

Биохимия

Учебник: Ленингтер "Биохимия".

"Основы биохимии Ленингтера"

Меулер "Биохимия" (написан с химической точки зрения)

Страйер "Биохимия" (много посвящено белкам).

В живых организмах в-ва имеют функцию; в пробирке они ф-ию не имеют - особенность биохимии по ср. органик-кам.

Базовые в-ва: многообразные; устойчивые.

Поэтому живое состоит в основном из полимеров. Мы можем получить много полимеров из малого числа мономеров.

Взаимодействия в живом происходят за счет нековалентных связей, т.к. живое можно существовать. А для устойчивости нужны большие размеры молекул.

Мономеров не так много: 20 АК; 4 НК; ≈ 10 моносахаров и пр.

Промежут. продукты обмена: источник мономеров (CO_2 , глюкоза, витамины, жирные и аминокислоты и пр.)

Основные в-ва организма:

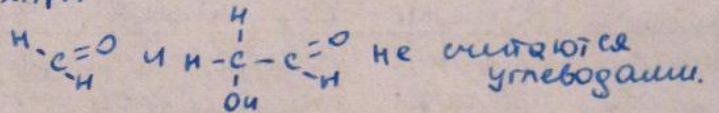
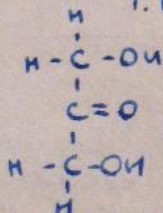
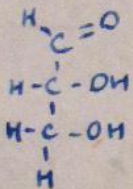
Углеводы · Липиды · Аминок-ты + белки · Нуклеотиды и нукл. к-ты

Углеводы

Самые простые среди всех; формула $C_n(H_2O)_m$ $n=m$ простые сахара $n \neq m$ сложные сахара

Основной источник энергии и материи.

1. Простые сахара

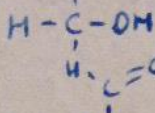


не являются углеводами.

глицеральдегид диоксиацетон

$n=3$ или больше, в основном до 7, редко до 9.

основная единица углеводов



и $\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-OH \end{array}$ - структуры на концах углеводов.

Не обязательно на концах (кетозы).

В живых организмах кетогруппа всегда во 2 положении.

углеводы

альдосахара → кетосахара

Характерна оптическая изомерия для многих углеводов, что позволяет использовать их как маркеры.

2 асим. атома рядом, и большие заместители смотрят в одну сторону - эритро-конфигурация; в разные стороны - treo-конфигурация.

Почти все сахара - D-ряд. L-арабиноза - единственное исключение.

D-глицеральдегид и D-эритроза встречаются в живых суш., а D и L-треоза - не встречаются.

Пентозы

D-рибоза, D-арабиноза, D-ксилоза - встречаются в организмах уже в устойчивом свете. D-лихроза - не встречается, не участвует в обмене.

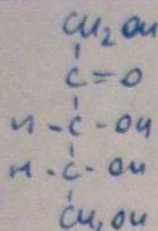
Гексозы

D-глюкоза, D-манноза, D-галактоза - встречаются в живых, остальные - не встречаются. Примени манноза и галактоза каждая от глюкозы отличается только на 1 атом углерода.

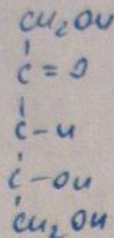
диоксиацетон (кетотриоза) и D-эридулоза (кетотетроза) - встречаются в живых в небольших кол-вах, особого значения не имеют.

Кетопентозы:

D-рибулоза и D-ксилулоза

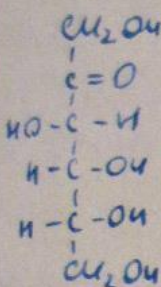


Д-рибULOЗА

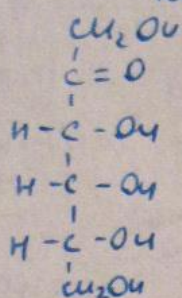


Д-кельyлоза

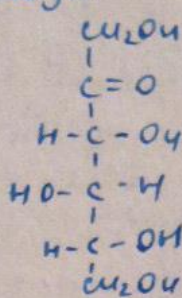
Кетогексозы



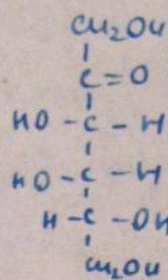
Фруктоза



псиккоза



сорбоза



ТАГАТОЗА

Встречается только фруктоза.

Гептозы - тоже иногда встречаются.

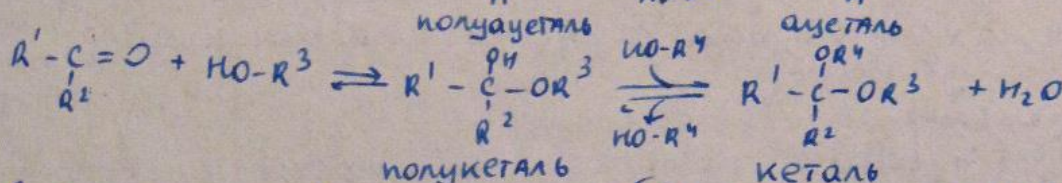
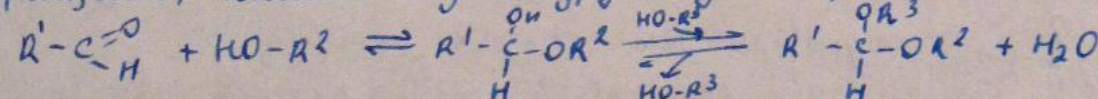
Наиболее важные - Д-глюкоза и Д-фруктоза

Глюкоза - декстроза (вращает поляр. свет вправо)

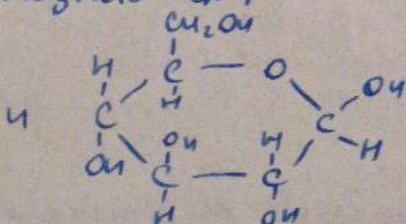
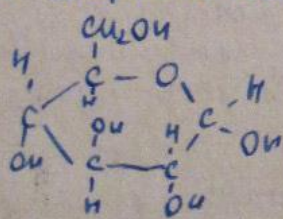
Фруктоза - левулоза (вращает поляр. свет влево)

Сахароза - вращает поляр. свет вправо; при ее расщеплении смесь вращает свет влево (инверсия), т.к. фруктоза вращает поляр. свет сильнее, чем глюкоза.

Инвертаза - расщепляет сахарозу, изменяя плоскость полярizations. Чистая глюкоза в крист. форме после растворения имеет один угол вращения, меньший позже - другой угол вращения (мутаротация)



Аналогично и в углеводах - образе внутримолекулярную полуацеталь. Более энергетически выгодная форма



два смежных углов в-ва, к-рые имеют разные углы вращения. у α-формы большое значение вращ. у β-формы - малое.

α-Д-глюкопираноза

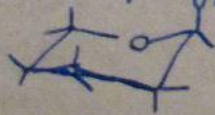
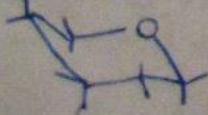
β-Д-глюкопираноза.

β-Д-фруктофураноза

фуранозная форма менее устойчивая

пространственная

конфигурация углеводов:

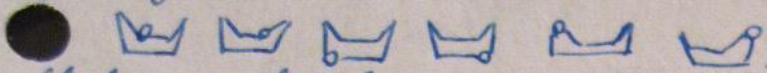


Аксимальные заместители - параллельны оси
 Экваториальные - параллельны плоскости (торчат в стороны от кольца).

Вторые крупные заместители располагаются в экваториальной плоскости.

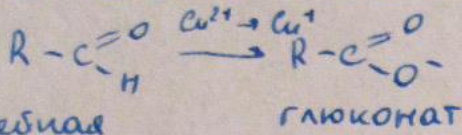
В-форма вторичнее, чем α, γ. и. возникает эффект сближения и дрессиров.

Глюкоза может принимать форму "ванна", но она менее выгодна. Разнообразие "ванн" может быть 6 штук.



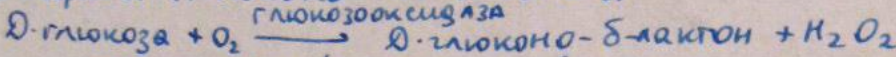
Св-ва углеводов.

Оксиды. слабые окислители, могут сами легко окисляться:



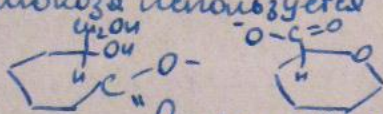
чтобы сдвинуть равн-е в сторону линейной формы, нужна щелочь. Cu можно заменить на Fe. (метод Халедорна).

линейная форма глюкозы (сахариты (глюконобаты) имеют



отнимает от 1-го атома водорода, получается $\begin{matrix} C-O \\ | \\ C=O \end{matrix}$ (лактон).

Глюкоза не используется у животных.



глюконат β-D-глюкуронат

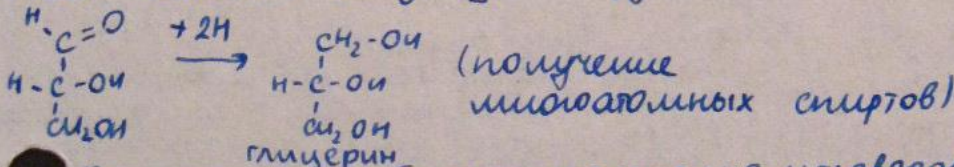
раскрыть циклы и окислить - легко (глюконаты)

все окислить, не открывая циклы - труднее, только если 1-ый атом замещен (уроновые к-ты), т.к. из гидроксильной получается к-та, а не из альдегида.

Уроновые к-ты: на пераств. в-ва в печени накапливаются и в почках выводится этот комплекс;

Уронева - компонент полисахаридов; придает отрицат. заряд. Можно окислить оба помет-я, и по 1-ому, и по 6-ому, получают альдаровые к-ты. Могут быть как побочные продукты в методе Халедорна. Особой ф-ии не имеют.

Восстановление альдегидной группы

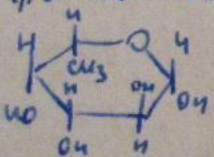


Возможно и обратное получение углеводов из многоатомных спиртов.

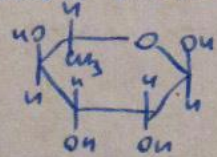
Рибит - спирт из восст. рибозы, входит в состав рибонуклеина.

Сарбит } в растениях могут синтезироваться.
Маннит }

При восстановлении в атома получаются дезоксисахара:

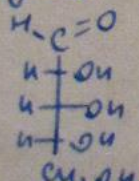


β-D-фруктоза

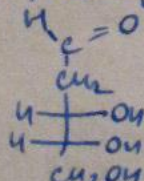


α-D-рибоза

- Клеточные стенки растений
- Гликозилирование белков (в составе сахаридных комплексов).



D-рибоза



2-дезоксид-D-рибоза

В свободном виде дезоксирибоза в клетке почти не встречается, только как продукт распада ДНК.

3-дезаоксигексозы - у некоторых бактерий.

Дидеоксигексозы - в клеточной стенке бактерий. Редки.

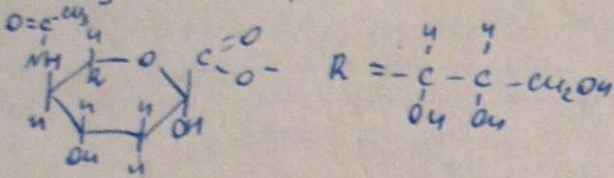
Реакции замещения

Спиртовые группы дают разные эфиры, в основном сложные

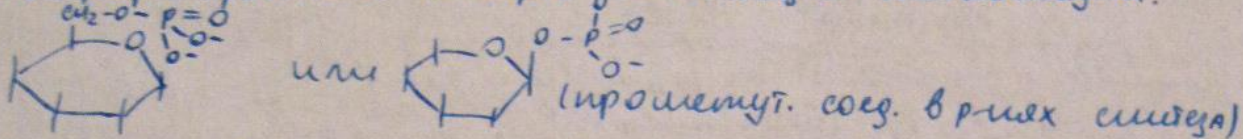
Мурамовая к-та - к глюкозамину присоед. остаток молочной к-ты (простой эфир)

Ацетилирование сахаров

N-ацетил-нейраминная (смаговая) к-та



Фосфорилирование сахаров - активация метаболизма.

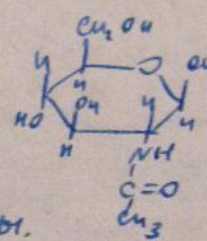
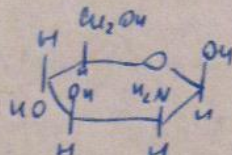
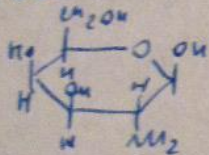


Сульфатирование сахаров - в полимерах

H-P, в клеточной стенке или в соед. тканях. Придает отриц. заряд.

Аминирование сахаров

обычно 2-е положение. Обычно производные гексоз.



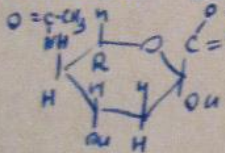
Аминогруппы часто ацетилируются.

β-D-галактозамин

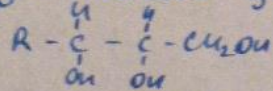
β-D-маннозамин

Производные сахаров - в основном глюкозы.

Кислые сахара

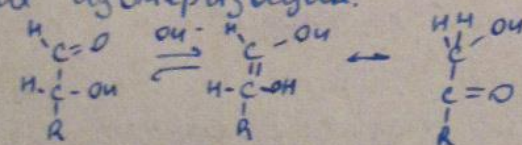


удлинение цепи; из кетосахаров.



чаще находится на поверхности клеток, обеспечивает ионную р-ию. Работает как специфический маркер.

В слабых кислотах углеводы устойчивы, в слабых щелочах идет их изомеризация:

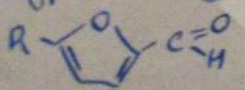


из альдо-произв. получается кето-произв; и наоборот.

глюкоза → фруктоза → манноза

При синтезе моносахаридов в живых клетках идут аналогичные р-ии.

В сильных кислотах - дегидратация сахаров, образуется произв. фурфурола (фурфурал).



Фурфураль, конденс. с аромат. в вами, дает интересные соед, что дает возможность изучать сахара.

R = CH3 гексоза

R = H пентоза

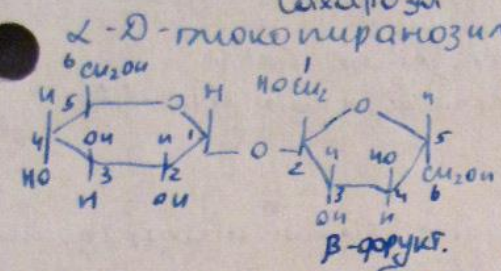
Полуацетальный гидроксил = гликозидный За счет него циклизируются углеводы могут реагировать друг с другом с уходом воды. Любая в-во со спиртовой, аминной и пр. группами может провз. с гликозидным атомом. Получаются гликозиды.

Гликозиды: C-O; C-N; C-S - связи.

- O-гликозиды
- N-гликозиды
- S-гликозиды

Все нуклеотиды - гликозиды по сути. Широко гликозиды распр. среди растений, особенно покрытосеменные.

Сахароза

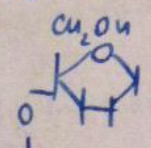


Остатки, связанные гликозидными гидроксилами:
 фруктоза - агликон
 сахарный компонент - глюкоза.
 Кольцо раскрыться не может, и окисляться она не может (передуцирующий сахар).

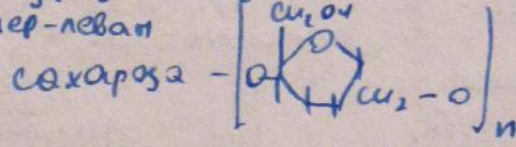
Фуранозные кольца более напряжены, поэтому фуранозы легче гидролизуются. И сахароза тоже легко гидролизуется. Сахароза очень широко распространена, является транспортной формой сахаров.

Инвертаза - гидролизует сахарозу (β-фруктозидаза).

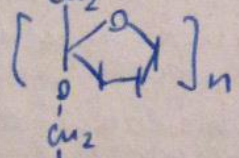
Кестоза-2 (сахароза)



Кестоза - 6-к фруктозе сахарозы фруктоза в 6-полом-и. полимер-леван



+ фруктоза в 2-полом-и к фруктозе) полимер-инулин



сахароза

Галактоза к глюк. остатку сахарозы в 6-полом-и - раффиноза. У нас нет ферментов расщепл. α-галактозидазы. И раффиноза не всасывается, и растут на ней бактерии.

Раффиноза содержится в бобовых.

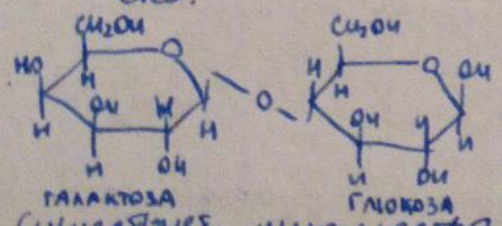
Чтобы от нее избавиться, надо либо вымочить бобовые, либо их прорастить. Стахиоза - ~~тетрасахарид~~ тетрасахарид, получ. присоед. галактозы к раффинозе.

Вербаскоза - пентасахарид, получ. присоед. галактозы к стахиозе. Дальше цепочка обычно не растет (в соотв. с законами статистики туда присоед. нечто другое).

Олигосахариды, присоед. к белкам: строго заданная структура.

Лактоза - животный дисахарид; в молоке. И больше нигде

Разве что после распада гликолипидов, но она сразу разрушается.



Лактоза (β-форма)

β-D-галактопиранозил-(1,4)-β-D-глюкопиранозид.
 β-галактозидаза - расщепляет лактозу.
 У многих животных во взрослом виде не вырабатывается (непереносимость молока).

Существует множество изомеров олигосахаридов.

Дисахариды глюкозы

- мальтоза
- изомальтоза (α-1,6 связь)
- генциобиоза (β-форма) - в составе гликозидов растений из поречавковых.

Трипалозы - соединяются 1,1-связями.

Как криопротектор у насекомых, как запасное в воу грибов.

Перечисление остатков - с передуцирующей кольцо;

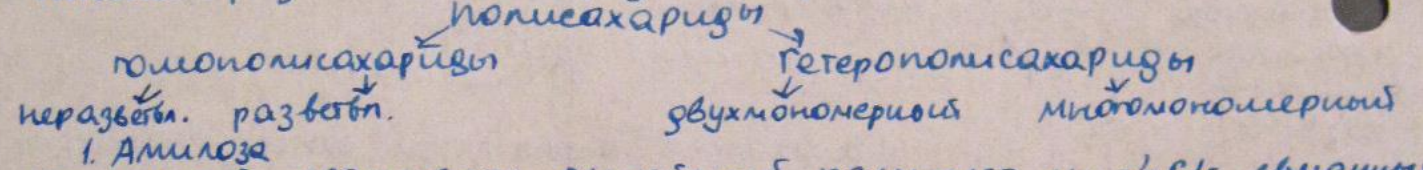
- Сахарные остатки
- Их форма (фуранозы, пиранозы)
- Гликозидный атом
- Атом, с к-рым он связан
- α или β-форма

Сокращенная запись: $Glc - (1\alpha - 2\beta) - Fru$

Альфа-галактоза α Gal	Мальтоза Mal	уроновые к-ты
Арабиноза Ar	Рахноза Rha	(назв. сахара) $A : Glc A$ и пр.
Галактоза Gal	Рибоза Rib	Идуроновая к-та $Ido A$
Глюкоза Glc	Фруктоза Fru	L-форма
Ксилоза Xyl	Фукоза Fuc	образ. из глюкозы путем ее перевертывания.
Мурамовая к-та Mur		Галактозамин $GalN$
N-ацетилмурамовая $Mur2Ac$		N-ацетилглюкозамин $GlcNAc$
Сialовая $Sial$		

Олигосахариды < 10 остатков
 Полисахариды > 10 остатков
 В живых организмах мнго гликами олиго- и полисахаридами большой прабел.

- Критерии разделения олиго- и полисахаридов
- Растворимость (олигосахариды +, полисахариды -)
 - Вкус (олигосахариды сладкие, полисахариды - нет (есть и сил.))
 - Олигосахариды - истинный р-р, полисахариды - коллоидный.
 - Олигосахариды - полисахариды I пор.
 - Полисахариды - полисахариды II пор.



Компонент крахмала; линейный полимер из α -Glc, связанных 1,4 связями. Есть нередуцирующий и редуцирующий концы. Цеполь звется как запасной.
 Мнго колец - вращение, могут образовываться различные конформации, среди них есть устойчивые и неустойчивые. Могут возникать внутримолекулярные связи, стабилизирующие структуру.

Каждый остаток немногую повернут отное. прeredуцируемо, и полисахарид имеет спиральную структуру, очень устойчивую. Внутри есть рами полость, к-рая идеально подходит для воды (комплекс крахмала с водой).

2. Амилопектин
 цепь α 1,4 связи, разветвление - α 1,6 связи. (глюкоза)
 Синтез амилопектина - на основе амилозы. Ветвление довольно рыхлое, цепочки свободные.

В амилопектине тоже есть редуцирующий концы, причем амилопектин ветвится так, что редуцирующий концы располагаются сверху, заложенные промежутки мнго спиральными амилозы.

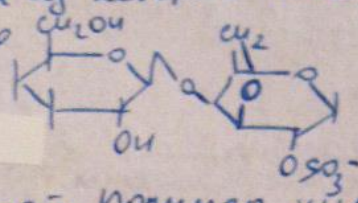
Амилоза короче амилопектина.
 Амилоза: 1000 - 2000 остатков
 Амилопектин 10-100 тыс. остатков

пшеница: нет амилозы.
 Гладкий горох: много амилопектина, морщинистый - много амилозы

3. Гликоген - только разветвл. ветви, ветвление частые (α 1,6 8-10 ост.)
 Фитогликоген - сильно разветвл. крахмал урабеший.
 У гликогена много редуцирующих и нередуцирующих концов. Очень крупные молекулы. Запасание в-в., кол-во гликогена непостоянно; поддерживает постоянную кон-ю глюкозы в крови.

4. Целлюлоза
 В(1-4) связи, кольца ориентированы в противоположные стороны. Каждый следующий повернут к предыдущему на 180° . Также есть стабилизирующие водородные связи. Любые 2 остатка связаны 1 ковалентной и 2 водор. связями. Вращение нет; длинные боковые тые цепочки. Есть и связи с соседними цепочками целлюлозы (водородные).

- Целиллоза - продукт деполимер. Целиллозы изомер малозы.
- Камоза 1,3-связь: компактная, у растений в клет. стенках и в рибонках тканей.
- Декстран 2-1,6 гликозид. не такая плотная. В капсулах бактерий. 1,3-разветвление или 1,3-основные связи.
- Китин β-1,4-связи, N-ацетилглюкозамин - мономер. Более плотные комплексы β-α. Спирали из 2 или 3 цепочек. Никогда не бывает доминирующим, всегда связан с кем-то еще.
- Пектины β-1,3-связь, есть карбоксильные группы, дающие отрицат. заряд. Связь и т.д. собой - из двухвалентные ионы. Метильные эфиры карбокс. групп - тоже бывают.
- Агароза β(1→4) две галактозы, одна из которых имеет каркасную структуру.



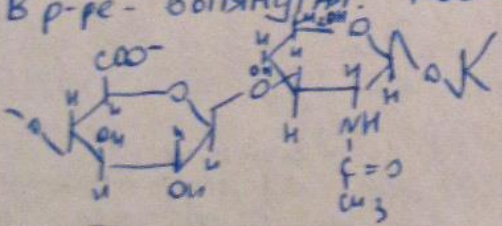
- Альбиновая и-та комплекс спизы бурлях водорослей. Полимер кислых сахаров, удерживает воду.
- Замасленные полисахариды водорослей: каррагинаны, ламинарыны - неразветвл. полимеры глюкозы.

Парамишон-1(1→3) полимер глюкозы, похож на амилозу у животных.

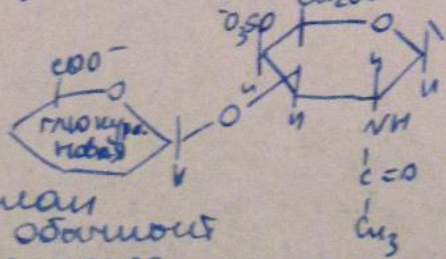
У животных структурные полисахариды: не играют роль в построении клетки, но играют роль в построении тканей.

- Глицероновая к-та из 2 чередующ.: глюкуроновой к-ты и N-ацетилглюкозамин.

Синтезируется из димеров, чем достигается чередование остатков и связей. Довольно длинная молекула, несет отрицат. заряд. В р-ре - вытянута, повышает вязкость р-ра. Является наполнителем глазной яблочки, содержится в синовиальной жидкости. Играет роль сердцевин в молекулах хондро.



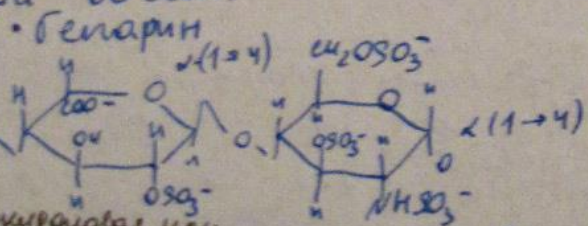
- хондроитин-4-сульфат



сульфатированная N-ацетилгалактозамин. сильнее заряд, нити более жесткие. молекула короче.

- Кератансульфат галактоза и сульфатированная аминоксахар

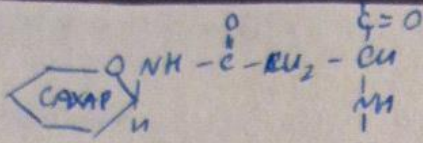
т.е. у всех у них общие мантропимия: аминоксахар и основной сахар, и обязательно отриц. заряд. В хрящах эти полисахариды (хондроитинсульфат) связаны с коллагеном белком, а тот - с гиалуроновой к-той. Итоговый комплекс имеет большой объем.



глюкуроновая или изураоновая к-та

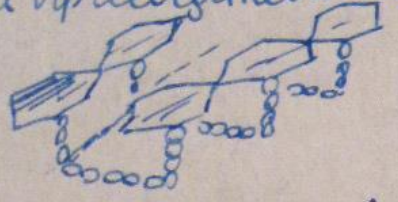
природный антикоагулянт. В клет и ткани бывают разные комплексы: регуляторные блоки и т.д. (гидрофильные к-ты, глюкуроновые, N-ацетилглюкозамин и др.)

При соединении дисахаров и белку: пришивается из N-ацетилглюкозамин; обязательно есть мантропимия.



Это - метил:
 • стабилизаторы - мажорирование ферментов у дрожжей.
 • детерминанты ~~к-ты~~
 • Антигены

Муриновая кислота
 чередуются N-ацетилмурамином и N-ацетилмураминовой к-та.
 Между цепями сахаров - пептидная ковалентная связь.
 (пептидшунги - по низу, короткие тетрапептиды - по бокам, они присоединены к N-ацетилмураминовой к-те.



В-ва, нерастворимые в воде, но растворимые в неполярных растворителях.
 • Не подвержены гидролизу (холестерин)
 • Гидролизуются, выделяются жирные кислоты. Гидролиз лучше идет в кислых условиях, и образуются мыла - соли жирных к-т.

Липиды:

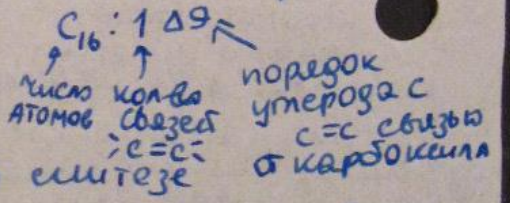
• Омыляемые
 1. Омыляемые жирные кислоты: как к-ты в воде не растворимы, как соли - растворимы, но ограниченно и не все.
 Небольшой набор жирных к-т в природе. Это монокарбоновые к-ты.

С ₁₂ лауриновая	} обычно в комплексах с белками, а не в липидных формах.
С ₁₄ миристиновая	
С ₁₆ пальмитиновая	
С ₁₈ стеариновая	
С ₂₀ арахидиновая	

основные к-ты мембран и пр.
 в небольших кол-вах в растениях мшиного.

Построены из метилой группы отомов - следствие способа их образования (восстановленные полимеры уже к-ты - природные жирные к-ты).
 Ненасыщенные жирные кислоты: (двойные связи никогда не сопряженные).
 Одна двойная связь - в амиг атомах от карбоксила.

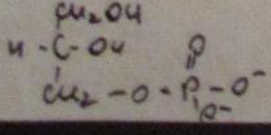
С₁₆: 1 Δ⁹ Пальмитоолеиновая
 С₁₈: 1 Δ⁹ Олеиновая
 С₁₈: 2 Δ^{9,12} Линолевая
 С₁₈: 3 Δ^{9,12,15} Линоленовая
 С₂₀: 4 Δ^{5,8,11,14} Арахидоновая редкая.



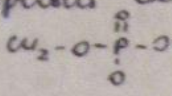
Арахидоновая к-та - промежуточный этап в синтезе многих регуляторов (простогландины и пр.)
 Двойная связь дает изгибание; а знаешь, и синтези т.п.
 Свободные жирные кислоты в клетке встраиваются редко и в виде эстера.

Глицерин: OC(=O)R1OC(=O)R2OC(=O)R3
 масла
 жир - смешанные триацилглицерин.
 Чем меньше двойных связей, тем выше t° плавл.
 У растений - преобл. ненасыщ. жирные к-ты; у животных - насыщ.
 в молоке - короткие жирные кислоты.
 но не обязательно (рыбий жир, пальмовое масло и пр.)
 жиры масла - крайне гидрофобны, гидрофильная группа э-экраширована.

Триглицерид



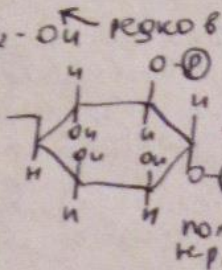
у 2-го атома азотист. групп. у тивных все группы в L-форме. жирные и-ты гликолие, и по ирее D/L-изомерия не формиру на св-во липидов влияет. имеется 2 хвоста, во 2-м полати-и-ненасыщ. т.к-та, у растенид- часто полиненасыщ. к-та. В 1-ом чаще всего насыщ. к-та. Фосфолипид остаток соед. с заместителем гидрофильным. т.е. у 3-го углерода- гидрофильная структура, отпоеит. короткая ("голова").



Заместители:

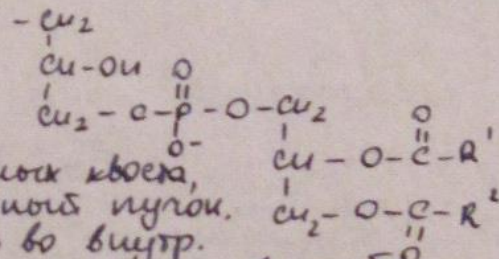
- чаще всего азотсодержащие, но довольно разные.

- Этанолламин $-CH_2-CH_2-NH_2$ ← заряд суммарный может меняться в зависимости от pH
- холин (фосфатидилхолин) $-CH_2-CH_2-N(CH_3)_3$ сильное ос-е; суммарн. нейтр. заряд
- Серин (фосфа-тидил-серин) $-CH_2-CH(COO^-)-NH_2$ ← сумм. отриц. заряд
- Глицерин $-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH$ редко встреч.
- инозит (фосфатидил-инозитол-4,5-бисфосфат) $-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH$ (с таковыми мембр. часто связ. поливалентные катионы, K⁺, Ca²⁺).



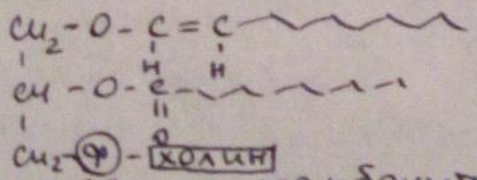
Кероламин-фосфатидил-Этанолламин
Фосфатидилхолин-лецитин.
Они чаще всего в мембранах.

- Фосфатидил Глицерин (кардиолипин) Симметричная маленькая, 4 жирных хвоста, мауный гидрофобный пулок. у эукариот - только во внутр. мембране МТХ; у прокариот - в мембранах.
- Все эти липиды входят в состав мембран.



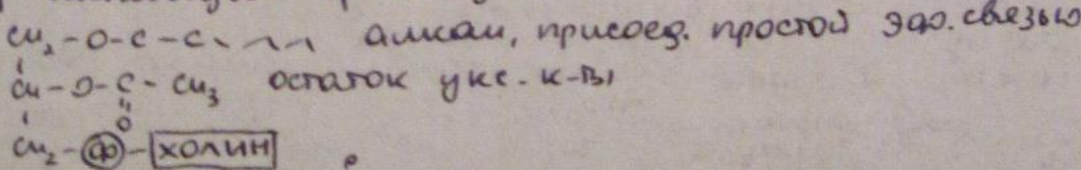
Входит в состав некоторых белковых комплексов, образуя гидрофобную зону в них.

Плазмалоген: фосфатидилхолин, у которого одна из к-т - не кетолота, а спирт с двойной связью (простая эфирная связь). После гидролиза получается алоген:



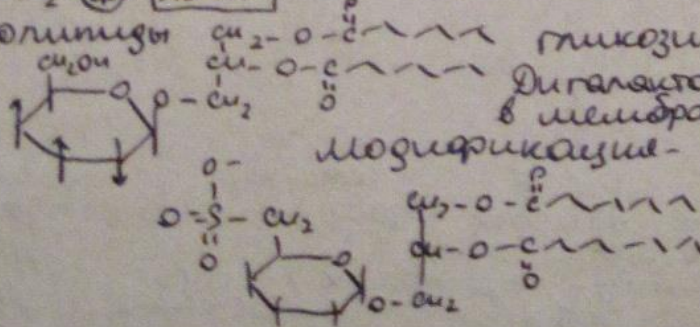
2-я жирная к-та - ненасыщенная.

Фактор активации тромбоцитов:

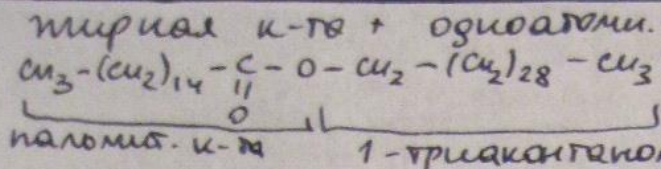


ацетил, присоед. простой эфир. связью остаток укс.-к-ты

- Гликолипиды $CH_2-O-C(=O)-R$ гликозид по сути. Дигалактозилдиацилглицерин - часто в мембранах хлоропластов. Модификация - сульфолипиды (с-с связь) тоже характерны для плазмат.



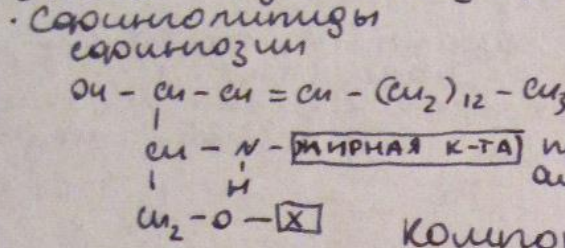
Другие спирты, помимо глицерина: Воск.



спирт с длинным хвостом.
 длинный воск
 сильно гидрофобная структура.
 Растительные воска - смесь ли-
 гноров C_{16} -к-т и кумирадилов
 спиртов от C_{10} до C_{24} .

Воска образовывать проще, но у них меньше функциональных св-в.
 образуются там, где просто нужно что-то заткнуть липидами.
 Сперматозоидный орган кашалота: полость, заполненная вос-
 ком сперматозоидом. C_{16} и тириная к-та, и спирт. чтобы топ была
 понижена. за счет нагревания изменяется объем и плотность
 сперматозоидов.

Секрет колючих волос водонаблюдающих птиц - тоже воска.
 Отбивает. низкомолекулярные.

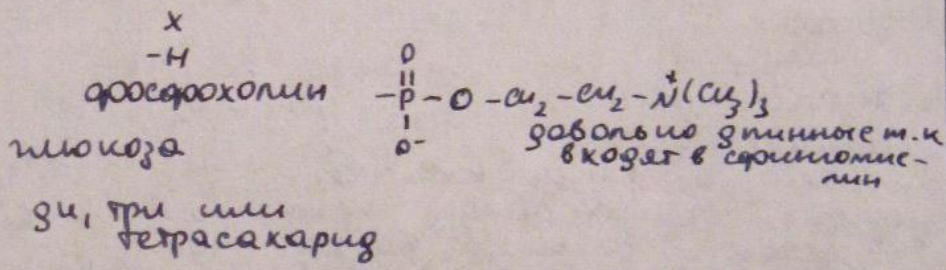


имеется 2 гидрофобных хвоста:
 один свой, другой жирнокис-
 лотный.
 X: фосфорный, углевод-
 ный, и пр.

Компоненты миелиновых волокон и
 других мембран нервных клеток.

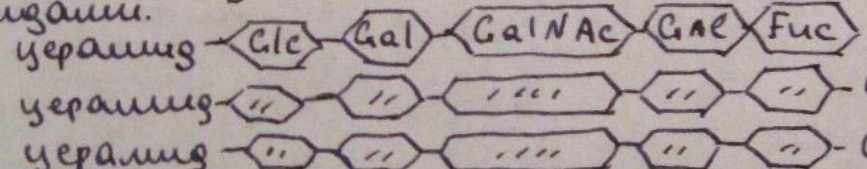
по заместителю X:

- церамид
- сфингомелин
- шикозил-цереб-
розид
- лоптозил-церамид
(липтозил)
- ганглиозид GM2



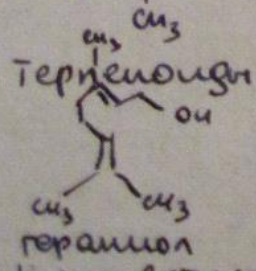
плотные олигосахариды, разветвленные,
 концевые группы - нейраминные к-ты (отриц.
 зарядные производ. сахаров). Работают как
 антигены. В основе лежит пара Глю-Гал. Определяют группы крови.
 рецепторами или эпитопами.

часть являются рецепторами или эпитопами. Определяют группы крови.
 сфинголипиды по пространственной структуре сходны с фосфоли-
 пидами.



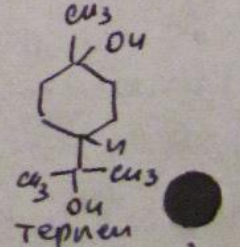
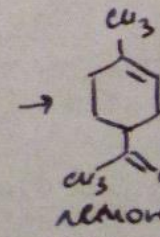
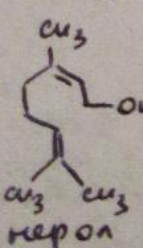
Антиген O
 Антиген A
 Антиген B

Омываемые липиды относительно стандартны для всех.
 Неомываемые - много уникальных в-в.
 Большинство из них - не совсем липиды
 $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ изопрен; со производные широко распростра-
 неные.



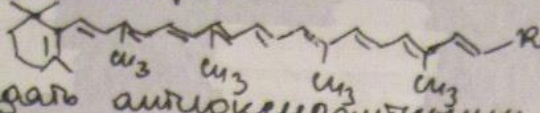
($C=C$) изопреновая
 единица

→ изгибание;
 ушмизация
 и пр.



у животных фарнезил-Р (присоед. фарнезола (C_{15} -терпена) к
 белкам дает им гидрофобный якорь).
 присоед. изопреновых единиц - головой к хвосту.
 присоед. голова к голове - сивален (предшественник стероидов)
 или каротиноиды. Они симметричны.
 Каротиноиды: сопряженная цепочка $C=C$ связей, концы ушмизуются.

β-каротин-симметричен



каротиноиды (β, α, γ-каротины)

Могут обладать антиоксидантными св-вами. Необходимы и тивотным, к-рые используют растительные каротиноиды в своих тканях. Если расщепить β-каротин и на свободных концах прицепить OH-группы - получится ретинол.

15 углеродный хвост; система C=C связи.
Из других каротинов получ. только 1 ретинол. Остальная часть не работает как ретинол. В такой форме ретинол опасен и хранится.

Используется окисл. форма:

Ретинол → укс-ретинол (C12OH на конце → C=O), C11 и C12 угл.

Работает в виде транс-формы изомериз. в цис.

Укс-ретинол $\xrightarrow{h\nu}$ транс-ретинол → генерация сингулеса, восприимчив к свету.

Гашобактерии:

имеют ретинолсодержащий белок, за счет нб осуществл. перенос заряда на мембране, возникает ДИПТ, используемый для синтеза АТФ.

Если антагонист окислить до к-ты (ретиноевая к-та), то она работает как фактор регуляции деления клеток в эпителии.

Соединения, содержащие изопрепоиды в качестве боковых к-тов:

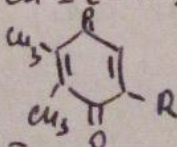
- долихол - переносчик C13 сахаров. $HO-C_2-C_2-C_1-C_2-(C_2-C_1=C-C_2)_n-C_2-C_1=C-C_3$ и от 9 до 12.

↑ дооксидируется, 1/3 этот остаток могут присоед. сахара, и за счет природы гидрофобной долихола он может перенести сахара на 1/3 мембрану (н-р, перенос сахаров для м-ст. бактерий или микозимир-я белков)

- Убихинон (кофермент Q) - переносчик e в МТХ. Может быть частично окисл. и частично восстановл. Это позволяет сопрягать 2e- и 4e- р-ии.

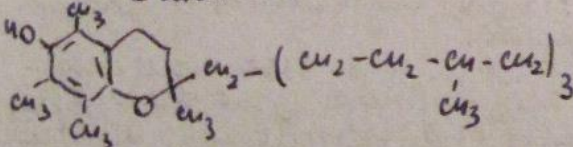
$HO-C_2-C_2-C_1-C_2-(C_2-C_1=C-C_2)_n-C_2-C_1=C-C_3$ и от 4 до 8.

- пластохинон: R-точно такой же, что и у убихинона.

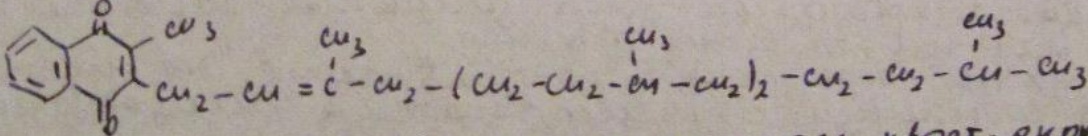


- Витамин E

антиоксидантные св-ва, стабилизация быстро делящихся клеток. Радиопротектор.

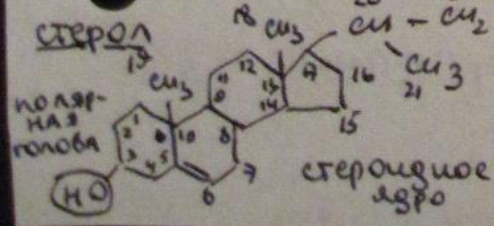


- Вит. K (фактор свертывания крови)



Все они: голова - функциональная; хвост - якорь в мембране. Легко-довольно жесткая структура

Холестерин



алкильная боковая цепь
стерол = стерин

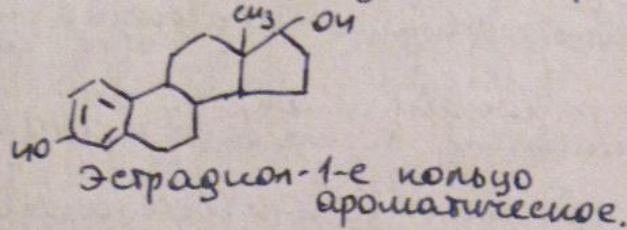
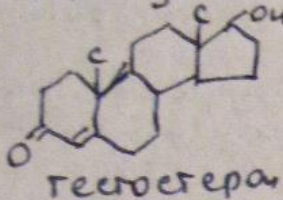
У растений: $C=C$ связи m/y 7 и 8 атомом или в радикале.
(дигитостерин, стеростерин)

У дрожжей - свои стероиды.

Стероиды - обязат. компоненты мембр., встраиваются в гидрофобн. слой мембр.; формируют жесткие и толстые участки мембраны. Млекопитающие используют готовые стероиды либо их синтезируют. Прокариоты их синтезировать не могут.

Стероидные гормоны; желчные кислоты (холевые)
Желчные к-ты - за счет окисления хвоста. Остаток 5α -хвост с карбоксилем, гидроксилируется 12 и 7 полож-я в кольцах. (в основном). К карбоксилу $1/3$ алифатич. связь присоед. - мидин либо таурин (сульфопептиламин). Участвуют в эмульсиф-и жиров (есть полярная и неполярная части).

Если дальше окислять боков цепи - стероидные гормоны



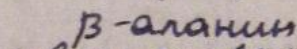
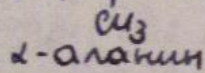
Аминокислоты

Вообще их очень много. Но большая часть - весьма экзотическая, в 1-2 видах.
В основном - α -аминок-ты (есть углерод, к к-рому присоед. и карбоксильная, и амидная группы).
Входят в состав белков.

Но много и не α -АК (сигнальные вва; интермедиаты).

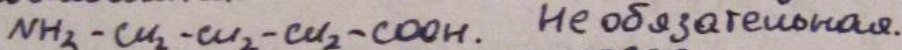
• Глицин - простейшая АК ($R=H$).

• Аланин NH_2-CH_2-COOH $NH_2-CH(CH_3)-COOH$



у всех живых организмов, универсальна, т.к. входит в состав соА.

• γ -аминомасляная к-та - тоже не α . Медиатор.

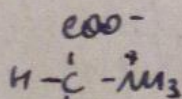
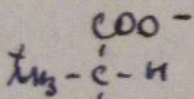


Асимметрия у 1 атома углерода.

У глицина оптич. изомерии нет;

У остальных - есть: D и L-АК.

L-АК: аминогруппа слева, D - справа



D-АК: яды, ингибиторы ферментов.

С помощью них можно сделать неуродные для растений белки. Н-р, пептидные антибиотики.

D-АК в пептиды кн. ст. прокарот. Здесь - защитная функция (их не расщепляют). Или же грибные токсины.

У млекопитающих D-АК не образуются, у растений - тоже. Но часть D-АК попадает в организмы. В печени - система окисл-д-аминокислот, окисляет D-АК.

D-АК в св. виде нет; обычно они изомеризуются из L-АК в процессе синтеза пептида.

Разные аминокислоты.

• Белковые L-L-АК

• Простые продукты

20 шт.

1) Гидрофобные радикалы

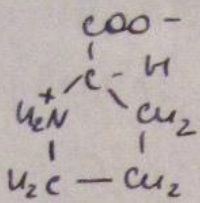
R = H Глицин берет себя как гидрофобная (CH₂-группа на шпильке)

R = CH₃ Аланин

R = CH₂-CH(CH₃)₂ лейцин

R = -CH(CH₃)-CH₂-CH₃ изолейцин

R = CH₂-CH₂-S-CH₃ метионин



пролин

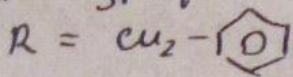
серосодержащая АК; но связь с S не полярна. Но S- большой атом, и она увеличивает размер остатка. участвует во многих важных р-циях. компактный гидрофобный радикал, замыкается на аминогруппу, цикл не плоский, но в белковой цепи он фиксированный, жесткий.

R = CH(CH₃)₂ валин

В АК гидрофобные группы - не вытянутые, а наоборот, разветвленные и компактные.

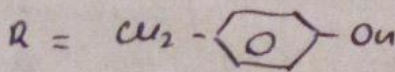
В белках метионина мало, ок. 2-5 шт.

2) Гидрофобные ароматические



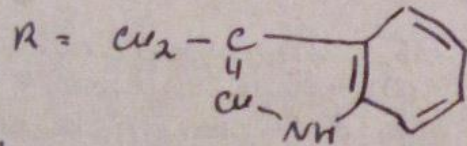
фенилаланин

обычный радикал, образует гидрофобную поверхность.



тирозин

Фенольные связь у тирозина, и эти могут образовывать водородные связи. Может отщепляться, но с трудом. Может проявлять ион. св-ва.



триптофан

будут нарушены в шубу белка. А еще -OH группа может окисляться, но не в кинон, а в тирозин-радикал (как пуриновом механизме рн или как про-мент. стадия).

Триптофан:

самая большая аминокислота. Индолиновый аромат. плоская метемия. а еще может флуоресцировать.

формирует жесткие структуры,

Его очень мало в белках, может и не быть (н-р, гистон)

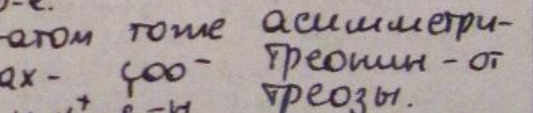
3) АК с полярными азотн. радикалами

R = CH₂OH серин

но спиртовой группой может быть фосфорилир-е.

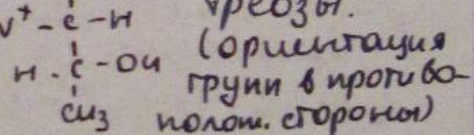
R = CH(CH₃)COOH треонин

У треонина β-атом мен. В клетках -



асимметри- Треонин - от Треозы.

R = CH₂-SH цистеин

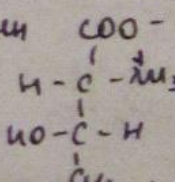


(ориентация группы в противополо- полож. стороны)

R = CH₂-C(=O)-NH₂ аспарагин

D-треонин

R = CH₂-CH₂-C(=O)-NH₂ глутамин



Аспарагин и глутамин - производные соотв. к-т. Устойчивая структура в водных средах. Могут образовывать интенсивно водородные связи.

N-донор, 2 связи; O-акцептор, 2 связи. у цистеина сера на конце. легко отщеп. водород от серы. часто в активных центрах (донор H⁺, акцептор электронов на S).

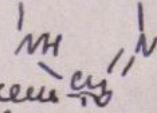
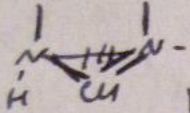
способен окисл/вал. без разрушения остатка. Может давать уметениновый радикал $-C_2-S^{\cdot}$. Может диссоциировать как АК, в условиях клетки такое возможно. Может давать водородные связи.

4) Аминокислоты с полож. заряд. радикалами атомом азота, к-рые могут протонироваться.

$R = C_2 - C_2 - C_2 - C_2 - NH_3^+$ Лизин. Полюс белуга протонирован.

$R = C_2 - C_2 - C_2 - NH - C(=NH_2)^+$ Аргинин. Самая основная аминок-та. Может давать водор. связи. Часть связывает НК.
 Гуанидиновая группировка
 Двойные связи м/у всеми азотами сопряжены.

$-C_2 - C = C_1$ Метидин $-C_2 - C = C_1$ Метидин



на самом деле не очень и заряженная, т.к. $pK \approx 6$, а $pH \approx 7$. В зависимости от условий либо заряженный, либо незаряженный. Ароматическая. Может присоединять/отдавать протоны.

Вообще это довольно условно. Н-р, у лизина в средней части спиральная гидрофобная группа, а на конце - полярная. ~~Водородные~~ у тирозина: большой гидрофобный и маленький гидрофильный комплексы.

5) Аминокислоты с отриц. заряд. радикалами. Какотенше и транспорт азотистых соед.

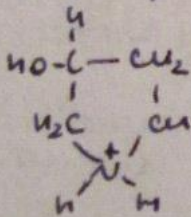
$R = C_2 - C_2 - COO^-$ Глутаминовая к-та

Обычно всегда депротонированы, но в соотв. гидрофобном окружении могут быть и нейтральные, протонированные.

В белках таких АК довольно мало. Н-р, в белках зрения.

Другие аминокислоты - результат блокин. модификации белка.

• 4-Оксипролин - в коллагенах и пр.

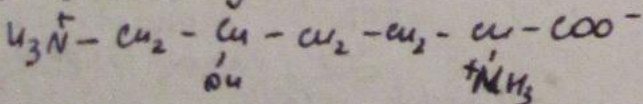


Компакт складывается спиралью за счет пролина. Но чтобы ее зафиксировать, нужны водородные связи. Для этого пролин гидроксилируется, чтобы образ. водородные связи.

Циклическая: выт. с нулем как в пр. при полимеризации системы гидроксилированного пролина. Если выт. с кет, то гидроксилирование превращается. наруш. соед. тканей.

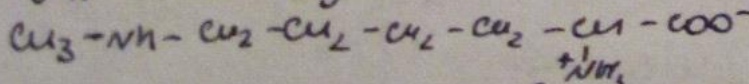
Эссенциальны в к-ст. растений.

• 5-Оксимизин



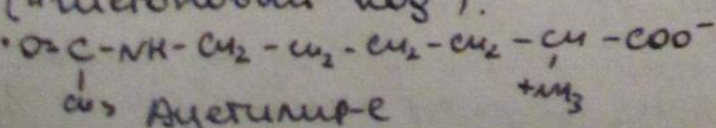
уменьшается гидрофобность лизина.

• 6-N-метиллизин



Более сильное основание получается.

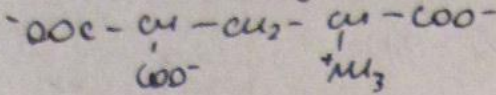
Метиллилизин в мистонах мешает укладку белков ("метановый коз").



Снижает заряд. Опять же в мистонах, ослабляет связь с НК.

Ацетиллилизин

• γ -карбоксиглутамат



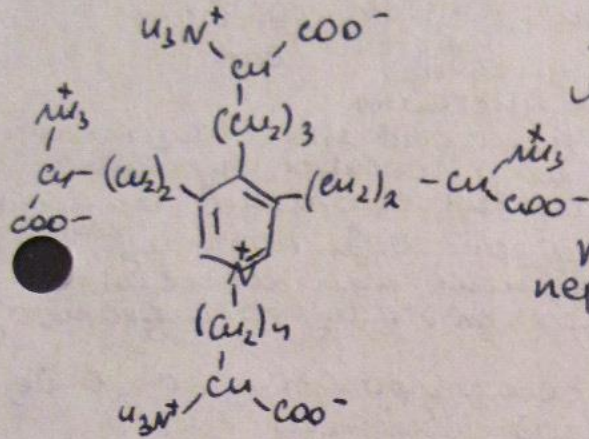
увелич. заряд; возможность связ-я пошивалентных катионов (встречается в активных центрах ферментов).

• HSe-CH₂-CH(NH₂)-COO-

● Селеноцистеин

27-я АК, встречающаяся в белках. Регуло' встречается; в белках окислительного стресса. Синтезируется не в свободном виде, а в связи с tRNA. Включается в белок после узнавания регуляторным белком (а не как все обычные АК).

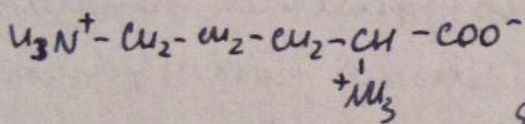
• Дезмозин



и белки связываются своими лизиновыми группами в такую тугую сеть. После гидролиза лизины остаются связанными в дезмозин.

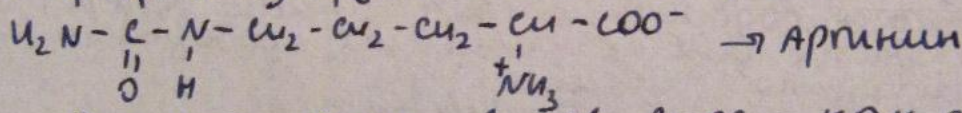
Так молекулы эластина св-заны в прочную сеть. Поэтому белки кожи сложно переварить.

• Орнитин

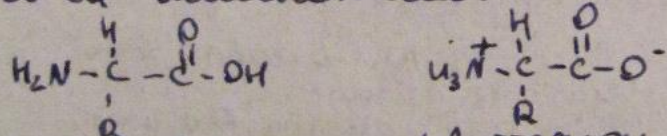


Гомолог лизина. В белки не входит. Входит в некоторые пептидные антибиотики; синтезируется в больших кол-вах у грибов.

- 1) предшест. по механизму компонентов рибосом, хромо-сом; регуляторов ии. цикле
- 2) превр. в цитруллин (синтез аргинина)



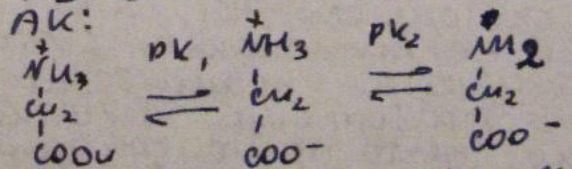
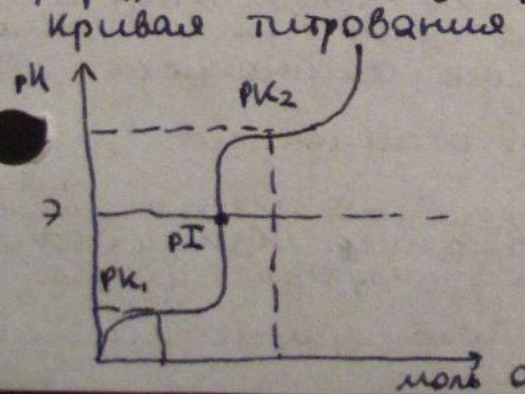
● Аминокислоты в св. виде - как гормоны (н-р, ауксин из триптофана путем модификации) Серотонин - тоже сюда относится. И гормоны митобиди. железа св-ва аминокислот.



реально во время протонир-е / депротонир-е. Часть АК в рр-не иониз.

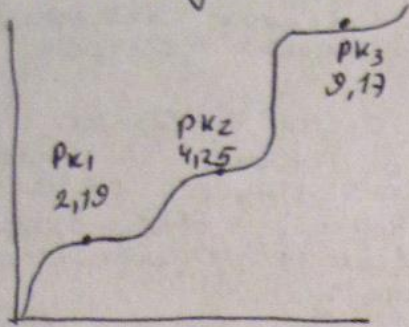
Неионизованная форма

увиттерийон Обиий заряд нулевой

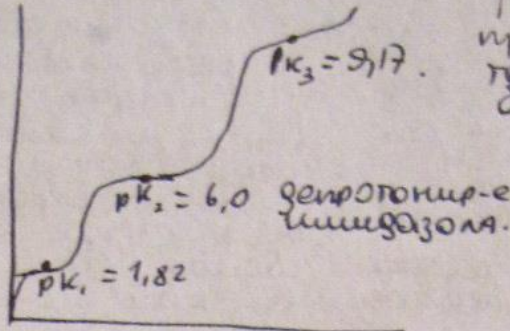


АК - более сильные, чем карбоновые (рК сдвинуто в кислую сторону). И более слабые ос-я, чем амины (рК сдвинуто в нейтр. сторону).

Две титратора:



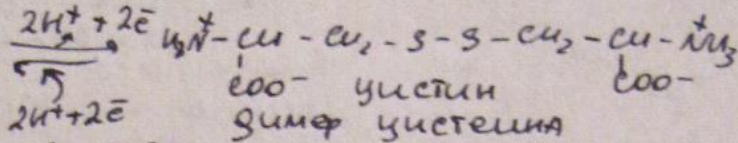
Две метриды



Метриды протонирова- только в ста- докислых условиях.

Цистин

цистеин + цистеин



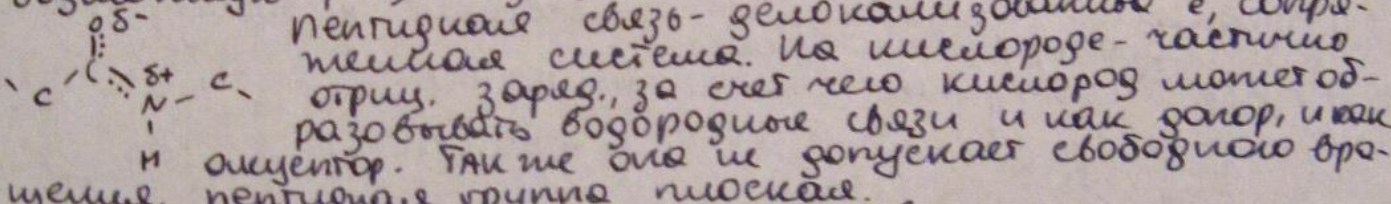
Образ-е S-S мостиков - доминирует ушаротваться специально-ными белками. Это соли они могут появиться случайно.

Пептидная связь - это двупе аминокислотами аминокислоты. Энергетически выгоден разрыв пептидной связи. Поэтому синтез идет медленно, с активированными аминокислотами. В пептидной связи - электр. сопряжение, поэтому разрываться их трудно.

Р-на образ-я пептидной связи самопроцессом - в безводных условиях или при высокой кон-ции АК.

Можно использовать активир. АК (где образуется не H₂O).
 • при синтезе более коротких пептидов - проблема защиты боковых радикалов

• при образ-и пептидных связей необходимо предотвращать возможную рацемизацию



Полипептидная цепь - имеет направление:

N-конец - свободна NH₂-группа

C-конец - COOH-группа.

Часто N-конец ацетилируется, а C-конец метилируется.

Защитная р-на от расщепления протеазами.

N-конец - кокаин.
 Трехбуквенные обозначения: Glu - глутаминовая к-та, Gln - глутамин, Asp - аспарагиновая к-та, Asn - аспарагин

Однобуквенные обозначения: часто встречающиеся АК имеют свою собств. букву, а те, кто пореже, но начинают с этой буквы - имеют другую букву.

Первичная структура - последовательность аминокислот. Белок - нечто работающее в клетке. Полипептид - нечто просто сочетание аминокислот.

Связывает полиморфизму генов и родной механизм для наслед-я родственных связей. Групп, например. Возникают в результате изменений в первичной структуре белка - зам-е аминокислот.

Если аминокисл. изменяется не похоту, то возникает белок не нужный.

В зависимости от аминокислотного состава изменяется
се и св-ва белков.

Ароматические аминокислоты могут помешать
белки ут.

- Ионы связи в цепи:
 - С α -с Допускает вращения, чуть длиннее.
 - С-Н пептидная - короче других, не допускает вращения.
 - N-с α Допускает вращения, чуть длиннее.

Пептидная группа - в транс-конформации. у неко-
торых (редко) пептидная группа переориентирована в
цис. Но цис-связи неустойчивы, т.к. длинные радикалы,
поэтому происходит они обычно с тизином.

Угол между связями: не так много вариантов; зна-
чение углов почти одинаково, что приводит к регуля-
ционному сворачиванию структур. Это укрепляется доп.м.
взаимодействием водородными связями и/у различными
пептидными группировками.

• Вторичная структура

- Если изобразить цепь так, чтобы каждый 4-ой остаток
был друг над другом, то возможно формирование
водородной связи. Возникает спираль, реализующая все возмо-
жные ~~альтернативные~~ связи. Кроме концевых остатков, имеющих
некий заряд. Часто концы имеют АК, имеющую противополо-
ный этому заряд. водородные связи идут по поверхности спи-
рали, что придает ей св-ва тесной цепи и изометри-
чности.

- Если цепь изгибается и образует водородные связи с
соседними цепями - фидрилла.

Водор. связь имеет разную прочность в зависимости
от угла связи. В этом случае все связи наиболее проч-
ны. "Половина" остатка не образует по краям водор. связей.
Это - спиральный мот, β -структура, β -лист.

2 соседние цепи в β -слое - антипараллельны.
Но может быть и параллельная β -структура. у нее нет
идеального расположения групп, она менее водоня и
встречается реже.

поворот цепи: β -повороты
Давельно часты в белках, не только в β -слое.
Кислород 1-го остатка вз-ет с водородом 4-го остатка
(1 неполный виток α -спирали).

2 типа β -поворота:
• обычный
• с наименьшим тизиня - чтобы никто не мешало.
Левая α -спираль - гораздо реже, чем правая, т.к. очень не-
выгодная. Но иногда они редко встречаются.

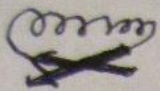
Плоский β -слой - редко. Обычно он скрученный ("про-
пеллерный β -слой"). Геометрически цепей там сколько угодно.
Обычно 3-6 цепей, но есть и 10-12 цепей. Могут возникать
замкнутые структуры.

• Третичная структура
нативная глобула.

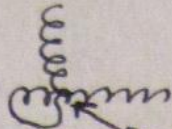
Укладка:
 α -спираль: 3,4 остатка = 1 виток. Каждый 7-ой радикал сви-
вается с 1-ым. В результате и/у ними возможны различные
вз-я:

- гидрофобные
сближаются боковые радикалы разных участков.

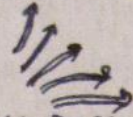
Образуются комплексы α и β -структур:
 β -2- β -петля α -2- α -угон



β -баррель
 или "бочонок",
 встраиваются
 в мембрану,
 внутри-канал.



гидрофобное α - β
 β -листья
 спиральной



Формирование третичной структуры - с β аминокислот.
 радикалов.

Определенные АК формируют β -структуры (валины, изолейцины, лейцины), другие - α -спирали (аланины и пр.)
 взаимодействия:

- гидрофобные
 - ионные (разноименные заряды притягиваются, одноименные отталкиваются).
- Большее всего влияют на укладку те АК, что спрятаны внутри, т.е. они не экранированы водой.
 - водородные связи боковых радикалов (и некоторых пептидных связей, к-рые не участвовали в формировании третичной структуры).

Хорошо проявляются влиятельны вокруг. ереды.
 - Дисульфидные мостики
 И обладают такой специфичностью, чтобы определить сворачивание. Если произойдет случайное сближение двух цистеинов, то они сожмутся, но неправильно. S-S мостики - "застежки".
 Дисульфидизомеразы - с помощью тугатина исправляют S-S связи.

Мультидоменные белки.
 Несколько доменов - редко.
 Обычно - несколько модулей образуют комплекс.
 Четвертичная структура - несколько модулей объединяются в комплекс. И-р, миоглобин. 2 вида модулей: α -модуль и β -модуль. 2α и 2β ($\alpha_2\beta_2$)
 Субъединицы обозначаются греч. буквами. Может быть несколько одинаковых субъединиц, их число может быть самым разным:

- α_2 - некоторые ферм., присоед. АК и rPK.
 Обе субъединицы - самостоят. ферменты, но димер путем, чтобы отделить продукт р-ии.
 - Другие ферменты, присоед. АК и rPK, тоже димеры, хотя субъединицы разные.
 - α_3 - их не очень много. 3 субъединицы в виде кольца с дыркой посередине.
 - α_4 - тетраэдрическая структура кристалла белка. Наилучшая еще не известна. Может быть структура квадрата.
- Кристаллическая структура белка отличается от структуры в р-е, но в р-е можно определить только небольшие белки методом ЯМР.

Многие участки белков в третичной структуре имеют некие степени свободы в поведении и более подвижны в р-р, чем в кристалле. Возможно, то же самое и в четвертичной структуре.

• α_5 - не найдена

• α_6 - неканоническая плоская упаковка. Довольно много таких белков.

• α_7 - довольно редко, но есть (у бактерий Gro E и Gro C - кольцевые структуры, разрушающие денатур. белки).

Четвертичная структура из двух типов субединиц:

• 2β • $\alpha_3\beta_3$ - похожа на α_6 , только с чередующ. субед. Н-р, в АТФ-синт. ^{ТАЗЕ}

• $2\beta_2$ • $\alpha_6\beta_6$ - 2 шестигульных груза на грузе. Довольно часто. Н-р, аспартат-карбамил-трансафераза у бактерий.

РНК-полимераза кишечной палочки: 2 α -субединицы - основа, и ими - 2 β -субед. РНК выходит внизу, вверх входит и выходит ДНК. Здесь есть 2 одинаковые и 2 разные субед. Ф-инз. только у фермента ушной кости, каждая субединица выполняет свою часть ф-инз.

• ПДК (пируватдегидроксиновый комплекс) - имеет субед. могут работать сами. Очень велики, но все же это четвертичная структура.

Актин: четвертичная структура - актиновые домены. Не имеют определенной длины, поэтому четв. структурой их не считают.

Нек-рые белки образуют временные комплексы и матрицы для связ. групп белков. Здесь тоже не ясно, является это четв. структурой или нет.

Если в состав белка входит несколько пептидов, это не значит, что это четв. структура (инсулин - 1 модуль из 2 пептидов, химотрипсин - из 3 пептидов). Часто все пептиды - продукт одной цепи, но разрезанный.

Глобулярные белки: отношение длины и короткой стороны от 1 до 176 - 1:7.

Фибриллярные белки - вытянутые. Образуются из 1 полипептида редко, а в основном это комплексы.

Кератины, как пример.

• α -кератин - обычный (кудрявый) α -спираль

• β -кератин - после терм. обработки (β -шикартовый слой, ^{малой} прямой)

Большая часть структуры кератина свернута в α -спираль. Изндр α -спирали поворачивает 2 спирали друг вокруг друга. Структура становится теснее. Стабилизация - дисульфидными связями в этой суперспирали.

На концах α -спиралей - глобул. участки (головки), они могут быть с концами другой пары, и пр. Также головки могут быть с соседними спиралями. В результате формируется протофиламент, а протофиламент превр. в протофибриллу, объединяясь с другими протофиламентами.

• Из протофиламентов наплетается содержимое клеток волоса. Волос состоит из клеток, набитых протофиламентами и мертвых.

При нагреве S-S рвется, и далее волос можно распределить и завить. При восстановлении тоже связи S-S рвутся, а далее волос завивается / распределяется, а после окисления формируются (хим. завивка).

Белки прочей филаментов - аналогично.

Коллаген - имеет периодичность в первичной структуре: чередование АК, где канона тройка содержит пролин и глицин, а 3-я АК - с небольшим радикалом. Пролин бывает изобаланс, у него зафиксировано 2 связи. Пролитовая спираль довольно устойчива за счет фиксации связей, а не за счет дополи. в-з-й.

3 таких спирали дают тройную спираль. В-во спирали отведено к ее периферии; пролитовое ушло фиксации от углы. Тройная спираль более устойчива, чем одиная. Структура спирали требует глицина, чтобы не было радикалов, смотрящих в центр, и спираль скрутилась.

Модификация пролина: у-за то, что у пролина все породобно, и никаких связей он не образует, кроме гидродобных. Гидроксипролин позволяет образовывать водородные связи. На концах коллаген спираль 1 из 3-х образует модулярные домены. "Головы" связываются с соседями, образуя пространственную сеть с попеременными связями. Видна нечеткость. Очень прочная сетка.

Белки паутины и шелка (спайдерин и фиброин) в-смагматный слой. Цели связаны водор. связями, более радикалы \perp слой, и они чередуются: глицин/аланин. Такая система - со всех сторон слоя. Затем слой смагматизируется так, что Si_2 -группы верхнего слоя и Si_3 -группы нижнего слоя ("зацепки-молнии"). Возникают прочные связ. столбики слоев, одне водородные связи.

Регулярность укладки сполно обеспечить, она обеспечивается не самим белком, а чем-то другим (паутиными железами). Если же не смагматизировать этот белок - получается нерегулярное в-во.

В-слой неправильных белков спинается и образует волокна (самонордные структуры) - ~~это~~ при болезни Альцгеймера, прионных болезнях и пр. В-слой является матрицей для укладки на него в-слой групп, нормальных белков, и болезнь передается белками.

Белки в-слоя могут играть структурную роль при делении клетки и пр.

Нарушение структуры белка:

нагревание при постепенном нагревании сначала рвутся связи третич. и вторич. структуры.

Норм. белок денатурирует полностью до $t^{\circ} = 100^{\circ}C$.

Разные белки денатурируют с разной скоростью: 2-спираль более прочная, и пр. Это также зависит от среды.

Температура-полуперехода = $t^{\circ}_{пл}$.

Хим. в-во и-р, под действием уашидиксидора возможна денатурация, он образует более сильные водор. связи и рвет шибые белковые, а так же он сильный катион.

Меркаптоэтанол - разрыв S-S связей

мочевина - разруш. водор. связей.

при удалении этих реагентов белки могут свернуться обратно, и все становится активностью белка (ренатuration).

Она идет хорошо для небольших белков.

Используется в промышленности для самосборки синтези-

Рованшюк Гротебешюши Бандершешю Белков.

Крупные белки: денатурируют сильнее.

Денатурация:

- сначала образ-е спиралей

не все они свернутся верно, часть - неверно, они будут снова денатурировать и денатурировать

- потом - что-нибудь еще.

- Затем получается расщепленная молекула

- нативная структура - энергетич. минимум. Их бывает несколько. Нативное состояние не всегда однозначно.

При денатурации - обратный процесс.