

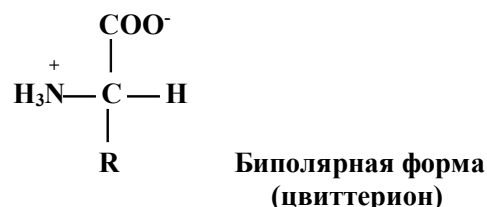
ОГЛАВЛЕНИЕ .

1. Аминокислоты и пептиды	3 стр.
2. Углеводы: строение и биологические функции	11 стр.
3. Липиды	18 стр.
4. Нуклеиновые кислоты	20 стр.
5. Витамины	23 стр.
6. Вопросы к экзамену	26 стр.

АМИНОКИСЛОТЫ И ПЕПТИДЫ

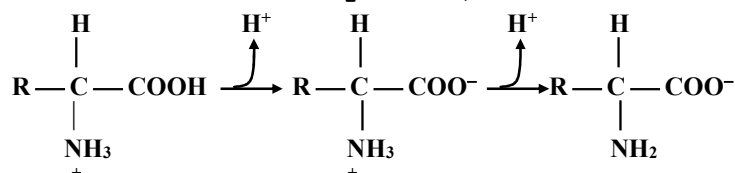
Белки в количественном отношении занимают первое место среди всех содержащихся в живой клетке макромолекул. В одной клетке можно обнаружить сотни различных видов этих макромолекул. Белки выполняют многообразные биологические функции, поскольку они служат молекулярными инструментами, с помощью которых генетическая информация находит свое реальное воплощение. Для построения всех белков используется один и тот же набор из 20 различных аминокислот, ковалентно связанных между собой в определенной последовательности. Каждая из 20 аминокислот содержит α -карбоксильную группу, α -аминную группу и специфическую для данной аминокислоты R-группу, замещающую водород при α -атоме углерода.

При растворении в воде аминокислоты ионизируются и ведут себя как кислоты и основания. α -аминокислоты, содержащие одну аминогруппу и одну карбоксильную группу, кристаллизуются из нейтральных водных растворов в виде полностью ионизированных молекул, которые называются биполярными ионами или цвиттерионами. Хотя такие ионы и несут на своих "полюсах" электрические заряды противоположного знака, в целом они электрически нейтральны и поэтому не смещаются под действием электрического поля.



В водном растворе аминокислоты, например, аланин существуют в форме биполярных ионов, которые функционируют либо как кислоты, либо как основания.

Вещества с такими двойственными свойствами называются амфотерными. Простая моноаминомонокарбоновая α -аминокислота, такая как аланин, представляет собой по существу двухосновную кислоту, когда она находится в полностью протонированной форме, то есть, когда протоны присоединены и к аминогруппе и к карбоксильной группе. В этой форме она имеет 2 группы, от которых в процессе диссоциации отщепляются 2 протона, согласно следующему уравнению:



Способность кислоты отдавать свой протон, характеризуется ее константой диссоциации

$$K' = \frac{[H^+][HA^-]}{[HA]}$$

или величиной pK' , определяемой как $-lgK'$. pK' – это величина pH, при котором кислота ионизирована на 50%, то есть представляет собой смесь недиссоциированных молекул кислоты и сопряженного с ней основания в соотношении 50:50.

Величины pK' ионизируемых групп некоторых аминокислот при 25°

Аминокислота	pK'_1 -COOH	pK'_2 -NH ₃ ⁺	pK' R группы
Глицин	2,34	9,60	
Аланин	2,34	9,69	
Лейцин	2,36	9,60	
Серин	2,21	9,15	
Треонин	2,63	10,43	
Глутамин	2,17	9,13	
Аспарагиновая кислота	2,09	9,82	3,86
Глутаминовая кислота	2,19	9,67	4,25
Гистидин	1,82	9,17	6,00
Цистеин	1,71	10,78	8,33
Тирозин	2,20	9,11	10,07
Лизин	2,18	8,95	10,53
Аргинин	2,17	9,04	12,48

На рисунке дана кривая титрования аланина, находящегося вначале в полностью протонированной форме. Титрование проходит через 2 стадии, каждой из которых соответствует отщепление одного протона.

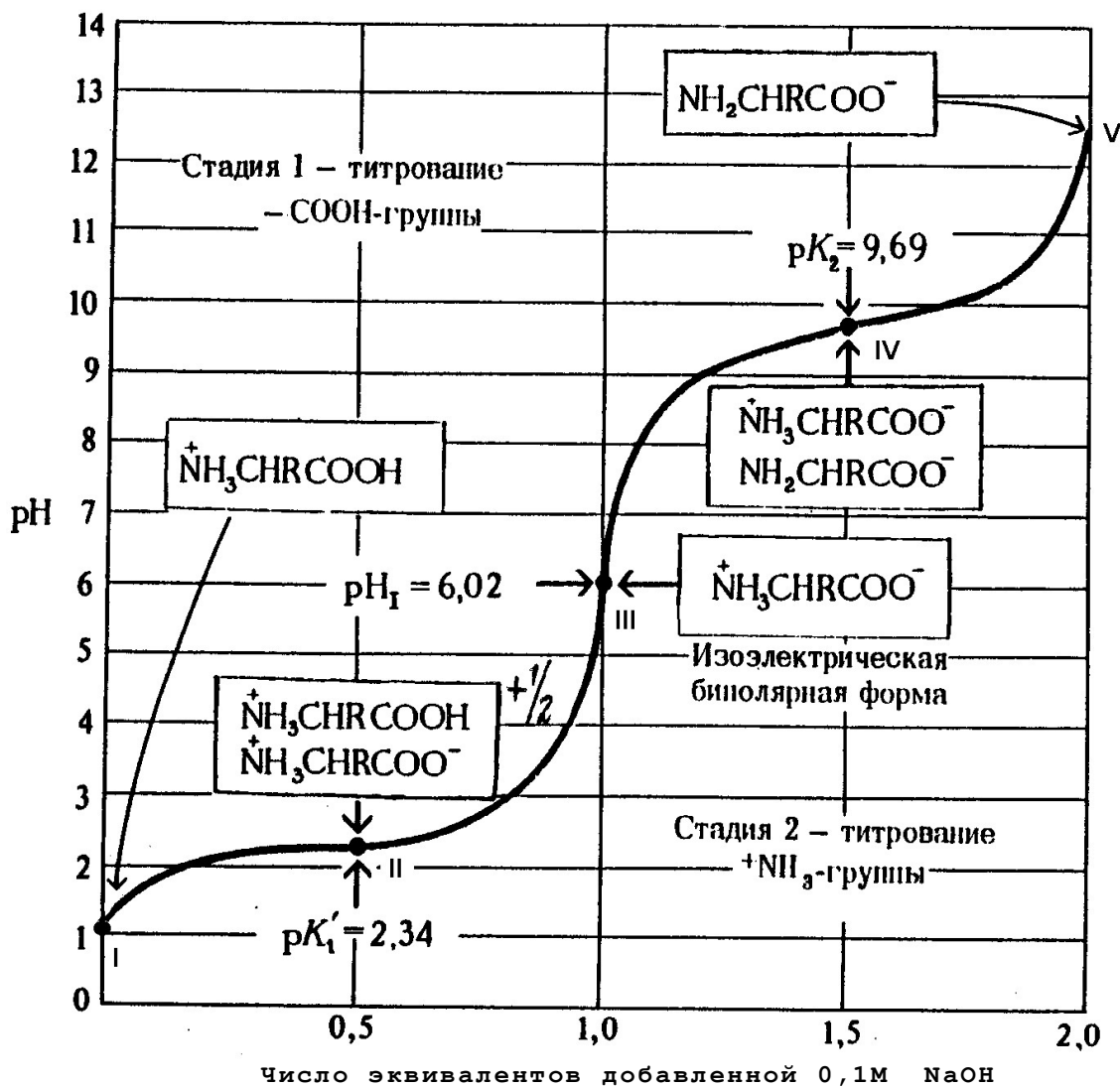


Рисунок 1. Кривая титрования 0.1 М аланина 0.1М раствором NaOH.

Первая стадия титрования:

I. В самом начале титрования аланина, его молекула находится в полностью протонированной форме, и в растворе преобладают ионы $^+NH_3-CH(R)-COOH$.

II. В следующей точке участка кривой происходит отщепление протона от карбоксильной группы, в среде присутствуют эквимольные концентрации донора ($^+NH_3-CH(R)-COOH$) и акцептора ($^+NH_3-CH(R)-COO^-$) протонов. Этой средней точке соответствует значение pH, численно равное величине pK' титруемой группы ($pH 2,34$).

III. Продолжением титрования достигается следующая важная точка, отвечающая $pH 6,02$, - точки перегиба кривой. В этот момент заканчивается стадия отщепления первого протона и начинается стадия отщепления второго протона. При этом значение pH аланин находится преимущественно в форме биполярного иона $^+NH_3-CH(R)-COO^-$.

Вторая стадия титрования:

На второй стадии титрования происходит отщепление протона от $^+\text{NH}_3$ -группы аланина.

IV. Эта точка соответствует эквимольным концентрациям ионов $^+\text{NH}_3\text{-CHR-COO}^-$ и $^+\text{NH}_2\text{-CHR-COO}^-$. Значение pH в этой точке равно 9,69, такое же значение имеет и pK' $^+\text{NH}_3$ -группы аланина.

V. Титрование завершается приблизительно при pH 12, когда аланин находится преимущественно в форме полностью депротонированных ионов $^+\text{NH}_2\text{-CHR-COO}^-$.

Из кривой титрования аланина можно извлечь ряд ценных сведений. Прежде всего, она дает нам количественную информацию о величинах pK' каждой из двух ионизируемых групп: карбоксильная группа имеет pK' 2,34, а замещенная аммонийная группа pK' -9,69. Из кривой титрования аланина можно узнать еще об одном важном факте: эта аминокислота проявляет буферные свойства в двух областях pH. Одна буферная зона расположена между значениями pH 2 и 3, а другая зона расположена между значениями pH 8,7 и 10,7.

Из кривых титрования аминокислот следует также, что между pH раствора и суммарным электрическим зарядом аминокислоты существует определенное соотношение. При pH 6,02, соответствующем точке перегиба кривой титрования, где одна стадия титрования переходит в другую, аланин находится в форме биполярного иона (цвиттериона), который полностью ионизирован, но не имеет суммарного электрического заряда. При этом значении pH молекула аланина электрически нейтральна и не смещается в электрическом поле. Это значение pH называется изоэлектрической точкой (pH_I). Изоэлектрическая точка представляет собой среднее арифметическое двух величин pK' .

$$\text{pH}_I = 1/2 (\text{pK}'_1 + \text{pK}'_2);$$

отсюда изоэлектрическая точка аланина равна

$$\text{pH}_I = 1/2 (2,34 + 9,69) = 6,02.$$

При любом значении pH, превышающем изоэлектрическую точку, аланин имеет суммарный отрицательный заряд и движется в электрическом поле в сторону положительного электрода (анода). При любом значении pH ниже электрической точки аланин несет суммарный положительный заряд и движется в электрическом поле в сторону отрицательного электрода (катода).

Вопросы и задачи

1. Связь между кривой титрования и кислотно-основными свойствами аланина. 0,1 молярный раствор (рН 1,7) аланина был оттитрован 2 молярным раствором NaOH. В ходе титрования производилась регистрация рН, полученные данные были отложены на графике, представленном на рисунке 1. Наиболее важные точки на графике обозначены римскими цифрами от I до V. Какую из этих 5 точек на кривой титрования следует указать, отвечая на поставленные ниже вопросы:

- а) Какая точка соответствует рН, при котором в 0,1 М растворе аланина эта аминокислота существует в форме ионов ${}^+\text{NH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$?
- б) В какой точке средний суммарный заряд молекулы аланина равен +1/2?
- в) В какой точке аминокислотные группы ионизированы у половины молекул аланина?
- г) В какой точке значение рН равно величине pK' ионизации карбоксильной группы аланина?
- д) В какой точке значение рН равно величине pK' ионизации протонированной аминокислотной группы аланина?
- е) В какой точке аланин обладает максимальной буферной емкостью?
- ж) В какой точке средний суммарный заряд аланина равен 0?
- з) В какой точке карбоксильная группа аланина оказывается полностью оттитрованной?
- и) В какой точке ионизирована половина карбоксильных групп?
- к) В какой точке аланин полностью оттитрован?
- л) В какой точке молекулы аланина превращаются на 50% в ионы $\text{H}_3\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-COO}^-$ и на 50% в ионы $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-COO}^-$?
- м) В какой точке суммарный заряд молекулы равен 1?
- н) В какой точке соответствует конец титрования?

2. Электрофорез аминокислот на бумаге. Каплю раствора, содержащего смесь глицина, аланина, глутаминовой кислоты, лизина, аргинина и гистидина, нанесли на середину полоски бумаги и дали ей высохнуть. Затем бумагу смочили буфером с рН 6 и к концам полоски приложили электрическое напряжение.

- а) Какая аминокислота будет двигаться к аноду?
- б) Какая аминокислота будет двигаться к катоду?
- в) Какая аминокислота останется на стартовой точке или вблизи нее?

3. При каком значении рН наиболее целесообразно электрофоретическое фракционирование следующих белковых смесей:

- а) уреаза и гемоглобин (ИЭТ 5,0 и 6,8 соответственно);
- б) цитохрома С и гемоглобин (ИЭТ 10,65 и 6,8 соответственно).

4. Разделение аминокислот методом ионообменной хроматографии. Небольшое количество смеси вносят в верхнюю часть колонки, заполненной частицами полистирола, содержащими остатки сульфоновой кислоты. Затем через колонку пропускают буферный раствор. Аминокислоты проходят через колонку с разными скоростями, поскольку их движение тормозят два фактора: 1) электростатическое притяжение между отрицательно заряженными остатками сульфоновой кислоты и положительно заряженными функциональными группами аминокислот; 2) гидрофобное взаимодействие между боковыми цепями аминокислот и сильным гидрофобным остовом полистирольной смолы. Для каждой из выписанных ниже пар аминокислот определите, какая аминокислота данной пары будет сходить с колонки первой при про-

пускании через колонку буфера с рН 7:

- а) Аспарагиновая кислота и лизин;
- б) Аргинин и метионин;
- в) Глутаминовая кислота и валин;
- г) Глицин и лейцин;
- д) Серин и аланин.

5. Суммарный электрический заряд полипептидов. Полипептид, выделенный из мозга, имеет последовательность: глутаминовая кислота - гистидин - триптофан - серин - тирозин - глицин - лейцин - аргинин - пролин - глицин. Определите суммарный заряд молекулы при рН 3.

Какой ее суммарный заряд при рН 5,5, при рН 8 и при рН 11?

6. Изoeлектрическая точка пепсина. Пепсин желудочного сока имеет изoeлектрическую точку около 1, т.е. намного ниже, чем другие белки. Какие функциональные группы должны присутствовать в пепсине в относительно большом количестве, чтобы этот фермент мог иметь такую низкую изoeлектрическую точку. Какие аминокислоты имеют эти группы в своем составе?

7. Растворимость полипептидов. Растворимость крупных полипептидов в воде зависит от степени полярности их R-групп. Особенно от числа ионизируемых групп. Чем больше ионизируемых групп, тем выше растворимость полипептида. Какой полипептид из каждой пары нижеприведенных полипептидов более растворим в указанных условиях?

- а) (Глицин)₂₀ или (Глутаминовая кислота)₂₀ при рН 7;
- б) (лизин-аланин)₃ или (фенилаланин-метионин)₃ при рН 7;
- в) (аланин-серин-глицин)₅ или (аспарагин-серин-гистидин)₅ при рН 9.

8. Каков будет суммарный заряд глутаминовой кислоты, если рН среды: а) 1,0; б) 2,7; в) 4,0. Следует указать "+", "-" или 0.

9. Аминокислоты аланин, лизин, глутаминовая кислота соединены пептидной связью. Какой заряд приобретает этот пептид в нейтральной, кислой и щелочной среде?

10. Растворимость: высаливание. Чистые белки большей частью нерастворимы в дистиллированной воде, но разбавляются в разбавленных солевых растворах. Однако, при добавлении к водному раствору белка нейтральных солей высокой концентрации, белок выпадает в осадок. Это явление называют высаливанием. Объясните на молекулярном уровне, почему добавление солей высокой концентрации приводит к понижению растворимости белка.

11. Реакция, являющаяся характерной для всех α-аминокислот:

1. Биуретовая
2. Реакция с нингидрином
3. Реакция Сакагучи
4. Реакция Паули
5. Реакция Адамкевича.

12. Количественный набор аминокислот, содержащихся в природных белках:

1. 50
2. 15
3. 30
4. 25
5. 20

13. Найдите аминокислоту среди перечисленных соединений:

1. Серин

2. Креатин
 3. Этаноламин
 4. Тирозин
 5. Треонин
14. Аминокислоты, имеющие основной характер:
1. Лизин
 2. Аргинин
 3. Аланин
 4. Фенилаланин
 5. Глицин
15. Аминокислоты, имеющие кислый характер:
1. Аланин
 2. Лейцин
 3. Глутаминовая кислота
 4. Лизин
 5. Аспарагиновая кислота
16. Функциональная группа, обуславливающая кислый характер аминокислоты:
1. $-\text{NH}_2$
 2. $-\text{OH}$
 3. $-\text{COOH}$
 4. $-\text{CH}_3$
 5. $-\text{Cl}$
17. Аминокислоты, передвигающиеся к аноду при электрофорезе при pH 7,0:
1. Лизин
 2. Глутаминовая кислота
 3. Аспарагиновая кислота
 4. Аргинин
 5. Гистидин
18. Аминокислоты, передвигающиеся к катоду при электрофорезе при pH 7,0:
1. Треонин
 2. Лизин
 3. Аргинин
 4. Глутаминовая кислота
 5. Аланин
19. Растворимость белка зависит:
1. От молекулярной массы белка
 2. Наличия гидрофильных аминокислот в структуре
 3. Величины pH раствора
 4. От наличия полярных связей в белковой молекуле
 5. От формы белковой молекулы
20. Способность белка к растворению в воде зависит от:
1. Наличия полярных незаряженных аминокислот в структуре белка
 2. Наличия положительно и отрицательно заряженных аминокислот в белке
 3. Наличия неполярных аминокислот в структуре белка
 4. Количества аминокислот, входящих в состав белка
 5. Последовательности аминокислот в структуре белка
21. В кислой среде нейтральные белки:
1. Приобретают положительный заряд
 2. Приобретают отрицательный заряд
 3. Электронейтральны
 4. Передвигаются к отрицательно заряженному электроду при электрофорезе

5. Передвигаются к положительно заряженному электроду при электрофорезе
22. В щелочной среде нейтральные белки:
1. Приобретают положительный заряд
 2. Приобретают отрицательный заряд
 3. Электронейтральны
 4. Передвигаются к отрицательно заряженному электроду при электрофорезе
 5. Передвигаются к положительно заряженному электроду при электрофорезе
23. В процессе денатурации разрушаются:
1. Водородные связи, образующие между радикалами аминокислот
 2. Пептидные связи
 3. Все связи, характерные для нативной белковой молекулы
 4. Ионные связи
 5. Водородные связи между пептидными группами.
24. Изoeлектрическая точка белка:
1. Определенная величина pH раствора, при которой белковая молекула электронейтральна
 2. Определяется первичной структурой белка
 3. Зависит от молекулярной массы белка
 4. Зависит от конформации белковой молекулы
 5. Может изменяться в зависимости от pH раствора
25. Под первичной структурой белка подразумевают:
1. Последовательность аминокислотных остатков в полипептидной цепи
 2. Взаимное пространственное расположение протомеров
 3. Способ укладки отдельной полипептидной цепи в определенном объеме
 4. α -спираль
 5. β -структуру
26. Под вторичной структурой белка подразумевают:
1. Последовательность аминокислотных остатков в полипептидной цепи
 2. Конфигурацию полипептидных цепи, обусловленную способностью аминокислотных остатков к образованию водородных связей
 3. β -структуру
 4. α -спираль
 5. Взаимное пространственное расположение протомеров
27. Формирование α -спирали в молекуле белка обусловлено:
1. Способностью аминокислотных остатков к образованию внутрицепочечных водородных связей
 2. L-аминокислотным составом природных белков
 3. Гидрофобными взаимодействиями между боковыми группами аминокислотных остатков
 4. Дисульфидными связями
 5. Аминокислотным составом и последовательностью аминокислот в полипептидной цепи
28. Под третичной структурой белка подразумевают:
1. α -спираль
 2. Способ укладки полипептидной цепи в определенном объеме
 3. Ассоциация субъединиц
 4. β -структуру
 5. Последовательность аминокислотных остатков в полипептидной цепи
29. Третичную структуру белка стабилизируют:

1. Дисульфидные связи
 2. Водородные связи
 3. Электростатические взаимодействия заряженных групп
 4. Диполь-дипольные взаимодействия
 5. Гидрофобные взаимодействия
30. Под четвертичной структурой белка подразумевают:
1. Последовательность аминокислотных остатков в полипептидной цепи
 2. α -спираль
 3. β -структуру
 4. Ассоциацию в пространстве отдельных субъединиц
 5. Способ укладки в пространстве отдельной полипептидной цепи.
31. Образование дисульфидных связей в молекуле белка происходит благодаря присутствию аминокислотных остатков:
1. Серина
 2. Метионина
 3. Аланина
 4. Цистеина
 5. Валина
32. Образование водородных связей в молекуле белка возможно между боковыми радикалами аминокислотных остатков:
1. Валина и аланина
 2. Глутаминовой кислоты и тирозина
 3. Серина и глутаминовой кислоты
 4. Треонина и аспарагиновой кислоты
 5. Изолейцина и фенилаланина
33. Образование электростатических связей в молекуле белка возможно между боковыми радикалами аминокислотных остатков:
1. Аспарагиновой кислоты и лизина
 2. Аланина и глутаминовой кислоты
 3. Глутамин и изолейцина
 4. Аргинина и глутаминовой кислоты
 5. Валина и цистеина

УГЛЕВОДЫ: СТРОЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

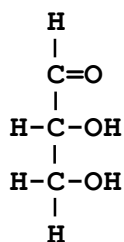
Общая характеристика углеводов

К классу углеводов относятся органические соединения, содержащие альдегидную или кетонную группу и несколько спиртовых гидроксильных групп. Углеводы можно считать основой существования большинства организмов. В таких углеводах, как сахара и крахмал, заключено основное количество калорий, получаемых с пищей человеком, почти всеми животными и многими бактериями. Центральное место углеводы занимают и в метаболизме зеленых растений и других фотосинтезирующих организмов, утилизирующих солнечную энергию для синтеза углеводов из CO_2 и H_2O . Углеводам присущи и другие важные

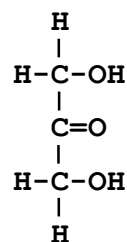
биологические функции. Крахмал и гликоген используются как временные депо глюкозы. Нерастворимые полимеры углеводов выполняют функции структурных и опорных элементов в клеточных стенках бактерий и растений, а также в соединительной ткани и оболочках клеток животных. Углеводы других типов служат в качестве смазки в суставах, обеспечивают слипание клеток и придают биологическую специфичность поверхности животных клеток. В зависимости от состава, строения и свойств углеводы делят на две группы: простые и сложные. Простые углеводы не подвергаются гидролизу. Сложные углеводы при гидролизе распадаются с образованием простых углеводов.

Простые углеводы

Подавляющее большинство простых углеводов имеют состав $C_nH_{2n}O_n$. Все простые углеводы - кристаллические тела, хорошо растворимые в воде и имеющие, как правило, сладкий вкус. Основу моносахаридов составляет неразветвленная цепочка углеродных атомов, соединенных между собой одинарными связями. Если карбонильная группа расположена в конце углеродной цепи, то моносахарид является альдегидом и носит название альдозы; если карбонильная группа находится в любом другом положении, то моносахарид является кетоном и носит название кетозы. К простейшим моносахаридам относятся 2 триозы: альдоза глицеральдегид и кетоза дигидроксиацетон.



Глицеральдегид (альдоза)

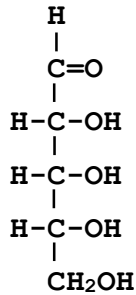


Дигидроксиацетон (кетоза)

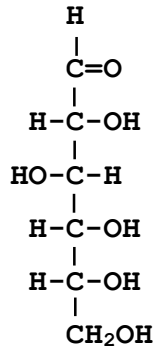
Моносахариды, углеродный скелет которых образуется из 4, 5, 6 или 7 атомов, называют соответственно тетрозами, пентозами, гексозами и гептозами.

Так как в молекулах моносахаридов, за исключением дигидроксиацетона, присутствуют ассиметрические атомы углерода и, следовательно, молекулы в целом построены ассиметрично, данной группе соединений свойственна оптическая, или зеркальная, изомерия. Все стереоизомеры моносахаридов определяют по отношению к выбранному в качестве стандарта веществу - глицеральдегиду, который имеет одну D-форму и одну L-форму. Однако, поскольку многие альдозы

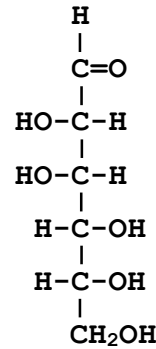
имеют 2 или больше асимметрических центров, принято, что обозначения D- и L- указывают на конфигурацию асимметрического атома углерода, максимально удаленного от атома углерода карбонильной группы. В природе обнаружены практически все возможные D-альдозы. Наиболее важное значение из них имеют пентоза D-рибоза и 3 гексозы - D-глюкоза, D-манноза и D-галактоза.



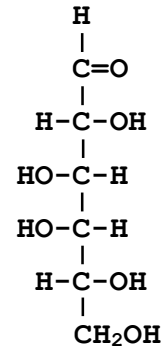
D-рибоза



D-глюкоза

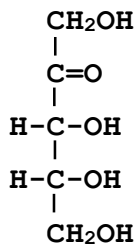


D-манноза

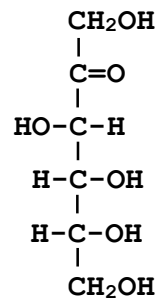


D-галактоза

Сходным образом можно изобразить строение всех D-кетоз, содержащих до 6 углеродных атомов. Самые важные в биологическом отношении: D-рибулоза и фруктоза.



D-рибулоза



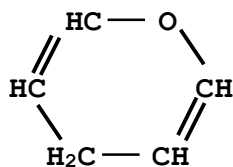
фруктоза

Два сахара, различающиеся по конфигурации вокруг только одного атома углерода, представляют собой эпимеры по отношению друг к другу. Так, D-глюкоза и D-манноза - эпимеры относительно второго углеродного атома, а D-глюкоза и D-галактоза - эпимеры относительно четвертого атома.

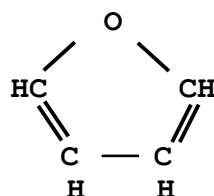
Характерной особенностью моносахаридов является их выраженная способность к таутомерным превращениям.

Кольчато-цепная таутомерия моносахаридов заключается в существовании кольчатых (циклических) форм и цепной (то есть с открытой углеродной цепью) формы моносахаридов, находящихся в динамическом равновесии. Замыкание цикла осуществляется при сближении СО-группы моносахарида с гидроксилом углеродного атома, удаленного от нее на 3-4 звена. По карбонильному кислороду проходит реак-

ция присоединения атома водорода упомянутой спиртовой группы, в результате чего образуется новый гидроксил, получивший название гликозидного или полуацетального. Одновременно с этим замыкается кислородный мостик, дающий начало 5- и 6-членному гетероциклу, типа фурана или пирана.

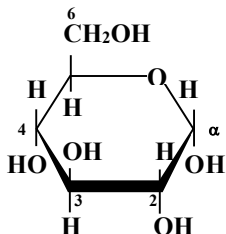
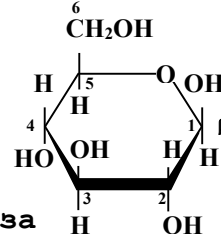


Пиран



Фуран

Так как в момент замыкания цикла углеродный атом бывшей СО-группы становится асимметрическим, появление циклической формы моносахарида сопровождается возникновением двух новых оптических изомеров. Тот из них, у которого гликозидный гидроксил направлен в ту же сторону, что и спиртовой гидроксил, при предпоследнем углеродном атоме моносахарида (определяющим принадлежность его к D или L-ряду), называют α -формой, противоположная по пространственному расположению гликозидного радикала форма называется β -формой. Ниже приведены соответствующие примеры α - и β -форм, называемых также аномерами. Полуацетальный, или карбонильный, атом углерода называется аномерным углеродом.

 α -D-глюкопираноза β -D-глюкопираноза

Обычно циклические формы моносахаридов в растворе резко преобладают над открытой цепной формой и пиранозные формы резко преобладают над фуранозными формами.

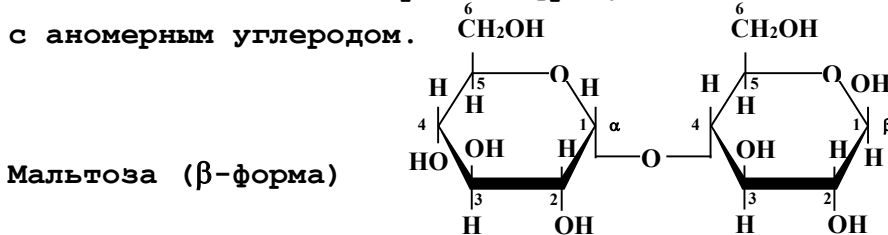
Моносахариды дают все типичные реакции по альдегидной группе и по спиртовым радикалам. Моносахариды легко восстанавливают такие окислители, как феррицианид, перекись водорода или ионы двухвалентной меди. В этих реакциях окисляется карбонильная группа сахаров и восстанавливается окислитель. Глюкозу и другие сахара, способные восстанавливать окислители, называют восстанавливающими (редуцирующими) сахарами. Это свойство используют при анализе сахаров. Измеряя количество окислителя восстановленным раствором сахара, можно вычислить концентрацию сахара. Этим способом определяют концентрацию глюкозы в крови и моче при диагностике сахарного диабета, характеризующегося значительным увеличением уровня

глюкозы в крови и выделением избытка ее с мочой.

Сложные углеводы

К категории сложных относят углеводы, молекулы которых распадаются при гидролизе с образованием простых углеводов. Состав сложных углеводов выражают общей формулой: $C_mH_{2n}O_n$, где m больше n . Среди сложных углеводов выделяют 2 группы.

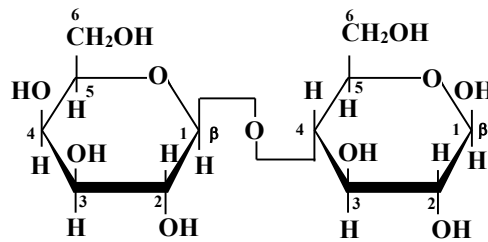
1. Олигосахариды, сахароподобные сложные углеводы, характеризующиеся сравнительно невысокой молекулярной массой, хорошей растворимостью в воде, легкой кристаллизацией и, как правило, сладким вкусом. Молекулы олигосахаридов составлены из небольшого числа остатков простых углеводов. В зависимости от остатков моносахаридов, входящий в состав олигосахаридов, последние делят на дисахариды, трисахариды и т.д. Дисахариды состоят из двух моносахаридов. У большинства дисахаридов химическая связь между моносахаридными единицами называется гликозидной связью; она образуется в результате взаимодействия гидроксильной группы одного из сахаров с аномерным атомом углерода второго сахара. Мальтоза содержит 2 остатка глюкозы, связанной друг с другом гликозидной связью между первым атомом углерода (аномерным углеродом) одного остатка глюкозы и четвертым атомом углерода второго остатка. Аномерный атом углерода в гликозидной связи между двумя остатками D-глюкозы имеет α -конфигурацию, соответственно эта связь обозначается как $\alpha(1\rightarrow4)$. В этом обозначении первая цифра указывает на моносахаридный остаток с аномерным углеродом.



Дисахарид целлобиоза также содержит 2 остатка D-глюкозы, но они соединены друг с другом $\beta(1\rightarrow4)$ -связью.

Мальтоза относится к восстанавливающим сахарам, поскольку она содержит одну потенциально свободную карбонильную группу, которая может быть окислена. Мальтоза образуется в растительных и животных организмах как промежуточный продукт при гидролизе крахмала и может быть обнаружена в свободном виде.

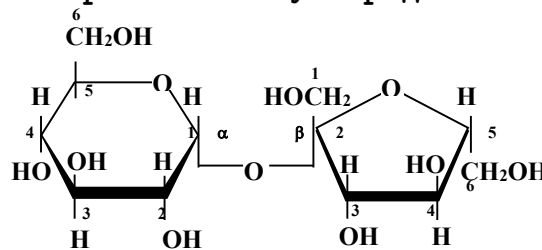
Лактоза образована из D-галактозы и D-глюкозы.



Лактоза (β -форма)

Наличие в молекуле лактозы потенциально свободной карбонильной группы делает ее восстанавливающим дисахаридом. У грудных младенцев активность этого фермента очень высока, однако в кишечнике взрослых людей лактазная активность наблюдается лишь у жителей севера Европы и некоторых африканских племен. Причина непереносимости лактозы связана с тем, что этот дисахарид может всасываться в кишечнике только после гидролиза: при низкой лактазной активности неусвоенная лактоза накапливается в кишечнике.

Сахароза, которая не относится к категории восстанавливающих сахаров, состоит из остатков D-глюкозы и D-фруктозы, соединенных друг с другом через аномерные атомы углерода.



Сахароза

В отличие от мальтозы и лактозы у сахарозы нет свободного аномерного атома углерода, поскольку оба аномерных атома моносахаридных остатков связаны друг с другом; поэтому сахароза не является восстанавливающим сахаром. Сахароза - основной промежуточный продукт фотосинтеза. У многих растений именно в форме сахарозы транспортируются по сосудистой системе сахара из листьев к другим частям растения. Преимущество сахарозы заключается, вероятно, в том, что ее аномерные атомы углерода связаны друг с другом: это предохраняет сахарозу от атаки окислительных и гидролитических ферментов.

2. Полисахариды - высокомолекулярные сложные углеводы, содержащие большое число моносахаридных остатков, связанных друг с другом гликозидными связями. Их молекулярная масса составляет обычно сотни тысяч. Полисахариды либо нерастворимы в воде, либо дают растворы, напоминающие по свойствам коллоидные, что можно объяснить большой молекулярной массой растворенных частиц. Для полисахаридов сладкий вкус не характерен. Некоторые из них играют

роль резервных углеводов. Наиболее важными резервными полисахаридами являются крахмал и гликоген - высокомолекулярные разветвленные полимеры, в которых остатки глюкозы в линейных участках цепи соединены друг с другом $\alpha(1-4)$ -связями, а в местах разветвления $\alpha(1-6)$ -связями. Гидролиз $\alpha(1-4)$ -связей происходит под действием α -амилазы, а $\alpha(1-6)$ -связей под действием $\alpha(1-6)$ -глюкозидазы. Ряд полисахаридов функционирует в качестве структурных элементов клеточных стенок. В структурном полисахариде растений целлюлозе остатки D-глюкозы связаны друг с другом $\beta(1-4)$ -связями. Целлюлоза устойчива к воздействию α - и β -амилаз и потому позвоночные не могут переваривать клетчатку. Исключение составляют жвачные животные, в желудке которых имеются бактерии, секретирующие целлюлазу, под действием которой целлюлоза расщепляется на остатки D-глюкозы. В жестких пористых стенках бактерий содержится пептидогликаны, в которых линейные полисахариды связаны друг с другом короткими поперечными пептидными цепями. Клеточные стенки растений имеют прочный жесткий каркас, образованный из волокон целлюлозы и других полимерных веществ. Клетки животных окружены нежной гибкой внешней оболочкой (гликокаликсом), в состав которой входят олигосахаридные цепи, связанные с липидами и белками. Гликопротеины содержат один или большее число остатков сахаров; большинство клеточных белков и белков клеточной поверхности относятся к гликопротеинам.

Вопросы для самостоятельной работы.

1. А) Напишите уравнение реакции образования при спиртовом брожении этанола из D-глицеральдегид-3-фосфата.
 Б) Какие ферменты принимают участие в этом процессе?
2. Напишите уравнение реакции биосинтеза гликогена из фруктозо-1-фосфата. Какие ферменты и коферменты принимают участие в этом процессе?
3. Какие ферменты являются ферментами гликолиза: а) гликогенфосфорилаза; б) сахароза (инвертаза); в) фосфофруктокиназа; г) пируваткиназа; д) лактатдегидрогеназа?
4. Какой из перечисленных ниже коферментов необходим для превращения фруктозо-6-фосфата во фруктозо-1,6-дифосфат под влиянием фермента фосфофруктокиназы: а) НАДФН; б) КоА-SH; в) АДФ; г) НАД⁺; д) АТФ?
5. Какое количество макроэнергических связей образуется при

окислении молекулы D-глюкозы до лактата: а) 3; б) 4; в) 2; г) 6?

6. Какое количество макроэргических связей образуется при полном окислении фруктозо-6-фосфата: а) 24; б) 36; в) 12; г) 38; д) 39?

7. Какое количество макроэргических связей образуется при полном окислении глицерол-3-фосфата: а) 5; б) 20; в) 12; г) 25?

8. Какова главная функция цикла трикарбоновых кислот (ЦТК): а) окисление ацетил-КоА с образованием двух молекул CO_2 , моля ГТФ (АТФ), 3НАДН_2 (или 2НАДН_2 , НАДФН_2) и ФАДН_2 ; б) окисление ацетата до CO_2 и H_2O ; в) окисление пирувата до CO_2 и H_2O ; г) окисление лактата до CO_2 и H_2O с выделением энергии?

9. Какие превращения в ЦТК связаны с гидратацией субстратов: в) цитрата в цисаконитат; б) сукцинил-КоА-SH в сукцинат; в) фумарата в малат; г) оксалоацетата в сукцинат; д) цисаконитата в изоцитрат?

10. Глиоксилатный цикл в живых организмах выполняет роль источника энергетических и материальных ресурсов. Каких именно: а) энергии у высших животных; б) двууглеродистых соединений для биосинтеза углеводов у высших животных; в) энергии и четырехуглеродных промежуточных продуктов для различных процессов биосинтеза; г) четырехуглеродистых соединений для биосинтеза белков у млекопитающих?

ЛИПИДЫ.

Липиды - это жироподобные, нерастворимые в воде компоненты клеток, экстрагируемые неполярными растворителями. Одни липиды служат структурными компонентами мембран, другие представляют собой форму запасания клеточного "топлива". Жирные кислоты - гидрофобные компоненты липидов - обычно содержат четное число атомов углерода, чаще всего 16 или 18. Жирные кислоты могут быть насыщенными или ненасыщенными, причем ненасыщенные имеют цис-конфигурацию. У большинства ненасыщенных жирных кислот одна двойная связь находится в Δ^9 -положении. Натриевые или калиевые соли жирных кислот называются мылами. Молекулы триацилглицеролов содержат три молекулы жирных кислот, которые образуют сложно-эфирные связи с тремя гидроксильными группами глицерола. Простые триацилглицеролы содержат жирные кислоты только одного типа, а смешанные - по крайней мере двух разных типов. Триацилглицеролы служат главным образом формой накопления жиров в организме.

Полярные липиды, состоящие из полярных голов и неполярных

углеводородных хвостов, являются основными компонентами мембран. Из всех полярных липидов наиболее широко распространены фосфолипиды. Фосфолипиды содержат две молекулы жирных кислот, образующие сложно-эфирные связи с двумя свободными гидроксильными группами глицерол-3-фосфата, и еще одну молекулу спирта, гидроксильная группа которого этерифицирована фосфорной кислотой. Этот остаток спирта представляет собой полярную голову всей молекулы фосфолипидов. Фосфолипиды отличаются друг от друга строением полярных голов. Наиболее распространенные фосфолипиды - фосфатидилэтаноламин и фосфатидилхолин. При pH, близких к 7, полярные головы фосфолипидов несут отрицательный заряд. У других мембранных липидов, а именно у сфинголипидов, основой структуры служит не глицерол, а сфингозин. Такой сфинголипид, как сфингомиелин, содержит кроме фосфорной кислоты и холина две длинные углеводородные цепи, одна из которых образована жирной кислотой, а вторая - сфингозином, длинноцепочечным алифатическим аминоспиртом. Относящийся к стероидам холестерин играет роль предшественника в биосинтезе многих стероидов и служит важным компонентом плазматических мембран клеток.

Все полярные липиды содержат полярные или заряженные головы и неполярные углеводородные хвосты; они самопроизвольно образуют мицеллы, монослой и бислой, стабилизированные за счет гидрофобных взаимодействий. Полярные липидные бислой составляют структурную основу клеточных мембран; в мембраны включены также многочисленные белки, один из которых (внешние белки) находится на поверхности, а другие (внутренние белки) - внутри мембран. Наружная и внутренняя поверхности мембран неидентичны, причем на наружной поверхности располагаются гидрофильные олигосахаридные группы гликопротеинов и гликолипидов. Некоторые из этих олигосахаридных групп играют важную роль в процессах узнавания клетками друг друга и адгезии, а также определяют тканевую специфичность и входят в состав рецепторных участков для гормонов.

Вопросы для самостоятельной работы.

11. В каких растворителях растворяются липиды: а) вода; б) водные буферные растворы; в) бензол; г) неполярные растворители; д) кислоты?

12. Какие свойства характерны для жирных кислот, входящих в состав липидов высших растений и животных: а) наличие четного числа атомов углерода; б) преобладание ненасыщенных жирных кислот; в) более низкая температура плавления ненасыщенных жирных кислот; г) наличие альдегидных или кетонных групп; д) оптическая плотность?

13. Какова химическая природа нейтральных жиров: а) триацилглицеролы; б) диацилглицеролы; в) фосфоглицериды; г) смешанные триацилглицеролы; д) сфинголипиды?

14. Какие витамины относятся к липоидам: в) витамин С; б) витамин К; в) витамин А; г) витамин Е; д) витамин D?

15. В составе триацилглицеролов имеется пальмитиновая (П), олеиновая (О) и стеариновая (С) кислоты. Укажите все возможные виды триацилглицеролов (используя сокращенные обозначения).

16. По какому пути идет (преимущественно) распад высших жирных кислот: а) декарбоксилирования; б) восстановления; в) ω -окисления; г) β -окисления; д) α -окисления?

17. В каких клеточных компонентах происходит окисление жирных кислот: а) ядре; б) митохондриях; в) рибосомах; г) микросомах; д) цитоплазме?

18. Какое низкомолекулярное азотистое основание принимает участие в переносе остатка жирной кислоты через мембрану митохондрий: а) карнозин; б) карнитин; в) креатинин; г) анзерин?

19. Какие конечные продукты образуются в результате β -окисления жирных кислот с нечетным числом атомов углерода: а) сукцинил-КоА; б) пропионил-КоА; в) ацетил-КоА; г) метилмалонил-КоА; д) -гидроксибутират?

20. Какие пути окисления жирных кислот, кроме ω -окисления происходят в живых клетках: а) окислительное фосфорилирование; б) α -окисление; в) ω -окисление?

21. Какое соединение является продуктом первой реакции β -окисления жирных кислот: а) ацетил-КоА; б) ацил-КоА; в) ацетоацетат; г) сукцинил-КоА; д) глицерофосфат?

22. Какие коферменты принимают участие в одном цикле β -окисления жирных кислот: а) КоА-SH; б) ФАД; в) НАД⁺; г) кобаламин; д) тиаминпирофосфат?

НУКЛЕОТИДЫ И НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Вопросы для самостоятельной работы.

23. Какие азотистые основания находятся в составе РНК: а) пиримидин; б) аденин; в) тимин; г) цитозин; д) урацил? Напишите их формулы.

24. Какие азотистые основания входят в состав ДНК: а) пурин; б) гуанин; в) аденин; г) тимин; д) цитозин? Напишите их формулы.

25. Какие пиримидиновые основания являются минорными: а) цитозин; б) урацил; в) 5-метилцитозин; г) тимин; д) 2-оксиметилцитозин? Напишите их формулы.

26. Какие пуриновые основания являются минорными: а) аденин; б) гуанин; в) 2-метиладенин; г) 1-метилгуанин; д) пурин? Напишите их формулы.

27. Какие из перечисленных соединений являются нуклеозидами: а) аденозин; б) 2'-дезокситимидин; в) аденинрибонуклеозидмонофосфат; г) циклическая адениловая кислота; д) цитидин? Напишите их формулы.

28. Какие из перечисленных соединений являются нуклеотидами: а) 2'-дезоксигуанин; б) уридин-5'-фосфорная кислота; в) дезоксицитидин-5'-фосфорная кислота; г) уридин; д) адениловая кислота? Напишите их формулы.

29. Какие соединения являются рибонуклеозидтрифосфатами: а) АДФ; б) ГТФ; в) ЦТФ; г) АТФ; д) УМФ? Напишите их формулы?

30. Какие соединения являются дезоксирибонуклеозиддифосфатами: а) дГДФ; б) дАТФ; в) УДФ; г) дЦТФ; д) дУДФ? Напишите их формулы.

31. Какими связями соединяются между собой мононуклеотиды, создавая линейные полимеры: а) ионными; б) 3',5'-фосфодиэфирными; в) пирофосфатными; г) водородными; д) координационными?

32. Какие связи удерживают полидеоксирибонуклеотидные цепи в биспиральной молекуле ДНК: а) ковалентные; б) электростатические; в) водородные; г) гидрофобное взаимодействие; д) координационные?

33. Укажите, какой из приведенных ответов правильный. В молекуле ДНК число остатков аденина всегда равно числу следующих остатков: а) цитозина; б) тимина; в) ксантина; г) гуанина; д) урацила.

34. Между какими парами оснований возникают водородные связи: а) Г-А; б) А-Т; в) А-У; г) Г-Ц; д) Г-5МЦ?

35. Какую нуклеотидную последовательность имеют фрагменты одной цепи ДНК, если последовательность нуклеотидов в другой: а) АЦТЦТАГГЦ; б) ТТАГАЦЦАЦ; в) ЦГТ5МЦАГТЦА?

36. Какова нуклеотидная последовательность участков молекулы РНК, синтезированной с помощью РНК-полимеразы, если затравка имела следующие нуклеотидные фрагменты: а) ТАЦТТЦАТЦГТ; б) ГЦААТГ-ЦГЦАТ; в) АЦТГАТЦЦА?

ВИТАМИНЫ

Термин витамин применяется в общем смысле для обозначения группы органических веществ, присутствующих в клетках в небольших количествах и участвующих в их нормальной жизнедеятельности. При этом некоторые организмы не способны синтезировать те или иные ви-

тамины в достаточном количестве и должны получать их из внешних источников. Большинство витаминов в клетке функционируют в качестве коферментов и простетических групп ферментов. Так, например, никотинамид (производное никотиновой кислоты, витамина РР) входит в состав никотинамидадениндинуклеотида (НАД+).

Витамины делятся на два класса: водорастворимые и жирорастворимые. К водорастворимым относятся тиамин (В1), пиридоксин (В6), биотин, витамин С и др. Почти для всех этих витаминов установлено какую функцию они выполняют в качестве коферментов (Таблица 2). Биохимическая функция жирорастворимых витаминов А, Д, Е, К, представляющих собой маслянистые, плохо растворимые в воде вещества, пока еще не совсем понятны. Эти витамины образуются в биологических системах путем соединения нескольких остатков изопрена.

Витамин А существует в виде двух природных форм - витамина А1 или ретинола и витамина А2. Установлено, что ретиналь или альдегид витамина А, связанный с белком опсином формируют родопсин, который играет роль активного компонента в зрительных процессах. Ретиналь содержится также в бактериородопсине - светочувствительном комплексе обеспечивающих образование мембранного потенциала у галобактерий.

Недостаток витамина Д приводит у человека к заболеванию рахитом. Витамин Д3 или холекальциферол образуется в коже человека под действием ультрафиолетового облучения и до тех пор, пока человек получает достаточное количество солнечных лучей витамин Д ему не требуется. Сам витамин Д не обладает биологической активностью, но его производное - 1,25-дигидроксиголекальциферол регулирует обмен ионов кальция и фосфора.

Витамин Е представляет собой группу, состоящую по крайней мере из трех соединений α -, β - и γ -токоферола. Молекулы токоферолов состоят из ароматического кольца и длинной изопреноидной боковой цепи. Точная функция витамина Е пока не определена, но полагают, что он участвует в защите липидов мембраны от повреждающего действия активных форм кислорода.

Две основные формы витамина К - витамины К1 и К2 представляют собой нафтохиноны с изопреноидными боковыми цепями разной длины. Витамин К необходим для нормального образования белка плазмы крови протромбина, который является основным компонентом системы свертывания крови.

Вопросы для самостоятельной работы.

60. Витамины, относящиеся к группе водорастворимых:
 1. Витамин А
 2. Витамин Е
 3. Витамины группы В
 4. Аскорбиновая кислота
 5. Витамин К
61. Биологическая роль фолиевой кислоты:
 1. Является предшественником коферментов
 2. Участвует в реакциях цикла Кребса
 3. Участвует в синтезе пуриновых оснований
 4. Участвует в процессе тканевого дыхания
 5. Участвует в процессе гниения
62. Реакции, в которых участвует витамин В₆:
 1. Реакции переноса Н⁺ и е⁻ в дыхательной цепи
 2. Непрямое окислительное дезаминирование аминокислот
 3. Декарбоксилирование аминокислот
 4. Реакции трансаминирования
 5. Гидроксилирование пролина
63. Витамины, участвующие в реакциях трансаминирования:
 1. Витамин Е
 2. Витамин А
 3. Витамин В₆
 4. Витамин В₁₂
 5. Витамин С
64. Биологическая роль витамина С:
 1. Участие в окислительно-восстановительных реакциях
 2. Участие в гидроксилировании пролина
 3. Участие в процессе тканевого дыхания
 4. Участие в реакциях дезаминирования аминокислот
 5. Является биоантиоксидантом
65. Биологическая роль витамина РР:
 1. Входит в состав кофермента А
 2. Входит в состав коферментов НАД, НАДФ
 3. Участвует в реакциях непрямого окислительного дезаминирования
 4. Участвует в реакциях пентозофосфатного цикла
 5. Участвует в синтезе ДНК
66. Биологическая роль витамина А:
 1. Биосинтез гликопротеидов
 2. Влияние на клеточные мембраны
 3. Участие в процессах восприятия света
 4. Участие в реакциях трансаминирования аминокислот
 5. Участие в процессе окисления глюкозы
67. Витамины, относящиеся к группе жирорастворимых:
 1. Витамин К
 2. Витамин В₆

3. Витамин А
 4. Токоферол
 5. Антирахитический витамин
68. Витамины, участвующие в процессе тканевого дыхания:
1. Тиамин
 2. Витамин В₂
 3. Ретинол
 4. Никотинамид
 5. Витамин К

ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ

1. Аминокислоты, их строение и функции.
2. Физические свойства аминокислот (оптические свойства, кривые титрования).
3. Классификация аминокислот. Аминокислоты с гидрофобными неполярными радикалами.
4. Аминокислоты с полярными радикалами.
5. Аминокислоты с заряженными радикалами.
6. Химические свойства АК, образование пептидной связи.
7. Нестандартные аминокислоты.
8. Пептиды, их строение, биологическая роль.
9. Белки и их функции.
10. Простые и сложные белки.
11. Выделение и очистка белков (хроматография, электрофорез).
12. Формирование вторичной структуры. α - и β -кератины.
13. Глобулярные белки, формирование доменной структуры. Третичная и четвертичная структуры.
14. Ферменты и их функции. Основные понятия энзимологии.
15. Коферменты и кофакторы.
16. Единицы активности ферментов.
17. Факторы, влияющие на активность ферментов.
18. Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Определение K_m и V_{max} .
19. Ингибирование и активация ферментов.
20. Классификация ферментов.
21. Механизм действия ферментов (снижение $E_{акт.}$, индуцированное соответствие, кислотно-основной катализ и др.).
22. Регуляторные ферменты. Аллостерические ферменты. Ферменты, регулируемые путем ковалентной модификации.
23. Водорастворимые витамины
24. Жирорастворимые витамины.
25. Биологические функции и классификация углеводов. Моносахариды.
26. Дисахариды и полисахариды.

27. Фазы метаболизма – катаболизм и анаболизм. Главные стадии катаболических и анаболических процессов.
28. Пути превращения пирувата.
29. Гликолиз – центральный путь катаболизма глюкозы.
30. Спиртовое и молочнокислое брожение.
31. Пируватдегидрогеназный комплекс.
32. Цикл трикарбоновых кислот.
33. Электронтранспортная цепь митохондрий.
34. Хемосмотическая теория Митчелла.
35. Транспортные системы внутренней митохондриальной мембраны.
36. Энергетический баланс дыхания.
37. Регуляция дыхательных процессов.
38. Глиоксилатный цикл.
39. Пентозофосфатный путь.
40. Глюконеогенез.
41. Реципрокная регуляция гликолиза и глюконеогенеза.
42. Липиды.
43. β -окисление жирных кислот.
44. Окисление ненасыщенных жирных кислот.
45. Биосинтез жирных кислот.
46. Азотистые основания
47. Нуклеозиды и нуклеотиды
48. Структура ДНК.
49. Репликация
50. Транскрипция
51. Обратная транскрипция
52. Сплайсинг, ферментативная активность РНК
53. Типы РНК
54. Строение рибосомы
55. Активация аминокислот
56. Инициация трансляция
57. Элонгация и терминация
58. Посттрансляционная модификация и адресный транспорт белков
59. Генетический код
60. Регуляция активности генов.
61. Клонирование генов. Основы генетической инженерии.