклическое основание, углеводный остаток и фосфатную группу.

Углеводными компонентами служат пентозы - D-рибоза и 2-дезоксирибоза. В зависимости от этого нуклеиновые кислоты делятся на *рибонуклеиновые* (РНК), содержащие рибозу, и *дезоксирибонуклеиновые* (ДНК), содержащие дезоксирибозу.

ДНК содержатся в основном в ядрах клеток, РНК находятся преимущественно в рибосомах, а также протоплазме клеток. РНК непосредственно участвуют в биосинтезе белка.

* **Нуклеиновые кислоты (полинуклеотиды) - это биополимеры, мономерными звеньями которых являются нуклеотиды**

Строение и составные части нуклеотида



В химии нуклеиновых кислот входящие в их состав гетероциклические соединения пиримидинового и пуринового рядов обычно называют **нуклеиновыми основаниями**.

Нуклеиновые основания в качестве заместителей в гетероцикле могут содержать:

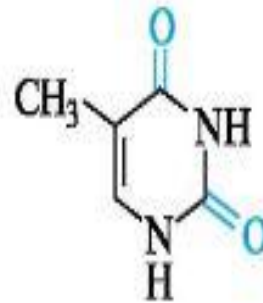
- либо оксогруппу, как в урациле и тимине;
- либо аминогруппу, как в аденине;
- либо одновременно обе эти группы, как в цитозине и гуанине.

Кислородсодержащие основания представлены лактамными таутомерными формами, в которых ароматичность не нарушена. Для всех оснований приняты сокращенные трехбуквенные обозначения, составленные из первых букв их латинских названий.

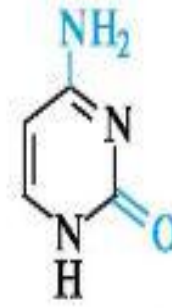
ПИРИМИДИНОВЫЕ НУКЛЕИНОВЫЕ ОСНОВАНИЯ



урацил Ura

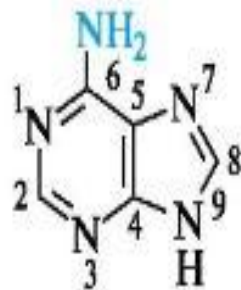


тимин Thy

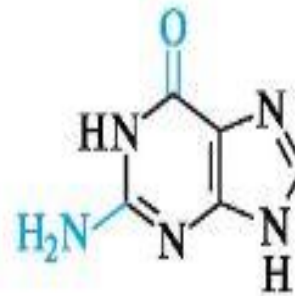


цитозин Cyt

ПУРИНОВЫЕ НУКЛЕИНОВЫЕ ОСНОВАНИЯ

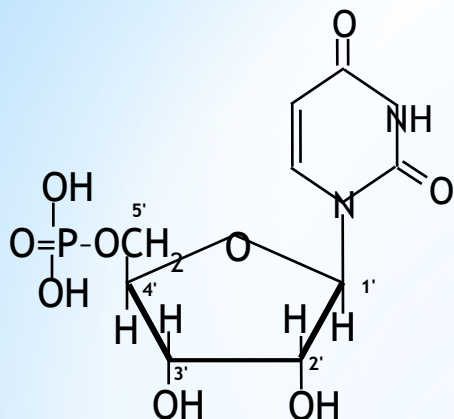


аденин Ade

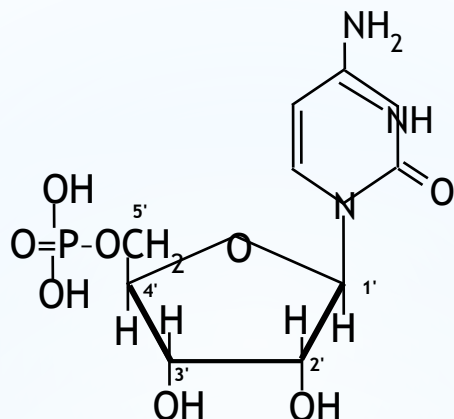


гуанин Gua

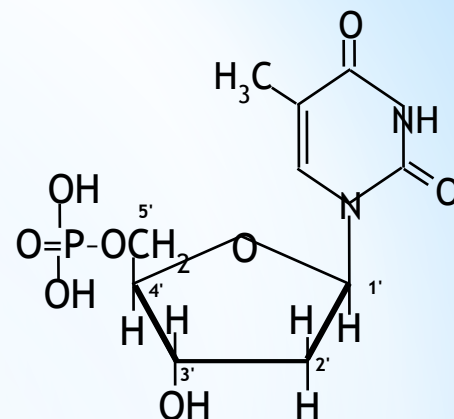
Структура некоторых нуклеотидов



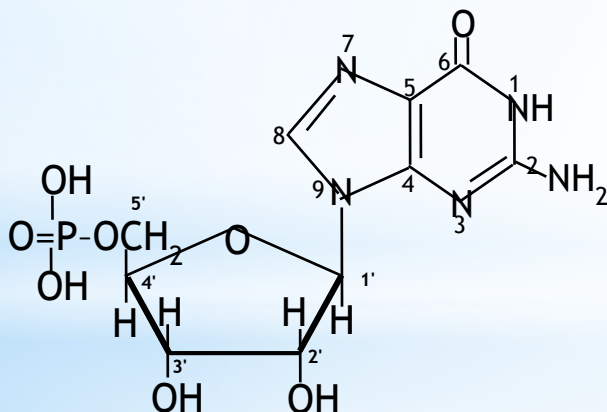
Уридин-5'-фосфат (UMP)
5'-Уридиловая кислота



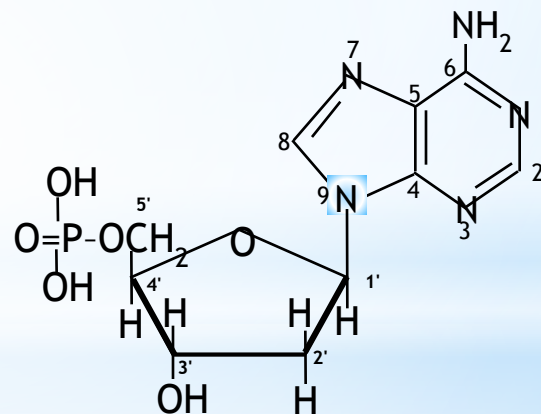
Цитозин-5'-фосфат (CMP)
5'-Цитидиловая кислота



Тимидин-5'-фосфат (TMP)
5'-Тимидиловая кислота



Гуанозин-5'-фосфат (GMP)
5'-Гуаниловая кислота

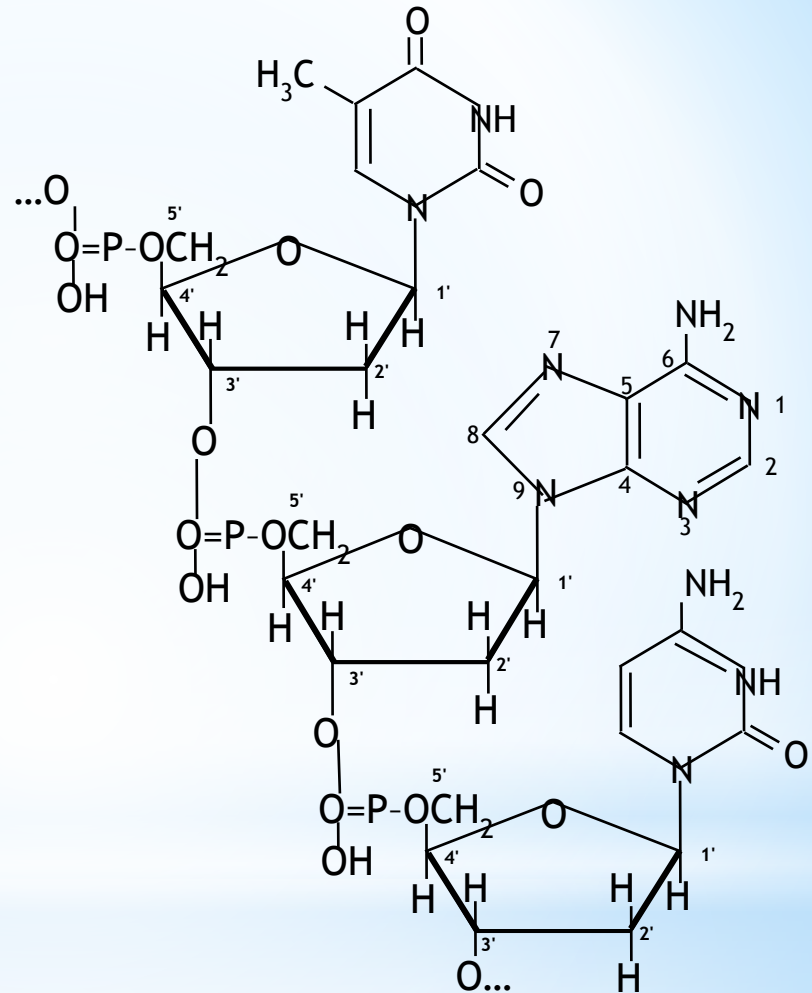


Дезоксиаденозин-5'-фосфат (dAMP)
5'-Дезоксиадениловая кислота

Строение полинуклеотидов

✓ Многообразие существующих молекул ДНК и РНК определяется их первичной структурой – последовательностью нуклеотидных остатков в составе полимерной цепи, связи в которой формируются за счет этерификации группы OH у атома C_3 пентозы одного нуклеотида фосфатным остатком другого нуклеотида. Такую связь иначе называют фосфодиэфирной.

✓ В составе молекулы ДНК выделено значительно большее число нуклеотидных остатков, чем в молекуле РНК.



Произвольный участок молекулы ДНК

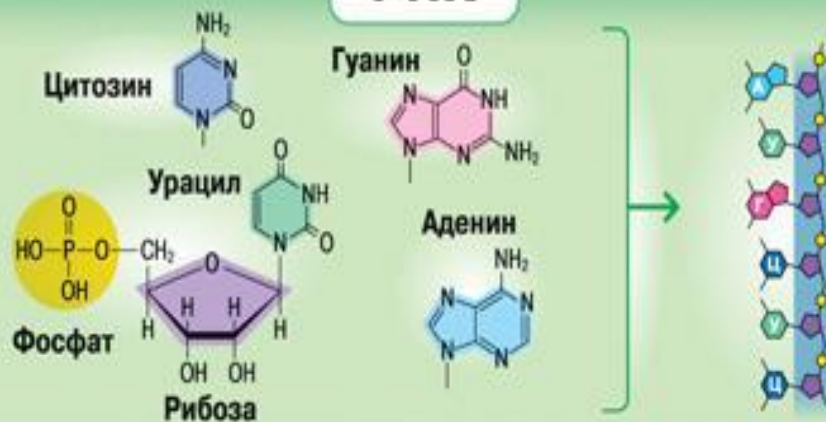
СТРОЕНИЕ И ФУНКЦИИ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

СТРОЕНИЕ

ДНК



РНК



ФУНКЦИИ

Хранение наследственной информации



Передача наследственной информации из поколения в поколение



Передача наследственной информации на РНК



Транспортная РНК

Перенос аминокислот к месту синтеза белка

Рибосомальная РНК

Структурная составляющая рибосомы

Информационная РНК

Перенос информации к месту синтеза белка

Рибосома

