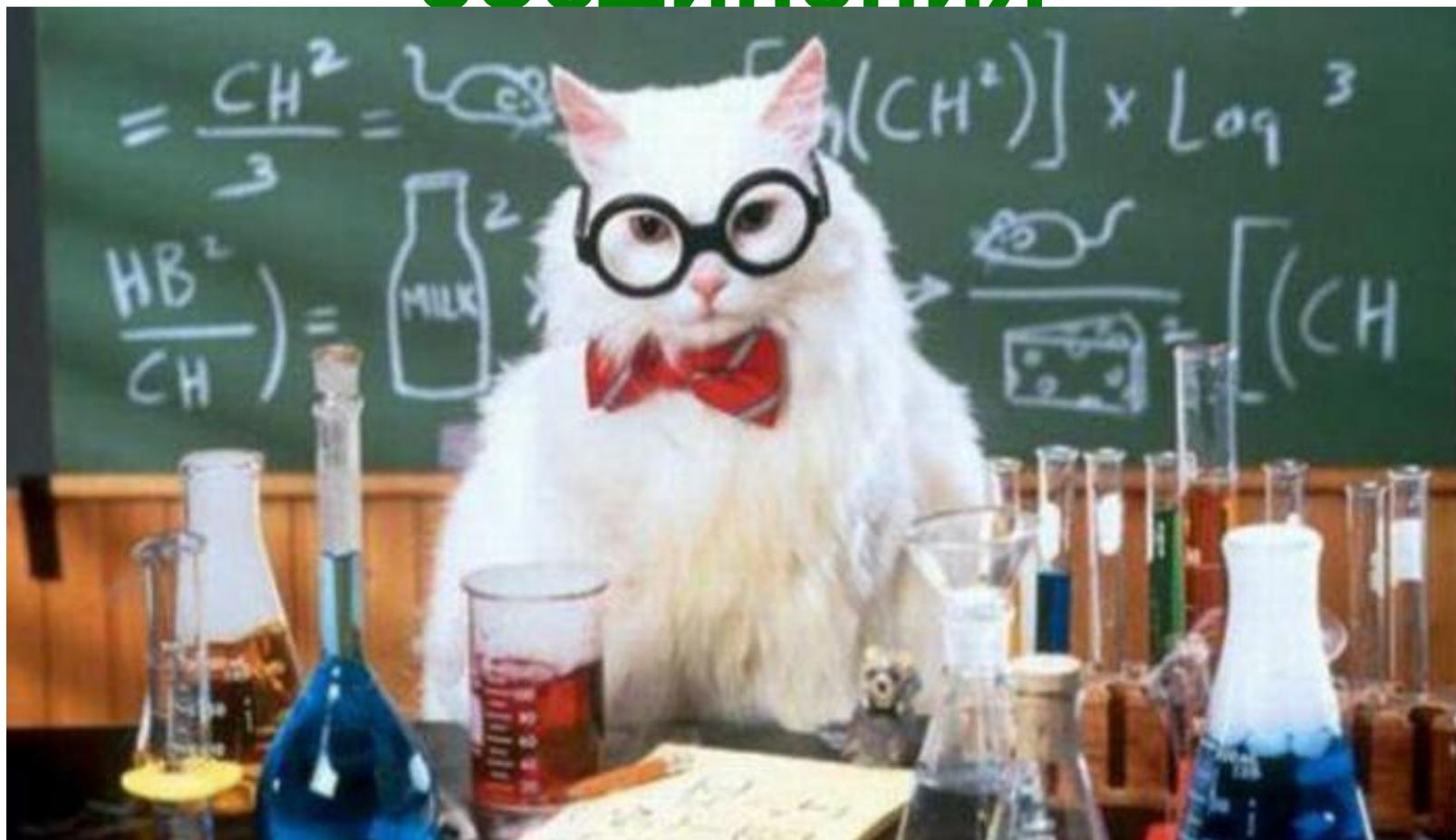
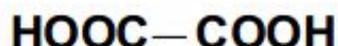
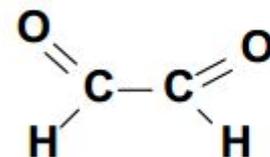
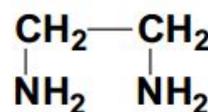
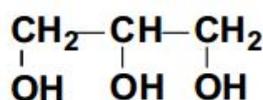
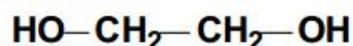
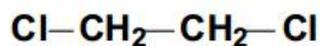


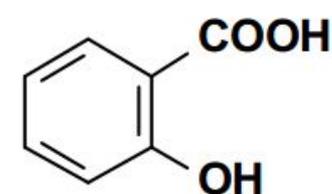
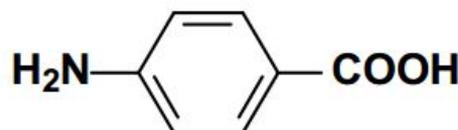
Поли- и гетерофункциональные соединения



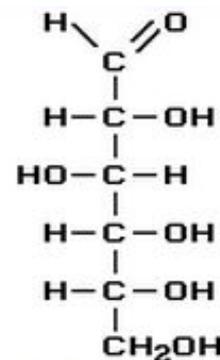
- Полифункциональные соединения содержат несколько одинаковых функциональных групп.



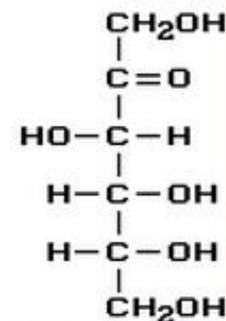
- Гетерофункциональные соединения содержат несколько различных функциональных групп.



- Гетерополифункциональные соединения содержат как различные, так и одинаковые функциональные группы.



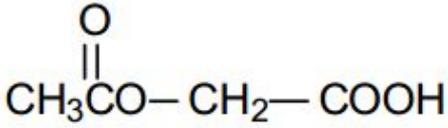
Глюкоза



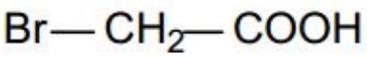
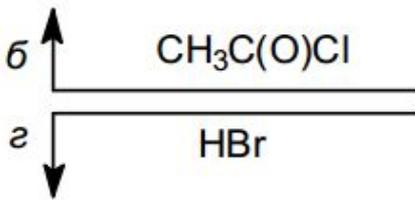
Фруктоза

Свойства поли- и гетерофункциональных соединений

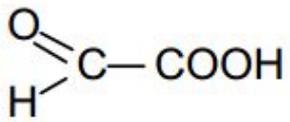
Каждая группа в поли- и гетерофункциональных соединениях может вступать в те же реакции, что и соответствующая группа в монофункциональных соединениях



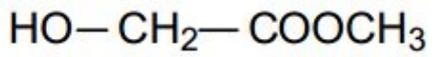
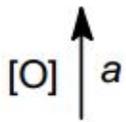
ацетоксиуксусная кислота



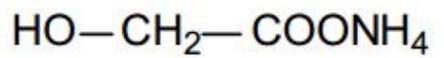
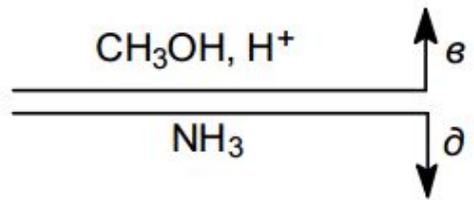
бромоуксусная кислота



глиоксальная кислота



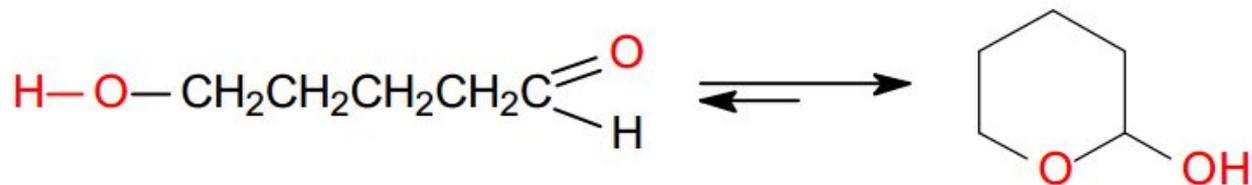
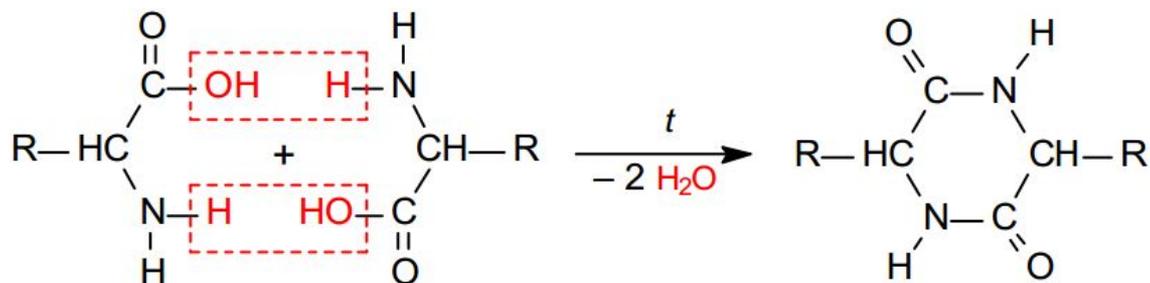
метилвый эфир гликолевой кислоты



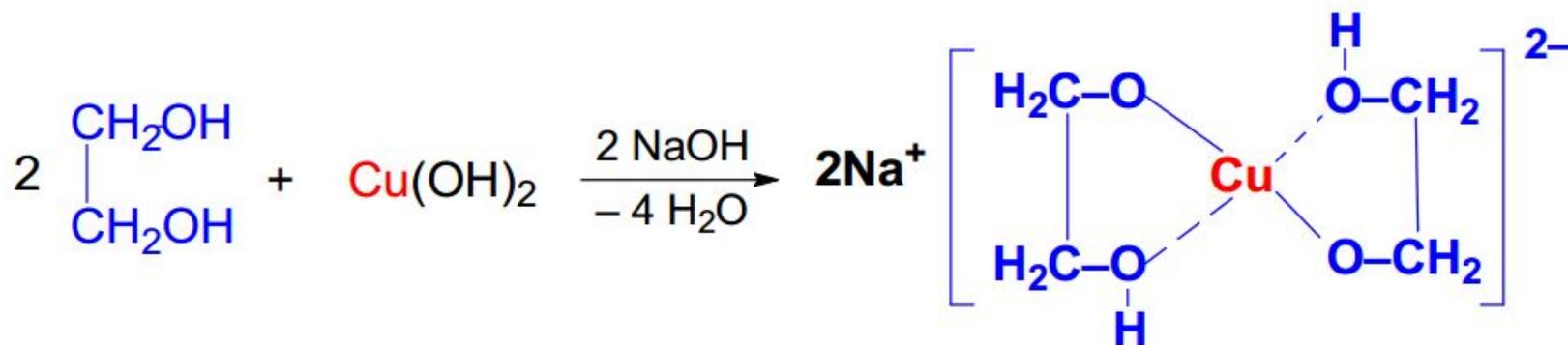
аммониевая соль гликолевой кислоты

Специфические свойства поли- и гетерофункциональных соединений

• Реакции циклизации



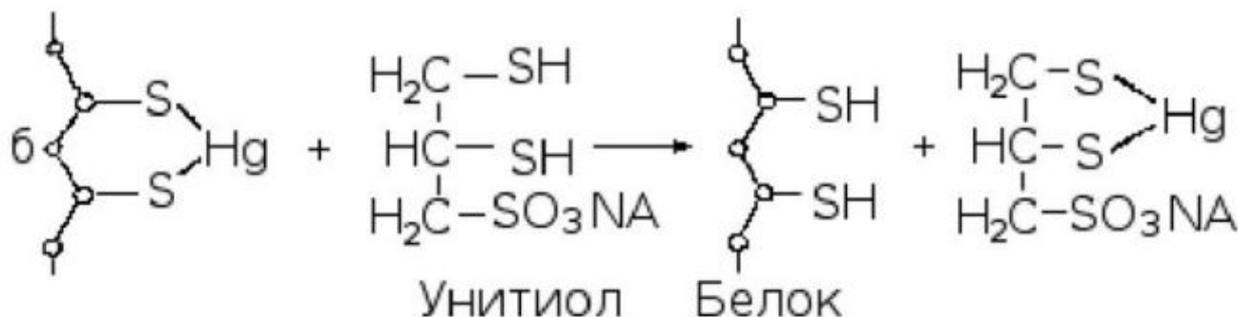
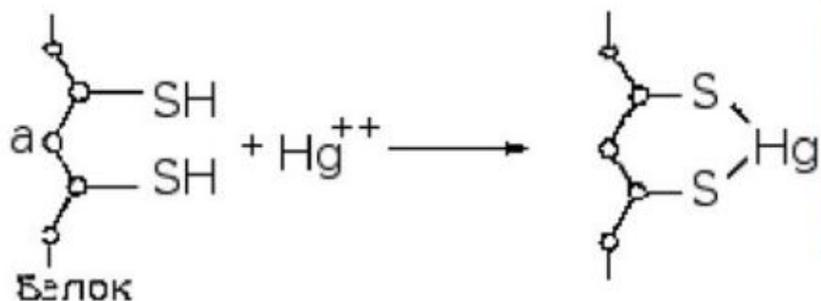
• Образование хелатных комплексов



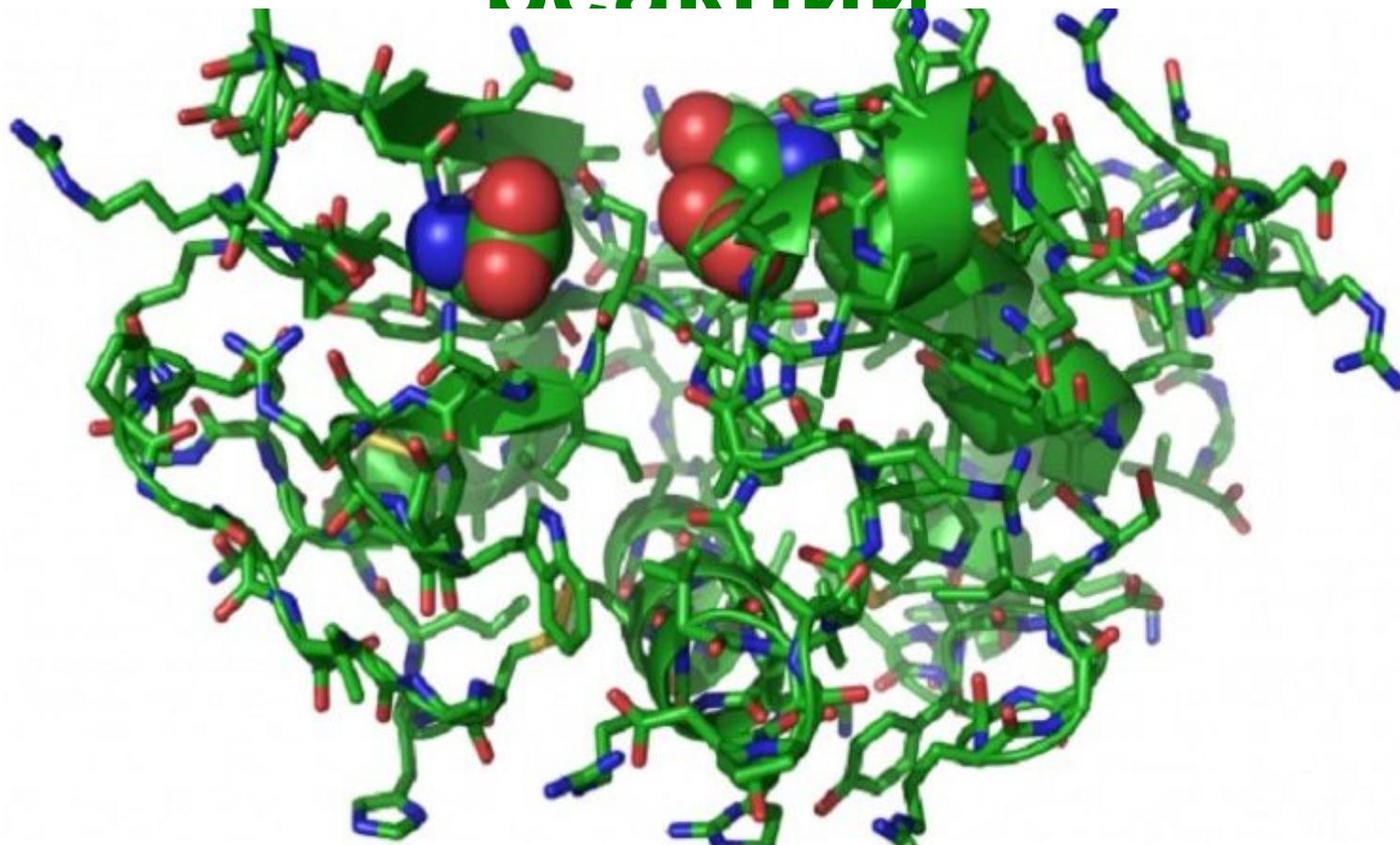
Полифункциональные соединения как противоядия

Токсическое действие тяжёлых металлов состоит в связывании тиольных групп белков. В результате ингибируются жизненно важные ферменты организма.

Принцип действия **антидотов** – образование прочных **комплексов с ионами тяжёлых металлов**.



АМИНОКИСЛОТЫ И БЕЛКИ: строение, стереохимия, биологически важные реакции



АМИНОКИСЛОТЫ

В состав природных полипептидов и белков входят α -аминокислоты, в молекулах которых амино- и карбоксильная группы связаны с одним и тем же атомом углерода.



R

В зависимости от строения углеводородного радикала R природные аминокислоты разделяют на алифатические, ароматические и гетероциклические. Аминокислоты могут быть неполярными (гидрофобными), полярными незаряженными и полярными заряженными.

Обычно используются тривиальные названия α -аминокислот, которые обычно связаны с источниками их выделения или свойствами.

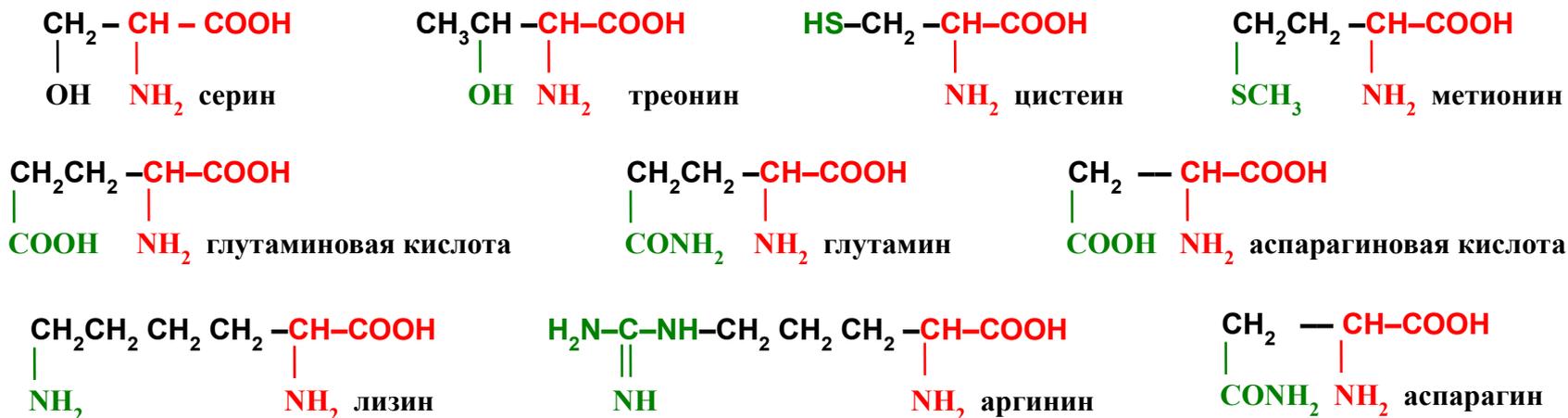
Серин входит в состав фиброина шёлка (лат. *sericus* – шелковистый); тирозин впервые выделен из сыра (греч. *tyros* – сыр); глутамин – из злаковой клейковины (лат. *gluten* – клей); аспарагиновая кислота – из ростков спаржи (лат. *asparagus* – спаржа); глицин – первая аминокислота, обнаруженная в природном материале названа так за сладкий вкус (греч. *glycos*

Классификация α-аминокислот по строению углеводородного радикала

Алифатический неполярный радикал



Алифатический полярный радикал



- Ароматические и гетероциклические радикалы



Заменимые и незаменимые α-

аминокислоты

Незаменимые α-аминокислоты поступают в организм только из внешней среды, синтез заменимых α-аминокислот происходит в организме.

Незаменимые α-аминокислоты:

валин, лейцин, изолейцин,
лизин, метионин, треонин,
триптофан, фенилаланин

Заменимые α-аминокислоты:

глицин, аланин, пролин,
серин, цистеин, аргинин, гистидин,
аспарагин, глутамин, аспарагиновая
и глутаминовая кислоты

Некоторые аминокислоты можно отнести к условно заменимым.

Например, тирозин может синтезироваться в организме из незаменимой кислоты фенилаланина.

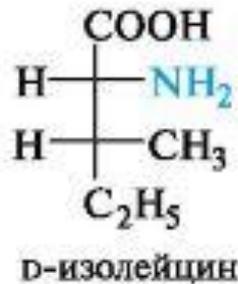
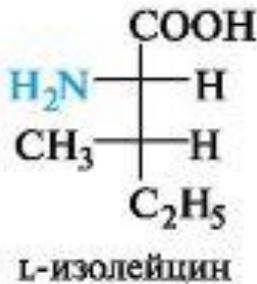
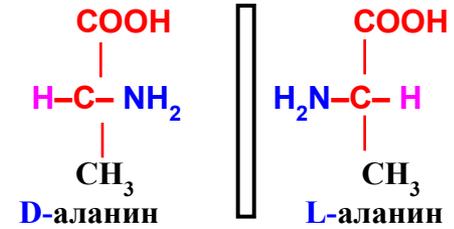
В качестве исходных веществ при биосинтезе аминокислот могут выступать другие аминокислоты, а также вещества, относящиеся к другим классам органических соединений (например, кетокислоты)

Катализаторами и участниками этого процесса являются ферменты.

Анализ аминокислотного состава различных белков показывает, что на долю дикарбоновых кислот и их амидов в большинстве белков приходится 25-27 % всех аминокислот. Эти же аминокислоты вместе с лейцином и лизином составляют около 50 % всех аминокислот белков. В то же время на долю таких аминокислот, как цистеин, метионин, триптофан, гистидин приходится не более 1,5 – 3,5 %.

Относительные конфигурации α -аминокислот

В молекулах α -аминокислот (кроме глицина), второй атом углерода является асимметрическим. Молекулы этих кислот несимметричны. Следовательно, α -аминокислоты существуют в виде двух энантиомеров.



В α -аминокислотах.

Относительная конфигурация не определяет направление вращения плоскости поляризации плоскополяризованного света. Чуть больше половины L- α -аминокислот являются правовращающими (аланин, изолейцин, глутаминовая кислота, лизин и др.); немного меньше левовращающих кислот (фенилаланин, триптофан, лейцин и др.)

α -

- Конфигурация аминокислот определяет пространственную структуру и биологические свойства как самих аминокислот, биополимеров – белков, которые построены из остатков аминокислот.
- Для некоторых аминокислот наблюдается связь между их конфигурацией и вкусом, например L-Трп, L-Фен, L-Тир, L-Лей имеют горький вкус, а их D-энантиомеры сладкие. Сладкий вкус глицина известен давно. L-изомер треонина одним людям кажется сладким, другим – горьким. Мононатриевая соль глутаминовой кислоты - глутамат натрия - один из важнейших носителей вкусовых качеств, применяемых в пищевой промышленности. Интересно заметить, что производное дипептида из аспарагиновой кислоты и фенилаланина обнаруживает интенсивно сладкий вкус.
- Большинство кислот хорошо растворимы в воде и практически не растворимы в спирте и диэтиловом эфире. Это, так же как и высокая температура плавления, указывает на солеобразный характер этих веществ. Специфическая растворимость аминокислот обусловлена наличием в молекуле одновременно аминогруппы (основный характер) и карбоксильной группы (кислотные свойства), благодаря чему аминокислоты принадлежат к амфотерным электролитам (амфолитам).
- Все аминокислоты представляют собой белые кристаллические вещества с очень высокой температурой плавления (более 230 °С). Это связано с тем, что молекулы существуют в виде диполярных

Кислотно-основные свойства α-аминокислот

- В водных растворах и твердом состоянии аминокислоты существуют только в виде внутренних солей – цвиттер-ионов или биполярных ионов.



- В кислой среде молекулы аминокислот - катионы. При пропускании электрического тока через такой раствор катионы аминокислот движутся к катоду и там восстанавливаются.
- В щелочной среде молекулы аминокислот представляют собой анион. При пропускании электрического тока через такой раствор анионы аминокислот движутся к аноду и там окисляются.
- Значение рН, при котором практически все молекулы аминокислоты представляют собой биполярный ион называется изоэлектрической точкой (рI). При этом значении рН раствор аминокислоты не проводит электрический ток.

Значения pI важнейших α -аминокислот

- Цистеин (Cys) 5,0
- Аспарагин (Asp) 5,4
- Фенилаланин (Phe) 5,5 Аспарагиновая
- Треонин (Thr) 5,6 кислота (Asp) 3,0
- Глутамин (Gln) 5,7 Глутаминовая
- Серин (Ser) 5,7 кислота (Glu) 3,2
- Тирозин (Tyr) 5,7
- Метионин (Met) 5,8
- Триптофан (Trp) 5,9 Гистидин (His) 7,6
- Аланин (Ala) 6,0 Лизин (Lys) 9,8
- Валин (Val) 6,0 Аргинин (Arg) 10,8
- Глицин (Gly) 6,0
- Лейцин (Leu) 6,0
- Изолейцин (Ile) 6,1
- Пролин (Pro) 6,3

Химические свойства α -аминокислот

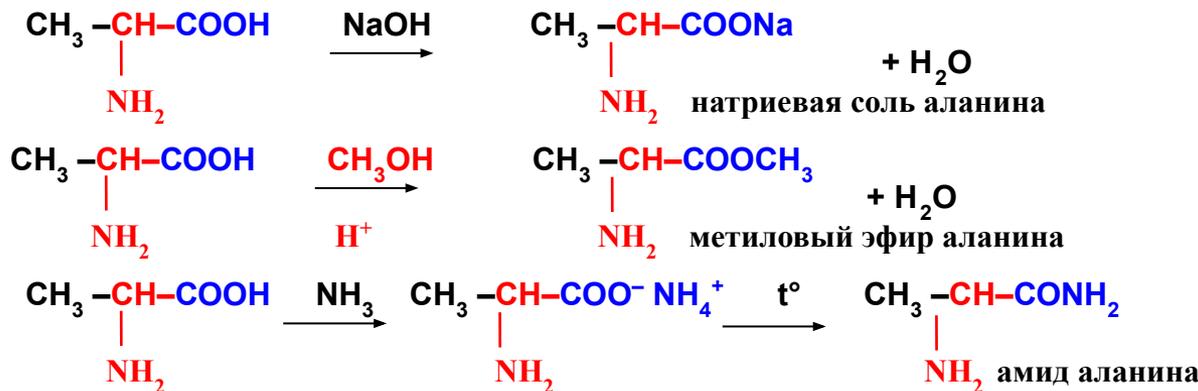
- Реакции с участием карбоксильной группы
- Реакции с участием аминогруппы
- Реакции с участием углеводородного радикала кислоты
- Реакции с одновременным участием карбоксильной и аминогруппы



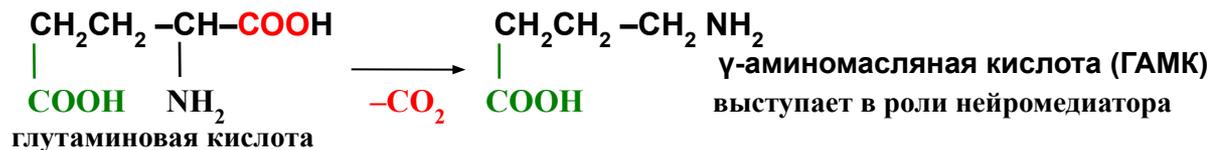
Реакции с участием карбоксильной группы

α -аминокислот

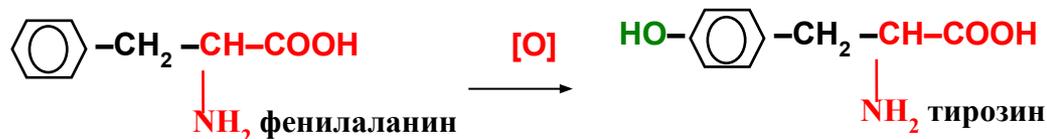
- Аминокислоты могут вступать в те же химические реакции и давать те же производные, что и другие карбоновые кислоты.



- Одна из важнейших реакций в организме – декарбоксилирование аминокислот. При отщеплении CO_2 под действием особых ферментов - декарбоксилаз α -аминокислоты превращаются в амины:

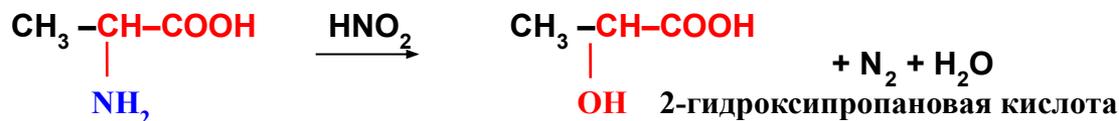
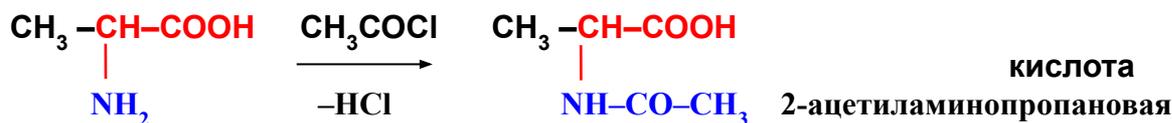
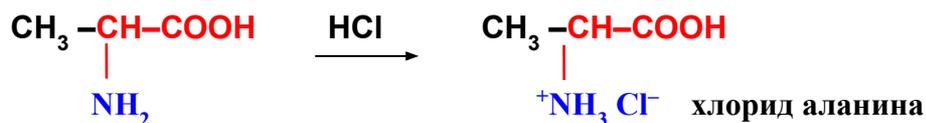


- Реакции по углеводородному радикалу: окисление, а точнее гидроксילирование фенилаланина:

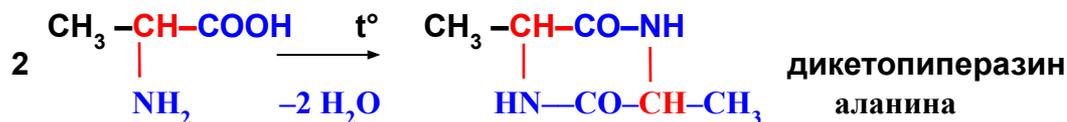


Реакции с участием аминокислоты α -аминокислот

- Как и другие алифатические амины, аминокислоты могут реагировать с кислотами, ангидридами и хлорангидридами кислот, азотистой кислотой.



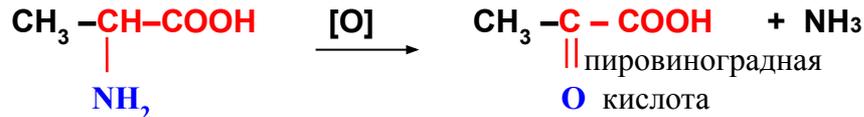
- При нагревании α -аминокислот происходит реакция межмолекулярной дегидриратации с участием как амино-, так и карбоксильной группы. В результате образуется циклический дикетопиперазин.



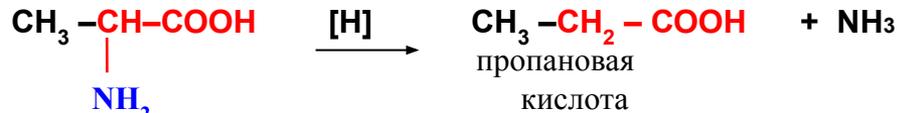
Реакции с участием аминокислот

- Реакции дезаминирования.

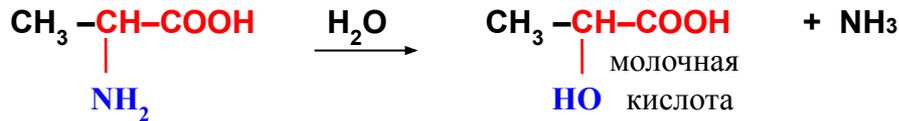
- окислительное дезаминирование



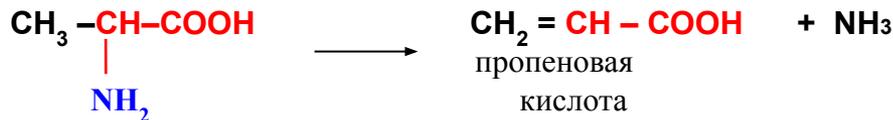
- восстановительное дезаминирование



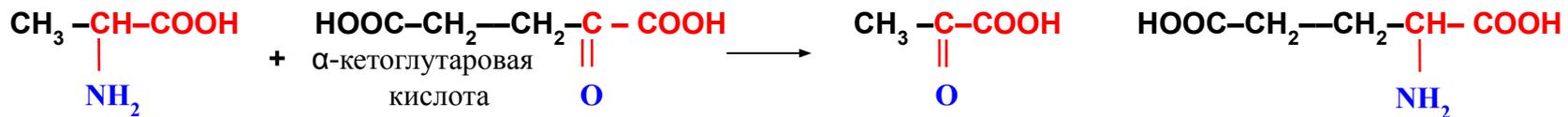
- гидролитическое дезаминирование



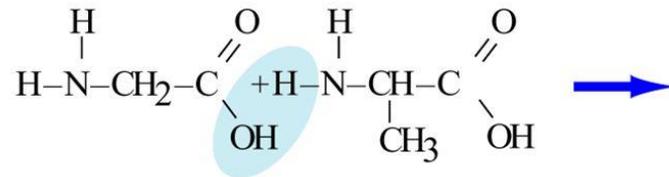
- внутримолекулярное дезаминирование



- Реакция трансаминирования.



Образование пептидной с



Амино- и карбоксильные группы аминокислот могут реагировать друг с другом.

Возникающая при этом связь $-\text{CO}-\text{NH}-$

Называется пептидной связью, а продукт

Взаимодействия аминокислот – пептидом.

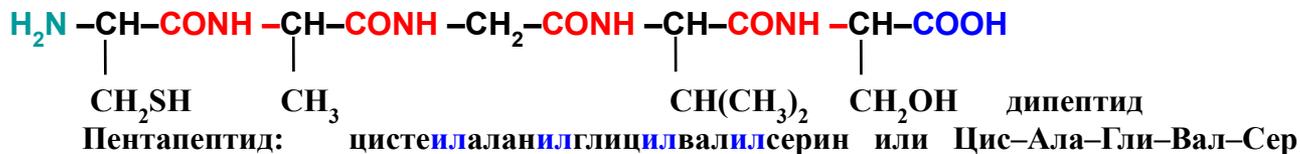
Если в реакцию вступили 2 аминокислоты, получается дипептид; 3 аминокислоты – трипептид



Пептиды молекулярной массой более 10 000 – полипептидами, или белками. Пептидные связи по химической природе являются амидными.

Началом полипептидной цепи считают конец, несущий свободную аминогруппу (**N-конец**), а заканчивается полипептидная цепь свободной карбоксильной группой (**C-конец**).

Называют пептид, последовательно перечисляя, начиная с **N-конца**, названия аминокислот, входящих в пептид; при этом суффикс «ин» заменяют на суффикс «ил» для всех аминокислот, кроме **C-концевой**. Для описания строения пептидов применяют не традиционные структурные формулы, а сокращенные обозначения, позволяющие сделать запись более компактной.

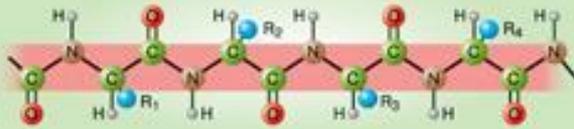


Белки

СТРОЕНИЕ И ФУНКЦИИ БЕЛКОВ

СТРОЕНИЕ

Полипептидная цепь



Спиральная структура



Глобулярный белок



ФУНКЦИИ

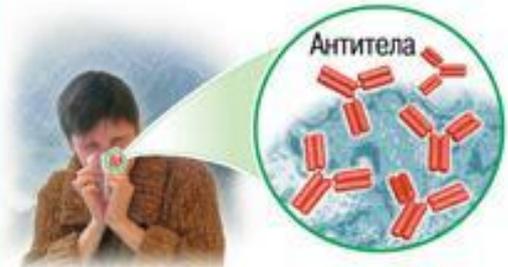
ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ



КАТАЛИТИЧЕСКАЯ



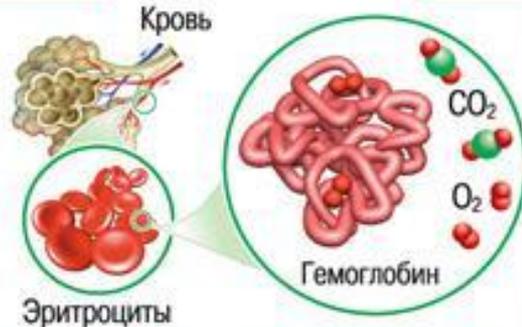
ЗАЩИТНАЯ



СТРОИТЕЛЬНАЯ



ТРАНСПОРТНАЯ



ДВИГАТЕЛЬНАЯ



Классификация белков

Белки можно классифицировать:

- по форме молекул (глобулярные и фибриллярные);
- по молекулярной массе (низко- и высокомолекулярные);
- по составу или химическому строению (простые и сложные);
- по выполняемым функциям;
- по локализации в клетке (ядерные, цитоплазматические и др.);
- по локализации в организме (белки крови, печени и др.);
- по возможности адаптивно регулировать количество данных белков: белки, синтезирующиеся с постоянной скоростью (конститутивные), и белки, синтез которых может усиливаться при воздействии факторов среды (индуцибельные);
- по продолжительности жизни в клетке (от очень быстро обновляющихся белков, с периодом полупревращения менее 1 ч, до очень медленно обновляющихся белков, период полупревращения которых исчисляются неделями и месяцами);
- по схожим участкам первичной структуры и родственным

Функции белков

Функция белка	Сущность	Примеры
Каталитическая (ферментативная)	Ускорение химических реакций в организме	Пепсин, трипсин, каталаза, цитохромоксидаза
Транспортная	Транспорт (перенос) химических соединений в организме	Гемоглобин, альбумин, трансферрин
Структурная (пластическая)	Обеспечение прочности и эластичности тканей	Коллаген, эластин, кератин
Сократительная	Укорочение саркомеров мышцы (сокращение)	Актин, миозин
Регуляторная (гормональная)	Регуляция обмена веществ в клетках и тканях	инсулин, соматотропин, глюкагон, кортикотропин
Защитная	Защита организма от повреждающих факторов	Интерфероны, иммуноглобулины, фибриноген, тромбин
Энергетическая	Высвобождение энергии за счёт распада аминокислот	Белки пищи и тканей

Классификация простых белков

Альбумины. Примерно 75-80% осмотического давления белков сыворотки крови приходится на альбумины; еще одна функция – транспорт жирных кислот.

Глобулины. α -Глобулины содержатся в крови в комплексе с билирубином и с липопротеинами высокой плотности. Фракция β -глобулинов включает протромбин, являющийся предшественником тромбина - белка, ответственного за превращение фибриногена крови в фибрин при свертывании крови. γ -Глобулины выполняют защитную функцию.

Протамины – низкомолекулярные белки, обладающие выраженными основными свойствами, обусловленными наличием в их составе от 60 до 85% аргинина. В ядрах клеток ассоциируются с ДНК.

Гистоны также являются небольшими белками основного характера. В их состав входят лизин и аргинин (20-30%). Гистоны играют важную роль в регуляции экспрессии генов.

Проламины - белки растительного происхождения, содержатся в основном в семенах злаков. Все белки этой группы при гидролизе дают значительное количество пролина. Проламины содержат 20-25% глутаминовой кислоты и 10-15% пролина. Наиболее изучены оризенин (из риса), глютеинин (из пшеницы), зеин (из кукурузы), и др.

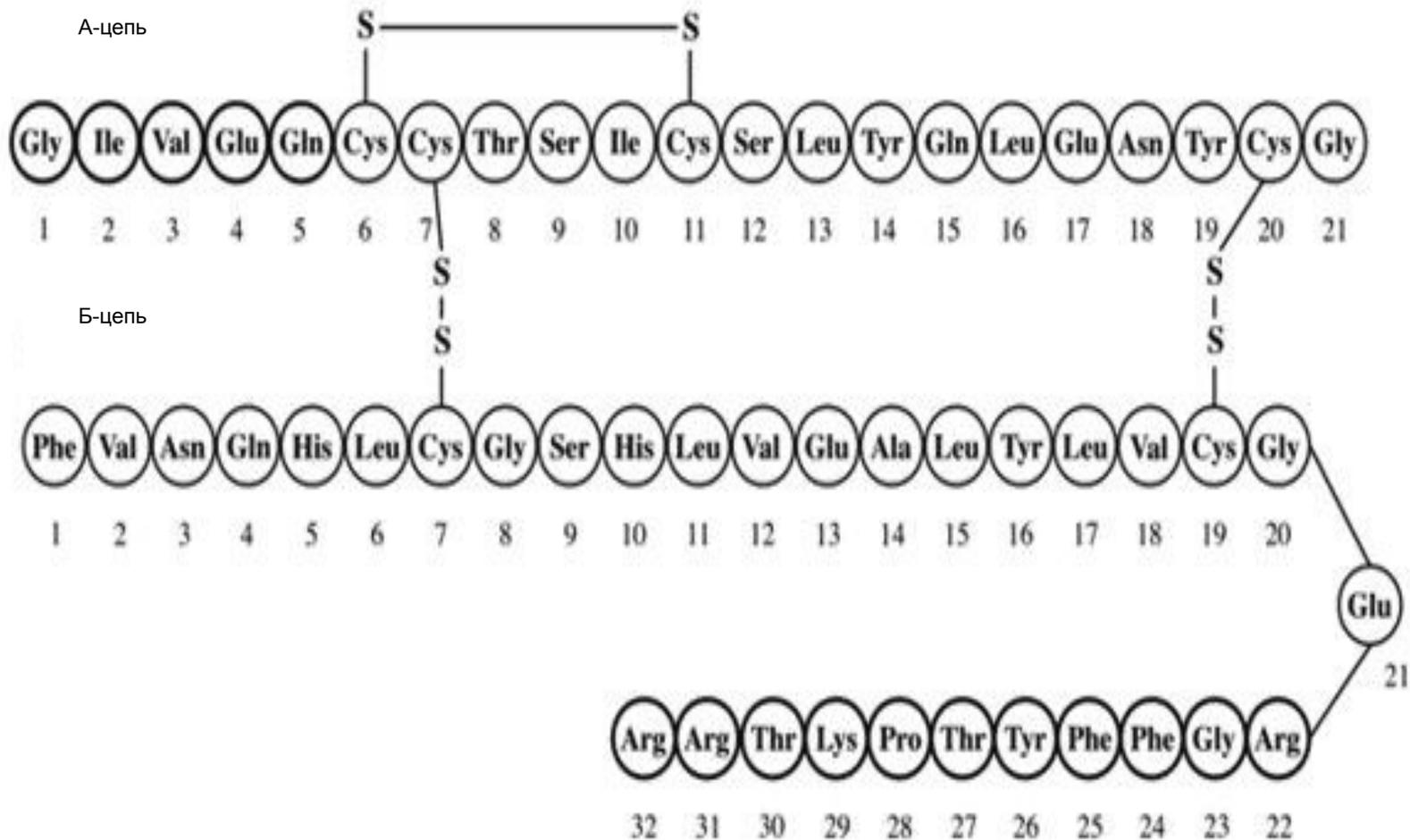
Глютелины - простые белки, содержатся в семенах злаков, в зелёных частях растений. Для глютелинов характерно сравнительно высокое содержание глутаминовой кислоты и наличие лизина. Глютелины – запасные белки.

Классификация сложных белков

Название класса	Простетическая группа	Представители класса
Хромопротеины	Окрашенные соединения (гемопротеины, флавопротеины)	Гемоглобин, миоглобин, цитохромы, каталаза, пероксидаза
Нуклеопротеины	Нуклеиновые кислоты	Вирусы, рибосомы, хроматин
Фосфопротеины	Фосфорная кислота	Казеин молока, овальбумин, вителлин, ихтулин
Металлопротеины	Ионы металлов	Ферритин, трансферрин, церулоплазмин, гемосидерин
Гликопротеины	Углеводы и их производные	Гликофорин, интерферон, иммуноглобулины, муцин
Липопротеины	Липиды и их производные	Хиломикроны, липопротеины плазмы крови, липовителлин

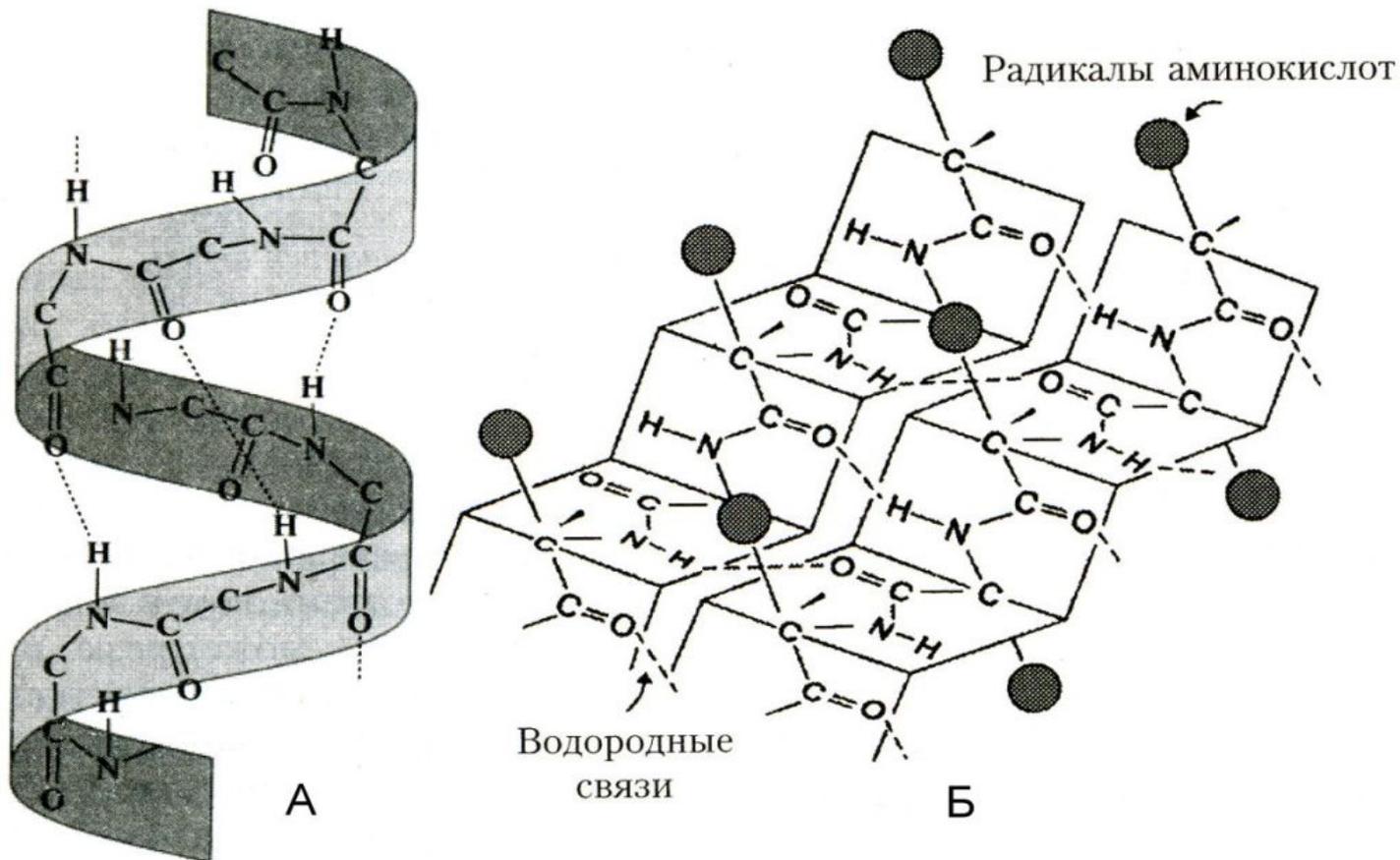
Первичная структура белка

Первичная структура белка – это последовательность расположения аминокислот в полипептидной цепи. Её определяют, последовательно отщепляя аминокислоты от белка путём гидролиза.



Вторичная структура белка

Вторичная структура белка – способ упаковки очень длинной полипептидной цепи в α – спиральную или β – складчатую конформацию. Витки спирали или складки удерживаются, в основном, с помощью внутримолекулярных связей, возникающих между атомом водорода (в составе $-\text{NH}-$ или $-\text{COOH}$ -групп) одного витка спирали или складки и электроотрицательным атомом (кислорода или азота) соседнего витка или складки.



Третичная структура белка

Третичная структура белка – трёхмерная пространственная ориентация полипептидной спирали или складчатой структуры в определённом объёме.

Различают глобулярную (шарообразную) и фибриллярную (вытянутую, волнообразную) третичную структуры.

Третичная структура формируется автоматически, самопроизвольно полностью определяется первичной структурой белка. При этом во взаимодействие вступают боковые радикалы аминокислотных остатков. Стабилизация третичной структуры осуществляется за счёт образования между радикалами аминокислот ионных, дисульфидных связей, а также благодаря ван-дер-ваальсовым силам притяжения между неполярными углеводородными радикалами.

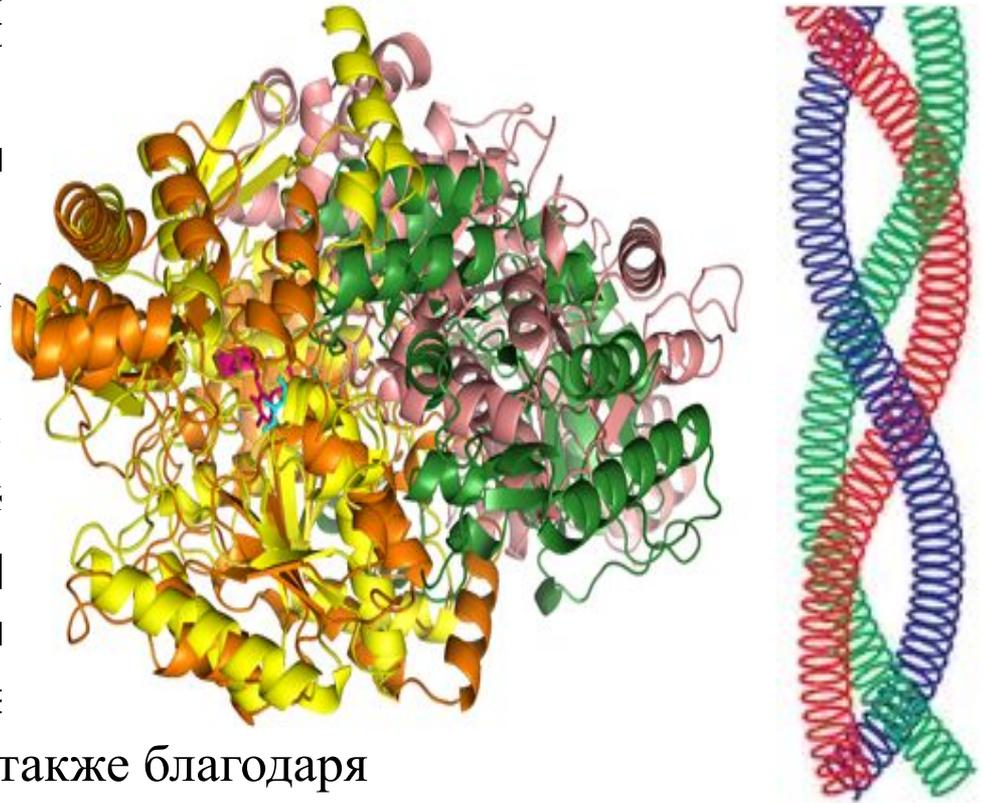
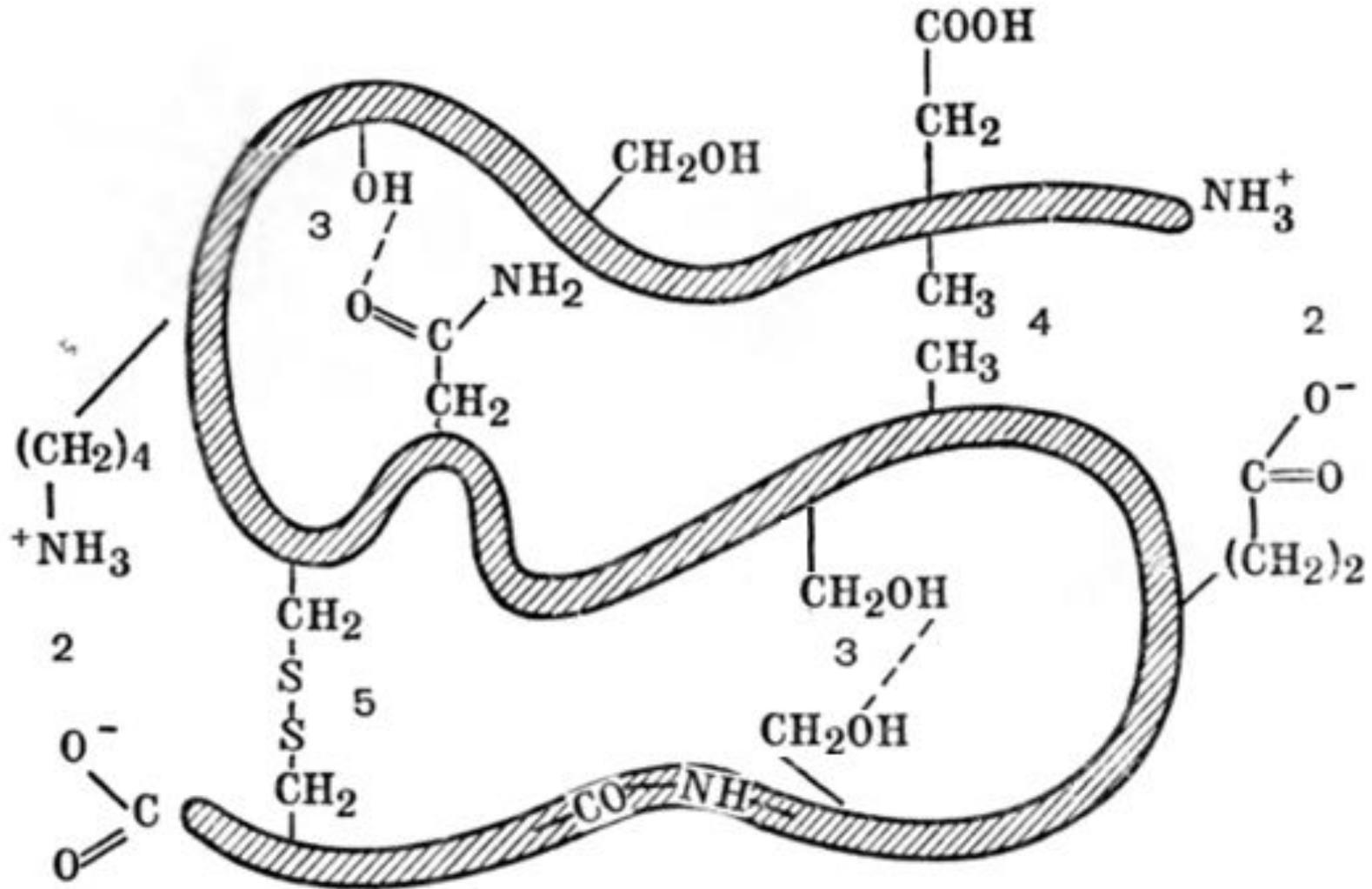


Схема образования связей между пептидами аминокислот



1 – ионные связи, 2 – водородные связи,
3 – гидрофобные взаимодействия, 4 – дисульфидные связи

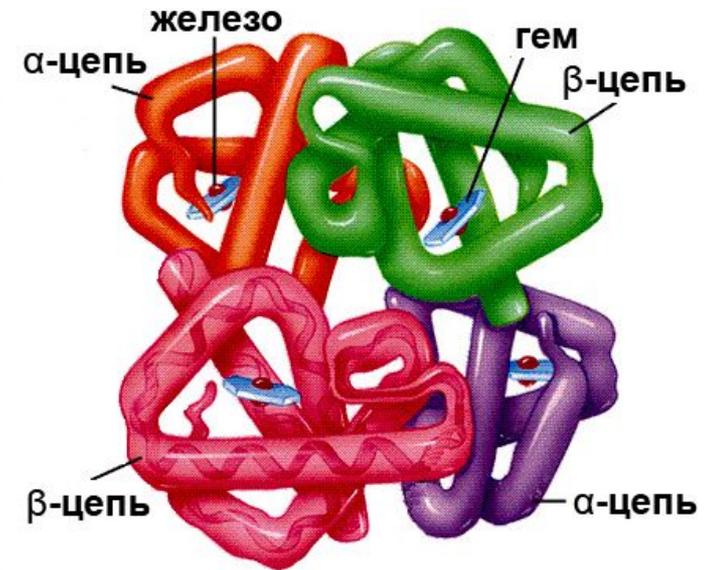
Четвертичная структура белка

- Четвертичная структура белка – способ укладки в пространстве отдельных полипептидных цепей и формирование структурно и функционально единого макромолекулярного образования.
- Образовавшаяся молекула - олигомер, а отдельные полипептидные цепи, из которых он состоит – протомеры, мономеры или субъединицы (их обычно чётное количество: 2, 4, реже 6 или 8).

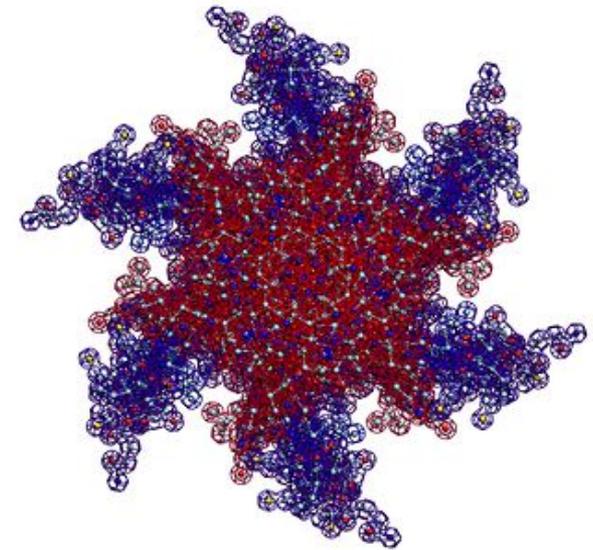
Например, молекула гемоглобина состоит из двух α - и двух β - полипептидных цепей.

Каждая полипептидная цепь окружает группу гема – небелкового пигмента, придающего крови её красный цвет. Именно в составе гема находится катион железа, способный присоединять и транспортировать по организму необходимый для функционирования организма кислород.

Четвертичной структурой обладает около 5% белков, в том числе гемоглобин, иммуноглобулины, инсулин, ферритин, почти все ДНК- и



Тетрамер гемоглобина



Гексамер инсулина

Цветные реакции для обнаружения белков и аминокислот

- Для идентификации пептидов, белков и отдельных аминокислот используют так называемые «цветные реакции».
- Универсальная реакция на пептидную группу – появление красно-фиолетовой окраски при добавлении к раствору белка ионов меди (II) в щелочной среде (биуретовая реакция).
- Реакция на остатки ароматических аминокислот – тирозина и фенилаланина – появление желтой окраски при обработке раствора белка концентрированной азотной кислотой (ксантопротеиновая реакция).
- Серусодержащие белки дают черное окрашивание при нагревании с раствором ацетата свинца(II) в щелочной среде (реакция Фолья).
- Общая качественная реакция α -аминокислот — образование сине-фиолетового окрашивания при взаимодействии с нингидрином. Нингидриновую реакцию дают также и белки..

