

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ



Н. Н. Мочульская, Н. Е. Максимова, В. В. Емельянов

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

2-е издание



Уральский
федеральный
университет

Юрайт
ИЗДАТЕЛЬСТВО

<http://chemistry-chemists.com>



Н. Н. Мочульская, Н. Е. Максимова, В. В. Емельянов

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ ВУЗОВ

2-е издание, исправленное и дополненное

Рекомендовано методическим советом УрФУ в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по программе бакалавриата по направлению подготовки «Биотехнические системы и технологии»

**Книга доступна в электронной библиотечной системе
biblio-online.ru**

Москва ■ Юрайт ■ 2021

Екатеринбург ■ Издательство Уральского университета

Авторы:

Мочульская Наталия Николаевна — кандидат химических наук, доцент кафедры иммунохимии Химико-технологического института Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина;

Максимова Надежда Евгеньевна — кандидат химических наук, доцент кафедры иммунохимии Химико-технологического института Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина;

Емельянов Виктор Владимирович — кандидат медицинских наук, доцент кафедры иммунохимии Химико-технологического института Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина.

Рецензенты:

лаборатория морфологии и биохимии Института иммунологии и физиологии Уральского отделения Российской академии наук (заведующий лабораторией — доктор биологических наук, доцент *Данилова И. Г.*);

Гаврилов И. В. — кандидат биологических наук, доцент Уральского государственного медицинского университета Министерства здравоохранения Российской Федерации.

Мочульская, Н. Н.

М86 Биоорганическая химия : учеб. пособие для вузов / Н. Н. Мочульская, Н. Е. Максимова, В. В. Емельянов. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2021 ; Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та. — 108 с. — Серия : Университеты России.

ISBN 978-5-534-08085-8 (Издательство Юрайт)

ISBN 978-5-7996-1920-6 (Изд-во Урал. ун-та)

Серия «Университеты России» позволит высшим учебным заведениям нашей страны использовать в образовательном процессе учебники и учебные пособия по различным дисциплинам, подготовленные преподавателями лучших университетов России и впервые опубликованные в издательствах университетов. Все представленные в этой серии учебники прошли экспертную оценку учебно-методического отдела издательства и публикуются в оригинальной редакции.

В учебном пособии излагаются основы биоорганической и органической химии, рассматриваются основные классы и номенклатура органических соединений, показаны особенности строения и свойства важных в биохимических процессах органических веществ — углеводов, липидов, аминокислот, пептидов, белков и нуклеиновых кислот.

Предыдущее издание учебного пособия вышло в Издательстве Уральского университета под названием «Основы биоорганической химии».

Для студентов, обучающихся по профилю «Биомедицинская инженерия», а также осваивающих нехимические направления.

УДК 54.7(075.8)

ББК 24.2я73

ISBN 978-5-534-08085-8
(Издательство Юрайт)
ISBN 978-5-7996-1920-6
(Изд-во Урал. ун-та)

- © Мочульская Н. Н., Максимова Н. Е., Емельянов В. В., 2006
- © ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет — УПИ», 2006
- © Уральский федеральный университет, 2015
- © ООО «Издательство Юрайт», 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

От авторов	5
ВВЕДЕНИЕ	7
1. ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	8
1.1. Общие сведения о строении атома и химической связи	8
1.2. Изомерия органических соединений	14
1.3. Основные классы органических соединений	20
1.4. Номенклатура органических соединений	21
1.5. Карбоновые кислоты и их функциональные производные	24
1.6. Типы химических реакций	29
2. УГЛЕВОДЫ	33
2.1. Биологические функции углеводов	33
2.2. Классификация углеводов	34
2.3. Моносахариды	34
2.3.1. Структура моносахаридов	34
2.3.2. Циклические формы моносахаридов	39
2.3.3. Химические свойства моносахаридов	42
2.3.4. Важнейшие представители моносахаридов	47
2.4. Дисахариды	50
2.4.1. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды	50
2.4.2. Важнейшие представители дисахаридов	52
2.5. Полисахариды	56
2.5.1. Гомополисахариды и гетерополисахариды	56
2.5.2. Важнейшие представители полисахаридов	57
3. ЛИПИДЫ	63
3.1. Биологические функции липидов	63
3.2. Классификация липидов	64
3.3. Омыляемые липиды	65
3.3.1. Строение и биологические свойства омыляемых липидов	65
3.3.2. Химические свойства омыляемых липидов	71
3.4. Неомыляемые липиды	73
3.5. Роль липидов в биологических мембранах	76

4. АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ	78
4.1. Аминокислоты	78
4.1.1. Строение аминокислот	78
4.1.2. Кислотно-основные и химические свойства аминокислот	79
4.2. Пептиды и белки	85
4.2.1. Биологические функции пептидов и белков	85
4.2.2. Классификация белков	86
4.2.3. Строение белков	88
4.2.4. Уровни организации белковых молекул	89
5. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ	94
5.1. Мононуклеотиды	95
5.1.1. Азотистые (нуклеиновые) основания	95
5.1.2. Углеводный остаток	96
5.1.3. Нуклеозиды и нуклеотиды	96
5.1.4. Важнейшие представители моно- и динуклеотидов	98
5.2. Нуклеиновые кислоты – полинуклеотиды	101
5.2.1. Строение полинуклеотидной цепи	101
5.2.2. Дезоксирибонуклеиновая кислота	103
5.2.3. Рибонуклеиновая кислота	105
Рекомендуемая литература	107
Новые издания по дисциплине «Органическая химия» и смежным дисциплинам	108

ОТ АВТОРОВ

Предлагаемое пособие представляет собой первую часть цикла учебных материалов по основам биохимии для студентов, обучающихся по направлению 12.03.04 «Биотехнические системы и технологии» и проходящих подготовку по профилю «Биомедицинская инженерия». Целесообразность публикации таких материалов обусловлена тем, что курс биохимии читается студентам Физико-технологического института, которые прослушали всего лишь курс общей химии, в то время как изучению биохимии должны предшествовать курсы органической химии и химии биологически важных органических молекул.

Цель авторов пособия – облегчить будущим специалистам по медицинской биоинженерии усвоение теоретического материала по биохимии и дополнить лекционный курс по дисциплине «Биохимия». В процессе подготовки к практическим и лабораторным занятиям студентам необходимо прорабатывать теоретический материал данного пособия «с карандашом в руке», тренируясь в правильном написании химических формул природных соединений и химических реакций, в которых они участвуют в клетке. Требуется также обращать внимание на реагирующие группы и характер их превращений, поскольку они нередко сходны у природных соединений разных классов. Наконец, следует учитывать еще одну важную составляющую биоорганической химии – выявление взаимосвязи между структурой, химическими свойствами и биологическими функциями природных соединений. Накапливая такой «химический багаж», студент глубже постигнет молекулярную логику живого, которая и составляет суть биохимии.

В настоящем пособии приведены самые общие сведения о строении атома углерода и особенностях образования химической связи в органических соединениях. Рассмотрено строение биоорганических соединений (углеводов, липидов, аминокислот

и белков, нуклеиновых кислот) и описаны их важнейшие химические свойства, что необходимо для понимания более сложных биохимических превращений, лежащих в основе функционирования живой материи.

Первое издание пособия вышло в свет 2006 г. и в течение 10 лет использовалось в преподавании курса биохимии студентам физико-технического факультета УГТУ-УПИ, в 2011 г. преобразованного в Физико-технологический институт Уральского федерального университета. За это время стала очевидной необходимость дополнения пособия рядом сведений, способствующих лучшему усвоению материала. Так, раздел 1 «Основы строения органических соединений» дополнен подразделами «Номенклатура органических соединений» и «Карбоновые кислоты и их функциональные производные». В подразделе «Типы химических реакций» расширена информация об окислительно-восстановительных процессах, протекающих *in vivo*. В раздел 2 «Углеводы» включены сведения о биологически важных реакциях моносахаридов, а также о строении и биологической роли гетерополисахаридов. В разделе 3 «Липиды» приведены дополнительные схемы основных химических реакций липидов. Список рекомендуемой литературы дополнен изданиями последних пяти лет. Указанные изменения послужат формированию у студентов более полного и логически стройного представления о химии природных соединений.

ВВЕДЕНИЕ

Биологическая химия – наука о химических процессах, лежащих в основе жизнедеятельности организма. С незапамятных времен химические вещества разделяли на *неорганические* (вещества неживой природы) и *органические* (вещества, входящие в состав живой материи). Уже давно доказано, что и те, и другие можно выделить из живых организмов, однако это деление сохранилось.

Органические вещества – это вещества, состоящие преимущественно из атомов углерода. Атом углерода обладает уникальной способностью образовывать с помощью одинарных, двойных и тройных связей с другими атомами углерода, а также с другими элементами великое многообразие соединений. Свыше 10 млн таких соединений известны сегодня науке, которая называется органической химией.

Из органической химии в середине XX века выделилась самостоятельная ветвь – *биоорганическая химия*, поставившая своей целью исследование органических молекул природного происхождения. Изучению биоорганической химии должно предшествовать изучение основ органической химии, поэтому в настоящем пособии особое внимание уделено главным понятиям и законам химии, химической связи, общим сведениям по строению молекул и основам классификации химических соединений, а также рассмотрению строения и свойств биохимически важных соединений и основных реакций с их участием.

1. ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1.1. Общие сведения о строении атома и химической связи

Клетки живых организмов содержат почти все известные в природе химические элементы. Большинство встречающихся в живой материи химических элементов имеют сравнительно небольшие порядковые номера. По количественному содержанию в клетках химические элементы можно разделить на три основные группы (табл. 1).

Таблица 1

Химические элементы, встречающиеся в живой материи

Группа 1. Элементы-органогены			
Углерод	C	Азот	N
Водород	H	Кислород	O
Группа 2. Макроэлементы			
Натрий	Na ⁺	Кальций	Ca ²⁺
Калий	K ⁺	Хлор	Cl ⁻
Магний	Mg ²⁺	Сера	S
Фосфор	P		
Группа 3. Микроэлементы			
Железо	Fe	Никель	Ni
Медь	Cu	Хром	Cr
Цинк	Zn	Фтор	F
Марганец	Mn	Селен	Se
Кобальт	Co	Кремний	Si
Йод	I	Олово	Sn
Молибден	Mo	Бор	B
Ванадий	V	Мышьяк	As

Клетки живых организмов почти на 99 % образованы из четырех химических элементов: углерода, водорода, азота и кислорода. Эти элементы входят в первую группу и называются элементами-органогенами.

Во вторую группу входят химические элементы, содержание которых в клетке составляет десятые и сотые доли процента. Это макроэлементы (от греч. *makros* – большой). Относящиеся ко второй группе элементы представлены в клетке, за немногими исключениями (сера, фосфор), в виде катионов (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) и анионов (Cl^-).

В третью группу входят жизненно важные химические элементы, представленные в клетке сотыми и тысячными долями процента. Их называют следовыми элементами, или микроэлементами (от греч. *mikros* – малый).

Химические свойства живых организмов в значительной степени зависят от углерода, на долю которого приходится более половины их сухого веса. Углерод, так же, как и водород, азот и кислород, может образовывать ковалентные связи. Устойчивые ковалентные связи создаются в результате перекрывания определенных орбиталей двух атомов и формирования молекулярных орбиталей, на которых располагается по одному электрону от каждого атома.

Способность атомов углерода образовывать ковалентные связи друг с другом приводит к возникновению множества разнообразных структур: линейных (ациклических) и циклических органических соединений (рис. 1).

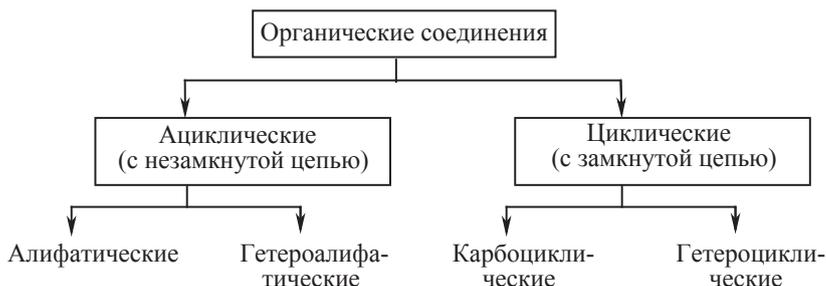


Рис. 1. Классификация органических соединений

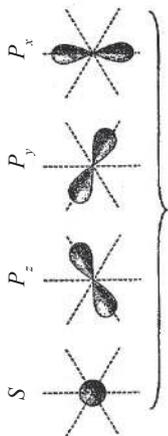
Соединения, которые состоят из цепочек только атомов углерода, называют алифатическими. Если же в состав цепи дополнительно входят другие атомы, а именно гетероатомы O, N, S, то такие соединения называют гетероалифатическими. Аналогичным образом различают чисто углеродные циклы (карбоциклические) и циклы, содержащие гетероатомы (гетероциклические).

Гибридизация орбиталей и химические связи. Ковалентные связи возникают между атомами в результате перекрывания атомных орбиталей и формирования молекулярных орбиталей (рис. 2, а). Так, четыре валентных электрона атома углерода занимают атомные орбитали $2s$ и $2p$. $2s$ -орбиталь имеет форму шара (шаровую симметрию), а три $2p$ -орбитали – форму гантелей, вытянутых вдоль осей x , y , z . Казалось бы, атомы углерода должны образовывать, по крайней мере, две различные молекулярные орбитали. В действительности же все четыре связи эквивалентны из-за гибридизации орбиталей. Благодаря смешению одной s -орбитали и трех p -орбиталей атома углерода формируются четыре равноценные sp^3 -атомные орбитали, направленные по осям тетраэдра (sp^3 -гибридизация). Перекрывание sp^3 -гибридных орбиталей и $1s$ -орбиталей четырех атомов водорода приводит к образованию четырех σ -связей в молекуле метана. Четыре ковалентные одинарные связи, создаваемые атомом углерода в метане и других углеводородах, располагаются в пространстве в виде тетраэдра, причем угол между любыми двумя этими связями составляет около $109,5^\circ$. В силу этого свойства углеродсодержащие соединения формируют разнообразные трехмерные структуры.

Другое важное свойство органических соединений заключается в том, что составные части их молекул могут вращаться вокруг одинарных углерод-углеродных связей, поэтому органические молекулы с большим числом одинарных связей могут, в зависимости от угла поворота этих связей, принимать различные формы, называемые конформациями.

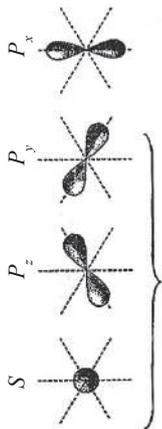
Часто встречается тип связи, образованной путем смешения $2s$ -орбитали только с двумя из трех $2p$ -орбиталей

sp^3 -гибридизация



4 эквивалентные атомные sp^3 -орбитали (тетраэдрические)

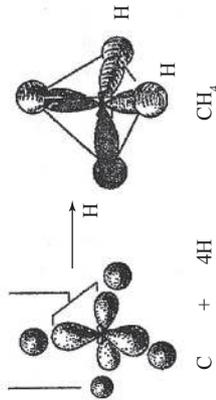
sp^2 -гибридизация



3 эквивалентные атомные sp^2 -орбитали (тригональные)

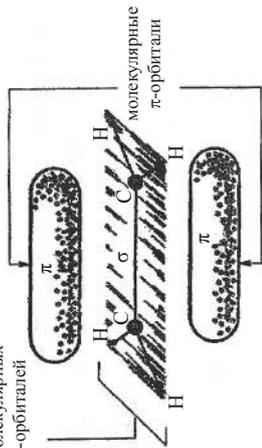
1 s-орбитали атомов водорода

4 молекулярные s-орбитали



a

5 молекулярных σ -орбиталей



б

Рис. 2. Гибридизация орбиталей: а – sp^3 -гибридизация в молекуле метана CH_4 ; б – sp^2 -гибридизация в молекуле этилена $CH_2=CH_2$

(sp^2 -гибридизация). В результате формируются три sp^2 -орбитали, расположенные в одной плоскости под углом 120° (см. рис. 2, б), а оставшаяся негибридизованная $2p_x$ -орбиталь располагается перпендикулярно к этой плоскости. При формировании молекулярных орбиталей такие атомы могут образовывать два типа связей: три sp^2 -орбитали образуют σ -связи, а электроны двух $2p_x$ -орбиталей от двух атомов, т. е. π -электроны, – вытянутую молекулярную π -орбиталь над и под плоскостью, занимаемой σ -связями. Этот тип связи носит название *двойной связи*. Двойные связи состоят из одной σ - и одной π -связи и образуются из двух sp^2 -углеродных атомов. Двойные углерод-углеродные связи короче одинарных, их длина составляет примерно 0,134 нм (длина одинарных углерод-углеродных связей равна 0,154 нм).

В отличие от простой связи двойные углерод-углеродные связи обладают жесткостью и не допускают свободного вращения, поскольку это должно вызывать разрушение π -орбиталей. Атомы при двойной связи лежат в одной плоскости, что, в свою очередь, делает возможным существование *цис*- и *транс*-изомеров.

Мезомерия. Некоторые молекулы, содержащие несколько двойных связей, оказываются значительно менее реакционно-способны, чем следовало бы ожидать. Молекулы, в которых π -орбитали не имеют четкой локализации между соседними атомами и образуют общую молекулярную π -орбиталь, носят название *мезомеры* (резонансные гибриды). Их строение невозможно представить с помощью обычных химических формул, поэтому делокализованные π -орбитали схематично обозначают пунктиром.

К мезомерам (резонансно-стабилизированным системам) относят карбоксилат-анион, углеводороды с сопряженными связями (чередующимися двойными и одинарными связями), например бутадиен-1,3, и ароматические соединения. Наиболее известным представителем ароматических соединений является бензол, циклическая система которого содержит 6 π -электронов (рис. 3, 4).

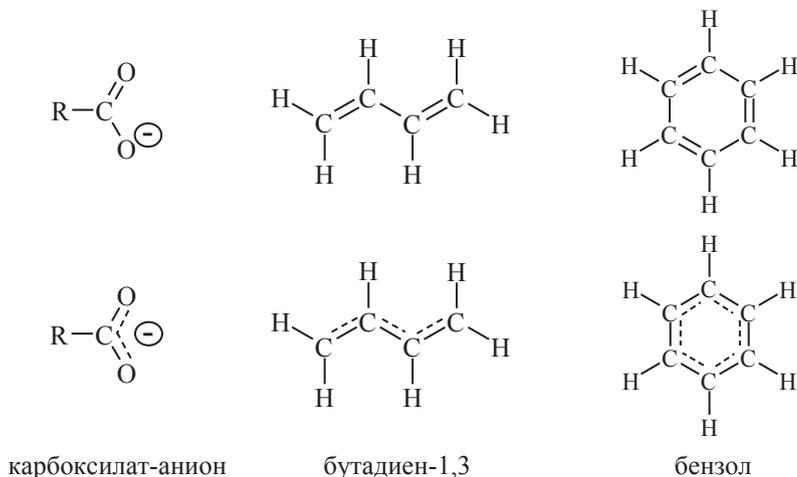


Рис. 3. Примеры резонансно-стабилизированных систем

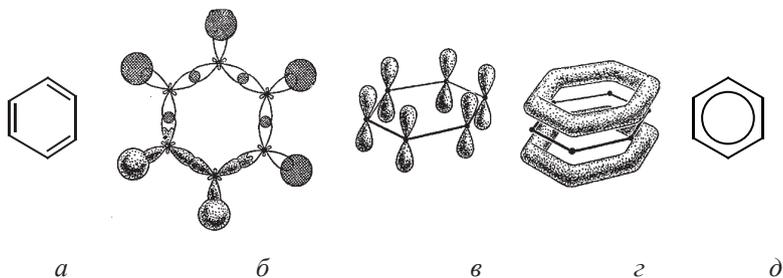


Рис. 4. Распределение электронной плотности в молекуле бензола:
a – формула Кекуле (циклогексаatriеновая структура); *б* – каркас σ -связей;
в – расположение *p*-электронов; *г* – общее π -электронное облако;
д – современное изображение молекулы бензола, отражающее равенство
 всех связей C—C и равномерное распределение π -электронов

Каждый углеродный атом в молекуле бензола имеет четыре валентных орбитали, на которых находится по одному электрону (см. рис. 4, *a*). Три из них, а именно гибридные sp^2 -орбитали, лежат в одной плоскости, и их оси направлены под углом 120° друг к другу. Перекрываясь с такими же орбиталями других

атомов углерода и с s -орбиталями атомов водорода, они образуют кольцевой каркас, состоящий из шести связей С—С, а также шести связей С—Н (см. рис. 4, б). Образующиеся при этом молекулярные орбитали и связи называют σ -орбиталями и σ -связями. Четвертый электрон каждого углеродного атома занимает p -орбиталь, ось которой перпендикулярна плоскости кольца (см. рис. 4, в). Если бы p -орбитали перекрывались попарно, то молекула представляла бы собой циклогексатриеновую структуру с тремя простыми и тремя сопряженными связями. Именно так выглядит классическая формула строения бензола (формула Кекуле) (см. рис. 4, а). В действительности же бензольное кольцо представляет собой не искаженный, а правильный шестиугольник. Это свидетельствует о том, что каждая p -орбиталь одинаково перекрывается с двумя соседними p -орбиталями, в результате чего образуется единое π -электронное облако (см. рис. 4, в, г).

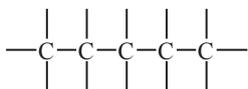
Таким образом, в молекуле бензола, как и в молекулах других ароматических соединений, мы имеем дело с необычным типом связей С—С. Длина ароматической связи С—С равна 0,140 нм, тогда как длины одинарной и двойной углерод-углеродной связи составляют соответственно 0,154 и 0,134 нм. Для того чтобы точнее изобразить распределение электронной плотности в молекуле бензола, ее представляют в виде правильного шестиугольника с кружком посередине (см. рис. 4, д).

1.2. Изомерия органических соединений

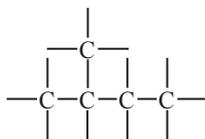
Изомерами называют вещества, имеющие одинаковый состав (т. е. одинаковую брутто-формулу), но обладающие различными физическими или химическими свойствами.

Структурная изомерия. Этот вид изомерии обусловлен различным взаимным расположением атомов или групп атомов в молекулах и подразделяется на изомерию углеродного скелета, изомерию положения и прототропную таутомерию.

Изомерия углеродного скелета определяется различным порядком связи атомов, образующих скелет молекулы органического соединения.

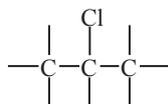
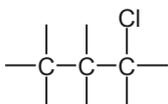


неразветвленная цепь
(нормальные соединения)

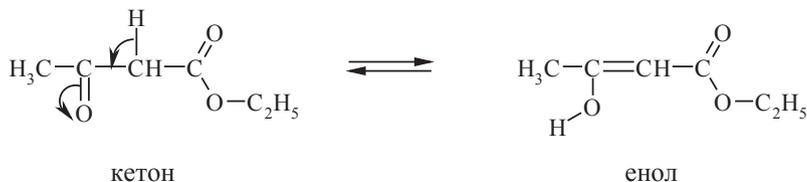


разветвленная цепь
(изо-соединения)

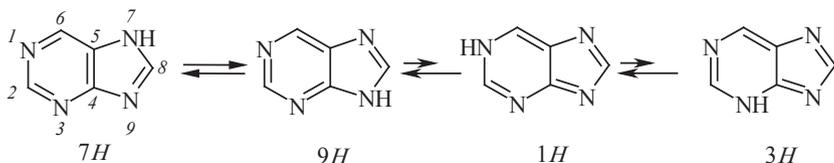
Изомерия положения порождается различным положением одинаковых заместителей или функциональных групп при одной и той же углеродной цепи.



Прототропная таутомерия – следствие изменения положения одного из атомов водорода, что приводит к превращениям двух структурных изомеров друг в друга по обратимой реакции.



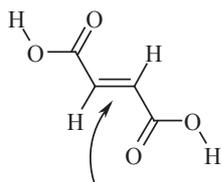
У одного вещества может быть несколько таутомерных форм, причем нередко оно меняет их в зависимости от условий. Так, важный в биологическом отношении пурин может существовать в четырех формах, однако практически реализуются только 7H- и 9H-формы.



Пространственная изомерия (стереоизомерия). Этот вид изомерии обусловлен различным пространственным расположением атомов при одинаковом порядке их связывания. В органических соединениях наиболее распространены геометрическая и оптическая изомерия.

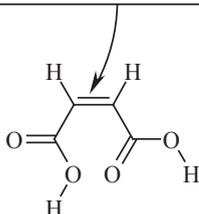
Геометрическая изомерия (цис-, транс-изомерия) характерна для непредельных соединений. Вращение вокруг двойной связи невозможно, поэтому заместители при атомах, соединенных двойной связью, могут принимать две ориентации. В *транс*-форме заместители располагаются по разные стороны от плоскости двойной связи, а в *цис*-форме – по одну сторону от этой плоскости. *Цис*- и *транс*-изомеры отличаются друг от друга и по физическим, и по химическим свойствам (рис. 5).

Заместители по разные стороны от двойной связи



Фумаровая кислота
(*транс*-изомер)
 $T_{пл} 287\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $pK_a 3,0; 4,5$

Вращение невозможно

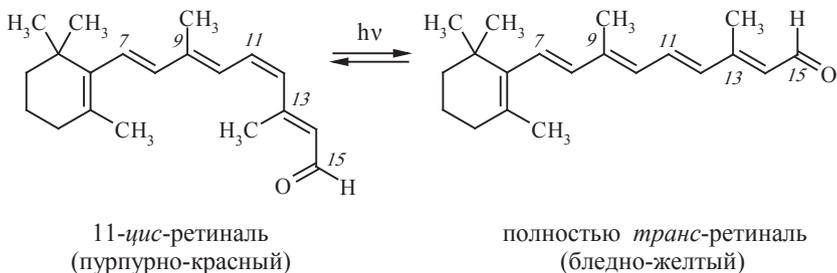


Малеиновая кислота
(*цис*-изомер)
 $T_{пл} 130\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $pK_a 1,9; 6,5$

Заместители по одну сторону от двойной связи

Рис. 5. *Цис*- и *транс*-изомеры

Переход от одного геометрического изомера к другому возможен лишь в результате разрыва двойной связи в ходе химических реакций или под воздействием квантов света. В механизме зрительного восприятия ключевой реакцией является светозависимая изомеризация 11-*цис*-ретинала в *транс*-ретиналь.



Оптическая изомерия возникает в том случае, когда в молекуле имеется асимметрический атом углерода (хиральный центр) или молекула в целом является хиральной. Хиральность (от греч. *cheir* – рука) служит причиной образования структур, которые нельзя совместить, поскольку они являются зеркальными отображениями друг друга. Наиболее частая причина хиральных свойств – наличие асимметрического атома углерода C^* , т. е. атома с четырьмя различными заместителями. Вещества с асимметрическим атомом углерода существуют в виде двух форм с различной конфигурацией – **энантиомеров**. Чаще всего энантиомеры носят название *L*- и *D*-формы. Энантиомеры (оптические изомеры) имеют очень близкие химические свойства. Основное различие между ними состоит в том, что они вращают плоскость поляризованного света в противоположных направлениях (рис. 6).

Например, *L*-молочная кислота вращает плоскость поляризованного света (см. рис. 6) вправо (уд. вращ. $+2,5^\circ$), тогда как *D*-молочная кислота вращает плоскость на эту же величину – влево (уд. вращ. $-2,5^\circ$).

Соединения, имеющие асимметрический атом углерода, принято изображать с помощью проекционных формул Фишера (проекций Фишера). При написании проекционных формул Фишера руководствуются приведенными ниже правилами. Углеродную цепь располагают вертикально таким образом, чтобы вверху оказалась старшая группа. Например, в случае молочной кислоты (гидроксикислоты) тетраэдр принято изображать так, чтобы наверху оказалась карбоксильная группа ($COOH$), а на горизонтальном ребре, повернутом к наблюдателю, располагались атом

Зеркальная плоскость

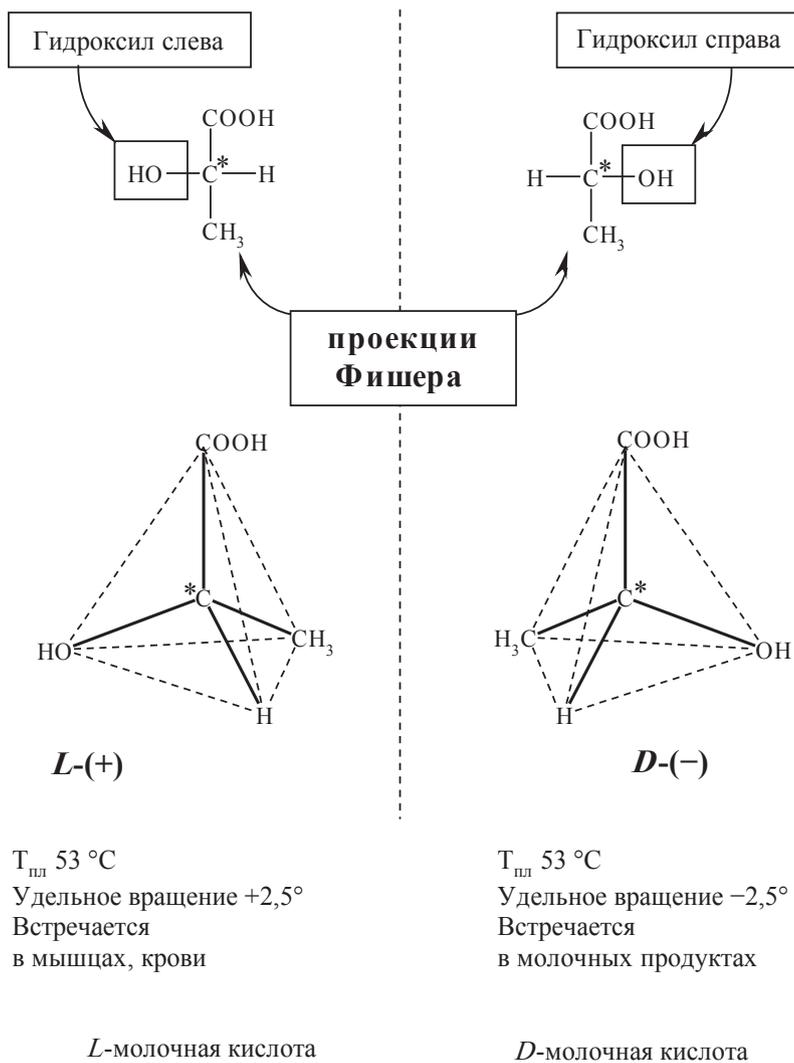


Рис. 6. Оптические изомеры молочной кислоты

водорода и гидроксигруппа (или аминогруппа и т. п. у других гетерофункциональных кислот). Асимметрический атом углерода, находящийся в центре тетраэдра, переносится на плоскость в точку пересечения горизонтальной и вертикальной линий. Расположенные по горизонтали заместители направлены к наблюдателю, а расположенные по вертикали – в противоположную сторону, т. е. уходят за плоскость листа.

Отнесение оптических изомеров к *D*- или *L*-ряду проводится путем сравнения конфигурации асимметрического атома углерода (C^*) с конфигурацией асимметрического атома углерода в эталоне. В качестве эталона выбран правовращающий (+)-глицериновый альдегид для *D*-ряда и левовращающий (-)-глицериновый альдегид для *L*-ряда (рис. 7). Знаки плюс и минус указывают на направление вращения плоскости поляризации света: вращение направо обозначают (+), вращение налево – (-). Какая из двух форм правовращающая, а какая левовращающая, можно выяснить только экспериментально. Установлено, что для глицеринового альдегида правовращающей является *D*-форма.

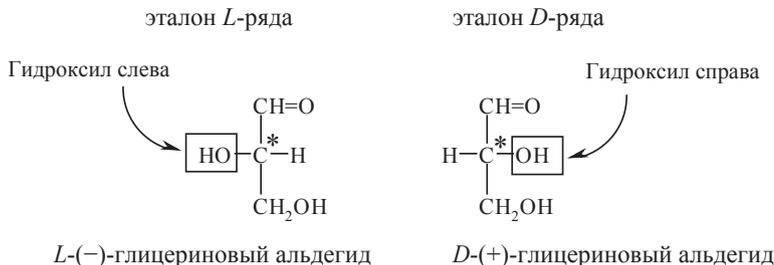


Рис. 7. *D*-(+)- и *L*-(-)-глицериновые альдегиды

Стереизомеры, у которых ОН-группы расположены справа (так же, как у *D*-глицеринового альдегида), называют *D*-формами (лат. *dexter* – правый), если же ОН-группы расположены слева, то *L*-формами (лат. *laevus* – левый). Соединения с конфигурацией эталона *D*-ряда (аналогично и для *L*-ряда) относят к этому ряду независимо от направления (знака) вращения плоскости поляризации света данным веществом. Знак вращения плоскости поляризации света не связан с их принадлежностью к *D*- и *L*-рядам.

1.3. Основные классы органических соединений

Органические биомолекулы можно рассматривать как производные углеводов – соединений, скелет которых построен из атомов углерода, соединенных ковалентными связями; остальные связи атомов углерода используются для соединения с атомами водорода. Один или более атомов водорода в углеводородах могут быть замещены функциональными группами. При этом образуются различные семейства органических соединений. К типичным семействам органических соединений относятся следующие: спирты, в молекулах которых имеется одна или несколько гидроксильных групп —ОН; амины, содержащие аминогруппы —NH₂, —NHR или —NR¹R²; кетоны, содержащие карбонильные группы —C=O; карбоновые кислоты, содержащие карбоксильные группы —COOH и т. д. (табл. 2).

Функциональные группы биомолекул гораздо более реакционноспособны, чем насыщенные углеводородные скелеты, которые с трудом поддаются воздействию большинства химических агентов. Большинство биомолекул, с которыми предстоит иметь дело при изучении биохимии, содержат функциональные группы двух или нескольких классов и поэтому обладают полифункциональными свойствами (рис. 8).

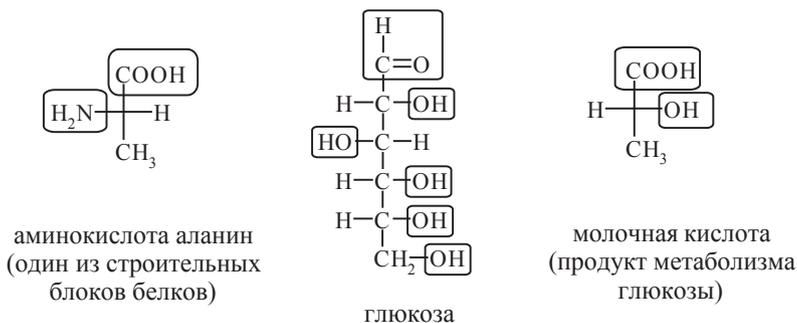
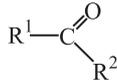
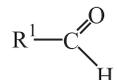
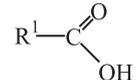
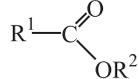
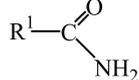


Рис. 8. Биомолекулы с несколькими функциональными группами

**Функциональные группы
и основные классы органических соединений**

Функциональная группа	Строение	Класс	Общая формула
Галоген	$-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}$	Галогенпроизводные	R^1-Hal
Гидроксильная	$-\text{OH}$	Спирты, фенолы	$\text{R}^1-\text{O}-\text{H}$
Алкоксильная	$-\text{OR}^2$	Простые эфиры	$\text{R}^1-\text{O}-\text{R}^2$
Тиольная	$-\text{SH}$	Тиолы	$\text{R}^1-\text{S}-\text{H}$
Карбонильная		Кетоны	
Альдегидная		Альдегиды	
Карбоксильная		Карбоновые кислоты	
Алкокси-карбонильная		Сложные эфиры	
Карбоксамидная		Амиды	
Аминогруппа	$-\text{NH}_2$	Амины	R^1-NH_2

Примечание. R^1 и R^2 – углеводородные цепи, к которым присоединены функциональные группы.

Функциональные группы каждого типа в таких молекулах проявляют характерные для них химические свойства и вступают в определенные химические реакции.

1.4. Номенклатура органических соединений

Названия органических соединений образуются в соответствии с систематической номенклатурой IUPAC. Правильно составленное название позволяет однозначно идентифицировать

органическое соединение среди множества сходных веществ. При составлении названий органических соединений рекомендуется использовать приведенный ниже алгоритм.

1. Определить старшую функциональную группу (если она присутствует) и родоначальную структуру соединения.

Старшую функциональную группу определяют с учетом относительного старшинства (табл. 3).

Таблица 3

Порядок старшинства функциональных групп и их обозначение в названии органического соединения

Класс соединений	Функциональная группа	Обозначение группы	
		как заместителя	как части главной цепи
Карбоновые кислоты	—(C)OОН	—	-овая кислота
	—COОН	Карбокси-	-карбоновая кислота
Сульфоновые кислоты	—SO ₃ H	Сульфо-	-сульфовая кислота
Альдегиды	—(C)H=O	Оксо-	-аль
	—CH=O	Формил-	-карбальдегид
Кетоны	—(C)=O	Оксо-	-он
Спирты	—ОН	Гидрокси-	-ол
Тиолы	—SH	Меркапто-	-тиол
Амины	—NH ₂	Амино-	-амин
Галогенопроизводные	—F, —Cl, —Br, —I	Фтор-, хлор-, бром-, йод-	—

Примечание. Атом углерода, заключенный в скобки, входит в состав родоначальной структуры.

В качестве родоначальной структуры используют главную углеродную цепь в ациклических соединениях или основную циклическую структуру в карбо- и гетероциклических соединениях. Главную углеродную цепь выбирают по приведенным ниже критериям:

- а) максимальное число функциональных групп;
- б) максимальное число кратных связей;
- в) максимальная длина цепи;
- г) максимальное число характеристических групп, обозначаемых только префиксами.

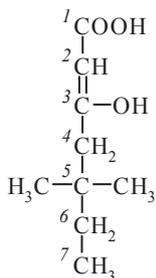
Начинают всегда с первого критерия, а каждый последующий критерий применяют в том случае, если предыдущий не приводит к однозначному выбору.

2. Пронумеровать атомы родоначальной структуры, чтобы старшая функциональная группа получила наименьший номер. Если это правило не позволяет однозначно выбрать направление нумерации, то цепь нумеруют таким образом, чтобы заместители получили наименьшие номера. В гетероцикле начало нумерации определяет гетероатом.

3. Дать название родоначальной структуре, обозначая старшую функциональную группу как часть главной цепи (см. табл. 3). Степень насыщенности углеродной цепи отражают суффиксы **-ан-**, **-ен-**, **-ин-**.

4. Перечислить функциональные группы и алкильные заместители в алфавитном порядке перед названием родоначальной структуры. Положение функциональных групп, заместителей и кратных связей указывают цифрами, соответствующими номеру атома углерода, с которыми они связаны. При наличии в соединении нескольких одинаковых заместителей у одного атома углерода цифра, обозначающая место заместителя, повторяется в названии столько раз, сколько имеется заместителей, с добавлением соответствующей умножающей приставки.

В качестве примера использования алгоритма приведем схему составления названия следующего органического соединения:



1. По таблице старшинства (см. табл. 3) определяем старшую функциональную группу в данном соединении – это карбоксильная

группа. Следовательно соединение относится к карбоновым кислотам, и его название оканчивается на **-овая кислота**. Наиболее длинная углеродная цепь имеет 7 атомов углерода, поэтому она обозначается как **-гепт-** (гр. *hepta* – семь).

2. Нумеруем атомы родоначальной структуры, начиная со старшей группы.

3. Отражаем в названии степень ненасыщенности родоначальной структуры, указав наличие и положение двойной связи: **-гептен-2-**.

4. Указываем функциональные группы и заместители в алфавитном порядке перед названием родоначальной структуры: **3-гидрокси-5,5-диметил-**.

Таким образом, данное соединение по систематической номенклатуре называется 3-гидрокси-5,5-диметилгептен-2-овая кислота.

Следует отметить, что в биохимии наряду с названиями по номенклатуре IUPAC широко используются тривиальные названия органических соединений, обусловленные источниками, методами получения или свойствами органических соединений. Например: лимонная кислота (впервые выделена из лимонов), пировиноградная кислота (впервые получена пиролизом виноградных косточек).

1.5. Карбоновые кислоты и их функциональные производные

Среди органических молекул живой клетки широко распространены карбоновые кислоты и их функциональные производные. Карбоновые кислоты – это органические вещества, содержащие карбоксильную группу —COOH (или несколько таких групп) и радикал R. Наиболее важны моно-, ди- и трикарбоновые кислоты. Радикал R может иметь алифатическую, ароматическую или гетероциклическую природу (рис. 9).

Чаще всего встречаются карбоновые кислоты с алифатическим радикалом, который, в свою очередь, может быть насыщенным или ненасыщенным, а также содержать дополнительные

функциональные группы – гидроксильную, карбонильную, аминогруппу. В последнем случае карбоновые кислоты относят к аминокислотам (см. раздел 4).

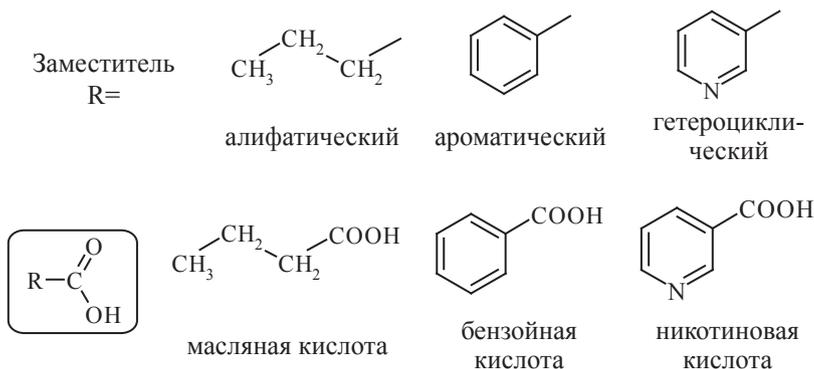
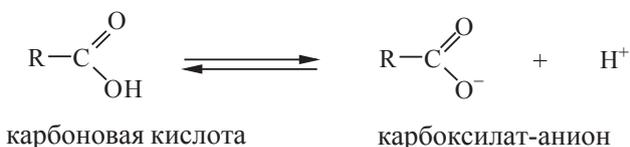


Рис. 9. Карбоновые кислоты с алифатическим, ароматическим и гетероциклическим боковым радикалом

Физико-химические свойства карбоновых кислот определяются наличием полярной карбоксильной группы и неполярного бокового радикала. Полярная карбоксильная группа придает карбоновым кислотам растворимость в воде, способна к диссоциации на протон и карбоксилат-анион, поэтому водные растворы карбоновых кислот имеют кислую реакцию:



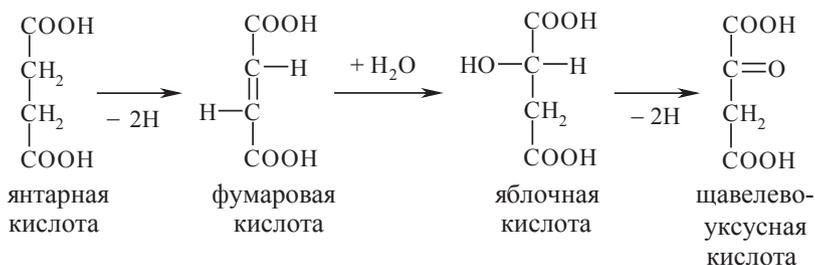
Большинство алифатических карбоновых кислот слабее неорганических кислот по причине электронодонорных свойств бокового радикала, ослабляющего кислотность карбоксильной группы.

Растворимость карбоновых кислот в воде зависит от длины бокового радикала: первые члены гомологического ряда (от C₁ до C₄) неограниченно растворимы в воде, тогда как карбоновые кислоты C₁₀ и более практически нерастворимы. Такие карбоновые

кислоты называют высшими жирными кислотами, они входят в состав липидов (см. раздел 3).

Сведения о важнейших карбоновых кислотах, встречающихся в природе, представлены в табл. 4. Кислоты классифицированы в зависимости от числа карбоксильных групп и атомов углерода, а также природы бокового радикала (насыщенные, ненасыщенные, гидрокси- и оксокислоты). Для каждой карбоновой кислоты приведены и систематическое, и тривиальное название, которое чаще употребляется в биохимической литературе, а также название ее ацилат-аниона.

Между насыщенными, ненасыщенными, гидрокси- и оксокислотами существует генетическая связь – эти соединения последовательно превращаются друг в друга в результате химических реакций в боковом радикале. Ниже приведен пример такого превращения, активно протекающий в живой клетке.



Карбоксильная группа обладает высокой реакционной способностью, поэтому в природе широко распространены функциональные производные карбоновых кислот: соли, сложные эфиры, амиды, тиоэфиры и ангидриды (рис. 10). Все эти производные при гидролизе дают исходные карбоновые кислоты.

Соли карбоновых кислот получают взаимодействием их со щелочами. Натриевые и калиевые соли высших карбоновых кислот называют **мылами**.

Сложные эфиры карбоновых кислот – это продукты реакции этерификации – замещения OH-группы карбоновой кислоты гидроксильной группой спирта. Сложные эфиры в природе – веще-

Таблица 4

Некоторые биологически важные карбоновые кислоты:
тривиальное название (систематическое название *ацилат-аниона*)

По числу карбоксигрупп	По числу атомов углерода	Насыщенные	Ненасыщенные	Гидрокси кислоты	Оксикислоты
Монокарбоновые	C1	Муравьиная (метановая, <i>формат</i>)	-	-	-
	C2	Уксусная (этановая, <i>ацетат</i>)	-	Гликолевая (гидроксиэтановая, <i>гликолат</i>)	Глиоксидовая (оксоэтановая, <i>глиоксидат</i>)
	C3	Пропионовая (пропановая, <i>пропионат</i>)	Акриловая (пропеновая, <i>акрилат</i>)	Молочная (2-гидрокси-пропановая, <i>лактат</i>) Глицериновая (2,3-дигидрокси-пропановая, <i>глицерат</i>)	Пиридиноградная (2-оксопропановая, <i>пироват</i>)
	C4	Масляная (бутановая, <i>бутират</i>)	Кротоновая (бутен-2-овая, <i>кротонат</i>)	β- и γ-оксимасляная (3- и 4-гидроксибутановая, β- и γ-оксипутират)	Ацетоуксусная (3-оксобутановая, <i>ацетоацетат</i>)
	C5	Валериановая (пентановая, <i>валерат</i>)	-	-	-
	C6	Капроновая (гексановая, <i>капронат</i>)	-	-	-
Дикарбоновые	C2	Щавелевая (этандиовая, <i>оксалат</i>)	-	-	-
	C3	Малоновая (пропандиовая, <i>малонат</i>)	-	-	-
	C4	Янтарная (бутандиовая, <i>сукцинат</i>)	Маленная (мис-бутендиовая, <i>маленат</i>) Фумаровая (<i>транс</i> -бутендиовая, <i>фумарат</i>)	Яблочная (гидроксибутандиовая, <i>малат</i>) Винная (2,3-дигидроксибутандиовая, <i>тарtrat</i>)	Щавелевоуксусная (оксобутандиовая, <i>оксалоацетат</i>)
	C5	Глутаровая (пентандиовая, <i>глутарат</i>)	Итаконная (2-карбоксибутенная, <i>итаконат</i>)	-	α-Кетоглутаровая (2-оксопентандиовая, <i>α-кетоглутарат</i>)
	C6	Адлинивая (гександиовая, <i>адипат</i>)	-	-	-
	Трикарбо-	C6	-	Аконитовая (3-карбоксипентендиовая, <i>аконитат</i>)	Лимонная (3-гидрокси, 3-карбокси-пентандиовая, <i>цитрат</i>) Изощмонная (2-гидрокси, 3-карбокси-пентандиовая, <i>изоцитрат</i>)

ства, придающие вкус и аромат фруктам и ягодам, а также большая группа структурных молекул – липидов.

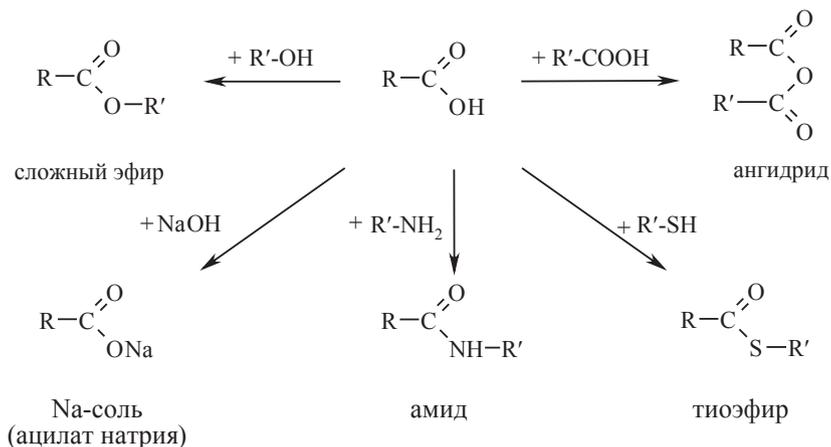


Рис. 10. Функциональные производные карбоновых кислот по карбоксильной группе

При взаимодействии карбоновой кислоты с аммиаком или аминами образуется функциональное производное – амид. Амидная связь характерна для некоторых классов структурных липидов клетки. Частным случаем амидной связи можно считать пептидную связь, благодаря которой образуется первичная структура белка (см. подраздел 4.2).

Тиоэфиры образуются при замещении OH-группы карбоновой кислоты SH-группой тиола подобно тому, как это происходит в реакции этерификации. В клетке многие карбоновые кислоты, особенно высшие жирные, образуют тиоэфиры с коферментом А (HS—CoA) – соединением, имеющим свободную SH-группу. В результате реакции получается производное – ацилкофермент А. Высшие жирные кислоты включаются в реакции обмена веществ только в виде ацилкофермента А.

При взаимодействии карбоновых кислот друг с другом с выделением воды образуются ангидриды. Особую важность для обмена веществ имеют смешанные ангидриды между карбоновыми кислотами и фосфорной кислотой. Ангидридная связь обладает более высоким запасом энергии по сравнению с обычной ковалентной связью, поэтому фосфоангидриды относят к макроэргическим соединениям.

1.6. Типы химических реакций

Многочисленные реакции, протекающие с участием функциональных групп, по механизму можно разделить на несколько типов.

Присоединение (A, от англ. *addition* – прибавление) – реакции, в результате которых атомы или молекулы присоединяются по кратным связям. Так, молекула воды легко присоединяется к карбонильной группе уксусного альдегида (этаналь):



Элиминирование (E, от англ. *elimination* – удаление) – отщепление атомов или групп атомов с образованием кратной связи. Например, отщепление молекулы воды:



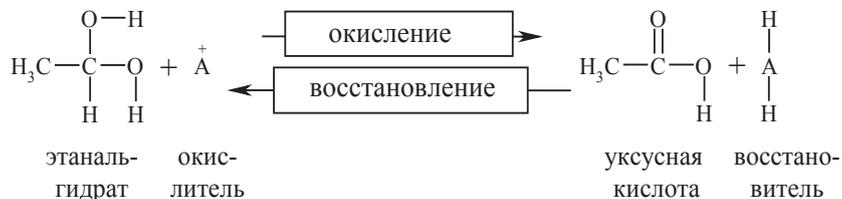
Замещение (S, от англ. *substitution* – замещение) – реакции замены одной функциональной группы на другую:



Перегруппировки – реакции изомеризации, в которых атомы или группы атомов меняют свое положение в пределах одной молекулы.

Окислительно-восстановительные реакции – реакции, сопровождающиеся переносом электронов. В окислительно-восстановительных реакциях изменяется степень окисления атома углерода.

Окислением называют процесс удаления водорода с образованием кратной связи или новой связи между углеродом и гетероатомом, например атомом кислорода, азота, серы и т. д. Процесс окисления включает переход электронов от органического субстрата к реагенту – окислителю.

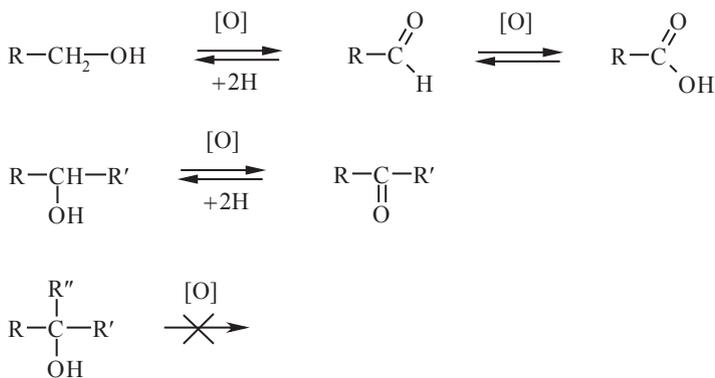


Обратная реакция (восстановление) сопровождается образованием новых связей с водородом и включает перенос электронов к органическому субстрату. В реакциях с участием органических соединений окисление (символ [O]) чаще всего означает дегидрирование – отщепление от молекулы двух атомов водорода (–2H)

или внедрение в нее одного или двух атомов кислорода; восстановление, наоборот, означает внедрение в молекулу двух атомов водорода (+2H) или отщепление кислорода.

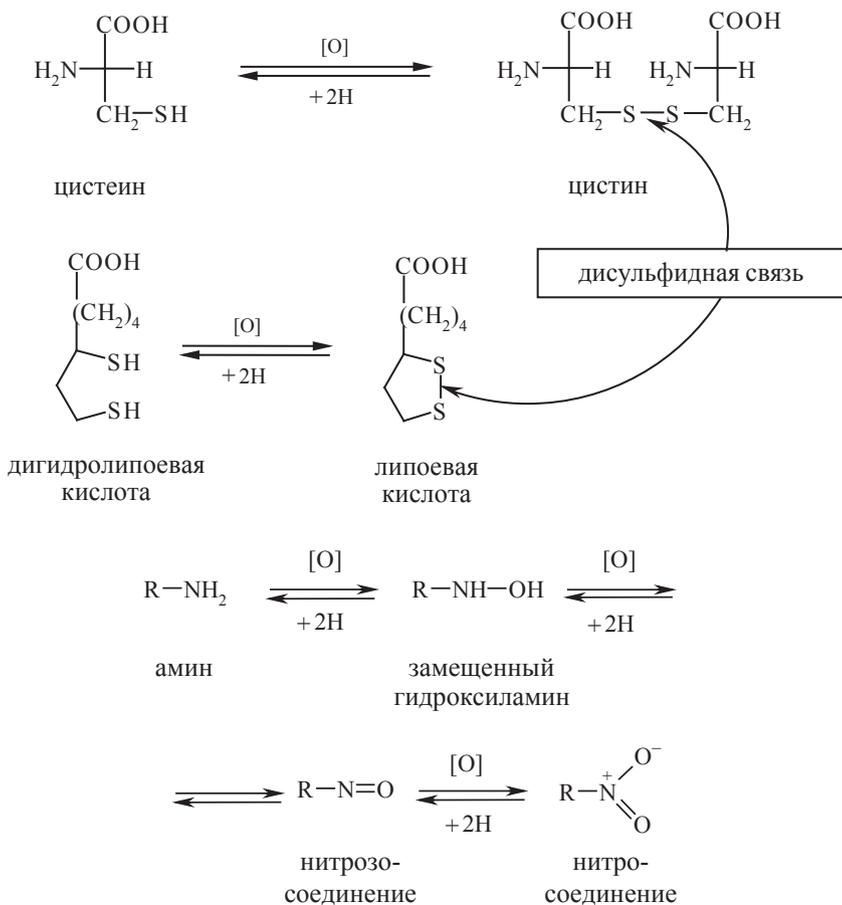
Окислительно-восстановительные реакции играют чрезвычайно важную роль в живых системах и принимают участие в обмене различных классов природных соединений. Незаменимы окислительно-восстановительные реакции при получении энергии из органических веществ. Для дальнейшего изучения курса биохимии необходимо знать закономерности окислительно-восстановительных реакций важнейших природных органических соединений – спиртов, альдегидов и кетонов, тиолов, аминов.

Окисление гидроксильной (спиртовой) группы – самая распространенная в клетке окислительно-восстановительная реакция. При окислении первичной спиртовой группы образуются альдегиды, при окислении вторичной – кетоны, третичные спирты к окислению устойчивы. Восстановлением альдегидов и кетонов могут быть получены исходные спирты. Альдегиды, в свою очередь, окисляются до карбоновых кислот, кетоны *in vivo* окислению не подвергаются.



Тиольная (—SH) группа в мягких условиях *in vivo* подвергается окислению несколько иначе, чем спиртовая. В окислении участвуют две молекулы тиола, при этом образуется дисульфид, который может быть восстановлен в исходный тиол. Данная реакция

лежит в основе взаимопревращений цистина и цистеина, окисленной и восстановленной форм глутатиона, липоевой и дигидролипоевой кислот, а также образования дисульфидных связей в белках (см. подраздел 4.2.2).



Амины легко окисляются с участием кислорода до нитрозо- и нитросоединений. Нитросоединения могут быть восстановлены до аминов. Реакции такого типа необходимы для обезвреживания в организме чужеродных соединений (ксенобиотиков), обладающих канцерогенной активностью.

2. УГЛЕВОДЫ

Название «углеводы» для обширной группы природных соединений, состав которых может быть выражен общей формулой $C_n(H_2O)_m$, предложил в 1844 г. К. Шмидт. Впоследствии выяснилось, что далеко не все углеводы удовлетворяют данной формуле, однако название это укоренилось и продолжает использоваться, являясь общепринятым.

В растительных организмах углеводы образуются в процессе фотосинтеза и составляют до 80 % от сухой массы. Животные организмы не способны к фотосинтезу, и основную массу углеводов получают из растительных источников. Многие углеводы имеют сладкий вкус, поэтому в терминах, имеющих отношение к углеводам, часто встречается составляющая «глико» (от греч. *glykys* – сладкий).

Накопление данных о важной роли углеводов в строении и функционировании клеток привело к формированию отдельного направления на стыке биологии и химии – *гликологии*.

2.1. Биологические функции углеводов

Углеводы выполняют в живых организмах следующие важнейшие функции: энергетическую, структурную, пластическую (анаболическую) и информационную.

Энергетическая функция. За счет окисления углеводов удовлетворяется примерно половина всей потребности организма в энергии. В энергетическом обмене главная роль принадлежит глюкозе и гликогену.

Структурная функция. Углеводы входят в состав структурно-функциональных компонентов клеток. Моносахариды (рибоза и дезоксирибоза) – это фрагменты нуклеотидов и нуклеиновых кислот. Нерастворимые полимеры углеводов выполняют функции

структурных и опорных элементов в клеточных стенках бактерий (муреин) и растений (целлюлоза), а также в соединительной ткани и оболочках клеток животных. Часто встречаются углеводы и в ковалентно связанном виде с липидами (гликолипиды) и белками (гликопротеины) клеточных мембран.

Пластическая (анаболическая) функция. Из углеводов в организме могут синтезироваться липиды и некоторые аминокислоты.

Информационная функция. Углеводы используются как информационные молекулы в межклеточных взаимодействиях и служат клеткам для «узнавания» друг друга.

2.2. Классификация углеводов

Простейшими представителями углеводов являются простые сахара, или моносахариды. Соединяясь друг с другом, моносахариды могут образовывать очень большие молекулы – полисахариды. По величине молекул углеводы можно разделить на три группы: простые сахара (моносахариды), олигосахариды и полисахариды

Простые сахара (моносахариды) содержат одну альдегидную или кетонную группу.

Олигосахариды построены из 2–10 моносахаридных остатков (например, дисахарид сахароза построена из двух остатков: *D*-глюкозы и *D*-фруктозы, соединенных ковалентной связью).

Полисахариды имеют в своем составе больше 10 моносахаридов (например, целлюлоза, крахмал, гликоген).

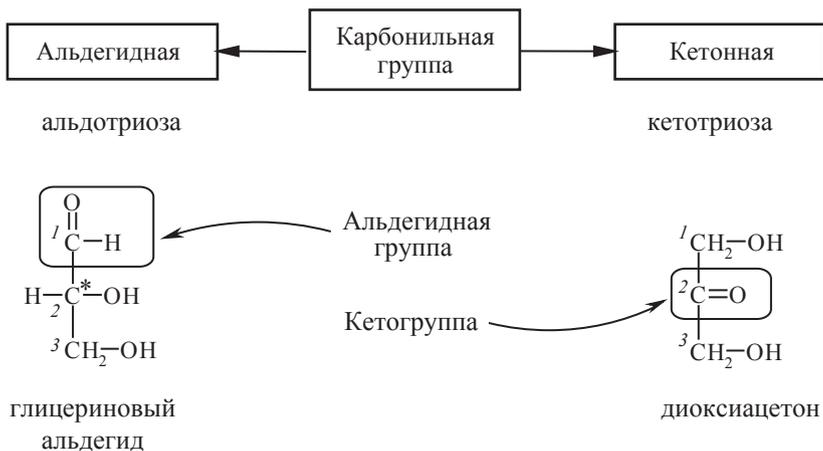
2.3. Моносахариды

2.3.1. Структура моносахаридов

С химической точки зрения моносахариды – это полигидроксикарбонильные соединения, т. е. полигидроксиальдегиды или полигидроксикетоны. Для них характерно наличие неразветвленной углеродной цепи.

Моносахариды, содержащие альдегидную группу, называются **альдозами**, моносахариды, содержащие кетогруппу (обычно у атома углерода C-2), – **кетозами**. Тривиальные названия моносахаридов заканчиваются на **-оза**: **глюкоза**, **фруктоза**, **галактоза**.

В зависимости от длины углеродной цепи (3, 4, 5, 6 и 7 атомов) моносахариды делятся на триозы, тетрозы, пентозы, гексозы и гептозы соответственно. Простейшими углеводами являются триозы (глицериновый альдегид – альдоза и диоксиацетон – кетоза):



Глицериновый альдегид содержит асимметрический атом углерода (C*), т. е. атом с четырьмя различными заместителями (этими заместителями являются —H, —CH₂OH, —OH и —CHO). Для глицеринового альдегида возможны две формы (энантиомеры) с различной конфигурацией, которые выступают зеркальными изображениями друг друга.

При удлинении углеродной цепи в моносахаридах число асимметрических атомов увеличивается, что служит причиной существования большого числа стереоизомеров, соответствующих одной и той же структурной формуле. Поэтому при количестве асимметрических атомов углерода *n* число стереоизомеров равно 2^{*n*}. Так, в альдопентозе CH₂OH—(*CHOH)₃—CHO имеются

3 асимметрических атома углерода и, следовательно, $2^3 = 8$ пространственных изомеров. По сравнению с соответствующими альдозами у кетопентоз $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{*CHOH})_2-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$ содержится на один асимметрический атом углерода меньше, поэтому и количество стереоизомеров уменьшается до $2^2 = 4$.

Важнейший природный моносахарид *D*-глюкоза – это алифатический альдегид, содержащий шесть углеродных атомов, пять из которых имеют гидроксильные группы. Поскольку атомы С-2 – С-5 являются асимметрическими, кроме *D*-глюкозы существует 15 изомерных альдогексоз ($2^4 = 16$).

Относительная конфигурация моносахаридов, т. е. принадлежность к *D*- или *L*-стереохимическому ряду, определяется путем сравнения конфигурации асимметрического атома углерода, наиболее удаленного от карбонильной группы, с конфигурацией асимметрического атома углерода в *D*- или *L*-глицериновом альдегиде (см. подраздел 1.3).

В альдопентозах наиболее удаленным асимметрическим атомом углерода является С-4, в альдогексозах – С-5. Если конфигурация такого атома углерода совпадает с конфигурацией *D*-глицеринового альдегида, то в целом моносахарид относят к *D*-ряду, если же с конфигурацией *L*-глицеринового альдегида, то к *L*-ряду (рис. 11).

Знак вращения плоскости поляризации света моносахаридами не связан с их принадлежностью к *D*- и *L*-рядам и определяется экспериментально. Так, среди альдопентоз и альдогексоз *D*-ряда имеются как лево-, так и правовращающие соединения. Подавляющее большинство природных моносахаридов принадлежит к *D*-ряду (табл. 5).

Приведенные в табл. 5 данные можно использовать для написания структурных формул важнейших природных моносахаридов по их тривиальному названию. Зная название, можно выяснить, сколько атомов углерода содержит моносахарид, к какому ряду (альдоз или кетоз) он относится, какие атомы являются хиральными и какова их оптическая конфигурация.

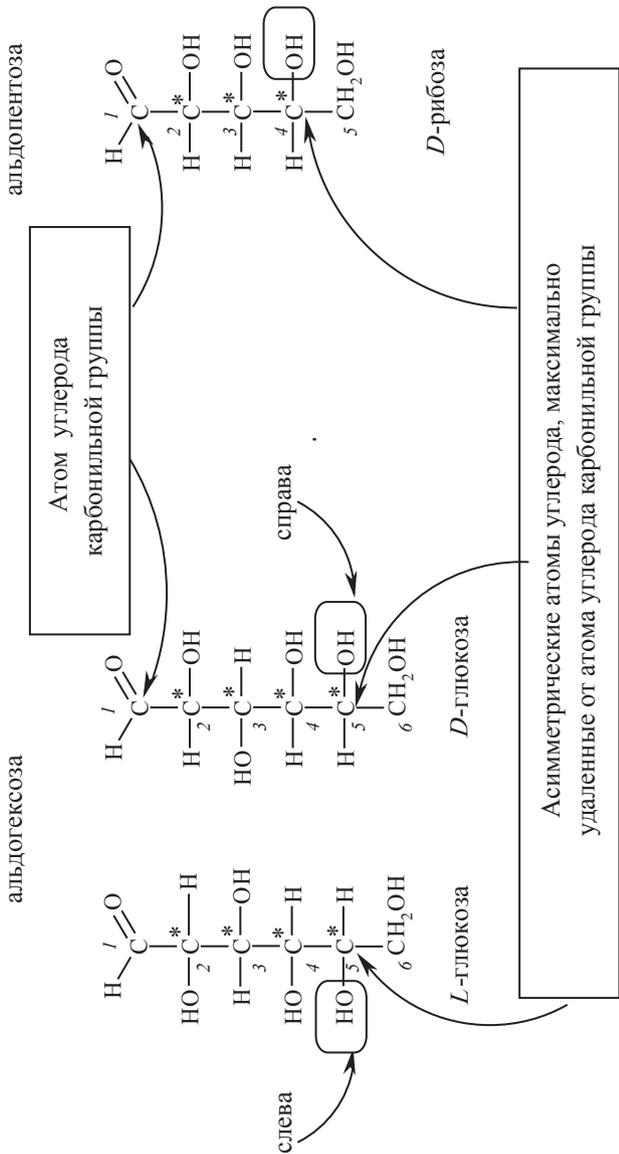


Рис. 11. Алгоритм отнесения моносахаридов к D- или L-ряду

Таблица 5

Тривиальные названия и строение важнейших моносахаридов D-ряда

Класс	Альдоза	Конфигурации атомов					Кетоза	Конфигурации атомов				
		5	4	3	2	5		4	3	2		
Триозы	Глицериновый альдегид	-	-	-	<i>d</i>	Диоксиацетон	-	-	-	-		
		-	-	<i>d</i>	<i>d</i>		-	-	<i>d</i>	-		
Тетрозы	Эригроза	-	-	<i>d</i>	<i>d</i>	Эриггулоза	-	-	<i>d</i>	-		
	Треоза	-	-	<i>d</i>	<i>l</i>		-	-	<i>d</i>	-		
Пентозы	Рибоза	-	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	Рибулоза	-	<i>d</i>	<i>d</i>	-		
	Арабиноза	-	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>l</i>		-	<i>d</i>	<i>l</i>	-		
	Ксилулоза	-	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>		Ксилулоза	-	<i>d</i>	<i>l</i>	-	
	Ликсоза	-	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>l</i>			-	<i>d</i>	<i>l</i>	-	
	Аллоза	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>			Пенкоза	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	-
Гексозы	Альтроза	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	Фруктоза	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	-		
	Глюкоза	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>		-	<i>d</i>	<i>l</i>	-		
	Манноза	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>l</i>		Сорбоза	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	-	
	Гулоза	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>d</i>			-	<i>l</i>	<i>d</i>	-	
	Идоза	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>			Тагатоза	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>l</i>	-
	Галактоза	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>l</i>	<i>d</i>			-	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>l</i>	-
Талоза	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>l</i>	<i>l</i>	-	-	-	-	-			

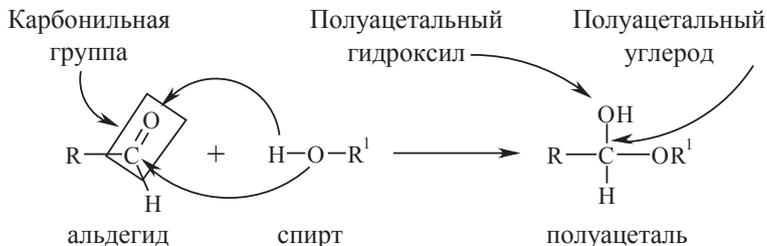
Примечания

1. Принадлежность моносахарида к D-ряду определяется конфигурацией *последнего* центра хиральности.
2. Соответствующие моносахариды L-ряда (энантиомеры) имеют прогнвиоположную конфигурацию всех центров хиральности.
3. Примеры – пары соединений, отличающиеся конфигурацией любого одного (но не последнего) центра хиральности.
4. Направление вращения плоскости поляризации света веществом не зависит от оптической конфигурации и определяется экспериментально.

2.3.2. Циклические формы моносахаридов

Моносахариды могут существовать в циклической форме в виде полуацеталей.

Полуацетали представляют собой продукты присоединения молекулы спирта к углероду карбонильной группы:



Пяти- и шестиуглеродные цепи моносахаридов могут иметь клешневидную конформацию, вследствие чего появляется возможность сближения в пространстве альдегидной (кетонной) группы с OH-группой у атомов С-4 или С-5. За счет их внутримолекулярного взаимодействия образуется *циклический полуацеталь*. В альдоексозах реакция идет главным образом по гидроксильной группе С-5 с образованием шестичленного пиранового цикла. Сахара с шестичленным циклом называются *пиранозами*. Замыкание кольца с участием гидроксильной группы С-4 дает фурановый цикл, а сахара с таким циклом называются *фуранозами*.

Циклические формы моносахаридов принято изображать в виде проекционных формул, где цикл представлен в перспективе (проекция Хеурса). Заместители при хиральных атомах углерода располагаются над и под плоскостью кольца, в зависимости от их конфигурации. OH-группы, которые в фишеровской проекции находятся справа, в проекции Хеурса располагаются под плоскостью кольца, а группы, находящиеся слева, – над плоскостью кольца.

При растворении моносахаридов в воде менее 0,1 % молекул переходят из циклической формы в открытую (ациклическую). В растворе все три формы: циклические пиранозные и фуранозные и ациклическая – находятся в динамическом равновесии (рис. 12).

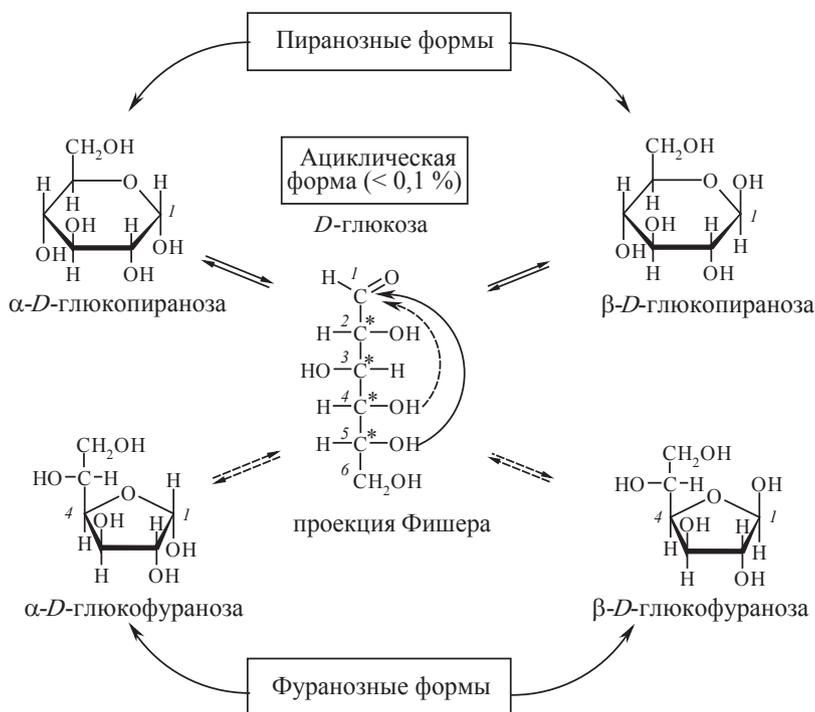


Рис. 12. Ациклическая, пиранозные и фуранозные формы D-глюкозы

Переход от проекционных формул Фишера к формулам Хеуорса осуществляется по приведенным ниже правилам.

1. В формуле Фишера производят четное число перестановок заместителей при том атоме, гидроксильная группа которого участвует в образовании цикла. Эти перестановки выполняют с тем условием, чтобы OH-группа оказалась на одной прямой с альдегидной группой.

2. Все заместители, находящиеся слева от линии углеродной цепи в фишеровской проекции, располагают над плоскостью оксидного цикла в формуле Хеуорса, а заместители, находящиеся справа, – под плоскостью.

На рис. 13 переход от проекционных формул Фишера к формулам Хеуорса изображен на примере D-глюкозы.

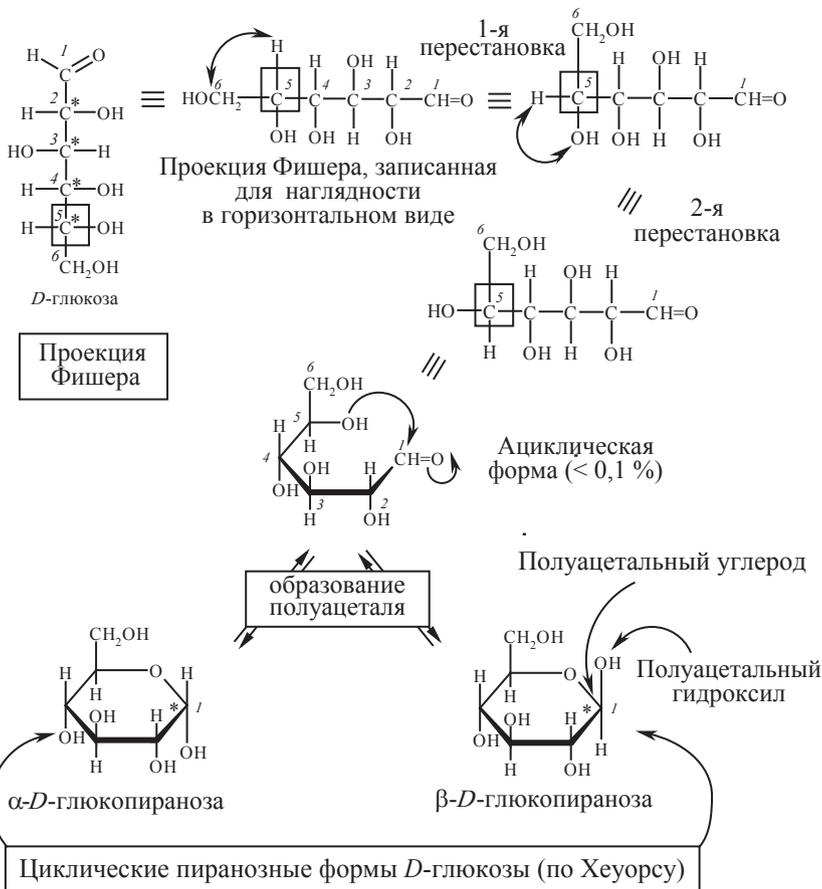


Рис. 13. Переход от проекционных формул Фишера к формулам Хеурса на примере D-глюкозы

При образовании циклических полуацеталей в молекуле появляется дополнительный асимметрический центр С*-1, что делает возможным существование двух стереоизомеров. Изомерные формы моносахаридов, отличающиеся друг от друга только конфигурацией полуацетального углеродного атома, такие как α -D-глюкоза и β -D-глюкоза, называют а н о м е р н ы м и.

2.3.3. Химические свойства моносахаридов

Химические свойства моносахаридов вследствие схожести их строения весьма однотипны.

Мутаротация. Переход аномеров из одной формы в другую через открытую ациклическую форму носит название мутаротация. В β -аномерах OH-группа при атоме C-1 (аномерная) и CH₂OH-группа располагаются над плоскостью кольца, в α -аномерах (на рис. 14 – справа) – по разные стороны кольца (полуацетальный гидроксил находится под плоскостью цикла).

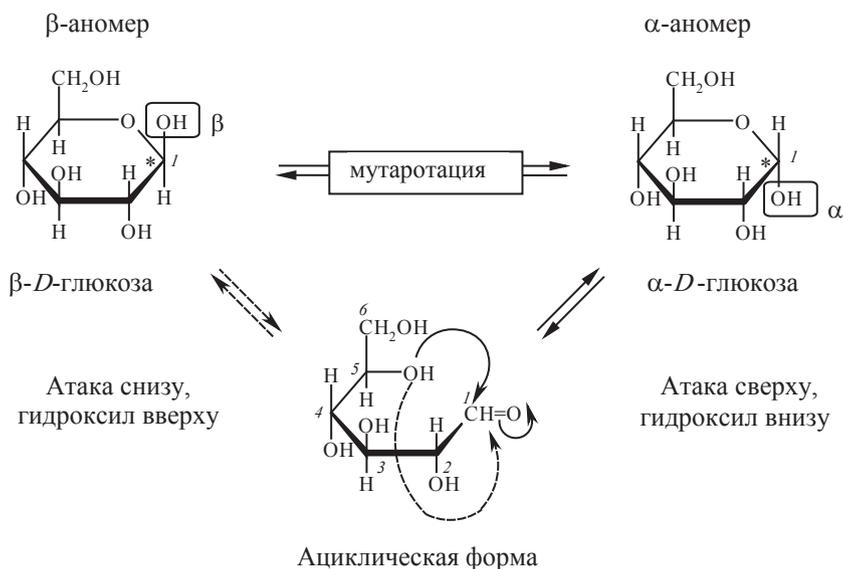
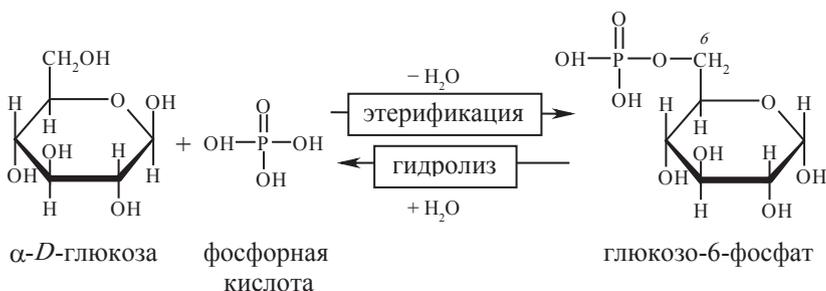


Рис. 14. Образование α - и β -аномеров D-глюкозы

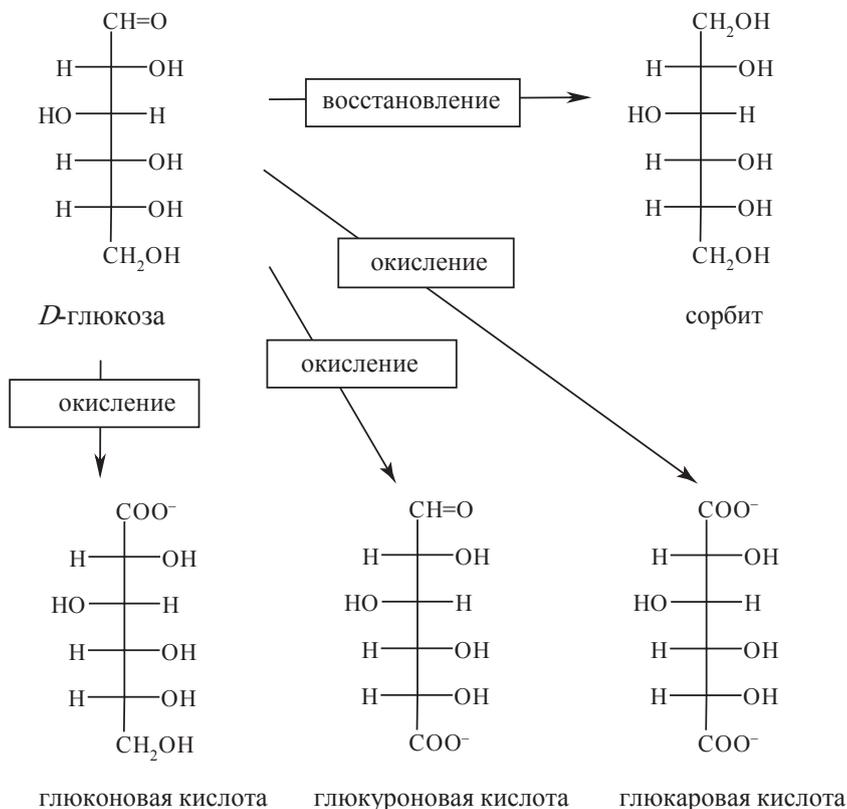
При хранении свежеприготовленных растворов каждого из аномеров D-глюкопиранозы наблюдается постепенное изменение удельного вращения до достижения постоянной и одинаковой для того и другого раствора величины $+52,5^\circ$. Причина изменения оптической активности растворов – мутаротация. Мутаротация свежеприготовленных растворов связана с установлением равновесия между всеми таутомерными формами (циклооксотаутомерией).

Образование сложных эфиров. Гидроксильные группы моносахаридов образуют эфиры с различными кислотами. Наибольшее значение имеют фосфорные эфиры: фосфаты рибозы и дезоксирибозы входят в состав нуклеиновых кислот, в метаболизме образуются фосфаты глюкозы, фруктозы и др. При этом фосфорилируются концевые углеродные атомы. У гексоз это С-1 и С-6, у пентоз – С-1 и С-5. Больше двух ОН-групп фосфорилированию не подвергаются, поэтому основную роль играют моно- и дифосфаты сахаров.

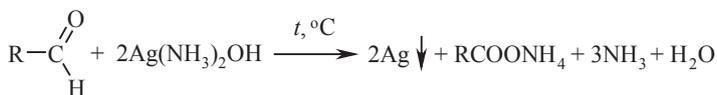


Восстановление и окисление. Восстановление аномерного центра С-1 приводит к образованию сахароспирта сорбита. Путем окисления альдегидной группы при С-1-атоме глюкозы получают лактон глюконовой кислоты (в общем случае – лактон гликоновой кислоты). Важнейшим продуктом окисления глюкозы в организме является глюкуроновая кислота, образующаяся при окислении атома С-6. Функция этой кислоты заключается в том, что она соединяется в организме с веществами, плохо растворимыми в воде. В результате связываемое вещество становится водорастворимым и выводится с мочой. Такой путь особенно важен для водонерастворимых стероидных гормонов, продуктов их распада, а также для выделения продуктов распада лекарственных препаратов.

Способность альдоз восстанавливать катионы металлов в щелочной среде используется для их качественного обнаружения в биологических жидкостях.



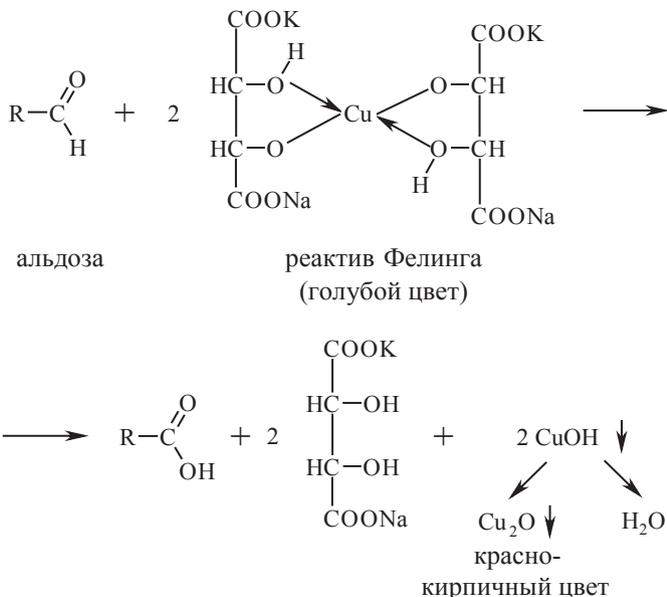
Реакция «серебряного зеркала». При добавлении к альдозе аммиачного раствора оксида серебра (реактива Толленса) происходит окислительно-восстановительная реакция с образованием металлического серебра:



альдоза реактив Толленса

Реакция «серебряного зеркала» может использоваться как качественная реакция на альдегиды.

Реакция с реактивом Фелинга. Альдозы под действием реактива Фелинга – щелочного раствора комплекса тартрата калия-натрия и гидроксида меди (II) – окисляются до кислот, при этом образуется осадок оксида меди (I) желтого цвета, который при дальнейшем нагревании отдает воду и превращается в оксид меди (I) красно-кирпичного цвета:



Эта реакция также используется для распознавания альдегидов и кетонов – альдегиды окисляются до карбоновых кислот, а кетоны с реактивом Фелинга не реагируют.

Эпимеризация. В слабощелочном растворе *D*-глюкоза находится в равновесии с кетогексозой (*D*-фруктозой) и альдогексозой (*D*-маннозой). Происходит изомеризация моносахаридов, т. е. получение из одного моносахарида равновесной смеси моносахаридов, различающихся конфигурациями атомов С-1 и С-2 (рис. 15).

Так, водный раствор *D*-глюкозы после добавления к нему известковой воды через 5 суток имеет следующий состав: *D*-глюкоза – 63,5 %, *D*-манноза – 2,5 % и *D*-фруктоза – 31 %.

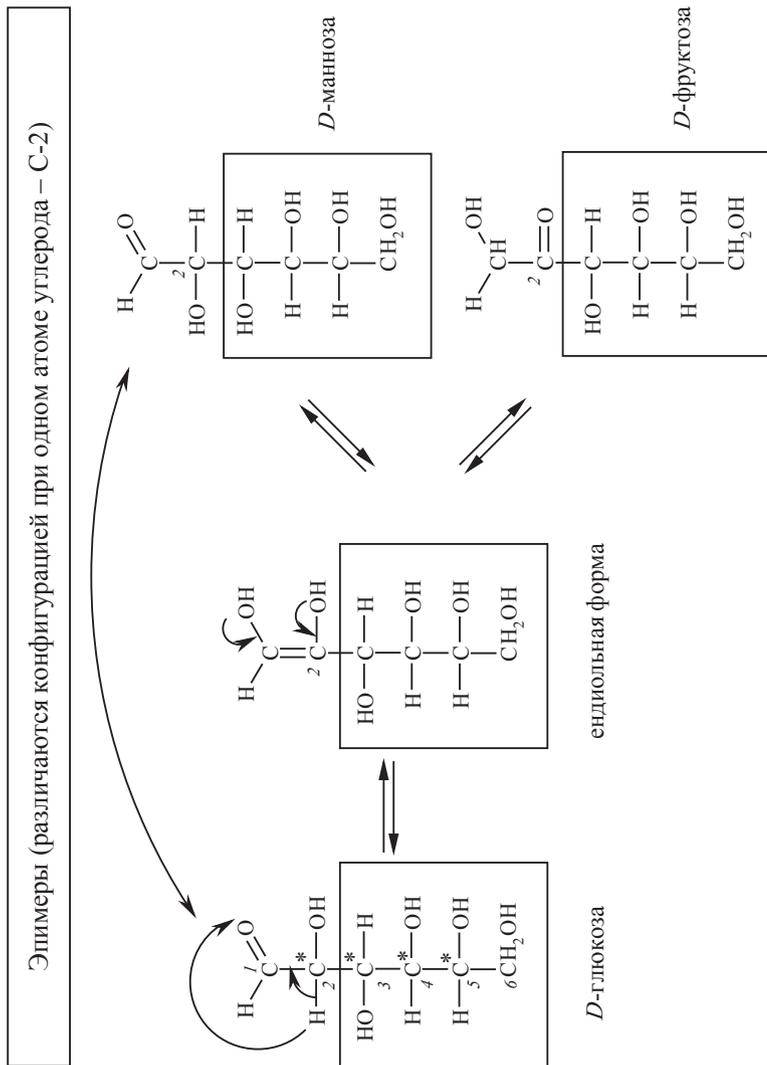
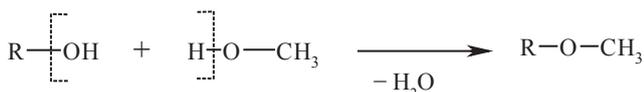
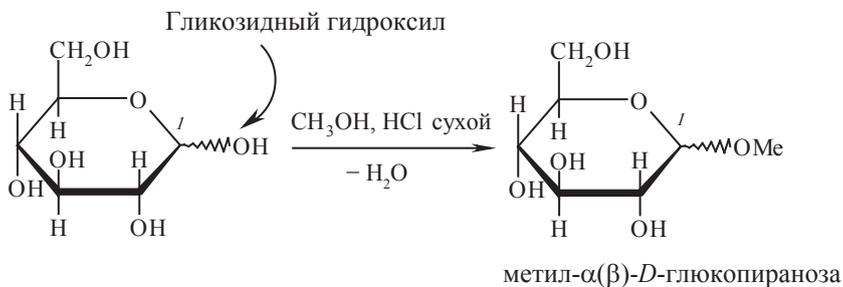


Рис. 15. Способность альдоз и кетоз к взаимному переходу друг в друга в слабощелочной среде

Образование гликозидов. При взаимодействии полуацетальной (гликозидной) OH-группы со спиртами в условиях кислотного катализа происходит отщепление молекулы воды с образованием O-гликозида:



При взаимодействии гликозидной OH-группы с NH₂-группой образуется N-гликозид. N-гликозидная связь присутствует в нуклеотидах и гликопротеинах.

2.3.4. Важнейшие представители моносахаридов

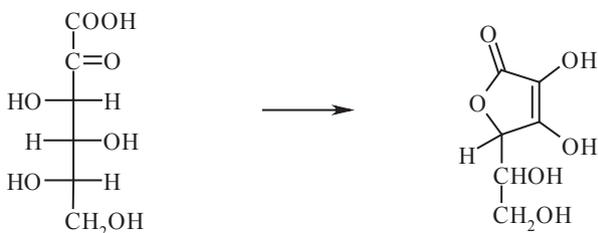
Из альдопентоз наиболее важна ***D*-рибоза** как компонент РНК и коферментов нуклеотидной природы. В нуклеотидах ДНК место *D*-рибозы занимает ее производное – 2-дезоксид-*D*-рибоза (кратко – дезоксирибоза), отличающаяся отсутствием гидроксигруппы у 2-го атома углерода. В этих соединениях рибоза и дезоксирибоза всегда присутствуют в форме β -фуранозы (табл. 6).

Из альдогексоз наиболее важна ***D*-глюкоза**. Полимеры глюкозы, прежде всего целлюлоза и крахмал, составляют значительную часть биомассы. *D*-глюкоза – важнейший углевод, который служит источником получения энергии для организма. Основным потребителем глюкозы является мозг. ***D*-галактоза**, составная

часть молочного сахара, – это важнейший компонент пищевого рациона (см. табл. 6).

Наиболее важной кетогексозой считается **D-фруктоза**. В свободной форме она содержится во фруктовых соках и в меде. В связанной форме фруктоза присутствует в сахарозе и в растительных полисахаридах. Фосфорный эфир фруктозы является ключевым промежуточным продуктом биохимического расщепления глюкозы и синтеза глюкозы из неуглеводных продуктов (см. табл. 6).

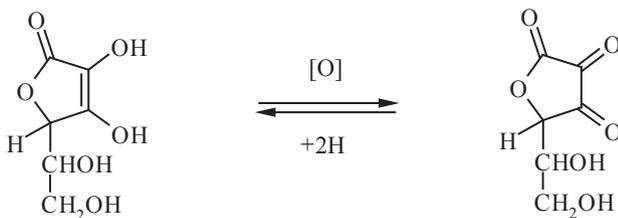
Аскорбиновая кислота (витамин С) по структуре близка к моносахаридам и представляет собой циклический сложный эфир γ -лактона 2-оксо-*L*-гулоновой кислоты.



2-оксо-*L*-гулоновая кислота

L-аскорбиновая кислота

Это довольно сильная органическая кислота (рКа 4,2), при диссоциации она отщепляет протон одной из гидроксильных групп ендиольного фрагмента. Обладает сильными восстановительными свойствами. Образующаяся при окислении дегидроаскорбиновая кислота легко восстанавливается в аскорбиновую.

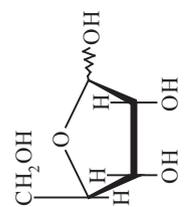
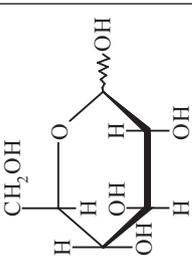
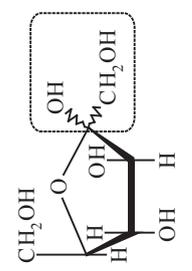
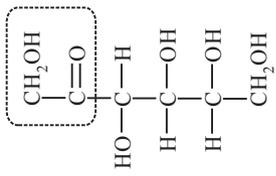


L-аскорбиновая кислота

L-дегидроаскорбиновая кислота

Таблица 6

Важнейшие представители моносахаридов

Альдозы		Кетозы	
 <p><i>D</i>-рибоза</p>	 <p><i>D</i>-глюкоза</p>	 <p><i>D</i>-фруктоза</p>	 <p><i>D</i>-фруктоза</p>

Аскорбиновая кислота является восстановителем во многих биохимических процессах. Особенно важна ее роль в системе антиоксидантной защиты клетки благодаря способности восстанавливать радикальные формы витамина Е. Витамин С необходим для созревания коллагена – основного белка соединительной ткани. Суточная потребность человека в витамине С составляет 50–100 мг (потребность в других витаминах ниже). Источниками витамина С служат свежие фрукты, ягоды. При термической обработке этот витамин разрушается. При дефиците витамина С развивается цинга, проявляющаяся прежде всего повышенной ломкостью кровеносных капилляров, подкожными кровоизлияниями, кровоточивостью десен.

2.4. Дисахариды

Дисахариды состоят из двух ковалентно связанных друг с другом остатков моносахаридов одинаковой или разной природы. Химическая связь между моносахаридными остатками – *связь гликозидная*, в ее образовании участвует полуацетальный гидроксил одного моносахарида и гидроксильная группа другого моносахарида по схеме



где R и R' – два моносахаридных остатка.

2.4.1. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды

Существуют два типа связывания моносахаридных остатков в дисахаридах.

1. Образование гликозидной связи в результате взаимодействия полуацетальной (гликозидной) OH-группы одного и любой OH-группы, кроме гликозидной, другого моносахарида.

При этом в дисахариде остается свободной одна полуацетальная гидроксильная группа и сохраняется способность к раскрытию цикла, что обуславливает восстанавливающие

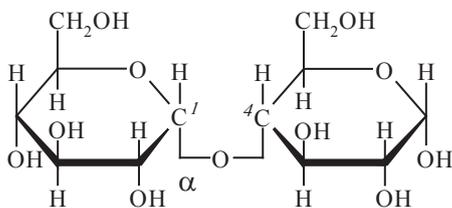
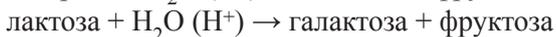
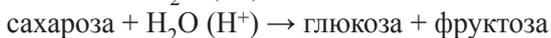
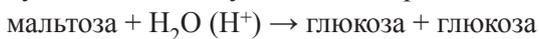
свойства и мутаротацию свежеприготовленных растворов таких дисахаридов. Дисахариды, способные к раскрытию цикла, называют в о с т а н а в л и в а ю щ и м и. Представителями восстанавливающих дисахаридов являются мальтоза, лактоза, целлобиоза.

2. Образование гликозидной связи в результате взаимодействия полуацетальных (гликозидных) OH-групп обоих моносахаридов.

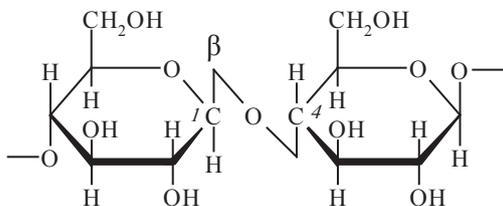
Вследствие того что гликозидная связь образуется за счет обеих гидроксильных групп при аномерных атомах углерода, в таких дисахаридов нет свободных полуацетальных гидроксильных групп, а значит, такие дисахариды не способны к раскрытию цикла, их растворы не мутаротируют. По этой же причине они не проявляют восстанавливающих свойств и называются н е в о с т а н а в л и в а ю щ и м и.

Поскольку атом С-1 в циклической форме является асимметрическим, при образовании гликозидной связи могут возникнуть два различных типа конфигурации – в зависимости от того, какая форма моносахарида (α или β) связывается с другой молекулой сахара. Если OH-группы, участвующие в реакции, находятся в одинаковой позиции в структуре кольца, то образуется β -гликозидная связь.

Гликозидную связь можно легко разрушить гидролитическим путем (присоединением молекулы воды) в кислой среде, при этом образуются две молекулы моносахаридов:



α -гликозидная связь (в мальтозе)



β-гликозидная связь (в целлюлозе)

В организме эти реакции катализируются ферментами и составляют суть переваривания дисахаридов.

2.4.2. Важнейшие представители дисахаридов

Восстанавливающие дисахариды. Благодаря наличию в молекулах дисахаридов данного типа полуацетального гидроксила они так же, как и моносахариды, способны к таутомерным превращениям и проявлению восстанавливающих свойств. Важнейшие из восстанавливающих дисахаридов – мальтоза и лактоза.

Мальтоза (солодовый сахар) – основной продукт ферментативного гидролиза крахмала под действием фермента α-амилазы, выделяемого слюнными железами, а также содержащегося в солоде, т. е. в проросших, а затем высушенных и измельченных зернах хлебных злаков. Данное соединение содержит два остатка D-глюкопиранозы, соединенных α-гликозидной связью между атомом C-1 (аномерным) одного остатка глюкозы и атомом C-4 второго остатка (рис. 16).

Лактоза (молочный сахар) содержится в молоке млекопитающих. В коровьем молоке до 4,5 % лактозы, в женском молоке – до 7,5 %. В молекуле лактозы полуацетальная OH-группа остатка галактозы связана β-гликозидной связью с атомом C-4 остатка глюкозы (рис. 17).

Участвующий в образовании гликозидной связи полуацетальный атом углерода D-галактопиранозы имеет β-конфигурацию.

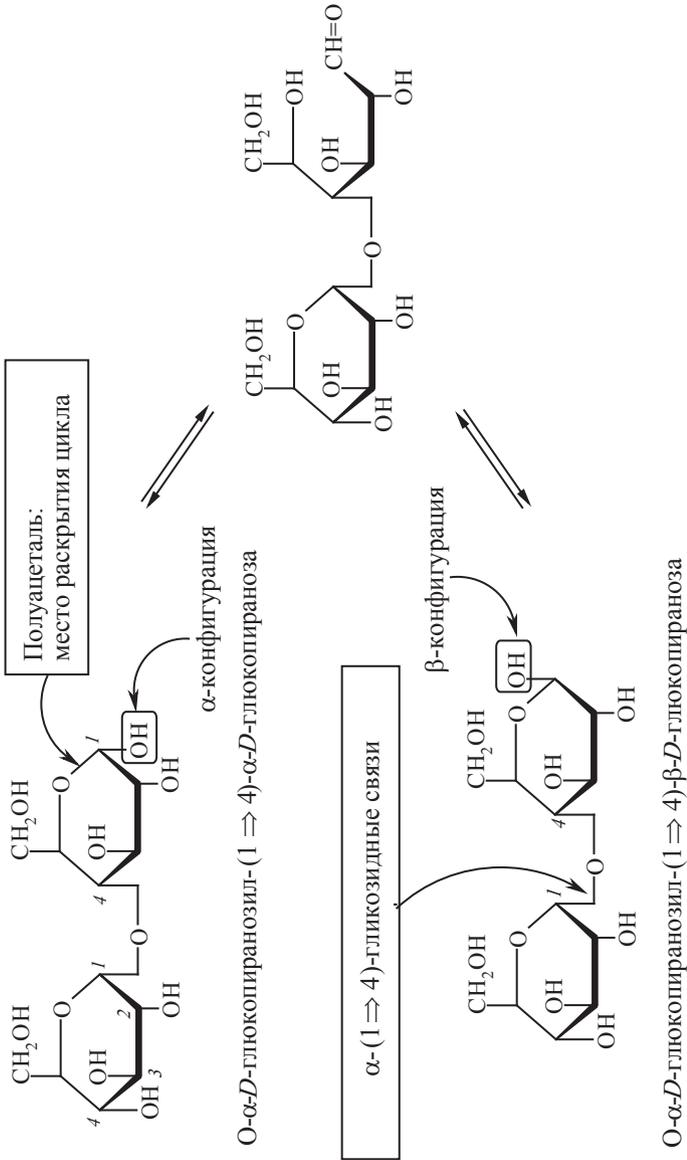


Рис. 16. Стрoение мальтозы

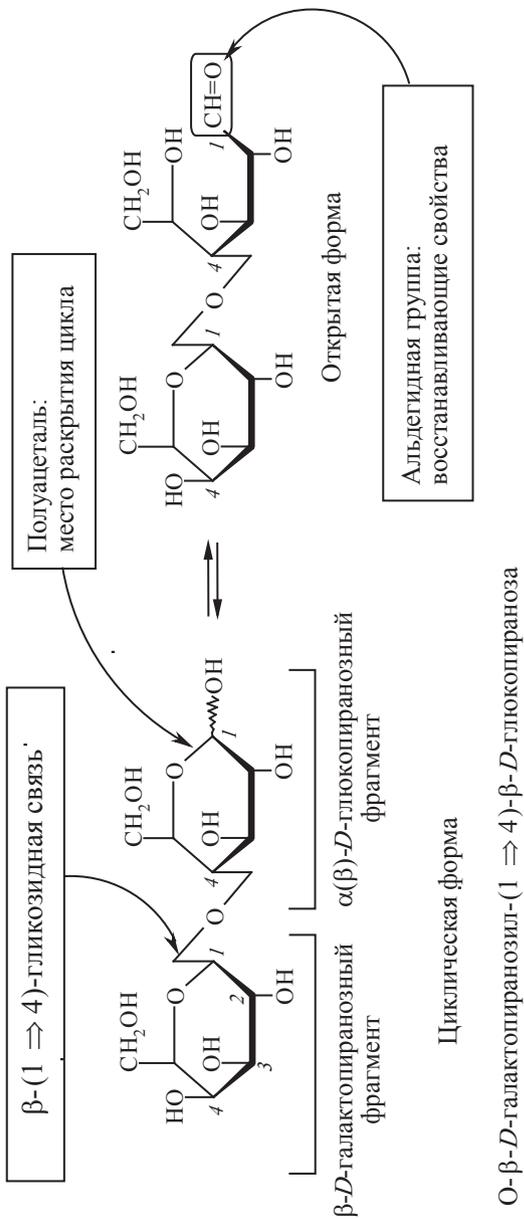
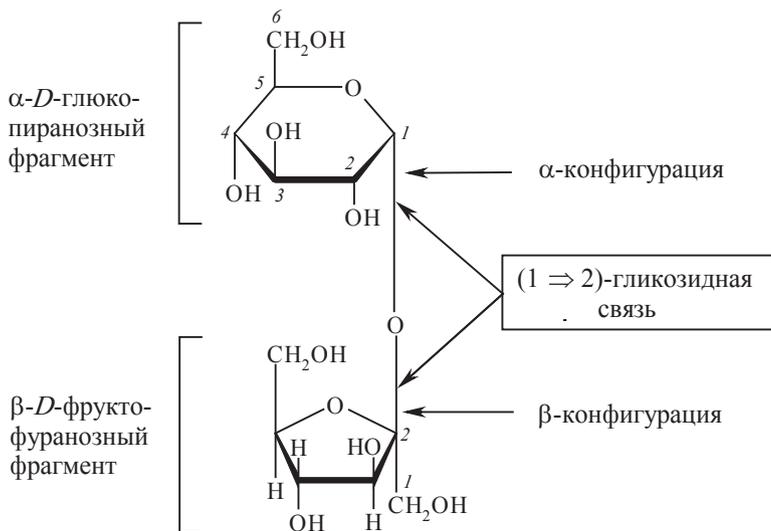


Рис. 17. Строение лактозы

Аномерный атом глюкопиранозного фрагмента может иметь как α -, так и β -конфигурацию.

Невосстанавливающие дисахариды. Невосстанавливающие дисахариды не имеют OH-группы ни при одном аномерном центре, в результате чего они не проявляют восстанавливающих свойств. Примером такого невосстанавливающего дисахарида служит сахароза.

Сахароза – основной промежуточный продукт фотосинтеза (рис. 18).



α -D-глюкопиранозил-(1 \Rightarrow 2)- β -D-фруктофуранозид

Рис. 18. Строение сахарозы

У многих растений сахара транспортируются по сосудистой системе от листьев к другим частям растения именно в форме сахарозы. Данный дисахарид обладает наибольшей сладостью в сравнении с другими дисахаридами и глюкозой и поэтому широко используется в питании. Источником сахарозы являются растения с высоким ее содержанием, такие как сахарная свекла

и сахарный тростник, а также фрукты, мед. Состоит сахароза из остатков *D*-глюкозы и *D*-фруктозы, соединенных друг с другом за счет полуацетальных гидроксидов.

Отсутствие свободных полуацетальных гидроксидов делает сахарозу неспособной к раскрытию цикла и проявлению восстанавливающих свойств.

2.5. Полисахариды

Полисахариды – это высокомолекулярные углеводы, представляющие собой продукты поликонденсации моносахаридов или их производных.

По химической природе полисахариды следует рассматривать как полигликозиды. Каждое звено моносахарида соединено гликозидными связями с предыдущим и последующими звеньями. При этом для связи с последующим звеном служит полуацетальная (гликозидная) ОН-группа, а для связи с предыдущим – гидроксильная группа, чаще всего у атомов С-4 или С-6. В полисахаридах растительного происхождения в основном осуществляются 1,4- и 1,6-гликозидные связи, а в полисахаридах животного и бактериального происхождения дополнительно имеются также 1,3- и 1,2-гликозидные связи.

Данные углеводы обладают высокой устойчивостью в щелочной среде, но легко гидролизуются в кислой среде. Полный гидролиз полисахаридов приводит к образованию моносахаридов или их производных, а неполный – к ряду промежуточных олигосахаридов, в том числе и дисахаридов.

2.5.1. Гомополисахариды и гетерополисахариды

Полисахариды, состоящие из моносахаридных звеньев одного типа, называются гомополисахаридами. К гомополисахаридам относятся многие полисахариды растительного (крахмал, целлюлоза, пектиновые вещества), животного (гликоген, хитин) и бактериального (декстраны) происхождения

Гетерополисахариды построены из различных моносахаридных звеньев. К их числу относятся многие животные и бактериальные полисахариды. В организме гетерополисахариды связаны с белками и образуют сложные надмолекулярные комплексы.

Гомо- и гетерополисахариды могут быть линейными или разветвленными.

2.5.2. Важнейшие представители полисахаридов

Растительные гомополисахариды. Гомополисахариды, построенные из остатков глюкозы, имеют большое биологическое значение.

Крахмал $[(C_6H_{10}O_5)_n]$ – важнейший резервный полисахарид растений, в котором основной тип связи α -(1→4) представляет собой смесь двух полисахаридов, построенных из остатков *D*-глюкопиранозы: амилозы (10–20 %) и амилопектина (80–90 %) (рис. 19).

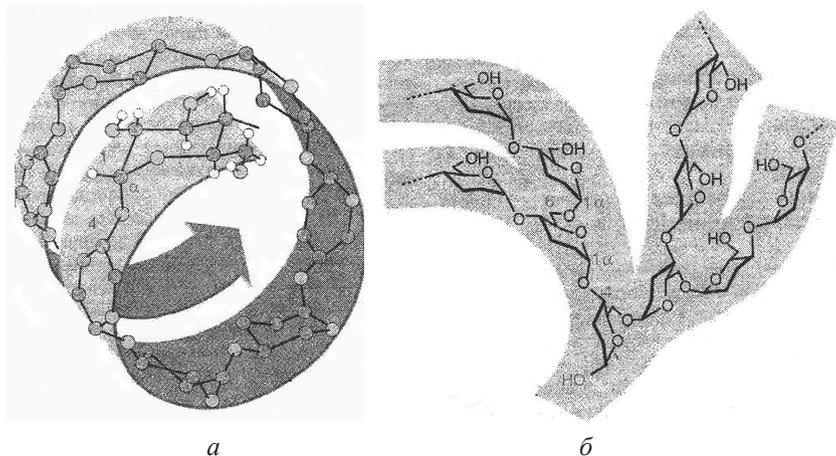


Рис. 19. Крахмал: *а* – амилоза, *б* – амилопектин
(Кольман Я., Рём К.-Г. Наглядная биохимия. 2-е изд.
М. : Мир, 2004. С. 49)

Крахмальные гранулы практически не растворяются в холодной воде, но они сильно набухают при нагревании. При продолжи-

тельном кипячении примерно 15–25 % крахмала переходит в раствор в виде коллоида. Этот «растворимый крахмал» – амилоза. Остальная часть, амилопектин, не растворяется даже при очень длительном кипячении.

Амилоза состоит из неразветвленных цепей, включающих 200–300 остатков глюкозы, соединенных α -(1 \rightarrow 4)-гликозидной связью (рис. 20).

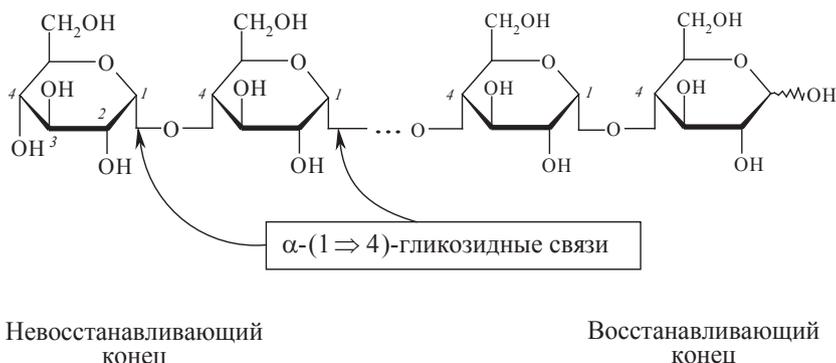


Рис. 20. Строение амилозы

Цепи амилозы свернуты в спираль, в которой на один виток приходится 6–8 остатков глюкозы. Во внутренний канал спирали могут входить подходящие по размеру молекулы (например молекулы йода), образуя комплексы – соединения включения или соединения «гость – хозяин». Комплекс амилозы с йодом имеет синюю окраску, что используется для обнаружения крахмала (йод-крахмальная проба).

Амилопектин имеет, в отличие от амилозы, разветвленную структуру (рис. 21). В среднем один из 20–25 остатков глюкозы содержит боковую цепь, присоединенную в положении α -(1 \rightarrow 6). В основной цепи *D*-глюкопиранозные остатки соединены α -(1 \rightarrow 4)-гликозидной связью. Молекула амилопектина может включать сотни тысяч остатков глюкозы и иметь молекулярную массу порядка 1–6 млн дальтон.

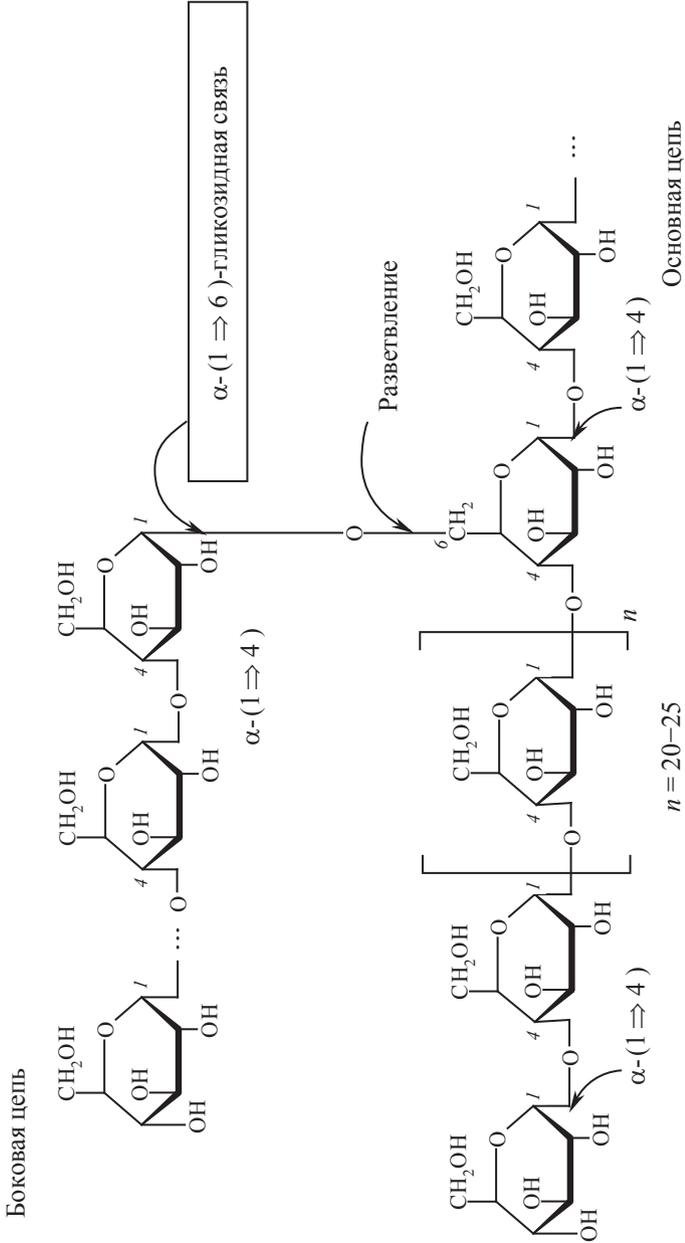
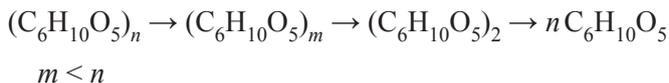


Рис. 21. Строение амилопектина

В процессе переваривания крахмала под действием ферментов идет ступенчатый гидролиз:



крахмал декстрины мальтоза глюкоза

Целлюлоза (клетчатка) – линейный гомополисахарид, построенный из остатков *D*-глюкопиранозы, соединенных β-(1 → 4)-гликозидной связью; является наиболее распространенным растительным полисахаридом (рис. 22).

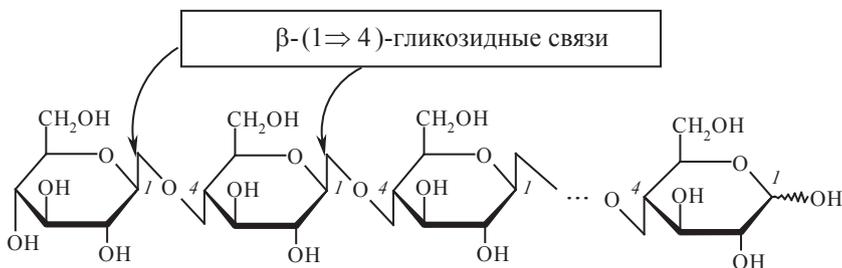


Рис. 22. Строение целлюлозы

В клеточных стенках растений доля целлюлозы составляет 40–50 %, а в хлопковом волокне – 98 %. Молекулы целлюлозы содержат 2 500–12 000 остатков глюкозы, что соответствует молекулярной массе от 400 тыс. до 1–2 млн дальтон.

Целлюлоза не расщепляется ферментами желудочно-кишечного тракта, но она является необходимым для нормального питания балластным веществом, усиливающим перистальтику кишечника и способствующим нормальному формированию каловых масс.

Гомополисахариды животного мира. К гомополисахаридам животного мира относятся гликоген и хитин.

Сведения о важнейших природных полисахаридах приведены в табл. 7.

Таблица 7

Важнейшие природные полисахариды

Название	Повторяющееся звено, характер связи	Гомополисахариды		Биологическая роль
		Число моносахаридных звеньев		
Крахмал (амилоза)	Глюкоза, $\alpha(1 \rightarrow 4)$ -связи	50–5 000		Резервный полисахарид растений
Крахмал (амилопектин)	Глюкоза, $\alpha(1 \rightarrow 4)$ - и $\alpha(1 \rightarrow 6)$ -связи, разветвления через 20–25 звеньев	До 10 ⁶		
Гликоген	Глюкоза, $\alpha(1 \rightarrow 4)$ - и $\alpha(1 \rightarrow 6)$ -связи, разветвления через 8–12 звеньев	До 50 000		Резервный полисахарид животных, грибов, бактерий
Целлюлоза	Глюкоза, $\beta(1 \rightarrow 4)$ -связи	До 15 000		Структурный полисахарид клеточных стенок растений
Хитин	N-ацетилглюкозамин, $\beta(1 \rightarrow 4)$ -связи	Очень большое		Структурный полисахарид клеточных стенок членистоногих
Декстран	Глюкоза, $\alpha(1 \rightarrow 6)$ - и $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -связи, разветвленный	Вариабельно		Структурная (адгезия бактериальных клеток)
Гетерополисахариды				
Мурамин	N-ацетилглюкозамин, N-ацетилмурамовая кислота, $\beta(1 \rightarrow 4)$ -связи	Очень большое		Структурный полисахарид клеточных стенок бактерий
Агароза	D-Галактоза и L-3,6-антидигогалактоза, $\beta(1 \rightarrow 4)$ - и $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -связи	1 000		Структурный полисахарид клеточных стенок водорослей
Гиалуроновая кислота	Глюкуроновая кислота и N-ацетилглюкозамин, $\beta(1 \rightarrow 3)$ - и $\beta(1 \rightarrow 4)$ -связи	До 100 000		Структурная (компоненты межклеточного вещества соединительной ткани)
Хондроитин-сульфаты	Глюкуроновая кислота и сульфатированный N-ацетилгалактозамин, $\beta(1 \rightarrow 3)$ - и $\beta(1 \rightarrow 4)$ -связи	200–300		
Гепарин	Глюкозамин, глюкуроновая кислота, L-идуроновая кислота, $\alpha(1 \rightarrow 4)$ - и $\beta(1 \rightarrow 4)$ -связи	50–100		Снижает свертываемость крови

Гликоген – важнейший резервный полисахарид животного мира. По строению он подобен амилопектину, но имеет бóльшую молекулярную массу и еще большее разветвление цепей. Данный полисахарид построен из остатков *D*-глюкопиранозы, связанных в положении $\alpha(1 \rightarrow 4)$. Точки разветвления располагаются в среднем через каждые 8–10 остатков глюкозы. Запасается в печени и служит источником глюкозы крови. Сильное разветвление молекулы способствует выполнению гликогеном энергетической функции, так как только при наличии большого числа концевых остатков можно обеспечить быстрое отщепление нужного количества молекул глюкозы.

Гетерополисахариды – сополимеры двух или большего числа различных моносахаридов. Они широко распространены как в растительном, так и в животном мире (см. табл. 7). В организме животных и человека гетерополисахариды, как правило, встречаются в комплексе с белками (протеогликанами и гликопротеидами) и жирами (гликолипидами), в которых на долю полисахаридов приходится основная часть молекулы (до 90 % и более). Практически все гетерополисахариды входят в состав соединительной ткани, а некоторые – в состав секретов и слизи. Важное значение для организма имеют гиалуроновая кислота, хондроитинсульфат и гепарин.

3. ЛИПИДЫ

Л и п и д ы (от греч. *lipos* – жир) – это название большой и относительно разнородной группы органических веществ, содержащихся в животных и растительных тканях. Общим для липидов является то, что они не растворимы в воде, но растворимы в органических растворителях, таких как метанол, ацетон, хлороформ и бензол.

3.1. Биологические функции липидов

Энергетическая. Наряду с углеводами липиды – основное энергетическое топливо клетки. Липиды имеют преимущества перед углеводами: при сжигании 1 г липидов выделяется 38,9 кДж, а при сжигании углеводов – 16,7 кДж.

Структурная. Фосфолипиды и гликолипиды вместе с белками входят в состав биологических мембран. От структуры липидного слоя, от его агрегатного состояния зависит активность мембранно-связанных ферментов.

Защитная. Подкожная жировая клетчатка выполняет функцию механической защиты.

Терморегуляторная. Жировые отложения в подкожной ткани и вокруг различных органов обладают высокими теплоизолирующими свойствами.

Регуляторная. Ряд гормонов, такие как половые гормоны, гормоны коры надпочечников, – производные липидов. Из полиненасыщенных жирных кислот образуются простагландины.

Транспортная. Липиды обеспечивают всасывание в кишечнике незаменимых жирных кислот и жирорастворимых витаминов. Например, всасывание каротина (предшественника витамина А) в отсутствие жира происходит только на 10 %.

Кроме того, жир – источник эндогенной воды в организме. При окислении 100 г липидов образуется 107 г воды. Углеводы, окисляясь, дают воды значительно меньше.

3.2. Классификация липидов

Единой классификации липидов не существует по причине разнообразия строения органических соединений, относящихся к этому классу. Традиционно в биохимии липиды делят на омыляемые и неомыляемые (рис. 23).

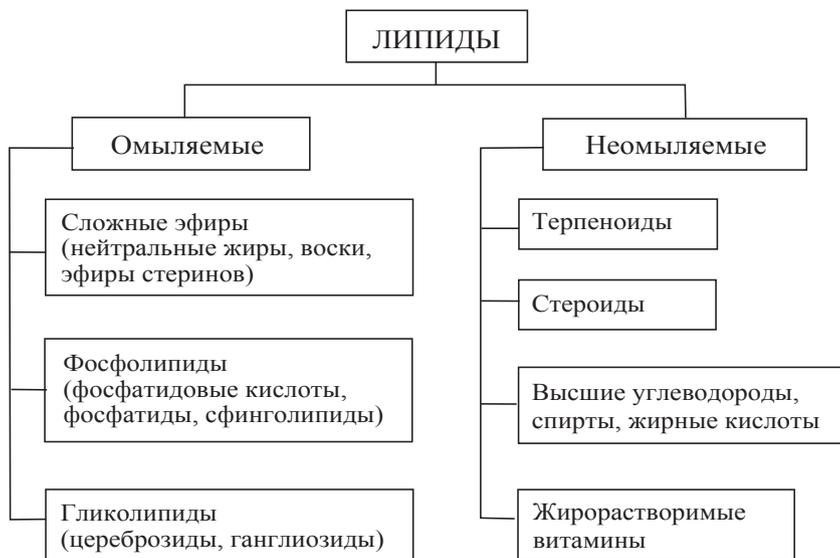


Рис. 23. Классификация липидов

Омыляемые липиды вступают в реакцию щелочного гидролиза с разрывом сложноэфирной или амидной связи. Неомыляемые липиды гидролизу не подвергаются.

3.3. Омыляемые липиды

3.3.1. Строение и биологические свойства омыляемых липидов

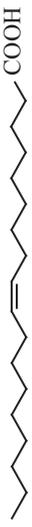
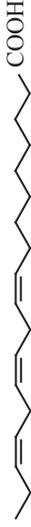
Структурными компонентами омыляемых липидов являются высшие жирные кислоты ($R-COOH$, где R содержит не менее 4 атомов углерода). В табл. 8 приведен ряд алифатических карбоновых кислот, обнаруженных в растительных и животных тканях. В высших растениях и животных жирах содержатся главным образом жирные кислоты с длинной и неразветвленной цепью из 16 и 18 атомов углерода, а именно пальмитиновая и стеариновая. Все длинноцепочечные природные жирные кислоты состоят из четного числа углеродных атомов.

Ненасыщенные жирные кислоты имеют одну (мононенасыщенные) или несколько (полиненасыщенные) двойных связей. Двойные связи полиненасыщенных жирных кислот располагаются, как правило, не ранее атома $C-9$ и разделены метиленовыми мостиками $-CH_2-$. Из двух возможных *цис*- и *транс*-конфигураций двойной связи в природных липидах присутствует лишь *цис*-форма. Положение двойных связей в молекуле жирной кислоты может быть схематично показано либо номером атома углерода, считая от карбоксильной группы, либо номером атома углерода, считая от конца цепи. В этом случае используется так называемая омега-номенклатура жирных кислот. Большинство природных жирных кислот имеют двойные связи у 3-го, 6-го или 9-го атомов углерода, считая от конца цепи, и обозначаются как $\omega-3$, $\omega-6$ и $\omega-9$ соответственно. К наиболее распространенным ненасыщенным кислотам относятся олеиновая, линолевая и линоленовая. Полиненасыщенные $\omega-3$ и $\omega-6$ жирные кислоты – арахидоновая, линолевая и линоленовая – являются незаменимыми, в организме не синтезируются и должны поступать с пищей.

В омыляемых липидах структурные компоненты соединены сложноэфирной связью, которая легко гидролизуеться в воде под действием щелочей или ферментов. Омыляемые липиды включают три группы соединений: сложные эфиры, фосфолипиды и гликолипиды.

Таблица 8

Некоторые природные жирные кислоты, преобладающие в животных жирах

Тривиальное название	Число С-атомов  Число двойных связей Положение двойных связей	Структурная формула
Пальмитиновая	16 : 0	
Стеариновая	18 : 0	
Олеиновая	18 : 1; 9 (ω-9)	
Линолевая*	18 : 2; 9, 12 (ω-6)	
Линоленовая*	18 : 3; 9, 12, 15 (ω-3)	
Арахидоновая*	20 : 4; 5, 8, 11, 14 (ω-6)	

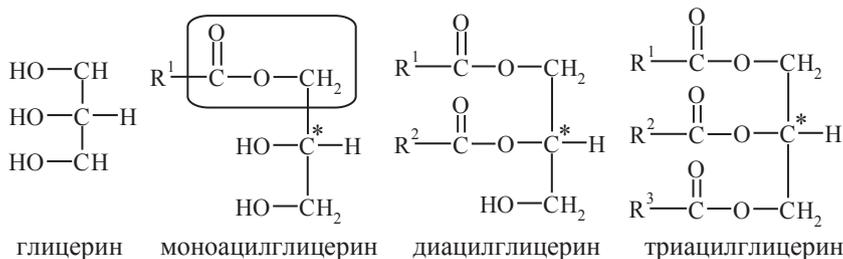
* Незаменимые жирные кислоты.

В группу **сложных эфиров** входят нейтральные жиры, воски и эфиры стероидов.

Нейтральные жиры – это сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и высших жирных кислот. Поскольку глицерин является трехатомным спиртом, жирные кислоты могут образовывать сложноэфирные связи с тремя гидроксильными группами, давая моноацилглицерины, диацилглицерины и триацилглицерины.

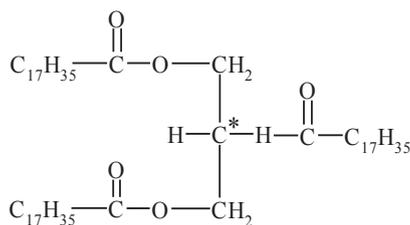
Образование
сложноэфирной связи

C* – асимметрический атом углерода



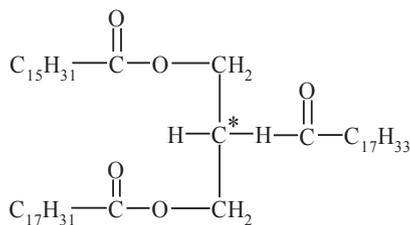
В природе, за редким исключением, встречаются только полные эфиры глицерина – триацилглицерины (ТАГ). Три остатка жирной кислоты могут различаться как по длине цепи, так и по числу двойных связей. Если ТАГ содержит разные жирные кислоты, то его называют **с м е ш а н н ы м**.

Простой триацилглицерин



Тристеарин
тристеароилглицерин

Смешанный триацилглицерин



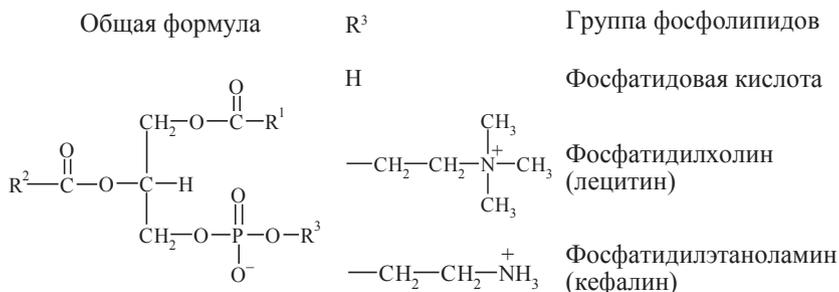
α -пальмито- β -олео- α' -линолеин
1-пальмитоил-2-олеоил-
3-линеоилглицерин

Твердые ТАГ называют жирами, жидкие – маслами. В ТАГ животного происхождения преобладают остатки насыщенных кислот, это, как правило, твердые вещества. Напротив, жидкие растительные масла содержат в основном остатки ненасыщенных кислот. В состав природных жиров и масел входят различные смешанные ТАГ. Например, в ТАГ сливочного масла и молока содержится заметное количество насыщенных жирных кислот с короткой цепью, в ТАГ льняного масла преобладает линолевая кислота (62 %), а в ТАГ оливкового – олеиновая (84 %).

Воски представляют собой сложные эфиры высших жирных кислот и высших высокомолекулярных одноатомных спиртов, а **эфиры стеринов** – сложные эфиры высшей жирной кислоты и стероидного спирта – стерина (см. подраздел 3.4).

Фосфолипиды служат главными компонентами биологических мембран. Их отличительным признаком является наличие остатка фосфорной кислоты. Общая структурная формула включает в себя остаток спирта – глицерина, гидроксильные группы которого у первого и второго углеродных атомов образуют сложные эфиры с жирными кислотами. Гидроксильная группа у третьего атома углерода образует сложноэфирную связь с остатком фосфорной кислоты.

Наиболее простой формой фосфолипидов являются **фосфатидовые кислоты** ($R^3=H$) – важнейшие предшественники в биосинтезе жиров и фосфолипидов.



Остаток фосфорной кислоты может образовывать сложно-эфирную связь с гидроксильными группами аминокспиртов (холин, этаноламин или серин), давая **фосфатиды**. Широко представлены в клетках различных тканей такие фосфатиды, как фосфатидилхолин (лецитин) и фосфатидилэтаноламин (кефалин).

Биологическая роль фосфолипидов как компонентов биомембран обусловлена их амфифильными свойствами: полярная часть молекулы, содержащая заряженные группы, обладает сродством к воде (гидрофильные свойства), а длинные углеводородные остатки жирных кислот проявляют сродство к неполярным органическим растворителям (липофильные свойства) (рис. 24).

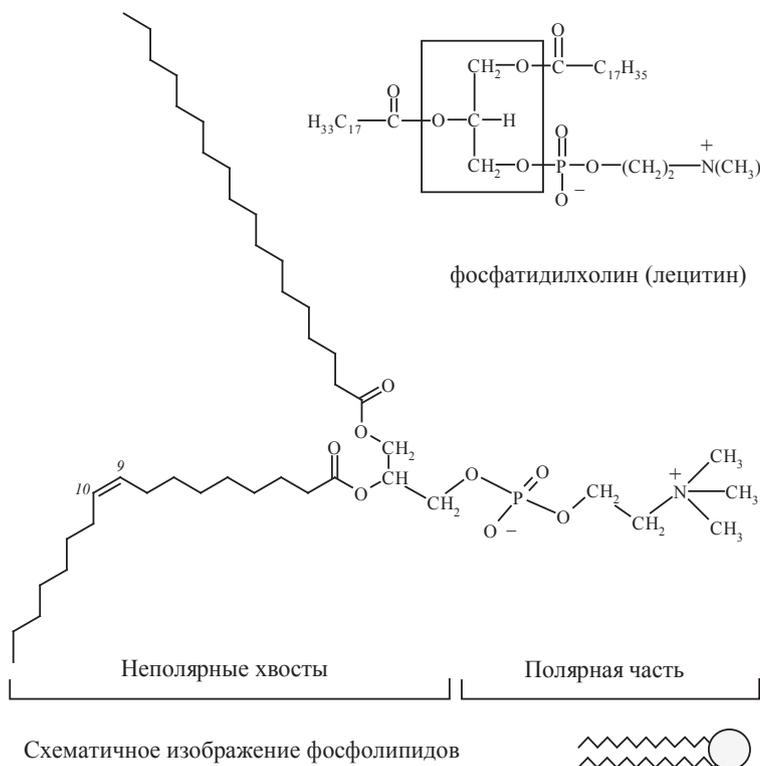


Рис. 24. Строение фосфатидилхолина (лецитина)

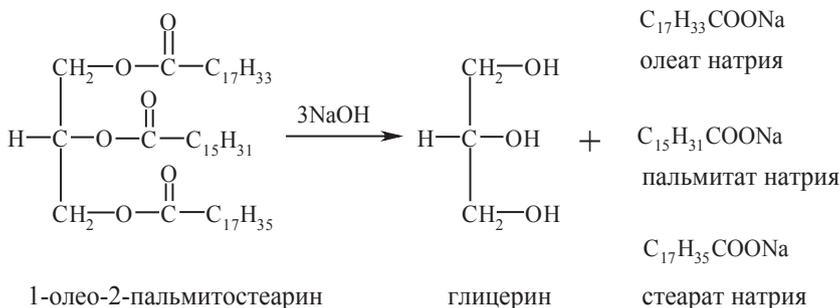
Ганглиозиды имеют более сложное строение, их углеводный компонент представлен олигосахаридом.

Обе группы гликозидов выполняют, по-видимому, рецепторные функции. Отмечено распределение цереброзидов и ганглиозидов в ткани мозга. Если в составе белого вещества преобладают цереброзиды, то в составе серого вещества – ганглиозиды.

3.3.2. Химические свойства омыляемых липидов

Гидролиз. Гидролиз – первая стадия утилизации и метаболизма пищевых жиров в организме. С его помощью устанавливают строение липидов.

Гидролиз липидов *in vitro* осуществляют при нагревании с водой в присутствии минеральных кислот или щелочей (омылении), в организме (*in vivo*) гидролиз происходит под действием ферментов липаз.

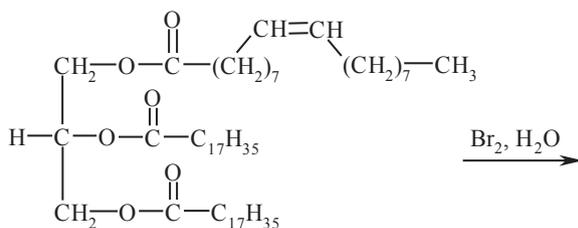


Соли высших жирных кислот называют мылами, отсюда реакция получила название «омыление».

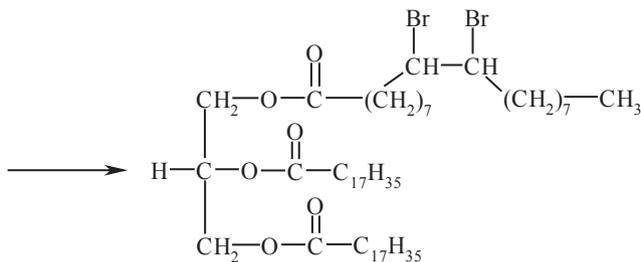
Реакция присоединения. Каталитическое гидрирование (гидрогенизация) относительно дешевых растительных масел – важный промышленный процесс получения твердых пищевых жиров. В этом случае водород насыщает двойные связи, и жидкие масла превращаются в твердые жиры.

Искусственное масло (маргарин) представляет собой эмульсию гидрогенизированного растительного масла в молоке с добавками веществ, придающих маргарину запах и вкус сливочного масла.

Важное значение в химическом анализе жиров имеет реакция галогенирования (присоединения I_2 , Br_2). При этом ненасыщенный ТАГ становится насыщенным и затвердевает, а I_2 или Br_2 обесцвечиваются. Количество присоединенного галогена характеризует степень ненасыщенности ТАГ и обозначается как «йодное число» или «бромное число».



1-олео-2,3-дистеарин



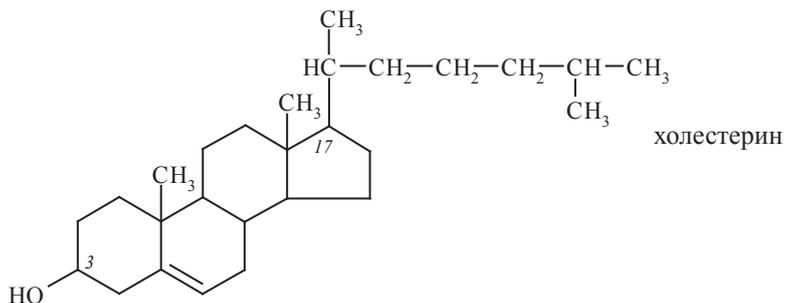
Реакция окисления. Окислительные процессы с участием липидов и их структурных компонентов достаточно разнообразны.

Один из наиболее важных процессов окисления липидов в организме – пероксидное окисление липидов (ПОЛ) в составе биомембран. Общая схема пероксидного окисления представляет собой типичный свободнорадикальный цепной процесс. В организме цепи инициируются радикалами HO^\bullet или HO_2^\bullet , которые образуются, например, при окислении иона железа (II) в водной

Стероиды. К стероидам относят стерины и образующиеся из них в процессе метаболизма желчные кислоты и стероидные гормоны.

Стерины – это стероидные спирты. Как правило, клетки стеринами богаты. В основе структуры стерина лежит скелет углеводорода холестерина. В качестве обязательного заместителя стерина содержат гидроксильную группу при атоме С-3, поэтому их названия оканчиваются на -ол.

Холестерин (холестерол) – наиболее распространенный представитель стерина. Присутствует практически во всех животных липидах, в крови и в желчи. В организме встречается как в свободном состоянии, так и в виде сложного эфира.

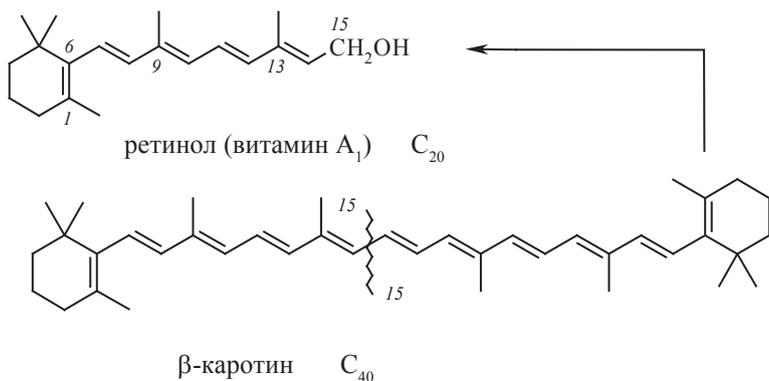


Данный представитель стерина является одним из главных компонентов плазматических мембран и липопротеинов плазмы крови, служит исходным веществом для синтеза стероидных гормонов, желчных кислот и витамина D₃.

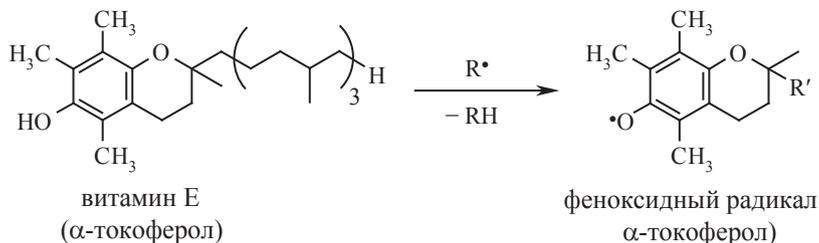
Избыток холестерина в организме человека приводит к образованию желчных камней, отложению эфиров холестерина на стенках сосудов, что повышает риск развития инфаркта миокарда и инсульта. Примечательно, что пищевой холестерин составляет всего 20 % от общего холестерина, все остальное количество синтезируется в печени из уксусной кислоты.

Жирорастворимые витамины. К этим неомыляемым липидам относятся витамины А, Е, D и витамины группы К.

Витамин А. Ретинол (витамин А₁) образуется при окислительном расщеплении провитамина β-каротина.



Витамин Е обладает антиокислительным свойством – способностью связывать появляющиеся в клетках активные свободные радикалы (участники ПОЛ) в относительно устойчивые и поэтому неспособные к продолжению цепи феноксидные радикалы.



Витамины группы К – это производные хинонов с боковыми изопrenoидными цепями: витамин К₁ (филлохинон) и витамин К₂ (менахинон). Филлохиноны открыты в растениях, а менахиноны имеются также и у животных.

Витамин К₁ впервые был изолирован из люцерны. Это производное 2-метил-1,4-нафтохинона, содержащего в 3-м положении фитильный радикал, имеющий 20 атомов углерода.

Витамин К₂ открыт в растениях и в организме животных и содержит в боковой цепи от 6 до 9 изопреновых единиц.

Все биомембраны построены одинаково: они состоят из двух слоев липидных молекул толщиной около 6 нм, в которые встроены белки. Некоторые мембраны содержат, кроме того, углеводы, связанные с липидами и белками. Соотношение липиды : белки : углеводы является характерным для клетки или мембраны и существенно варьируется в зависимости от типа клеток или мембран (рис. 25).

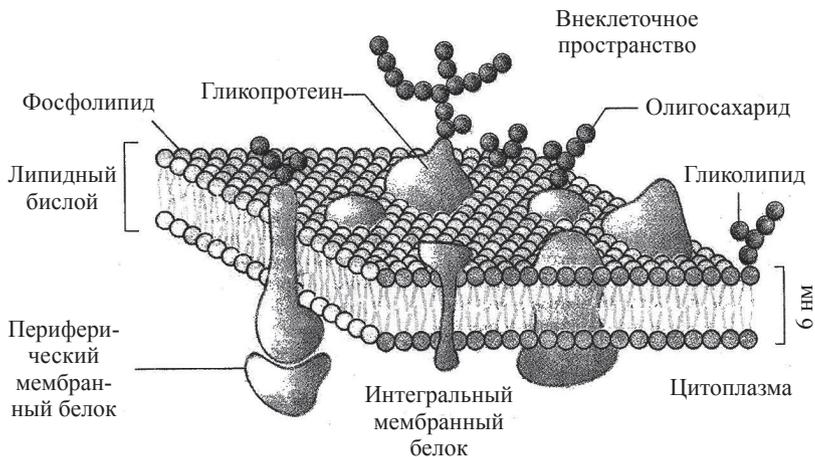


Рис. 25. Модель структуры мембраны (Кольман Я., Рём К.-Г. Наглядная биохимия. 2-е изд. М. : Мир, 2004. С. 217)

Компоненты мембран удерживаются нековалентными связями, вследствие чего они обладают лишь относительной подвижностью, т. е. могут диффундировать в пределах липидного бислоя. Текучесть мембран зависит от липидного состава и температуры окружающей среды. С увеличением содержания ненасыщенных жирных кислот текучесть возрастает, так как наличие двойных связей способствует нарушению полукристаллической мембранной структуры. Подвижными являются и мембранные белки. Если белки не закреплены в мембране, они «плавают» в липидном бислое, как в жидкости. Поэтому говорят, что биомембраны имеют жидкостно-мозаичную структуру.

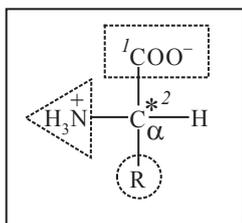
4. АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ

4.1. Аминокислоты

Аминокислоты – гетерофункциональные соединения, имеющие в своем составе карбоксильную группу ($-\text{COOH}$) и аминогруппу ($-\text{NH}_2$). В создании белков участвуют 20 природных аминокислот. Они связываются между собой в длинные цепи, которые образуют основу белковой молекулы большой молекулярной массы. Комбинируя разную последовательность этих аминокислот, можно создавать бесчисленное множество белковых молекул.

4.1.1. Структура аминокислот

Природные аминокислоты являются 2-аминокарбоновыми кислотами (или α -аминокислотами). У α -аминокислот при атоме углерода С-2 ($\text{C}\alpha$) имеются четыре различных заместителя: карбоксильная группа $-\text{COOH}$, аминогруппа $-\text{NH}_2$, атом водорода $-\text{H}$ и боковая цепь $-\text{R}$.



Таким образом, все α -аминокислоты, кроме глицина, имеют асимметрический (хиральный) α -углеродный атом и поэтому существуют в виде двух энантиомеров (L - и D -аминокислот) (рис. 26).

Природные белки построены из L - α -аминокислот. D -аминокислоты встречаются в бактериях и пептидных антибиотиках.

Классификация аминокислот основана как на строении, так и на полярности боковых цепей (табл. 9).

По своей биологической ценности аминокислоты делятся на заменимые и незаменимые. Незаменимые аминокислоты обязательно должны поступать с пищей.

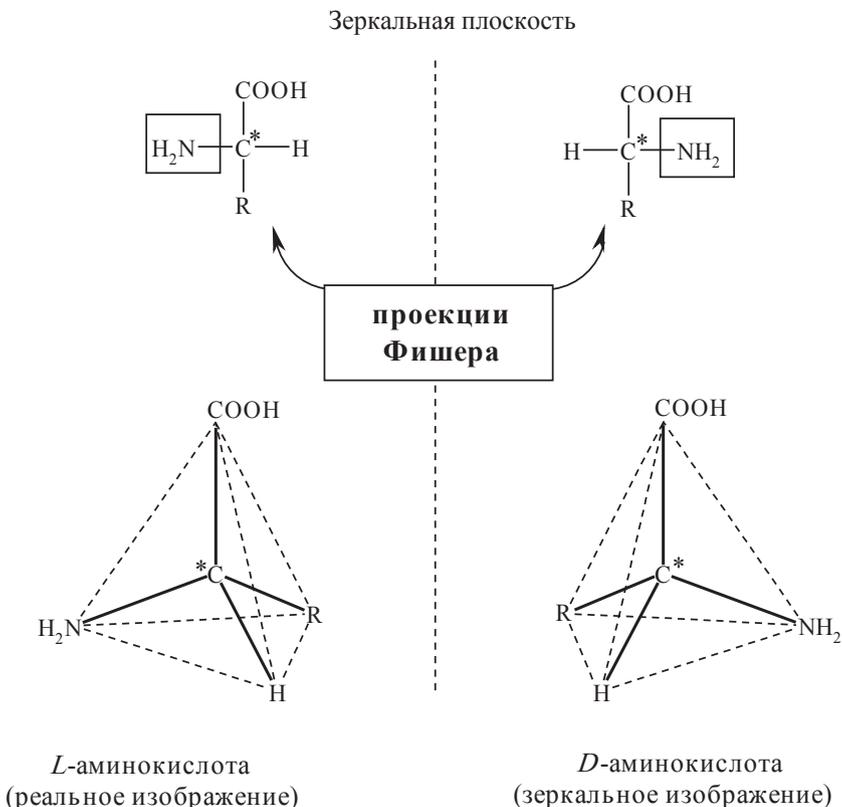


Рис. 26. Оптические изомеры аминокислот

4.1.2. Кислотно-основные и химические свойства аминокислот

Кислотно-основные и химические свойства аминокислот обусловлены их амфотерностью: они имеют две функциональные группы с противоположными свойствами – кислотную карбоксильную группу и основную аминогруппу.

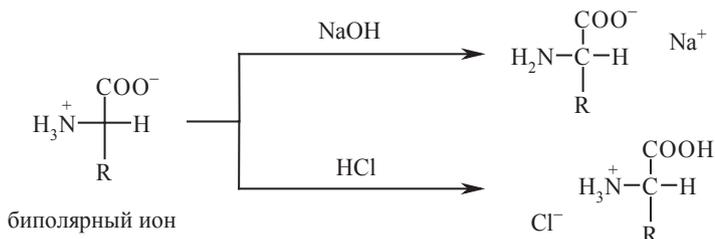
Кислотно-основные свойства. В водном растворе аминокислоты существуют в форме биполярных ионов, или цвиттер-ионов (за счет перехода протона от карбоксильной группы

Классификация аминокислот в соответствии с полярностью их R-групп (при pH 7)

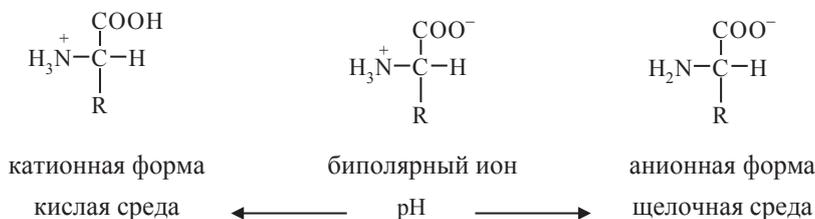
Неполярные (гидрофобные) R-группы					
Глицин Gly (G)	Аланин Ala (A)	Валин* Val (V)	Лейцин* Leu (L)	Изолейцин* Ile (I)	
Пролин Pro (P)	Метионин* Met (M)	Фенилаланин* Phe (F)	Триптофан* Trp (W)		
Незаряженные полярные R-группы					
Серин Ser (S)	Треонин* Thr (T)	Цистеин Cys (C)	Тирозин Tyr (Y)	Аспарагин Asn (N)	Глутамин Gln (Q)
Отрицательно заряженные полярные R-группы			Положительно заряженные полярные R-группы		
Аспарагиновая кислота Asp (D)	Глутаминовая кислота Glu (E)	Лизин* Lys (K)	Аргинин Arg (R)	Гистидин His (H)	

* Незаменимые аминокислоты.

к аминокруппе), которые функционируют либо как кислоты, либо как основания. В связи с этим α-аминокислоты образуют соли и со щелочами, и с кислотами.



В водном растворе аминокислоты в зависимости от pH среды существуют в виде равновесной смеси биполярного иона, катионной и анионной форм молекулы:



Способность растворяться в воде является важным фактором обеспечения биологических функций α-аминокислот – с нею связаны их всасываемость, транспорт в организме и др.

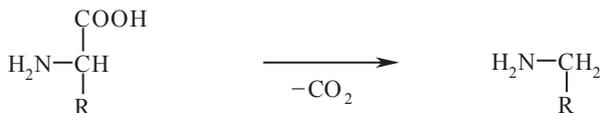
Нейтральные аминокислоты в воде не имеют заряда. В кислой среде подавляется диссоциация карбоксильных групп и увеличивается количество NH₃⁺-групп. Аминокислоты при этом переходят в катионную форму (приобретают положительный заряд). При добавлении же щелочи создаются условия для диссоциации карбоксильных групп – аминокислоты переходят в анионную форму (приобретают отрицательный заряд.) Таким образом, изменяя pH раствора, можно изменять заряд молекул

аминокислот. При определенном для каждой аминокислоты значении рН наступает такое состояние, при котором аминокислота имеет нейтральный заряд. Такое значение рН получило название изоэлектрической точки (рI). При значении рН, равном рI, аминокислоты не перемещаются в электрическом поле. При рН ниже изоэлектрической точки катион аминокислоты движется к катоду, а при рН выше рI анион аминокислоты движется к аноду. На этих свойствах аминокислот основана возможность их разделения в электрическом поле (электрофорез).

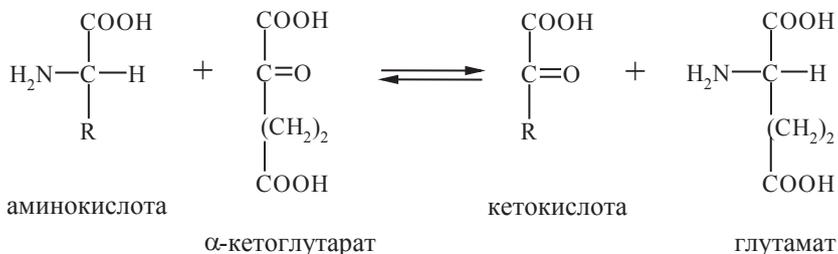
Кислотно-основные свойства аминокислот определяют и кислотно-основные свойства белков, в состав которых они входят.

Химические свойства. Способность аминокислот вступать в химические реакции определяется наличием в их составе функциональных групп. Все аминокислоты содержат аминогруппу и карбоксильную группу, поэтому каждая из них может вступать в реакции, характерные для этих групп. В частности, аминогруппы могут быть ацилированы, а карбоксильные группы – этерифицированы. Мы не будем рассматривать все реакции аминокислот, отметим лишь наиболее биологически важные.

Декарбоксилирование. Поскольку аминокислоты содержат у одного атома углерода две электроноакцепторные группы (NH₂- и COOH-), они легко декарбоксилируются (отщепляют CO₂) с образованием биологически активных аминов.



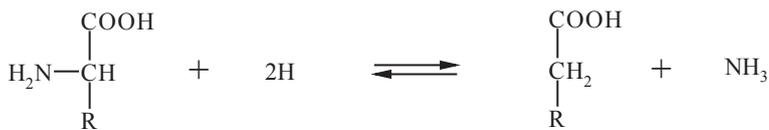
Переаминирование (трансаминирование) – обратимый перенос аминогруппы с аминокислоты на кетокислоту без промежуточного образования аммиака (NH₃). Эта реакция играет важную роль в процессах обмена аминокислот.



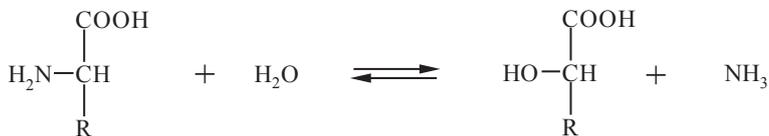
Дезаминирование – реакция, в ходе которой аминогруппа освобождается в виде аммиака.

Механизмы дезаминирования подразделяются:

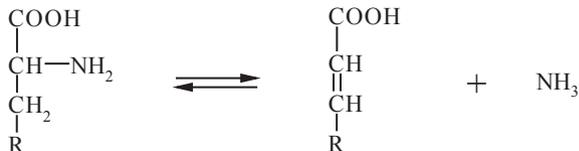
а) на восстановительное дезаминирование



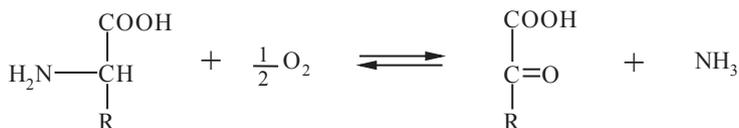
б) гидролитическое дезаминирование



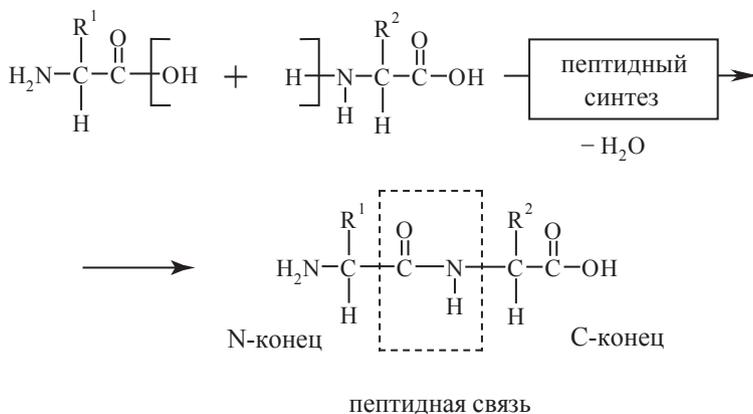
в) элиминирующее дезаминирование



г) окислительное дезаминирование. Этот тип реакций в организме преобладает.



Образование пептидной связи. Пептидная связь образуется путем отщепления молекулы воды от карбоксильной группы одной аминокислоты и α -аминогруппы другой аминокислоты.



При последовательном соединении большого числа остатков аминокислот получается структура, называемая полипептидом, – основа белковой молекулы.

Пептидные и белковые цепи принято записывать с N-конца. Названия пептидов строятся путем последовательного перечисления аминокислотных остатков, начиная с N-конца, с суффиксом **-ил**. Для последней C-концевой аминокислоты сохраняется ее исходное название. Например, пептид, образованный последовательностью аминокислот валин, метионин и триптофан, будет называться валилметионилтриптофаном.

4.2. Пептиды и белки

Аминокислоты благодаря способности взаимодействовать друг с другом могут образовывать пептиды различной длины. Пептиды, содержащие до 10 аминокислот, называют олигопептидами, а содержащие до 50 аминокислот – полипептидами. Полипептиды, содержащие более 50 аминокислот, называют белками, хотя чаще это название используют для соединений, содержащих более 100 аминокислот.

Белки (протеины, от греч. *proteios* – первый) – важнейшие биополимеры клетки. В любом живом организме содержатся тысячи белков, выполняющих разнообразные функции. Клетки каждого типа синтезируют свой набор белков, этот набор принято называть протеом.

4.2.1. Биологические функции пептидов и белков

Биокаталитическая. Среди множества известных белков наиболее многочисленную группу составляют ферменты – белки, обладающие каталитической активностью.

Транспортная. Транспортные белки плазмы крови связывают и переносят специфические молекулы или ионы (альбумин, например, транспортирует по кровяному руслу жирные кислоты). Наиболее известным транспортным белком является гемоглобин эритроцитов, ответственный за перенос кислорода и углекислого газа между легкими и тканями. В клеточных мембранах присутствуют транспортные белки, способные связывать и переносить ионы и метаболиты через биологические мембраны.

Защитная. Многие белки защищают организм от вторжения других организмов или предохраняют его от повреждений.

Иммуноглобулины (антитела) – это вырабатываемые в лимфоцитах специализированные белки, которые способны нейтрализовать проникшие в организм бактерии и вирусы.

Фибриноген и тромбин – белки, участвующие в процессах свертывания крови, они предохраняют организм от потери крови при повреждении сосудистой системы.

Структурообразующая. Структурные белки отвечают за поддержание формы и стабильности клеток и тканей. Многие белки образуют волокна, навитые друг на друга и уложенные плоским слоем; они выполняют опорные или структурообразующие функции, скрепляя биологические структуры и придавая им прочность. Так, главным компонентом хрящей и сухожилий является коллаген; связки содержат эластин, способный растягиваться в двух направлениях; волосы и ногти почти исключительно состоят из кератина.

Двигательная. Группа белков (например, актин и миозин) наделяет клетку или организм способностью сокращаться, изменять форму и передвигаться.

Регуляторная. Пептиды и белки участвуют в регуляции клеточной или физиологической активности. Это многие гормоны, такие как инсулин и глюкагон, гормоны гипоталамуса и гипофиза и т. д.

Запасная. В растениях содержатся запасные белки, являющиеся ценными пищевыми веществами. В организме животных мышечные белки служат резервными питательными веществами, которые мобилизуются при крайней необходимости.

Буферная. Белки участвуют в поддержании кислотно-основного состояния в клетках и жидкостях внутренней среды организма (кровь, лимфа, тканевая жидкость).

4.2.2. Классификация белков

Многообразие как самих белков, так и их функций требует создания классификации данных соединений. К сожалению, обычные принципы классификации, принятые в химии, не могут быть использованы в приложении к белкам.

Чаще всего применяют функциональную классификацию, разделяя белки **по выполняемым ими функциям**.

Можно классифицировать белки и **по степени сложности их молекул**. Простые белки построены только из аминокислот, а сложные содержат в своем составе дополнительные небелковые

группы, называемые простетическими. В зависимости от химического состава простетической группы сложные белки можно разделить на несколько групп.

Хромопротеины. Это белки, простетическая группа которых имеет окраску. Как правило, в роли простетической группы выступает органическое соединение, содержащее ион металла – железо, магний, кобальт. Например, гемоглобин – сложный белок, имеющий в своем составе гем. Железосодержащий гем придает белку красную окраску.

Гликопротеины. Простетическая группа гликопротеинов содержит углеводы. Этим белкам принадлежит важная роль в структурной организации клеток и тканей, они выполняют защитные функции.

Липопротеины. Простетическая группа липопротеинов содержит липиды. Эти белки обеспечивают транспорт липидов крови, являются компонентами биомембран.

Металлопротеины. Простетическая группа металлопротеинов представлена катионами металлов (железо, медь, цинк и др.), непосредственно связанными с аминокислотными остатками белка. Эти белки транспортируют металлы или участвуют в их депонировании, а также являются ферментами.

Нуклеопротеины. Простетическая группа нуклеопротеинов – нуклеиновая кислота (ДНК или РНК). Этим белкам принадлежит важная роль в сохранении, передаче и реализации генетической информации.

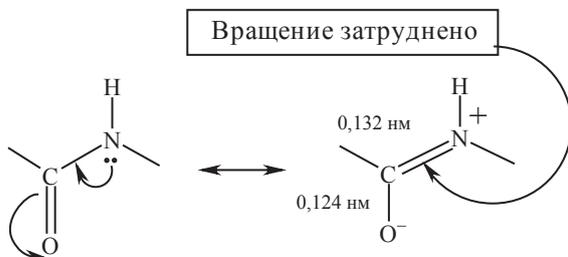
Фосфопротеины. Простетическая группа у фосфопротеинов – фосфорная кислота. Процесс фосфорилирования является способом влияния на конформацию белка и его физиологическую активность и поэтому используется в системах регуляции жизнедеятельности.

По форме белковой молекулы белки делятся на *глобулярные* (шаровидные) и *фибрилярные* (нитевидные).

4.2.3. Строение белков

Пептидная связь содержит атом углерода в sp^2 -гибридном состоянии. Неподделенная пара электронов атома азота сопряжена с π -электронами двойной связи $C=O$, в результате чего возникает p, π -трехцентровая сопряженная система, изменяющая природу связей $C-N$ и $C=O$ и распределение электронной плотности. В результате сопряжения происходит некоторое выравнивание длин связей. Двойная связь удлиняется до 0,124 нм против обычной длины 0,121 нм, а связь $C-N$ становится короче – 0,132 нм против 0,147 нм.

Наличие плоской сопряженной системы в пептидной группе приводит к затруднению вращения вокруг связи $C-N$. Иными словами, электронное строение предопределяет жесткую плоскую структуру пептидной группы.



Каждый аминокислотный остаток (за исключением концевых) принимает участие в образовании двух пептидных связей (с предыдущим и последующим фрагментом). Поскольку вращение вокруг связи $C-N$ затруднено, повороты возможны только вокруг связей $C_\alpha-N$ и $C_\alpha-C$: α -углеродные атомы двух соседних аминокислот располагаются в плоскости пептидной связи по разные стороны от связи $C-N$, т. е. в более выгодном *транс*-положении, когда боковые радикалы R^1 , R^2 , R^3 максимально удалены друг от друга в пространстве (рис. 27).

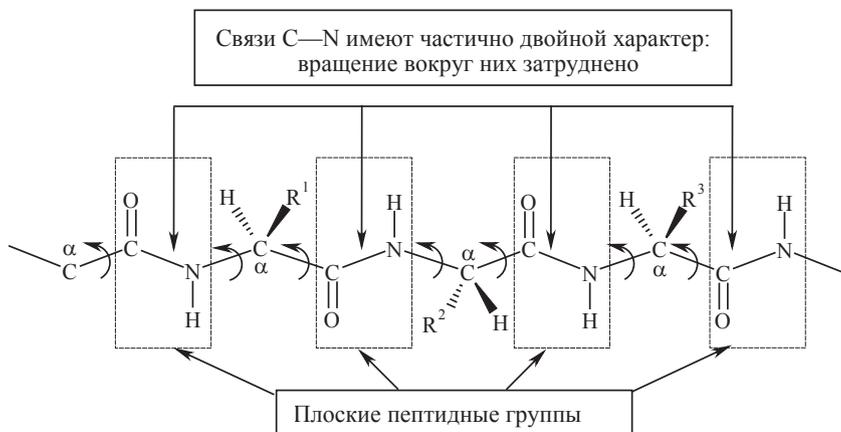


Рис. 27. Строение полипептидной цепи

Таким образом, полипептидная цепь представляет собой ряд расположенных под углом друг к другу плоскостей пептидных групп, соединенных между собой через α -С-атом.

4.2.4. Уровни организации белковых молекул

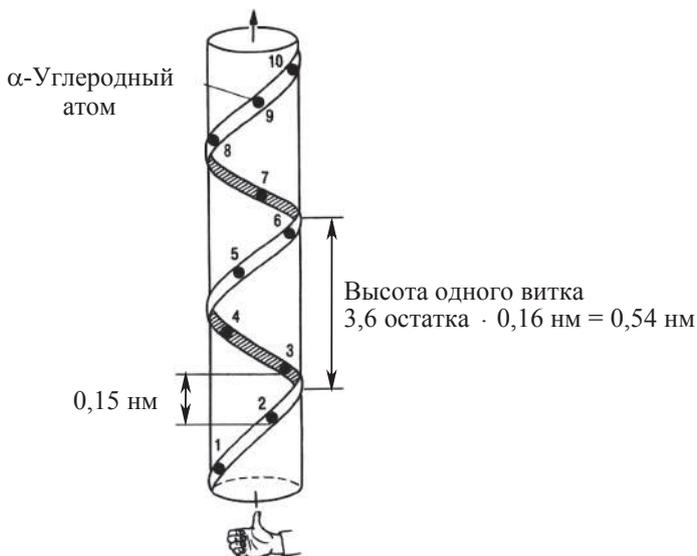
Белки – это высокомолекулярные соединения с довольно сложной структурной (пространственной) организацией.

Первичная структура. Данная структура определяет главные химические свойства белков. Первичной структурой называется последовательность остатков аминокислот в полипептидной цепи.

Вторичная структура. Полипептидная цепь нативного белка свертывается в пространстве определенным образом, вследствие чего возникает характерная для данного типа белка укладка полипептидной цепи. Вторичными структурами называются участки полипептидной цепи с упорядоченной конформацией, стабилизированной водородными связями.

Наиболее распространенным элементом вторичной структуры является правая α -спираль (рис. 28). Пептидная цепь здесь изгибается винтообразно. На каждый виток приходится

3,6 аминокислотного остатка. Шаг витка, т. е. минимальное расстояние между двумя эквивалентными точками, составляет 0,54 нм. α -Спираль стабилизирована почти линейными водородными связями, возникающими между NH-группой и C=O-группой четвертого по счету аминокислотного остатка. Таким образом, в протяженных спиральных участках каждый аминокислотный остаток принимает участие в формировании двух водородных связей.



Правая α -спираль

Рис. 28. Схематичное изображение правой α -спирали (Биологическая химия : учебник / В. К. Кухта [и др.]. Минск : Асар ; М. : БИНОМ, 2008. С. 34).

Другим видом вторичной структуры полипептидов и белков является β -структура, или β -складчатый лист, так как плоскости пептидных связей расположены в пространстве подобно равномерным складкам листа бумаги (рис. 29). В складчатых структурах также образуются поперечные межцепочечные водородные связи. Если цепи ориентированы в противоположных направлениях,

структура называется антипараллельным складчатым листом, а если цепи ориентированы в одном направлении, структура называется параллельным складчатым листом. В складчатых структурах α -C-атомы располагаются на перегибах, а боковые цепи ориентированы почти перпендикулярно средней плоскости листа, попеременно вверх и вниз.

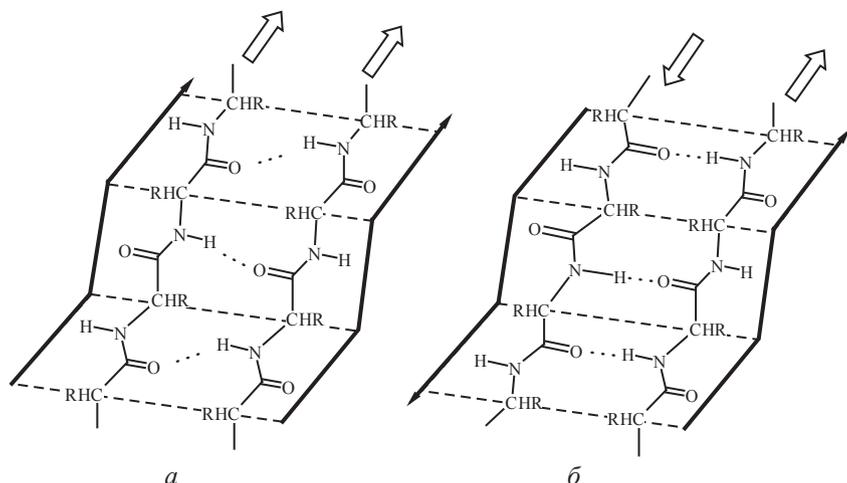


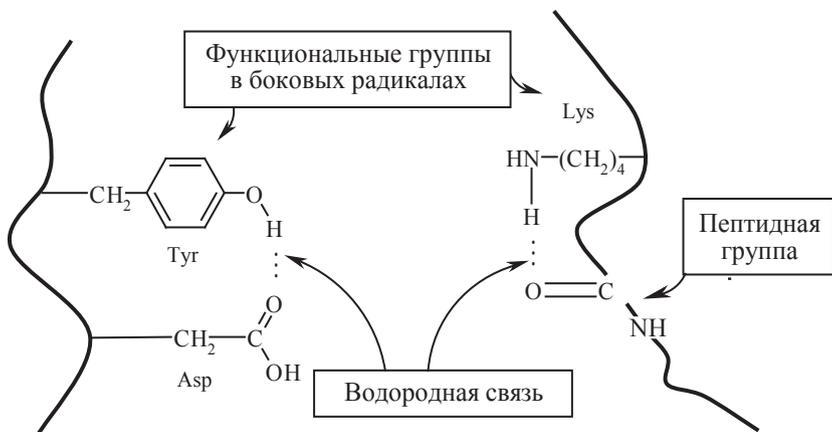
Рис. 29. Вторичная структура полипептидной цепи в виде складчатого листа (β -структура):

a – параллельный складчатый лист; *б* – антипараллельный складчатый лист

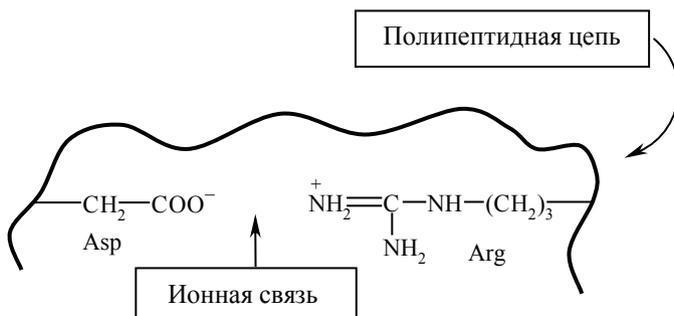
Третичная структура. Полипептидная цепь, включающая элементы той или иной вторичной структуры, способна целиком укладываться определенным образом в пространстве, т. е. приобретает третичную структуру. Под третичной структурой понимают специфический способ свертывания полипептидной цепи в пространстве.

В формировании третичной структуры большую роль играют нековалентные взаимодействия:

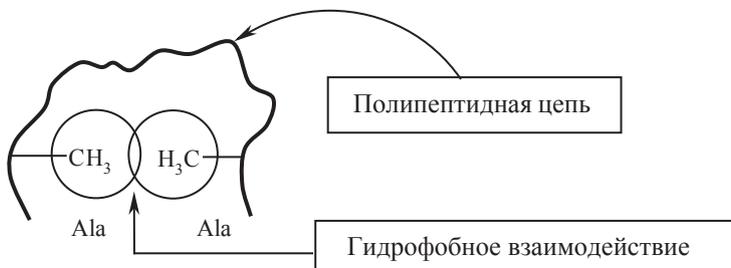
- водородные связи (могут возникать между функциональными группами боковых радикалов, а также между ними и пептидными группами);



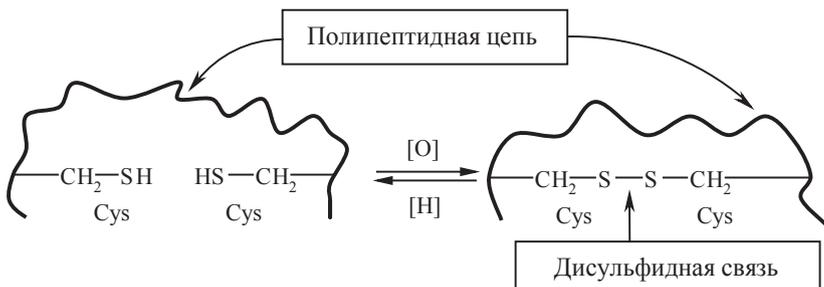
- электростатические (ионные) притяжения между противоположно заряженными R-группами (такого рода ионное взаимодействие может возникать между аминокислотами, имеющими в радикале дополнительные карбоксильные группы и аминогруппы);



- гидрофобные взаимодействия между неполярными R-группами (гидрофобные взаимодействия обусловлены ван-дер-ваальсовыми силами притяжения между неполярными радикалами аминокислотных остатков).



Большое значение для создания третичной структуры имеет ковалентная дисульфидная связь, образуемая между цистеиновыми остатками либо одной и той же белковой цепи, либо разных белковых цепей.



Четвертичная структура. Объединение нескольких полипептидных цепей (субъединиц), удерживаемых вместе за счет нековалентных взаимодействий всех типов, представляет собой четвертичную структуру. Например, белок гемоглобин состоит из двух пар субъединиц, образованных α -цепями (по 141 аминокислотному остатку в каждой цепи) и β -цепями (по 146 остатку). Каждая субъединица связана с гемом.

5. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Нуклеиновые кислоты играют основную роль в сохранении и передаче генетической информации.

Различают дезоксирибонуклеиновые кислоты – ДНК (DNA), обеспечивающие сохранение информации, и рибонуклеиновые кислоты – РНК (RNA), принимающие участие в процессах генной экспрессии и биосинтеза белка.

Наряду с полисахаридами и белками нуклеиновые кислоты относятся к биополимерам. Их мономерами являются мононуклеотиды, которые, в свою очередь, состоят из азотистого (нуклеинового) основания, углеводного остатка и фосфорной кислоты. ДНК и РНК различаются по типу углеводного остатка и структуре основания (рис. 30).

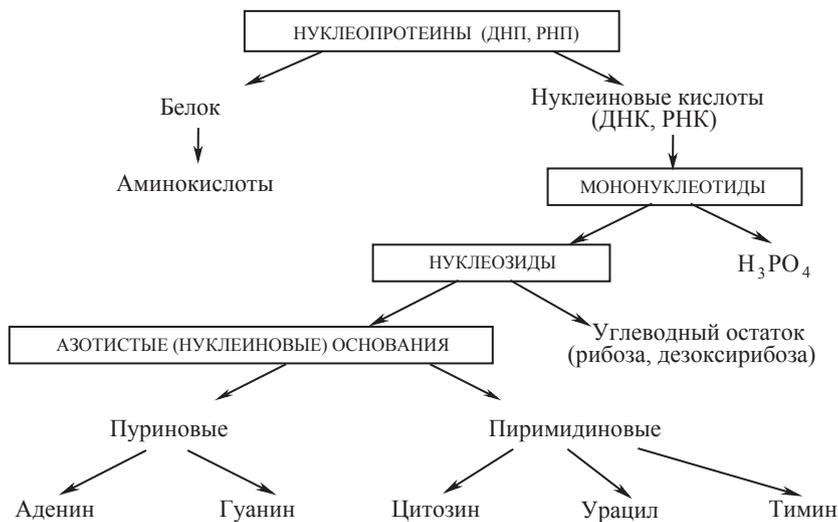


Рис. 30. Строение нуклеопротеинов

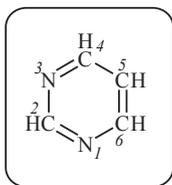
Связываясь с белками, нуклеиновые кислоты образуют нуклеопротеины (дезоксирибонуклеопротеины и рибонуклеопротеины), которые располагаются в разных частях клетки.

5.1. Мононуклеотиды

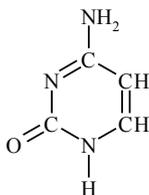
Мононуклеотиды состоят из азотистого основания, пентозы и остатка фосфорной кислоты (фосфата).

5.1.1. Азотистые (нуклеиновые) основания

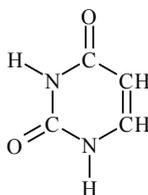
Азотистые основания – это ароматические гетероциклические соединения, производные пиримидина или пурина. Пять соединений данного класса являются основными структурными компонентами нуклеиновых кислот, общими для всей живой материи. К ним относятся пуриновые основания – аденин (Ade) и гуанин (Gua), а также пиримидиновые основания – цитозин (Cyt), урацил (Ura) и тимин (Thy).



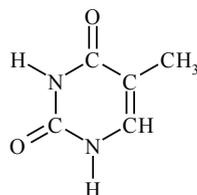
пиримидин



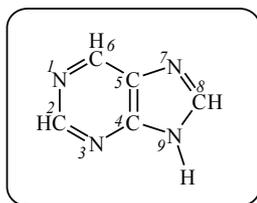
цитозин (Cyt)



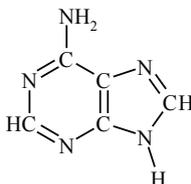
урацил (Ura)



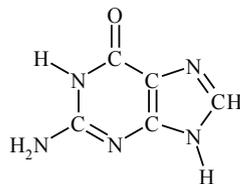
тимин (Thy)



пурин



аденин (Ade)

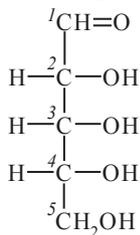


гуанин (Gua)

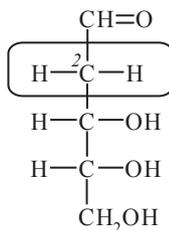
Пуриновые основания аденин и гуанин, а также пиримидиновое основание цитозин входят в состав ДНК и РНК. Тимин входит только в состав ДНК, тогда как урацил входит в состав только РНК.

5.1.2. Углеводный остаток

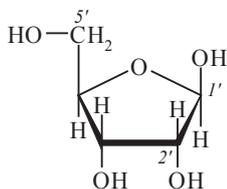
Углеводным остатком мононуклеотидов служат *D*-рибоза и 2-дезоксид-*D*-рибоза.



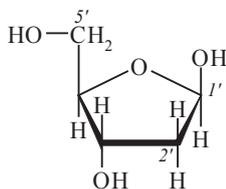
D-рибоза



2-дезоксид-*D*-рибоза



β -*D*-рибофураноза



2-дезоксид- β -*D*-рибофураноза

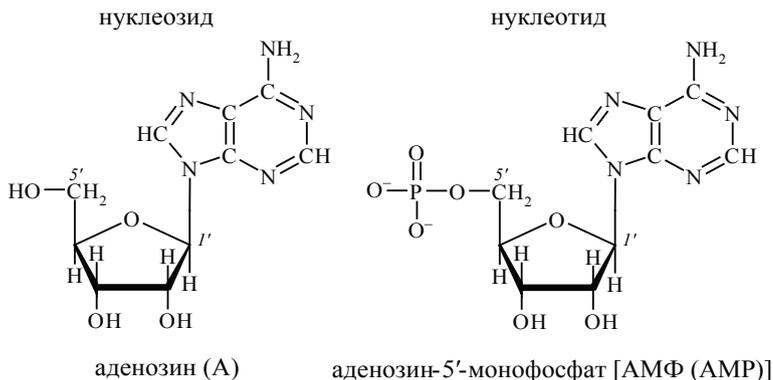
Рибоза в нуклеиновых кислотах находится исключительно в виде β -*D*-рибофуранозы.

5.1.3. Нуклеозиды и нуклеотиды

Соединения азотистых оснований с остатком сахара – рибозой или 2-деоксирибозой – носят название нуклеозиды. Нуклеозиды являются *N*-гликозидами. Гликозидная связь образуется между аномерным атомом углерода *C*-1' рибозы и атомом азота нуклеинового основания: *N*-1 у пиримидиновых и *N*-9 у пуриновых оснований. Гликозидная связь находится в β -конфигурации.

Так, например, аденин и рибоза образуют нуклеозид аденозин (А). В клетках 5'-ОН-группа углеводного остатка нуклеозида

этерифицирована фосфорной кислотой. Соответствующее производное аденозина (А) называется аденозин-5'-монофосфат – АМФ (AMP).



Если 5'-фосфатный остаток соединяется с другими фосфатными остатками, получают нуклеозиддифосфаты и нуклеозидтрифосфаты, например АДФ и АТФ – важнейшие коферменты энергообмена (рис. 31).

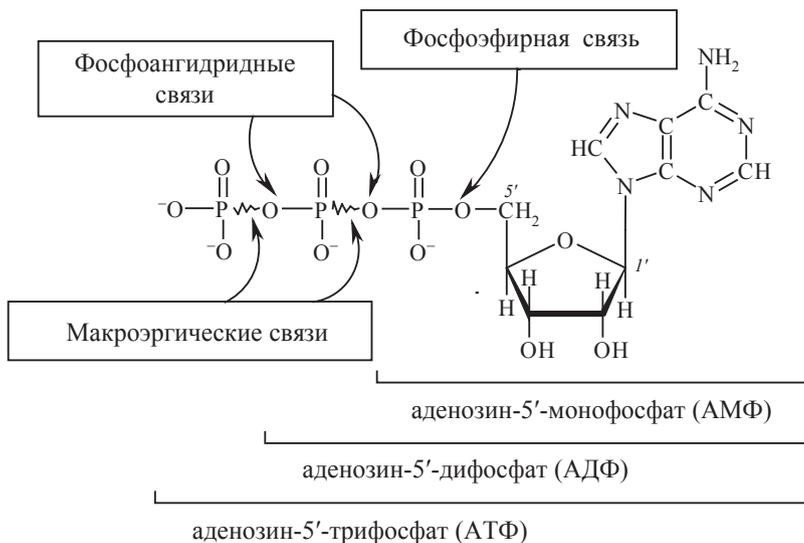


Рис. 31. Структура АТФ

К одному фрагменту пентозы могут присоединяться от одного до трех остатков фосфорной кислоты (табл. 10). Все нуклеозид-фосфаты объединяют под общим названием нуклеотиды.

Таблица 10

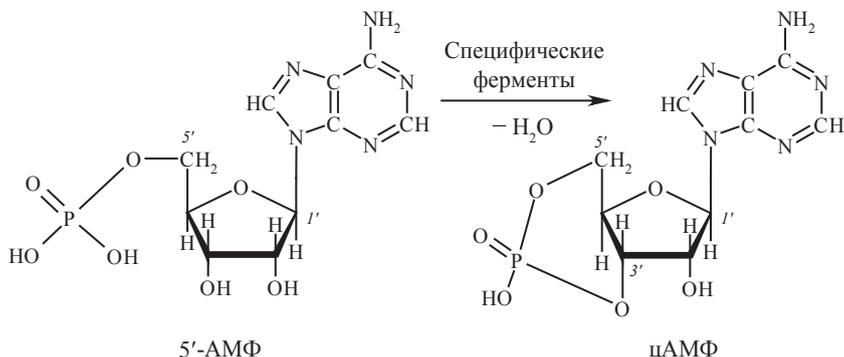
Краткие обозначения мононуклеотидов

Основание	Нуклеозид	Мононуклеотид		
		Моно-Ф	Ди-Ф	Три-Ф
Аденин (Ade)	Аденозин (А)	АМФ	АДФ	АТФ
Гуанин (Gua)	Гуанозин (G)	ГМФ	ГДФ	ГТФ
Урацил (Ura)	Уридин (U)	УМФ	УДФ	УТФ
Цитозин (Cyt)	Цитидин (C)	ЦМФ	ЦДФ	ЦТФ
Тимин (Thy)	Тимидин (Т)	ТМФ	ТДФ	ТТФ

Нуклеотиды АМФ, АДФ и АТФ способны обратимо превращаться друг в друга путем присоединения остатков фосфорной кислоты либо их отщепления. Фосфатные остатки соединены между собой макроэргической связью, обладающей большим запасом энергии. На ее образование требуются энергетические затраты, которые покрываются за счет части энергии, выделяющейся в процессе биологического окисления (например, углеводов). При расщеплении макроэргической связи эта энергия выделяется, и поэтому АТФ во многих биохимических реакциях выступает в роли поставщика энергии.

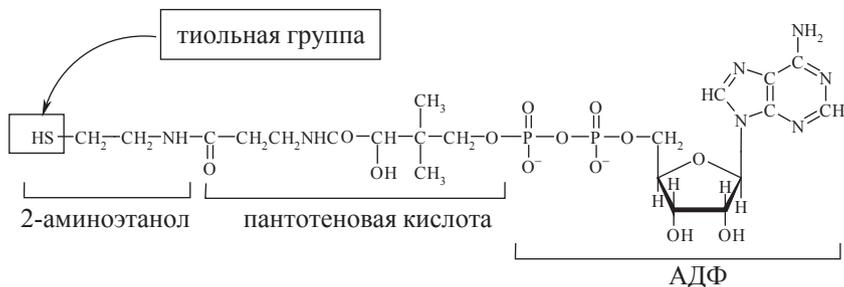
5.1.4. Важнейшие представители моно- и динуклеотидов

Циклические аденозинмонофосфаты выполняют роль внутриклеточных посредников (мессенджеров) действия гормонов на клетку. Они образуются при помощи специальных ферментов нуклеотидциклаз из соответствующих нуклеозидтрифосфатов таким образом, что остаток фосфата замыкает кольцо между атомами 3' и 5' одной и той же пентозы.



Отдельные нуклеотиды входят в состав трех основных коферментов – НАД, ФАД и КоА-SH. Эти коферменты участвуют в превращениях углеводов, жиров, аминокислот и других веществ, а также в окислительно-восстановительных реакциях, связанных с энергообразованием.

Кофермент А (коэнзим А) играет важную роль в процессах обмена веществ, в его состав входят три компонента – пантотеновая кислота, 2-аминоэтанол и АДФ. Поведение данного соединения в биохимических реакциях определяется тиольной группой. Именно она ответственна за образование ацетилированной формы кофермента А, поэтому в сокращенном виде кофермент А может быть записан как КоА-SH (CoA-SH).



Пиридиновые и флавиновые нуклеотиды являются коферментами и выполняют роль промежуточных переносчиков водорода (рис. 32, 33).

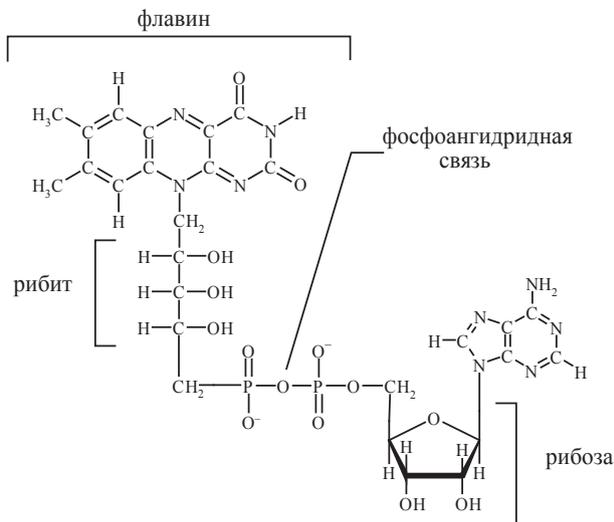


Рис. 32. Строение флавинадениндинуклеотида – ФАД (FAD)

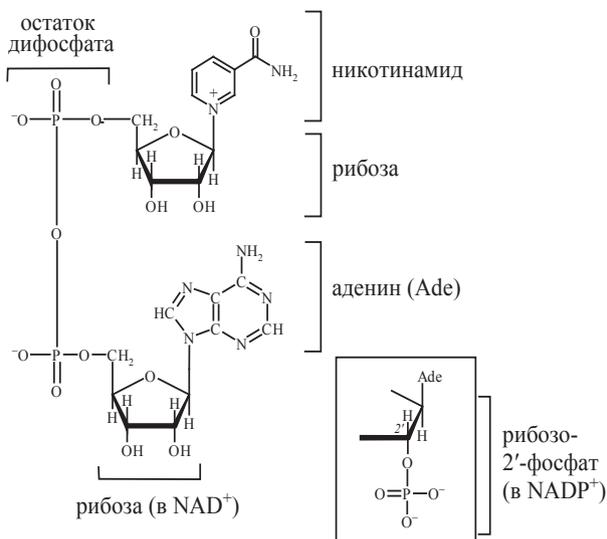


Рис. 33. Строение никотинамидадениндинуклеотида – НАД⁺ (NAD⁺) и никотинамидадениндинуклеотидфосфата – НАДФ⁺ (NADP⁺)

5.2. Нуклеиновые кислоты – полинуклеотиды

При соединении мононуклеотидов с помощью фосфодиэфирной связи между С-3'-атомом пентозы одного нуклеотида и С-5'-атомом пентозы другого образуются полинуклеотиды.

5.2.1. Структура полинуклеотидной цепи

Полимерная цепь нуклеиновых кислот состоит из чередующихся пентозных и фосфатных остатков, а азотистые основания присоединены к пентозным остаткам. Концы линейной (неразветвленной) полинуклеотидной цепи обозначают как 5'-конец слева и 3'-конец справа, поскольку написание цепи обычно начинают с 5'-конца. Общее направление образования фосфодиэфирных связей в цепи обозначается как 5' → 3' (рис. 34).

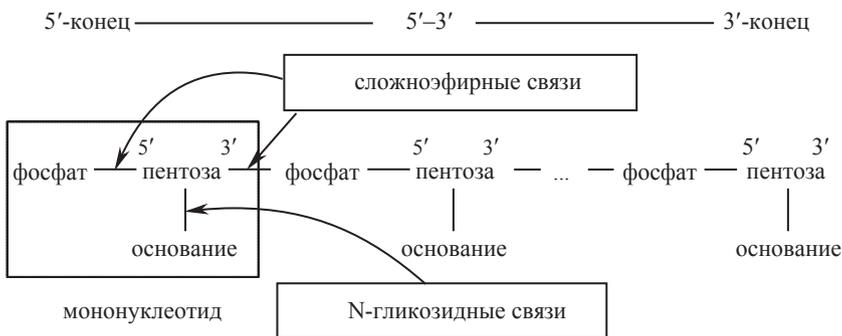


Рис. 34. Общая схема построения нуклеотидной цепи

Полинуклеотидные цепи для каждой нуклеиновой кислоты имеют разную длину, но их строение одинаково. Главное отличие – разная последовательность пуриновых и пиримидиновых остатков, нанизанных на пентозофосфатную цепь, как бусы на нитку. Именно эта последовательность и определяет природу генетического кода.

Последовательность мононуклеотидов определяет *первичную структуру* полинуклеотида. В зависимости от вида пентозы различают два типа нуклеиновых кислот: рибонуклеиновую кислоту – РНК (RNA) и дезоксирибонуклеиновую кислоту – ДНК (DNA) (рис. 35).

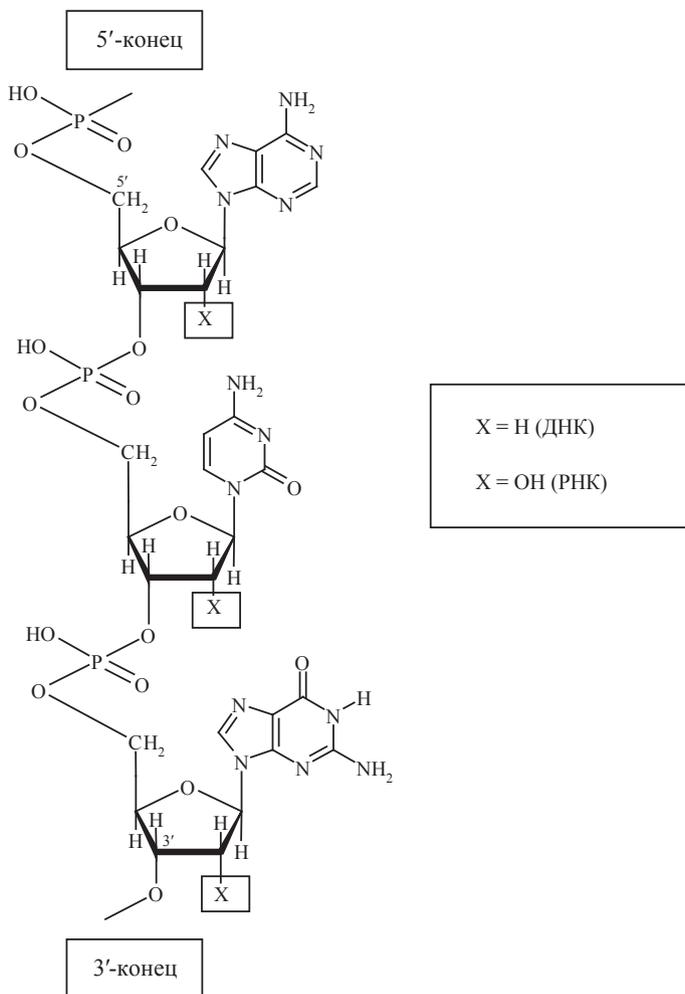


Рис. 35. Первичная структура участка молекулы нуклеиновой кислоты

5.2.2. Дезоксирибонуклеиновая кислота

Общие представления о пространственной организации полинуклеотидных цепей в молекуле ДНК (DNA) (вторичная структура) разработаны в 1953 г. Дж. Уотсоном и Ф. Криком.

Согласно модели Дж. Уотсона и Ф. Крика молекула ДНК представляет на уровне вторичной структуры двухнитевую спираль, образованную полипептидными цепями, расположенными антипараллельно (рис. 36).

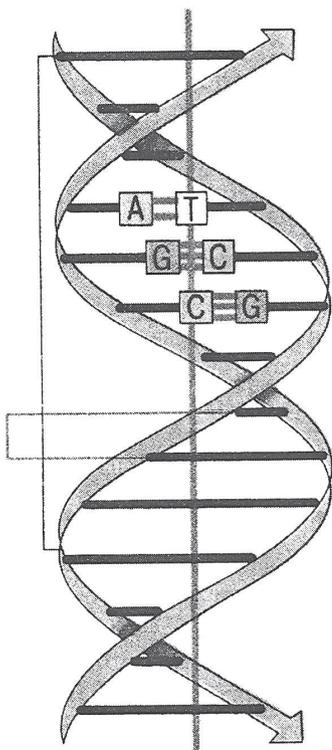


Рис. 36. Двойная спираль ДНК (вторичная структура) (Кольман Я., Рём К.-Г. Наглядная биохимия. 2-е изд. М. : Мир, 2004. С. 91)

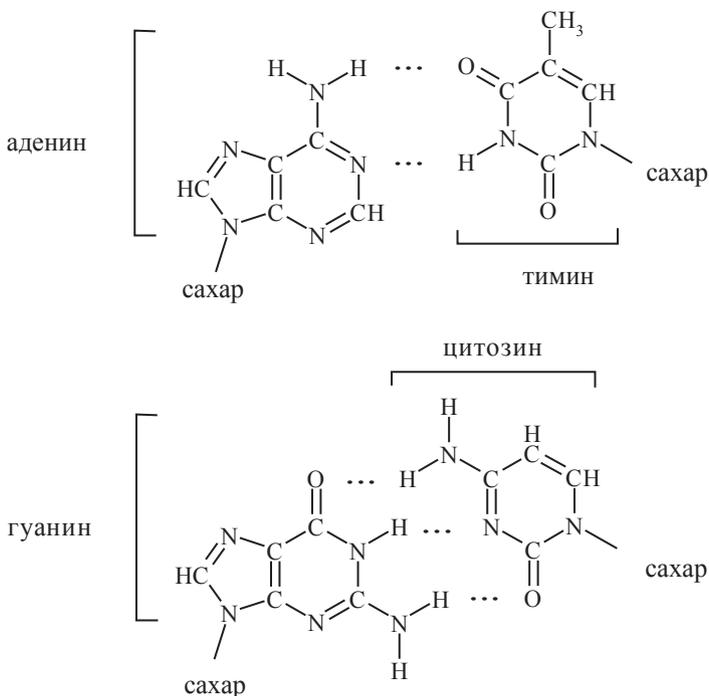
Пуриновые и пиримидиновые основания спрятаны внутрь двойной спирали, и плоскости колец практически перпендикулярны главной оси.

Полный виток спирали имеет длину 3,4 нм и включает 10 нуклеотидных пар. Расстояние между плоскостями соседних азотистых оснований в цепи составляет 0,34 нм.

Вторичная структура ДНК стабилизируется за счет двух основных типов нековалентных взаимодействий.

Первый тип – водородные связи между направленными навстречу друг другу азотистыми основаниями. При этом типе нековалентных взаимодействий связываются строго определенные *комплементарные* (соответствующие) *пары* оснований, а именно:

- аденин с тиминем (2 водородные связи);
- гуанин с цитозином (3 водородные связи).



Таким образом, пуриновое основание одной цепи дополняется пиримидиновым основанием другой цепи. Ясно, что в этом случае общее количество пуриновых остатков в молекуле ДНК должно точно равняться числу остатков пиримидиновых.

Второй тип нековалентных взаимодействий, который стабилизирует и каждую нить ДНК в виде спирали, и двойную спираль в целом, – так называемый *стэкинг* (гидрофобные взаимодействия).

Между расположенными друг над другом азотистыми основаниями (они лежат как бы в стопках) существуют гидрофобные взаимодействия, причем роль их, как полагают, даже значительнее, чем роль водородных связей.

Молекулы нуклеиновых кислот имеют и третичную структуру. Под ней подразумевается та реальная компактная форма, которую

молекулы нуклеиновых кислот принимают в живой клетке. Молекулы ДНК находятся в клетке в виде комплексов с белками. Эти комплексы называются **нуклеопротеинами**.

5.2.3. Рибонуклеиновая кислота

РНК (RNA) принимает участие во всех стадиях процесса генной экспрессии и биосинтеза белка. В зависимости от локализации и функции различают несколько типов РНК.

Примерно 80 % всей клеточной РНК находится в цитозоле в составе рибосом. **Рибосомные РНК (рРНК)** в различных формах составляют структурные и функциональные части рибосом. Главная функция рРНК – структурная организация места, где происходит сборка полипептидной цепи – белка.

Транспортная РНК (тРНК). На ее долю приходится примерно 15 % РНК клетки. тРНК участвуют в процессе синтеза белка в качестве промежуточного связывающего звена между нуклеиновыми кислотами и белками, которое позволяет перевести «язык» генетического кода (последовательность нуклеотидов) в «язык» структуры белковой молекулы (аминокислотную последовательность).

Примерно 5 % всей РНК клетки – **матричная (информационная) РНК (мРНК)**, которая переносит генетическую информацию из клеточного ядра в цитоплазму. Матричную РНК иногда называют *информационной РНК (иРНК)*. мРНК является комплементарной копией генов, кодирующих белки, и используется как матрица на рибосоме во время сборки полипептидной цепи.

Принцип организации первичной структуры РНК тот же, что и у ДНК. На уровне вторичной структуры РНК формирует однонитчатые фрагменты. Отдельные участки молекулы РНК, комплементарные друг другу, образуют «шпильки» и петли, напоминающие фигуру типа «кленового листа», которые стабилизируются так же, как и двойная спираль ДНК. В формировании третичной структуры РНК важную роль играют белки.

В табл. 11 приведены характеристики ДНК и РНК.

Сравнительная характеристика нуклеиновых кислот

Показатель	ДНК	РНК
Местоположение в клетке	Ядро, небольшое количество в митохондриях и хлоропластах	Цитоплазма, небольшое количество в ядре
Пентоза	Дезоксирибоза	Рибоза
Главные азотистые основания	Аденин Гуанин Цитозин Тимин	Аденин Гуанин Цитозин Урацил
Молекулярная масса, п. о.	$> 10^9$	10^5-10^9
Функция	Хранение и передача генетической информации	Синтез белков (рРНК – входят в состав рибосом, мРНК – трансляция белка, тРНК – транспорт аминокислот к рибосомам)
Форма вторичной структуры молекулы	Двойная спираль	Одноцепочечная молекула

Отдельно следует упомянуть вирусную РНК. У вирусов некоторых типов РНК играет роль носителя генетической информации. Типичным представителем РНК-содержащего вируса является вирус иммунодефицита человека (ВИЧ). Проникновение такого вируса в клетки требует предварительного синтеза ДНК по матрице РНК этого вируса. В дальнейшем вирус ведет себя так же, как и вирус, имеющий ДНК.

Рекомендуемая литература

Основная

Биологическая химия : учебник / В. К. Кухта, Т. С. Морозкина, Э. И. Олецкий, А. Д. Таганович ; под ред. А. Д. Тагановича. – Минск : Асар ; М. : БИНОМ, 2008. – 688 с.

Николаев А. Я. Биологическая химия : учебник / А. Я. Николаев. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Мед. информ. агентство, 2004. – 566 с.

Нельсон Д. Основы биохимии Ленинджера. В 3 т. Т. 1. Основы биохимии. Строение и катализ : [пер. с англ.] / Д. Нельсон, М. Кокс. – М. : БИНОМ : Лаборатория знаний, 2011. – 694 с.

Органическая химия : учеб. для вузов : в 2 кн. / В. Л. Белобородов, С. Э. Зурабян, А. П. Лузин, Н. А. Тюкавкина [и др.] ; под ред. Н. А. Тюкавкиной. – 4-е изд., стереотип. – М. : Дрофа, 2008.

Кн. 1 : Основной курс. – 638 с.

Кн. 2 : Специальный курс. – 592 с.

Тюкавкина Н. А. Биоорганическая химия / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков, С. Э. Зурабян. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2009. – 416 с.

Дополнительная

Зурабян С. Э. Номенклатура природных соединений : справ. пособие / С. Э. Зурабян. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2008. – 208 с.

Кольман Я. Наглядная биохимия : [пер. с нем.] / Я. Кольман, К.-Г. Рём. – 2-е изд. – М. : Мир, 2004. – 469 с.

Овчинников Ю. А. Биоорганическая химия / Ю. А. Овчинников. – М. : Просвещение, 1987. – 815 с.

Новые издания по дисциплине «Органическая химия» и смежным дисциплинам

Березин, Б. Д. Органическая химия в 2 ч. : учебник для академического бакалавриата / Б. Д. Березин, Д. Б. Березин. — 2-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

Грандберг, И. И. Органическая химия : учебник для бакалавров / И. И. Грандберг, Н. Л. Нам. — 8-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

Грандберг, И. И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии : учеб. пособие для академического бакалавриата / И. И. Грандберг, Н. Л. Нам. — 6-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2015.

Ершов, Ю. А. Биохимия человека : учебник для академического бакалавриата / Ю. А. Ершов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:
в отделе по работе с вузами
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:
список магазинов смотрите на сайте urait.ru
в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:
в отделе продаж
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию
e-mail: gred@urait.ru

**Новые издания и дополнительные материалы доступны
на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Учебное издание

**Мочульская Наталия Николаевна,
Максимова Надежда Евгеньевна,
Емельянов Виктор Владимирович**

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие для вузов

Формат 60×90¹/₁₆.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 6,75.

ООО «Издательство Юрайт»
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru