

Химия

Для I курса специальностей: 2080165 — экология,
08040165 — товароведение и экспертиза товаров,
260800 — технология, конструирование изделий и
материалы легкой промышленности

ИИИБС, кафедра ЭПП

к.х.н., доцент А. Н. Саверченко

Биополимеры

[Подзаголовок] (24 pt)

Студент должен:

знать

названия, строение и свойства биополимеров

Уметь

Составлять формулы и описывать свойства биополимеров

Биополимеры — класс полимеров, встречающихся в природе в естественном виде, входящие в состав живых организмов: белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды. Биополимеры состоят из одинаковых (или разных) звеньев — мономеров. Мономеры белков — аминокислоты, нуклеиновых кислот — нуклеотиды, в полисахаридах — моносахариды.

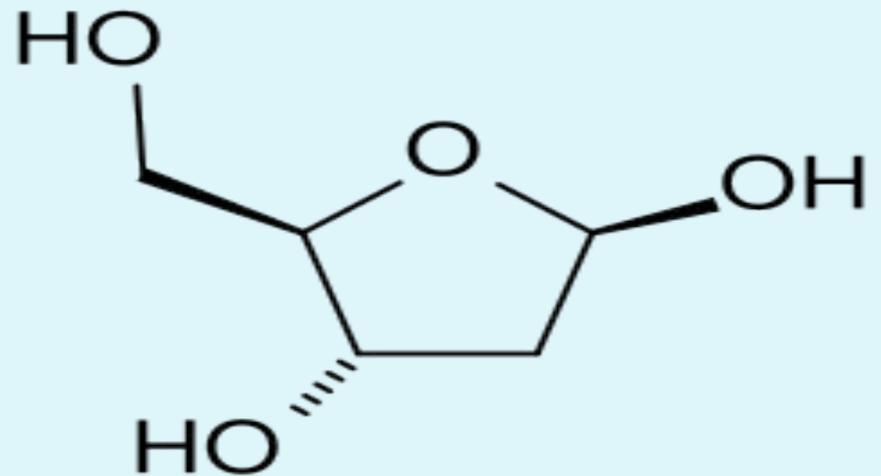


Кристаллы различных белков, выращенные на космической станции «Мир» и во время полётов шаттлов НАСА. Высокоочищенные белки при низкой температуре образуют кристаллы, которые используют для получения модели данного белка.

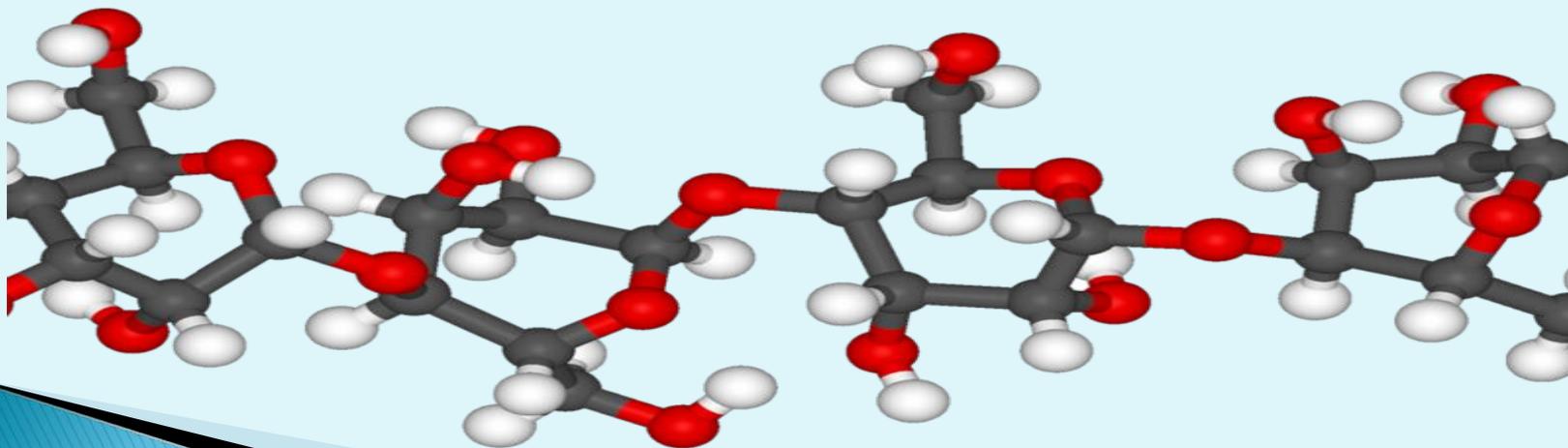
Мономеры

Мономе́р (с греч. *μονο* "один" и *meros* "часть") — это небольшая молекула, которая может образовать химическую связь с другими мономерами и составить полимер. Стоит отметить, что другие низкомолекулярные вещества принято называть димерами, тримерами, тетрамерами, пентамерами и т.д., если они, соответственно, состоят из 2, 3, 4, и 5-ти мономеров.

Приставку олиго- (сахариды, меры, пептиды) добавляют в общем случае, когда полимер состоит из небольшого количества мономеров. Мономеры могут быть как органическими, так и неорганическими.



Примерами органических мономеров могут служить молекулы углеводородов, такие, как алкены и арены. К примеру, полимеризация этена приводит к образованию такой широко известной пластмассы, как полиэтилен. Липиды также являются составленными из мономеров жирных кислот и глицерина. Также в промышленности широко используют акриловые мономеры — акриловую кислоту, акриламид.



В результате полимеризации природных мономеров — аминокислот, образуются белки. Мономеры глюкозы образуют различные полисахариды — гликоген, крахмал.

Выделяют два типа биополимеров — **регулярные** (некоторые полисахариды) и **нерегулярные** (белки, нуклеиновые кислоты, некоторые полисахариды).

Белки

Белки́ (протеи́ны, полипепти́ды) — высокомолекулярные органические вещества, состоящие из соединённых в цепочку пептидной связью аминокислот. В живых организмах аминокислотный состав белков определяется генетическим кодом, при синтезе в большинстве случаев используется 20 стандартных аминокислот. Множество их комбинаций дают большое разнообразие свойств молекул белков. Кроме того, аминокислоты в составе белка часто подвергаются посттрансляционным модификациям, которые могут возникать и до того, как белок начинает выполнять свою функцию, и во время его «работы» в клетке.



Молекулярная модель фермента уреазы бактерии *Helicobacter pylori*

Кроме последовательности аминокислот полипептида (первичной структуры), крайне важна трёхмерная структура белка, которая формируется в процессе сворачивания (фолдинга (от англ. folding), то есть сворачивание). Трёхмерная структура формируется в результате взаимодействия структур более низких уровней. Выделяют четыре уровня структуры белка. Уровни структуры белков: **1 — первичная, 2 — вторичная, 3 — третичная, 4 — четвертичная**



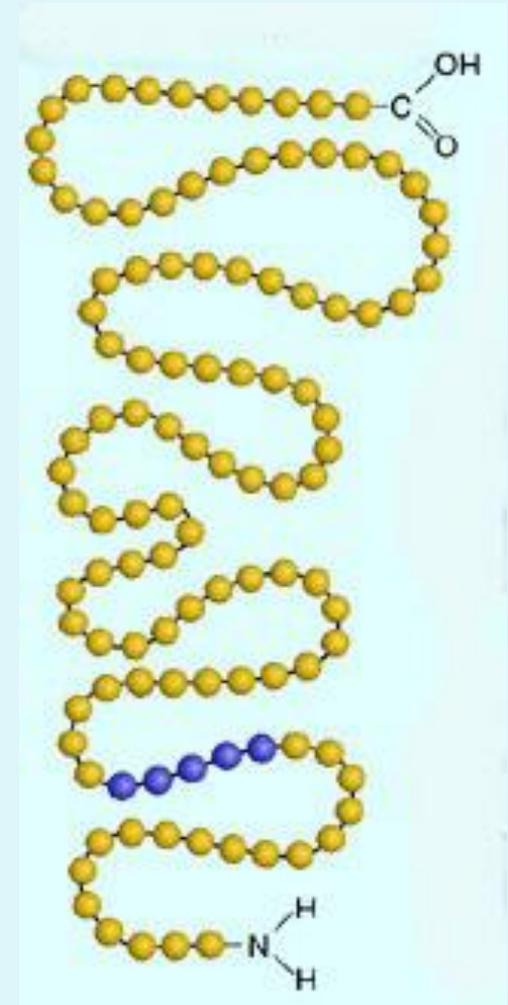
Гибкость макромолекул — это их способность обратимо (без разрыва химических связей) изменять свою форму.

Особенности полимеров, обусловленные гибкостью макромолекул, проявляются при деформировании полимеров. В отсутствие внешних воздействий равновесным состоянием гибкой макромолекулы является форма рыхлого клубка (максимум энтропии).

При деформации полимера макромолекулы распрямляются, а после снятия деформирующей нагрузки, стремясь к равновесному состоянию, они снова сворачиваются за счет поворотов вокруг σ - связей в результате теплового движения. Это является причиной высоких обратимых деформаций (эластичности) полимеров.

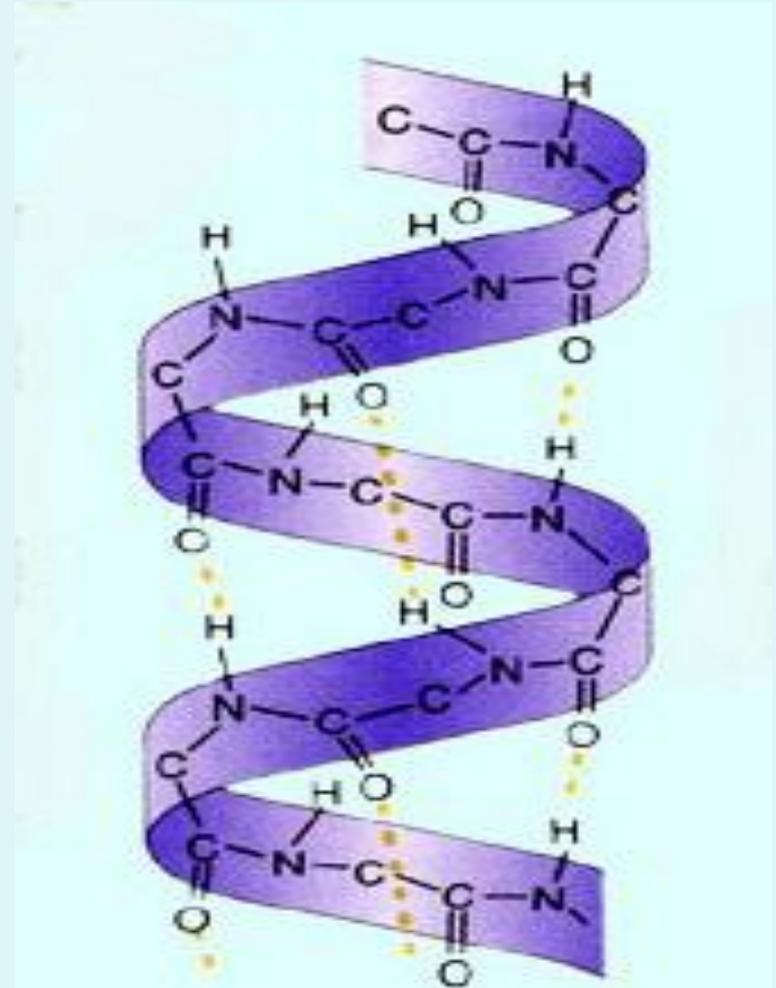
Первичная структура

Это последовательность аминокислот в полипептидной цепи. Важными особенностями первичной структуры являются консервативные мотивы — сочетания аминокислот, важных для функции белка. Консервативные мотивы сохраняются в процессе эволюции видов, по ним можно предсказать функцию неизвестного белка.



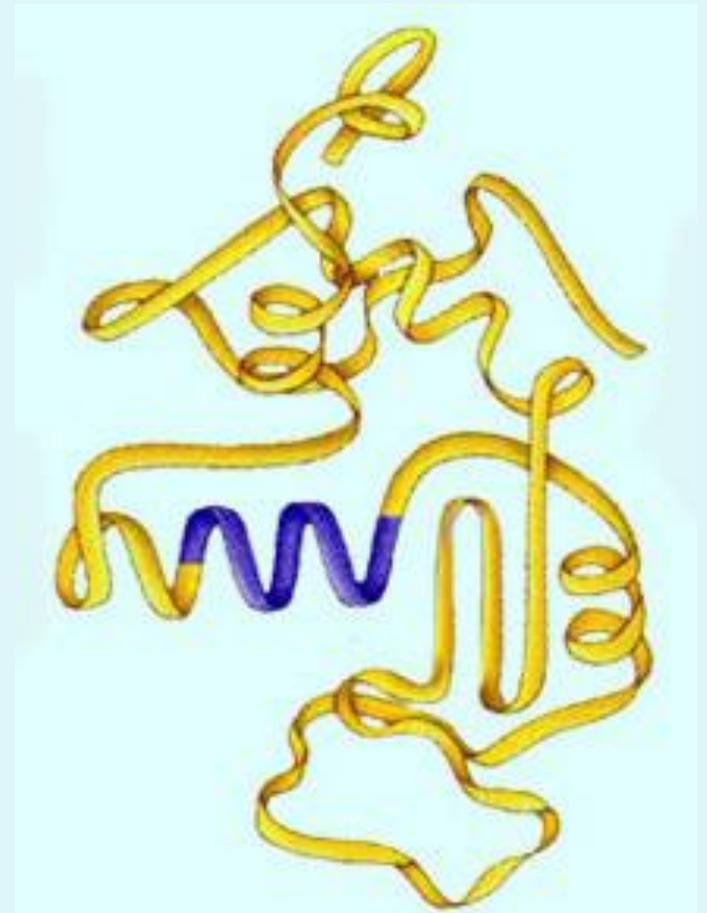
Вторичная структура

Полипептидная цепь скрученная в **спираль**, удерживающуюся посредством образования **водородных связей** между остатками карбоксильной и аминной групп разных аминокислот



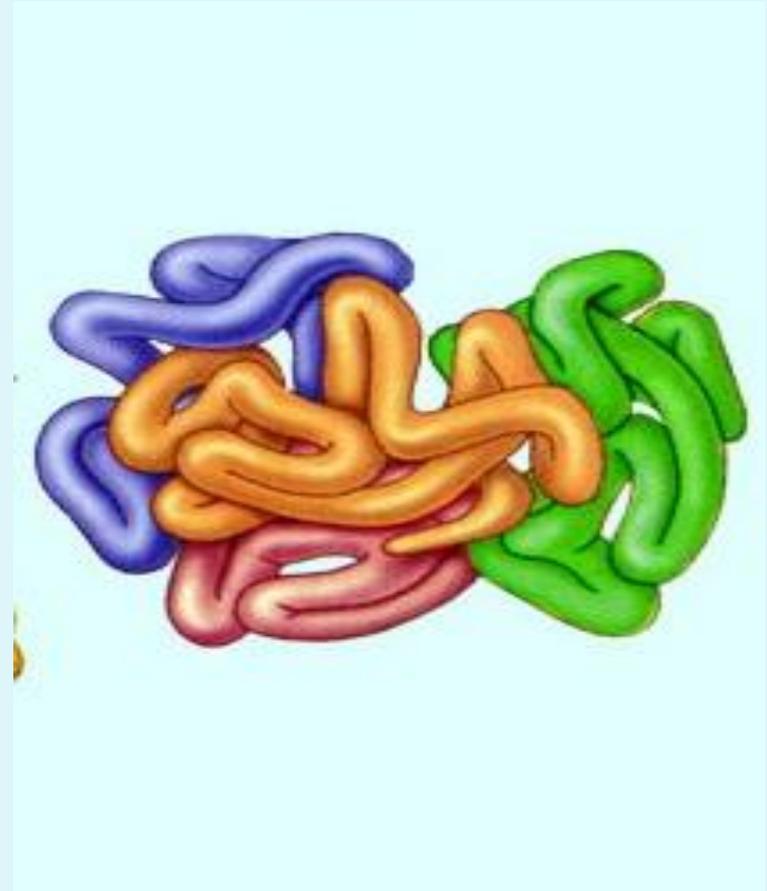
Третичная структура

- пространственное строение полипептидной цепи — взаимное расположение элементов вторичной структуры, стабилизированное взаимодействием между боковыми цепями аминокислотных остатков. В стабилизации третичной структуры принимают участие:
- ковалентные связи (между двумя цистеинами — дисульфидные мостики);
- ионные (электростатические) взаимодействия (между противоположно заряженными аминокислотными остатками);
- гидрофобные взаимодействия.
- водородные связи;



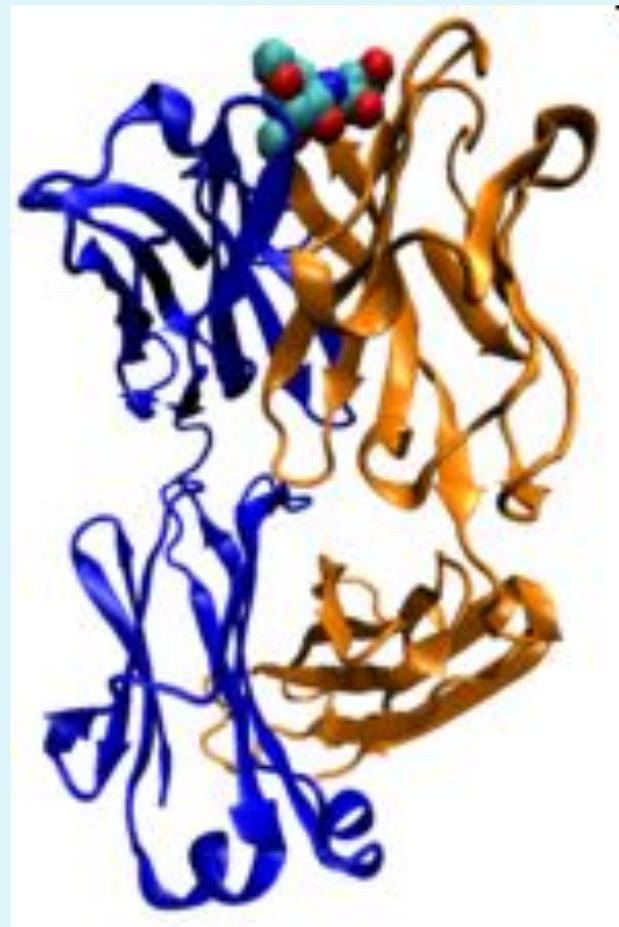
Четвертичная структура

Объединение в единую структуру нескольких молекул с третичной организацией (гемоглобин, инсулин)



Водородная связь

Водородная связь — разновидность невалентного взаимодействия между атомом водорода H, ковалентно связанным с атомом A группы A-H молекулы RA-H и электроотрицательным атомом B другой молекулы (или функциональной группы той же молекулы) BR'. Результатом таких взаимодействий являются комплексы RA-H...BR различной степени стабильности, в которых атом водорода выступает в роли мостика, связывающего фрагменты RA и BR.



Факторы, влияющие на прочность водородной связи

Прочность водородной связи (энтальпия образования комплекса) зависит от полярности комплекса и колеблется от ~ 6 КДж/моль для комплексов молекул галогеноводородов с инертными газами до 160 КДж/моль для ион-молекулярных комплексов (АНВ) \pm ; так, для комплекса (H₂O•H•OH₂)⁺ образованного H₂O и H₃O⁺ - 132 КДж/моль в газовой фазе.

Влияние водородной связи на физические свойства

Связь этого типа, хотя и слабее ионной и ковалентной связей, тем не менее играет очень важную роль во внутри- и межмолекулярных взаимодействиях. В частности, элементы вторичной структуры (например, α -спирали, β -складки) в молекулах белков стабилизированы водородными связями. Водородные связи во многом обуславливают физические свойства воды и многих органических жидкостей (спирты, карбоновые кислоты, амиды карбоновых кислот, сложные эфиры).

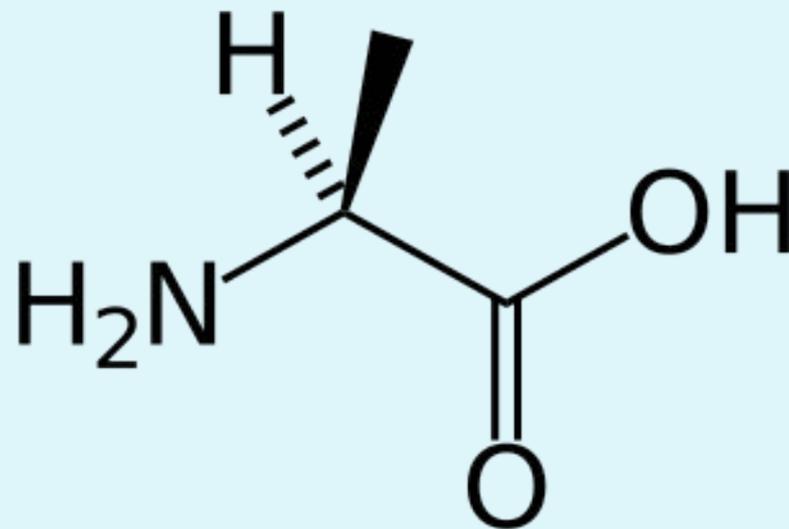
Итог:

Белки имеют несколько уровней организации — первичная, вторичная, третичная, и иногда четвертичная. Первичная структура определяется последовательностью мономеров, вторичная задаётся внутри- и межмолекулярными взаимодействиями между мономерами, обычно при помощи водородных связей. Третичная структура зависит от взаимодействия вторичных структур, четвертичная, как правило, образуется при объединении нескольких молекул с третичной структурой.

Аминокислоты

Аминокислоты (аминокарбоновые кислоты) — органические соединения, в молекуле которых одновременно содержатся карбоксильные и аминные группы.

Аминокислоты могут рассматриваться как производные карбоновых кислот, в которых один или несколько атомов водорода заменены на аминные группы.



Общие химические свойства

1. Аминокислоты могут проявлять как кислотные свойства, обусловленные наличием в их молекулах карбоксильной группы $-COOH$, так и основные свойства, обусловленные аминогруппой $-NH_2$. Растворы аминокислот в воде благодаря этому обладают свойствами буферных растворов.
2. Важной особенностью аминокислот является их способность к поликонденсации, приводящей к образованию полиамидов, в том числе пептидов, белков и нейлона-66.
3. Изоэлектрической точкой аминокислоты называют значение pH , при котором максимальная доля молекул аминокислоты обладает нулевым зарядом. При таком pH аминокислота наименее подвижна в электрическом поле, и данное свойство можно использовать для разделения аминокислот, а также белков и пептидов.
4. Аминокислоты обычно могут вступать во все реакции, характерные для карбоновых кислот и аминов.

Альфа-аминокислоты белков

В процессе биосинтеза белка в полипептидную цепь включаются 20 важнейших α -аминокислот, кодируемых генетическим кодом. Часто для запоминания однобуквенного обозначения используется мнемоническое правило.

- | | |
|--------------------------|----------------|
| 1. Аланин | 1. Лейцин |
| 2. Аргинин | 2. Лизин |
| 3. Аспарагиновая кислота | 3. Метионин |
| 4. Аспарагин | 4. Пролин |
| 5. Валин | 5. Серин |
| 6. Гистидин | 6. Тирозин |
| 7. Глицин | 7. Треонин |
| 8. Глутаминовая кислота | 8. Триптофан |
| 9. Глутамин | 9. Фенилаланин |
| 10. Изолейцин | 10. Цистеин |

Аланин

- Аланин — алифатическая аминокислота.
- Химическая формула $\text{HO}_2\text{CCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$
- α -Аланин входит в состав многих белков, β -аланин — в состав ряда биологически активных соединений.
- Аланин легко превращается в печени в глюкозу и наоборот. Этот процесс носит название *глюкозо-аланинового цикла* и является одним из основных путей глюконеогенеза в печени.

Аланин, сеаминопропионовая кислота, ациклическая аминокислота, широко распространённая в живой природе. Является важным источником энергии для мышечных тканей, головного мозга и центральной нервной системы; укрепляет иммунную систему путем выработки антител; активно участвует в метаболизме сахаров и органических кислот.

Помимо этих аминокислот, называемых стандартными, в некоторых белках присутствуют специфические нестандартные аминокислоты, являющиеся производными стандартных. В последнее время к стандартным аминокислотам иногда причисляют селеноцистеин (Sec, U).

Классификация стандартных аминокислот

По R-группам

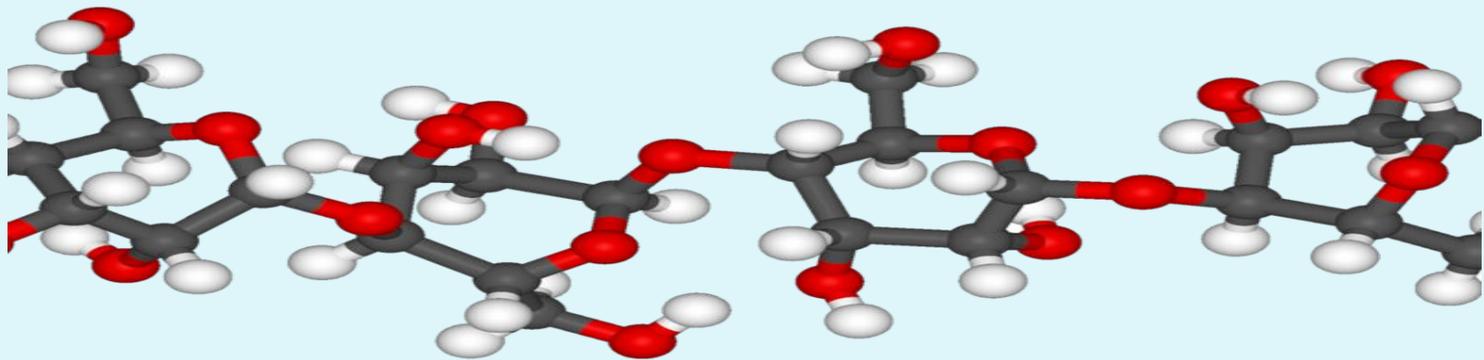
- Неполярные: аланин, валин, изолейцин, лейцин, метионин, пролин, триптофан, фенилаланин
- Полярные незаряженные (заряды скомпенсированы) при $pH=7$: аспарагин, глицин, глутамин, серин, тирозин, треонин, цистеин
- Полярные заряженные отрицательно при $pH=7$: аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота
- Полярные заряженные положительно при $pH=7$: аргинин, гистидин, лизин

По функциональным группам

- Алифатические
- Моноаминомонокарбоновые: аланин, валин, глицин, изолейцин, лейцин
- Оксимоноаминокарбоновые: серин, треонин
- Моноаминодикарбоновые: аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота, за счёт второй карбоксильной группы имеют несут в растворе отрицательный заряд
- Амиды Моноаминодикарбоновых: аспарагин, глутамин
- Диаминомонокарбоновые: аргинин, гистидин, лизин, несут в растворе положительный заряд
- Серосодержащие: цистеин (цистин), метионин
- Ароматические: фенилаланин, тирозин
- Гетероциклические: триптофан, гистидин, пролин (также входит в группу иминокислот)
- Иминокислоты: пролин (также входит в группу гетероциклических)

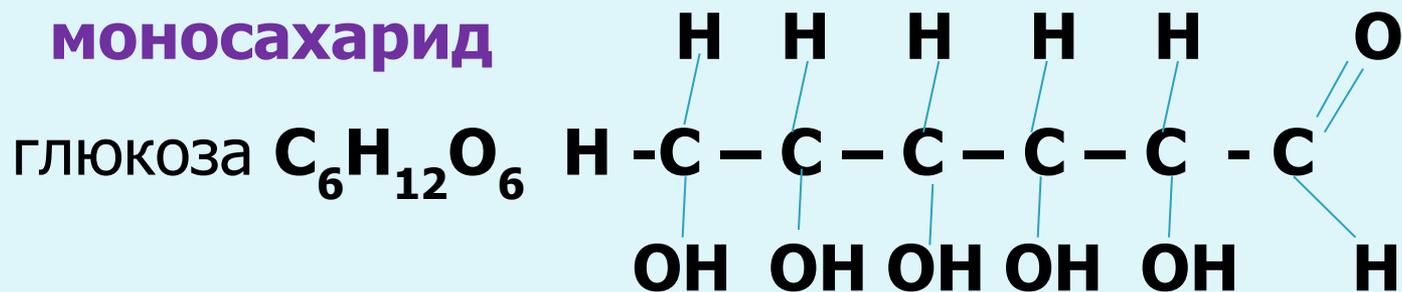
Полисахариды

Полисахариды, синтезируемые живыми организмами, состоят из большого количества моносахаридов, соединённых гликозидными связями. Зачастую полисахариды нерастворимы в воде. Обычно это очень большие, разветвлённые молекулы. Примерами полисахаридов, которые синтезируют живые организмы, являются запасные вещества крахмал и гликоген, а также структурные полисахариды — целлюлоза и хитин. Так как биологические полисахариды состоят из молекул разной длины, понятия вторичной и третичной структуры к полисахаридам не применяются.

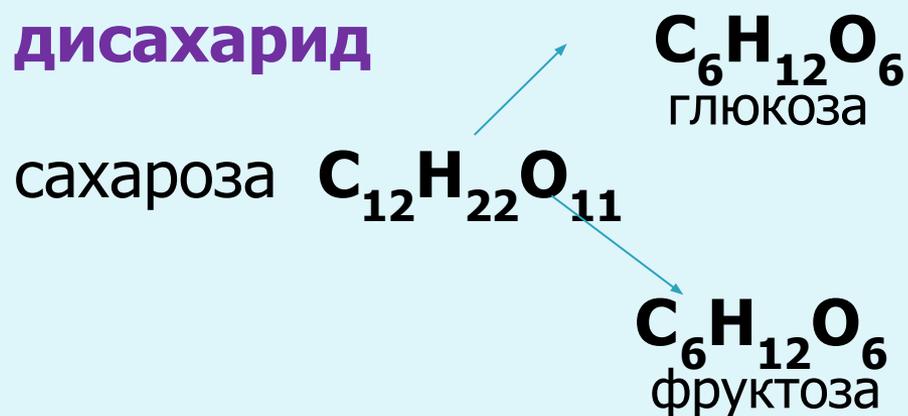


Строение углеводов

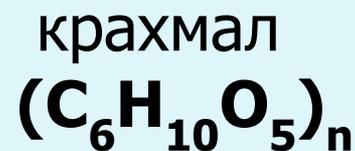
моносахарид



дисахарид



полисахарид



Качественные реакции на углеводы

Качественные реакции на глюкозу

1. Реакция серебряного зеркала

t



выделяется серебро

2. Взаимодействие с гидроксидом меди при нагревании

t



красное окрашивание

Изменения сахаров

Гидролиз сахарозы

t°



глюкоза

фруктоза

Карамелизация

t°

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \rightarrow$ темноокрашенные продукты

каррамен, карраменин, карраменан

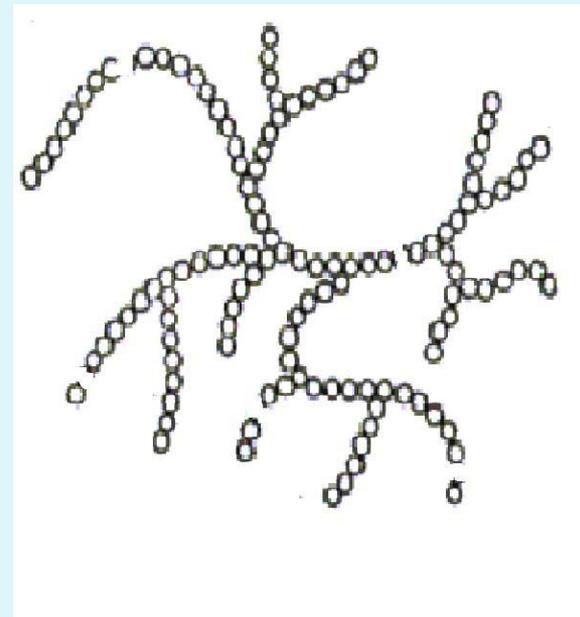
Изменения крахмала

Клейстеризация – с H_2O при t° \square набухание и затем клейстер

Гидролиз крахмала $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + n\text{H}_2\text{O} \square n \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

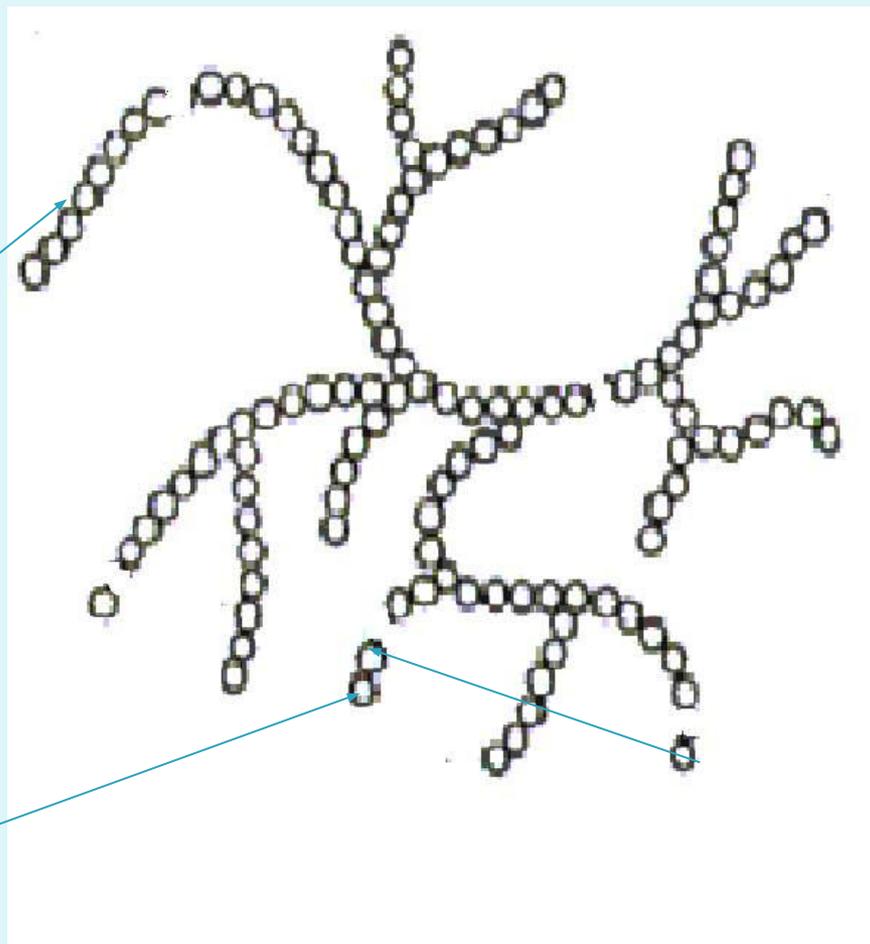
Кислотный гидролиз –
при нагревании с H_2SO_4
образуется глюкоза

Ферментативный –
под действием ферментов
образуются декстрины, а затем –
мальтоза и конечный продукт глюкоза



Продукты гидролиза крахмала

декстрины



мальтоза

ГЛЮКОЗА

Целлюлоза

- Целлюлоза в форме полимера β -D-глюкозы (иллюстрация)
- **Целлюло́за** (от лат. *cellula* — клетка, то же самое, что клетчатка) — $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$, полисахарид; главная составная часть клеточных оболочек растений.
- Целлюлоза состоит из остатков молекул глюкозы, которая и образуется при кислотном гидролизе целлюлозы:
- $(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6$

Серная кислота и йод, благодаря гидролизу, окрашивают целлюлозу в синий цвет. Один же йод — только в коричневый. Кроме целлюлозы, в состав клеточных оболочек входят еще несколько других углеводов, известных под общим именем гемицеллюлоз, извлекаемых из клеточных оболочек 1%-м раствором соляной или серной кислоты при нагревании.

С возрастом многие клеточные оболочки перестают давать реакцию на целлюлозу, потому что одни подвергаются одревеснению, другие — опробковению и т. д.

Почти чистой клетчаткой является хлопок, который идет на изготовление ткани. Целлюлоза древесины дает бумагу. Целлюлозу и ее эфиры используют для получения искусственного волокна (вискозный, ацетатный, медно-аммиачный шёлк, искусственная шерсть), пластмасс, кино и фотоплёнок, лаков, бездымного пороха и т. д. Целлюлоза - стойкое вещество, не разрушается при нагревании до 200 С. Не растворима в воде и слабых кислотах. Обладает прочностью, но эластична. Зарегистрирована в качестве пищевой добавки E460.

Рекомендуемая литература

Коровин Николай Васильевич. Общая химия: Учебник. - 2-е изд., испр. и доп. - М.: Высш. шк., 2000. - 558с.: ил.

Павлов Н.Н. Общая и неорганическая химия: Учеб. для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 448 с.: ил.

Ахметов Наиль Сибгатович. Общая и неорганическая химия: Учебник для студ. химико-технологических спец. вузов / Н.С.Ахметов. - 4-е изд., исп. - М.:Высш. шк.: Академия, 2001. - 743с.: ил.

Глинка Николай Леонидович. Общая химия: Учебное пособие для вузов / Н.Л.Глинка; Ермаков Л.И (ред.) – 29–е изд.; исп. – М.: Интеграл Пресс, 2002 – 727с.: ил.

Писаренко А.П., Хавин З.Я. Курс органической химии – М.: Высшая школа, 1975, 1985.

Альбицкая В.М., Серкова В.И. Задачи и упражнения по органической химии. – М.: Высш. шк., 1983.

Грандберг И.И. Органическая химия – М.: Дрофа, 2001.

Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия М.: Высш. Шк., 1981

Иванов В.Г., Гева О.Н., Гаверова Ю.Г. Практикум по органической химии – М.: Академия., 2000.