



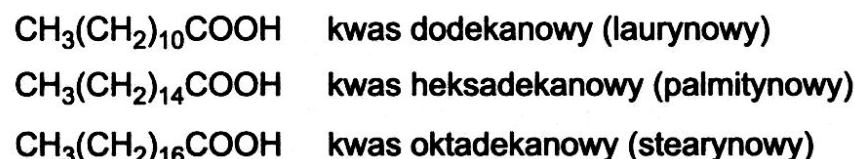
Związki pochodzenia naturalnego – biomolekuły.

1. Lipidy – związki pochodzenia naturalnego, nierozpuszczalne w wodzie, łatwo rozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach niepolarnych i słabo polarnych. Dzielą się na:

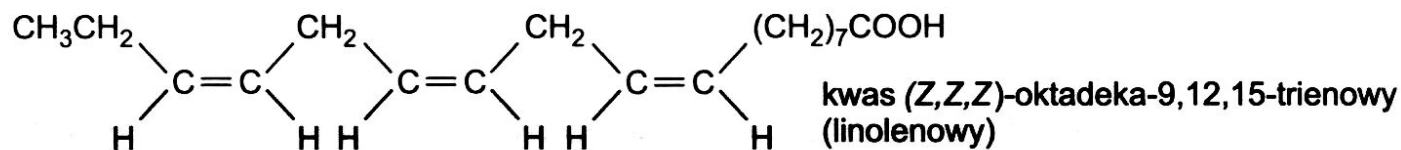
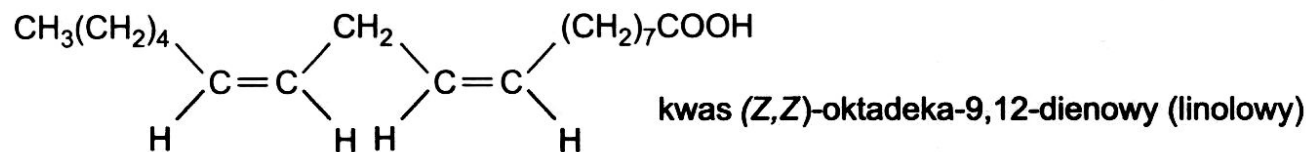
- a) tłuszcze
- b) fosfolipidy
- c) woski
- d) izoprenoidy
- e) steroidy

Tłuszcze – są to triestry kwasów tłuszczowych i glicerolu (gliceryny).
 Kwasy tłuszczowe zawierają prosty (nasycony lub nienasycony) łańcuch węglowodorowy o parzystej liczbie atomów węgla.

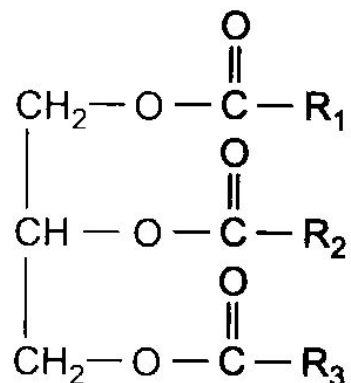
Kwasy nasycone



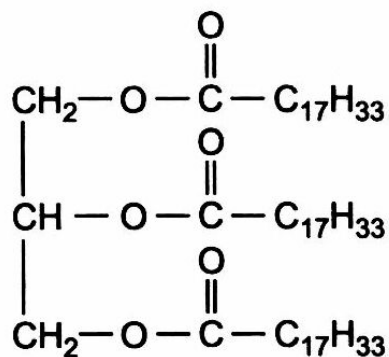
Kwasy nienasycone.
 Wiązania podwójne nie są skumulowane, a konfiguracja przy nich zazwyczaj jest Z (cis), co powoduje obniżenie temperatury topnienia tłuszczów.



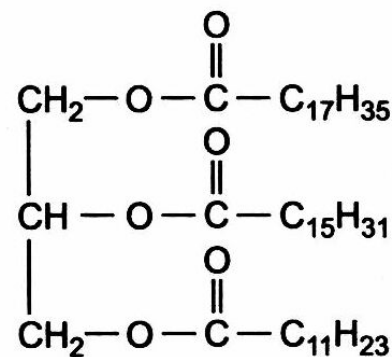
Ogólny wzór tłuszczów.



Tłuszcze zwierzęce są w przewadze estrami kwasów nasyconych – mają konsystencję stałą. Tłuszcze roślinne zawierają głównie kwasy nienasycone – są ciekłe. Wszystkie tłuszcze najczęściej są związane z różnymi kwasami, których rodzaj i proporcja zależy od pochodzenia tłuszczu.

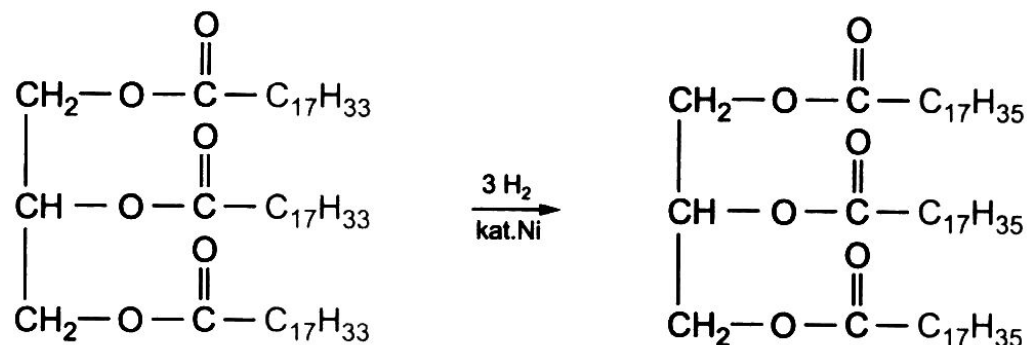


trioleinian glicerolu
(tłuszcz ciekły)

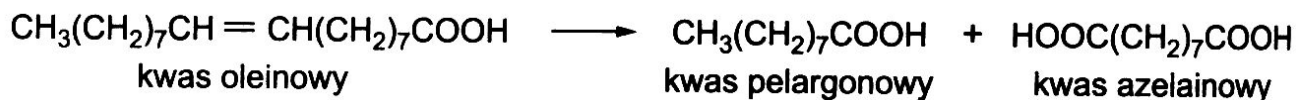


gliceryd mieszany

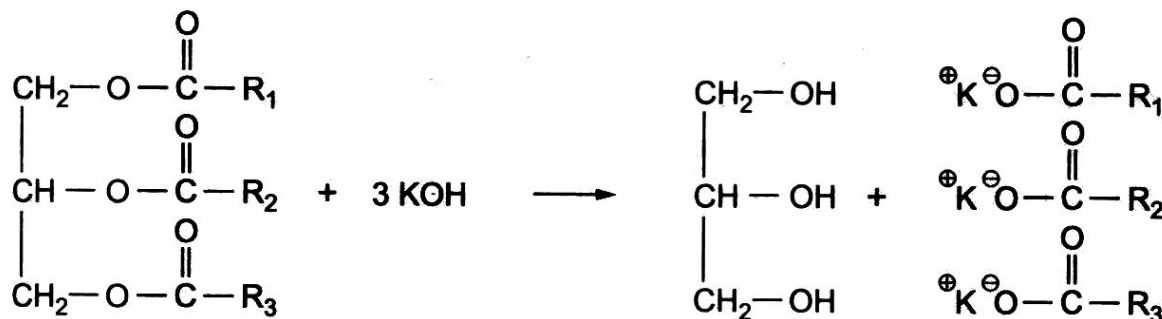
Tłuszcze ciekłe można poddać reakcji uwodornienia i przeprowadzić w tłuszcze stałe. Jest to reakcja utwardzania tłuszczów.



Tłuszcze pod wpływem światła i powietrza ulegają rozkładowi. Polega to na hydrolizie wiązań estrowych i utlenianiu wiązań podwójnych z rozpadem cząsteczek.

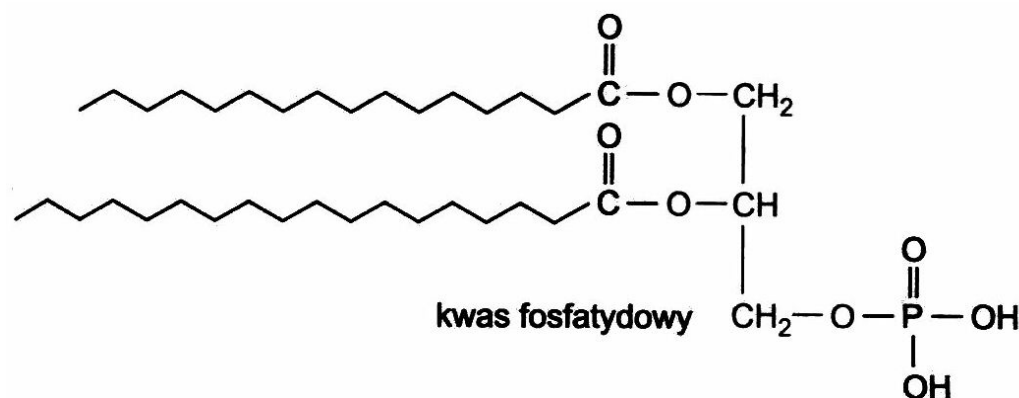


Tłuszcze w wyniku zasadowej hydrolizy wiązań estrowych rozpadają się na wolną glicerynę i sole kwasów tłuszczowych, czyli mydła. Jest to reakcja zmydlania tłuszczów.

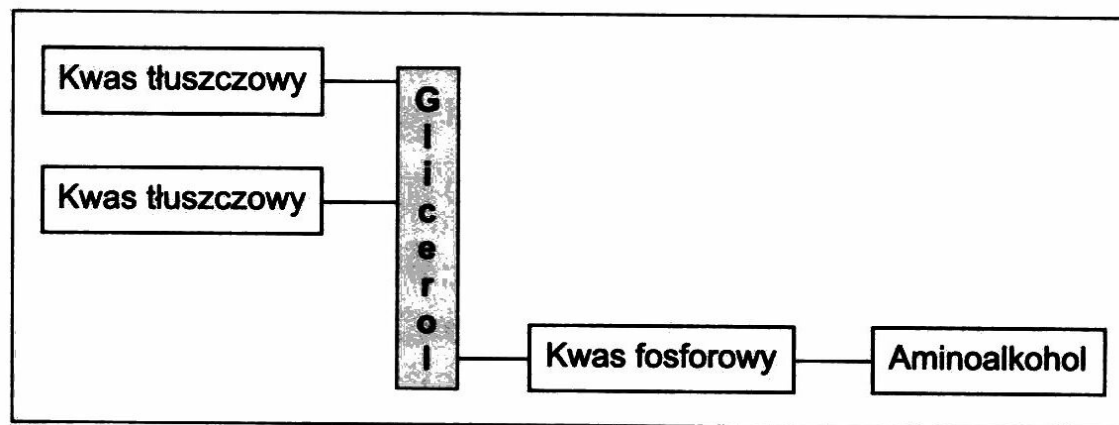


Fosfolipidy – pochodne tłuszczów, gdzie jeden kwas tłuszczowy jest zastąpiony kwasem fosforowym, dodatkowo zestryfikowanym z alkoholem lub aminoalkoholem.

Sama pochodna tłuszczu z kwasem fosforowym, to kwas fosfatydowy. Dzięki obecności grup –OH przy fosforze, może on dalej reagować z innymi alkoholami.

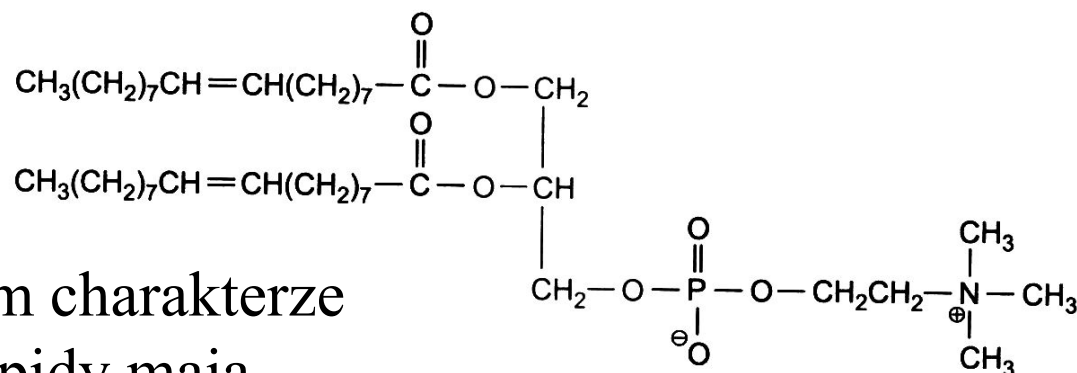


Schemat ogólny budowy fosfolipidu.

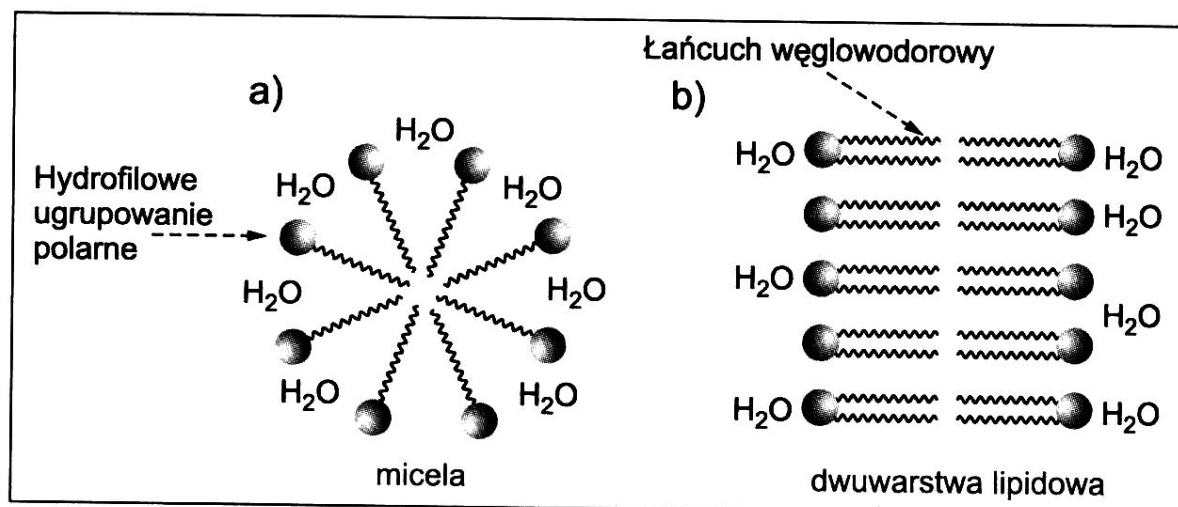


Do fosfolipidów należy m. in. lecytyna (1,2-dioleiloglicerofosfatydylocholina):

Dzięki tworzeniu się jonów obojanych (amfifilowym charakterze cząsteczki), fosfolipidy mają tendencję do tworzenia warstw bimolekularnych (podobnie jak związki powierzchniowo czynne).



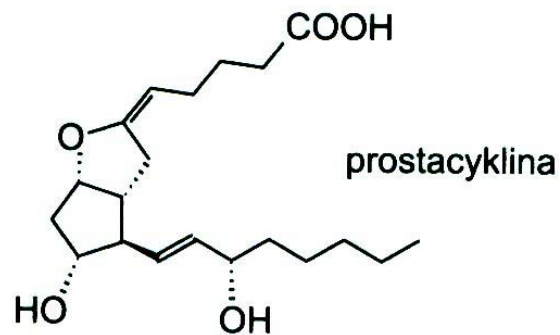
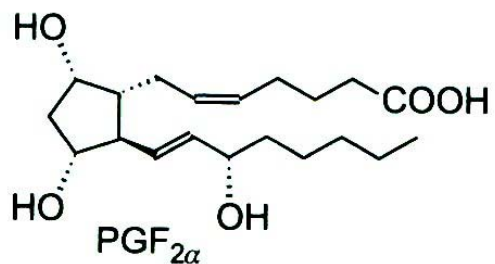
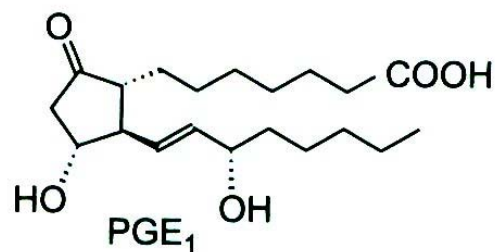
Fosfolipidy stanowią więc podstawowy budulec błon komórkowych.

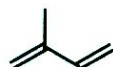


Woski – estry nasyconych kwasów tłuszczowych i alkoholi o długich, nierozgałęzionych łańcuchach. Spełniają rolę powłok ochronnych w organizmach roślinnych i zwierzęcych:



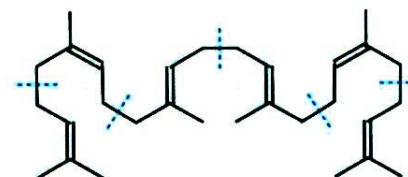
Prostaglandyny i prostacykliny – związki z grupy hormonów ssaków. Prostaglandyny są pochodnymi kwasu prostanowego. Prostacyklina zawiera układ bicykliczny.



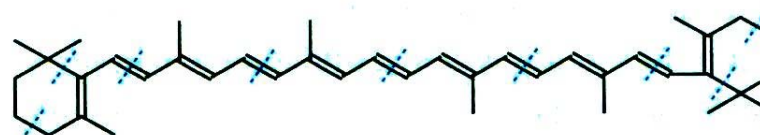
[illegible]



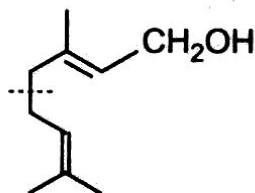
α -farnezen (seskwiterpen)
składnik wosku pokrywającego
skórkę jabłek



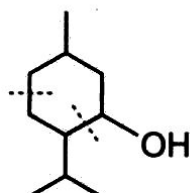
skwalen (triterpen, prekursor steroidów)
wydzielony z oleju z wątroby rekina



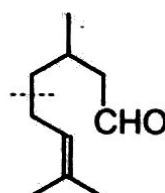
β -karoten (tetraterpen), pomarańczowy barwnik marchwi



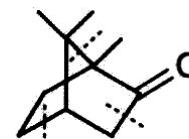
geraniol



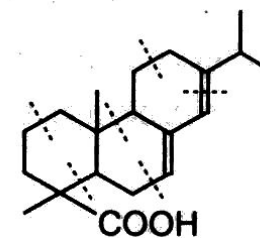
mentol



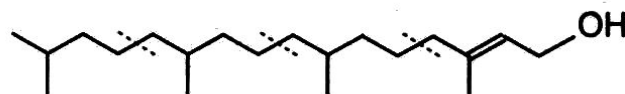
cytronellal



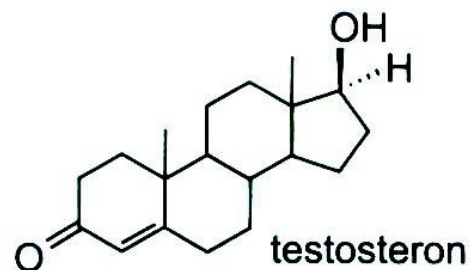
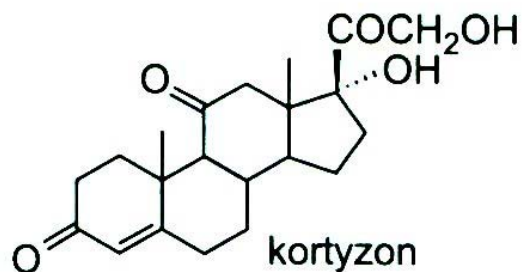
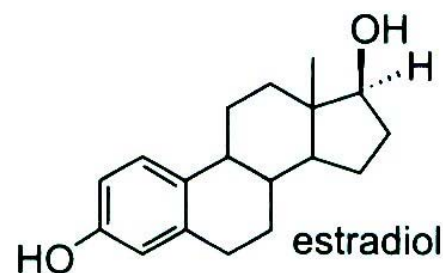
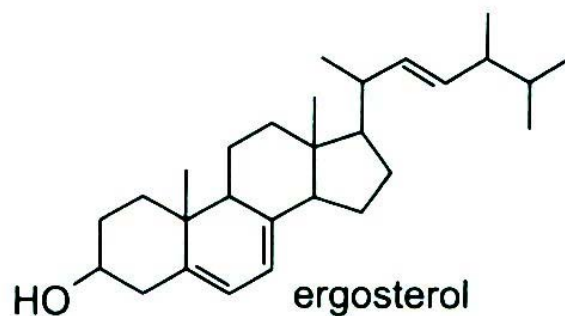
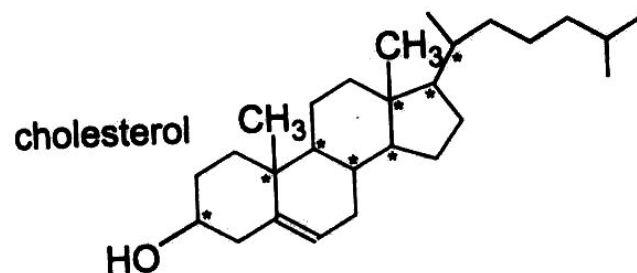
kamfora



kwas abietynowy

**fitol**

Steroidy – pochodne cyklopentanoperhydrofenantrenu. Są one składnikami błon komórkowych (cholesterol), jak również spełniają rolę hormonów.





Sacharydy (cukry) – są jedną z najważniejszych grup związków występujących w przyrodzie. Służą jako źródło i magazyn energii. Celuloza jest podstawowym budulcem ścian komórkowych.

Z chemicznego punktu widzenia, sacharydy są polihydroksyaldehydami lub polihydroksyketonami. Dzielą się na:

-monosacharydy (cukry proste) – zawierają 3-8 atomów węgla, najczęściej 5 – pentozy i 6 – heksozy.

-disacharydy – składają się z dwóch monosacharydów połączonych wiązaniem acetalowym (glikozydowym)

-oligosacharydy – składają się z kilku do kilkunastu cząsteczek monosacharydów

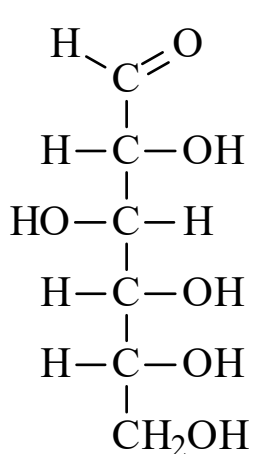
-polisacharydy – polimery zawierające kilkaset do kilku tysięcy monocukrów.

Monosacharydy dzielą się ze względu na długość łańcucha na triozy, tetrozy, pentozy, heksozy itd., oraz ze względu na główną grupę funkcyjną: aldehydową – aldozy i ketonową – ketozy.

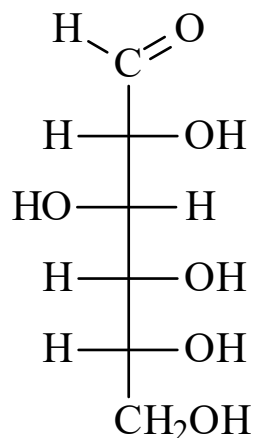
Alodozy – aldotriozy, aldotetrozy itd.

Ketozy – tetrulozy, pentulozy itd.

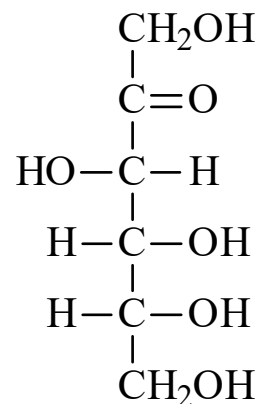
Ponadto rozróżnia się cukry o konfiguracji D (jeżeli przy najdalszym asymetrycznym węglu grupa –OH jest po prawej stronie) lub o konfiguracji L (jeżeli przy najdalszym asymetrycznym węglu grupa –OH jest po lewej stronie)



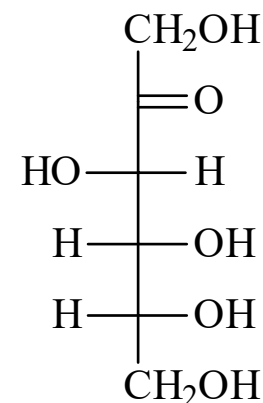
D-(+)-glukoza



D-(+)-glukoza
w projekcji Fischera



D-(-)-fruktoza

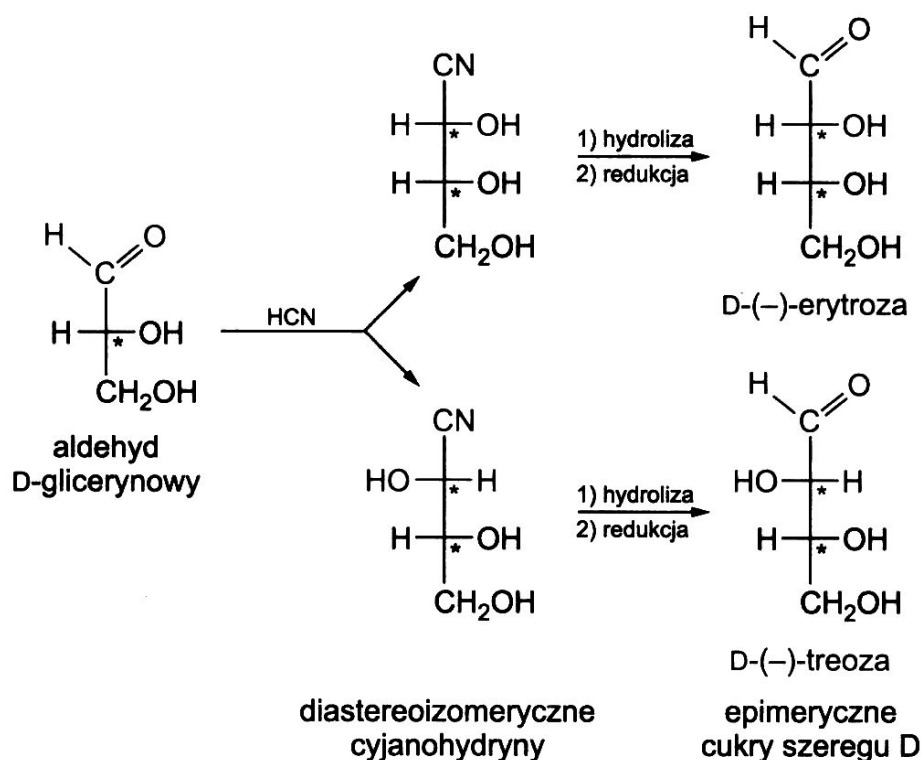


D-(-)-fruktoza
w projekcji Fischera

(2R,3S,4R,5R)-2,3,4,5,6-pentahydroksyheksanal

(3S,4R,5R)-1,3,4,5,6-pentahydroksyheksan-2-on

Pełna konfiguracja glukozy została wyprowadzona przez Emila Fischera.

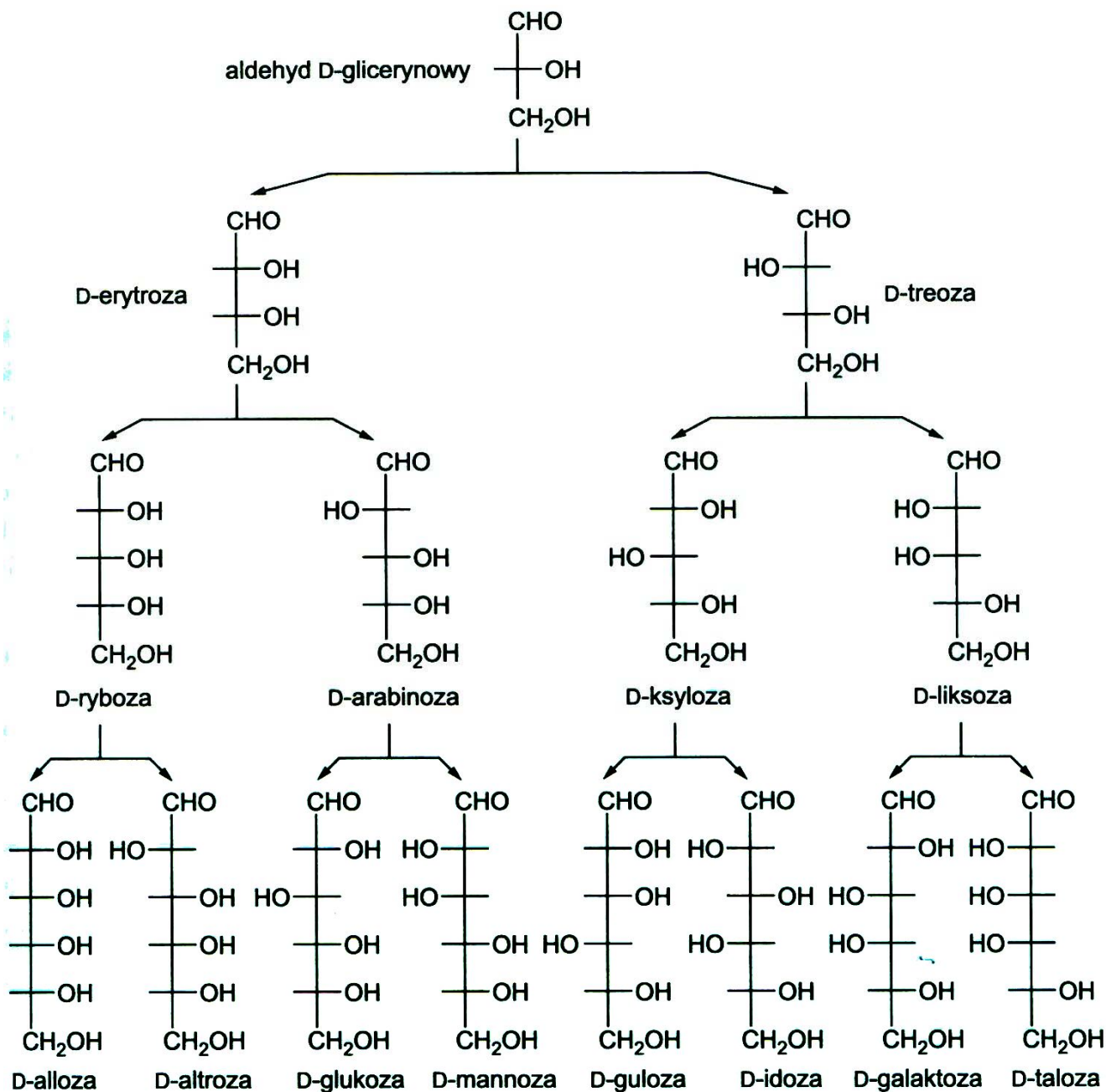


W wyniku reakcji cyano-hydrynowej otrzymuje się epimeryczne (różniące się konfiguracją na drugim węglu) cukry o łańcuchu dłuższym o jeden węgiel.

Przybrywa również jedno centrum asymetrii.

Cukry te są diastereoizomerami względem siebie, przez co łatwo można je rozdzielić.

Przeprowadzając wielokrotnie syntezę Kilianiego-Fischera, można otrzymać wszystkie izomery danego ciągu D lub L. Z ośmiu możliwych D-aldoheksoz, w przyrodzie występują: glukoza, galaktoza i mannoza.

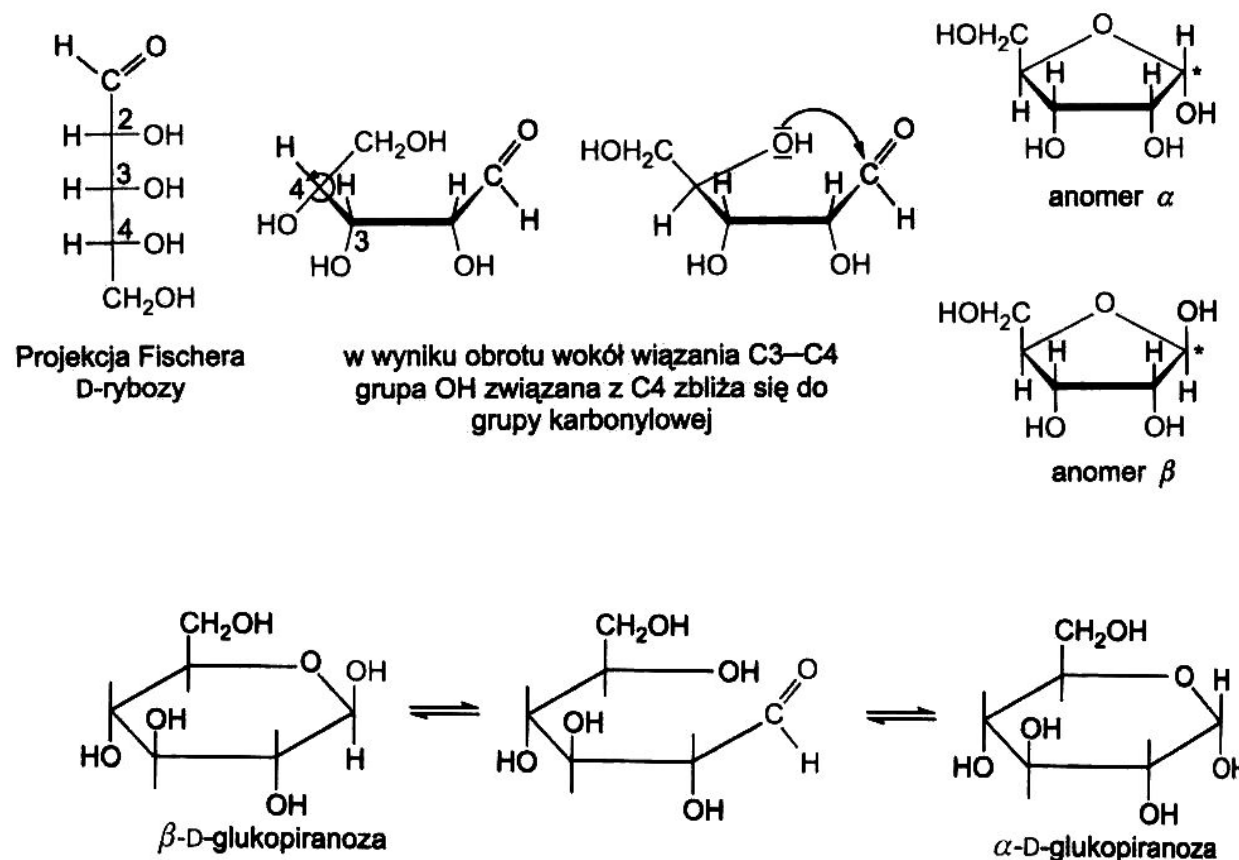


Formy cykliczne monocukrów – Anomery

Węglowodany, zawierające grupy hydroksylowe i karbonylowe mają tendencję do tworzenia cyklicznych hemiacetali i acetalu. Mogą one być 5-członowe (furanozy) i 6-członowe (piranozy).

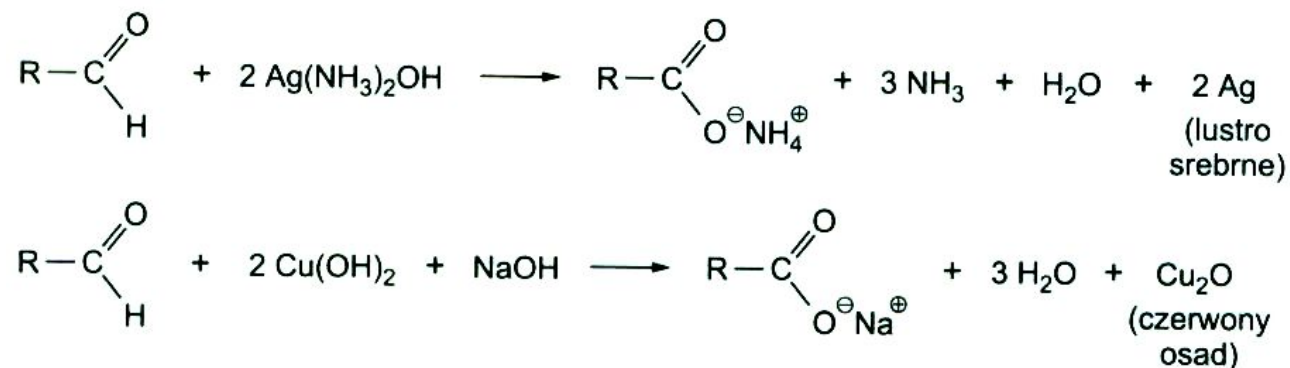
W wyniku tej reakcji powstają dwa diastereoizomeryczne anomery, zawierające dodatkowy asymetryczny atom węgla.

Anomery różnią się właściwościami fizycznymi, ale w roztworze utrzymuje się pomiędzy nimi równowaga. Jest to tzw. mutarotacja cukrów. Dla D-glukozy bardziej trwały jest anomer β

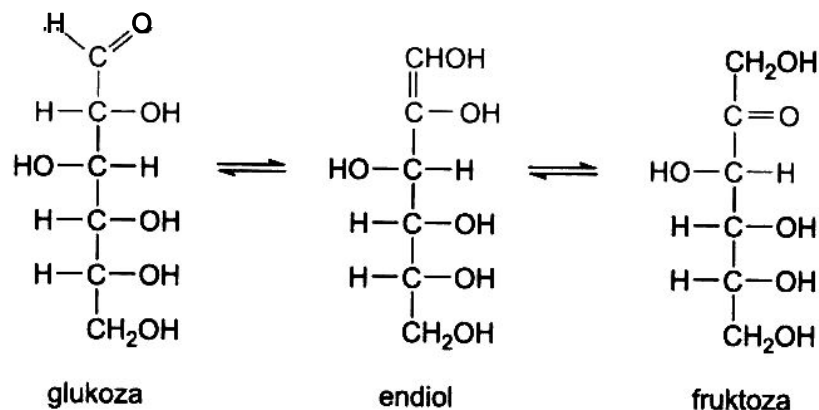


Reakcje monocukrów – właściwości redukujące

Ponieważ cukry to aldehydy i ketony, mogą reagować z odczynnikami Tollensa i Fehlinga, dając charakterystyczne produkty.

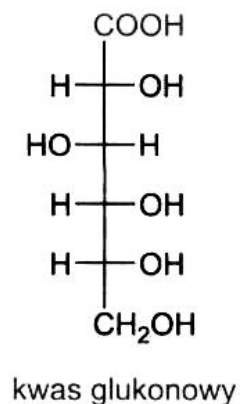


Fruktoza może izomeryzować do glukozy, dlatego również ma właściwości redukujące pomimo tego, że jest ketozą.

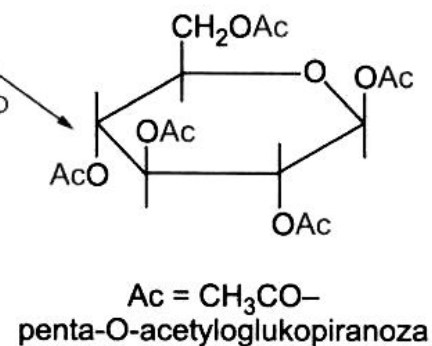
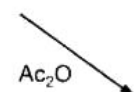
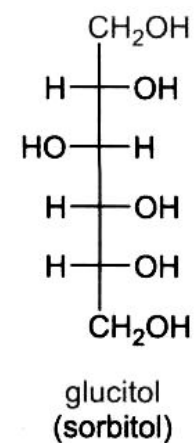
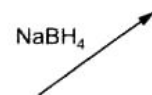
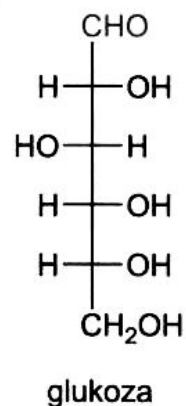
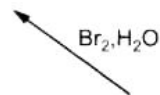
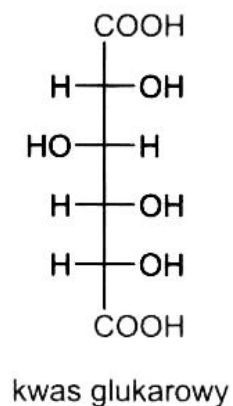


Reakcje monocukrów

Wybiórcze
utlenianie aldoz
wodą bromową,
tworzenie
kwasów
aldonowych



Utlenianie aldoz
do kwasów
aldarowych.

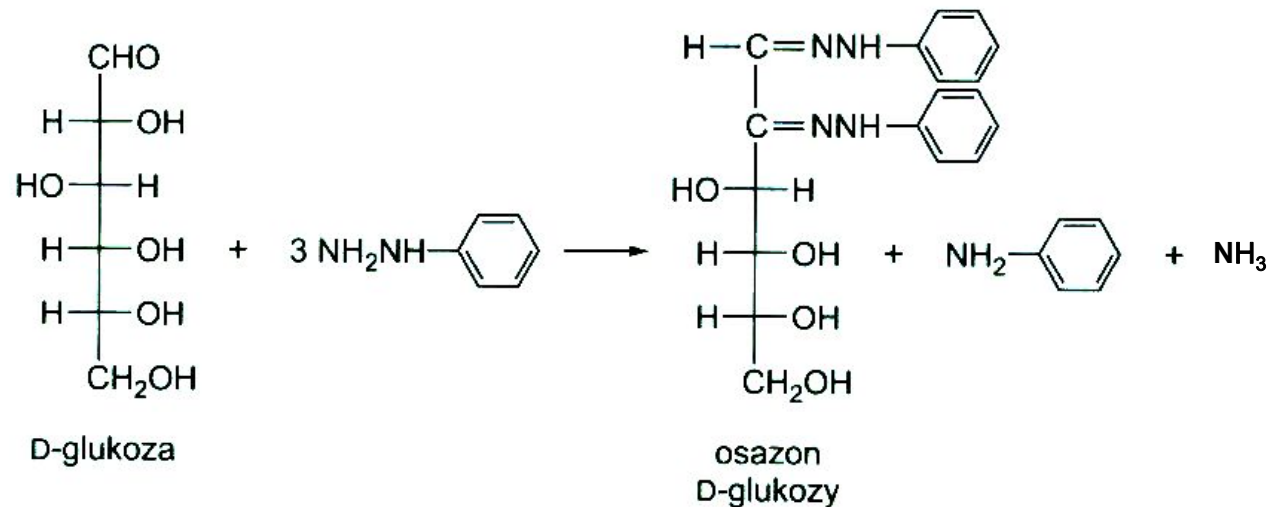


Redukcja aldoz do
alkoholi wielowo-
wodorotlenowych
(alditolów)

Acyłowanie
cukrów,
tworzenie
estrów.

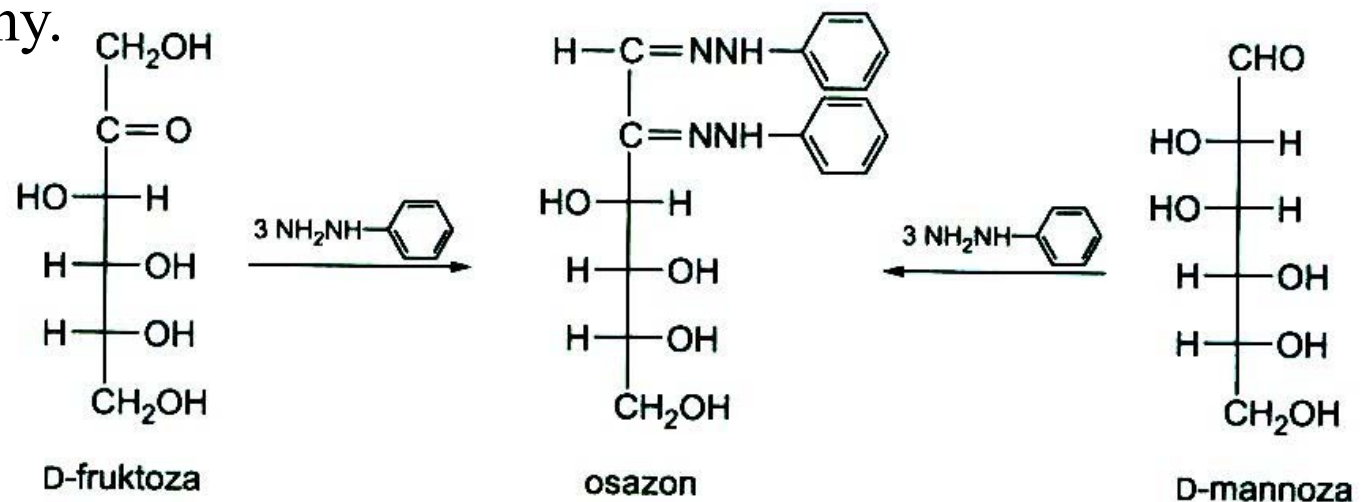
Tworzenie osazonów – epimery

Monosacharydy
reagują z
fenylohydrazyną
tworząc osazony.

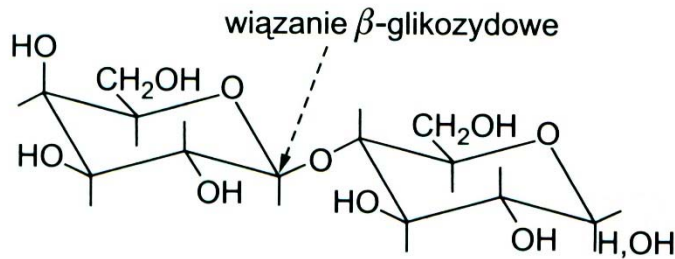


Monosacharydy, tworzące takie same osazony (różniące się konfiguracją na drugim atomie węgla), to epimery. Również z ketoz mogą powstawać w takie same osazony.

Osazony służą do
identyfikacji
cukrów.

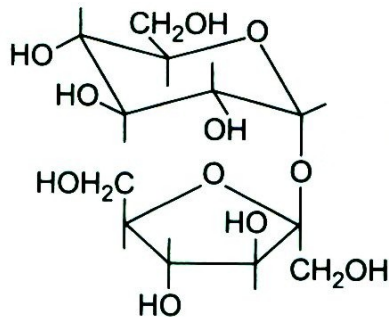


Disacharydy (dwucukry)

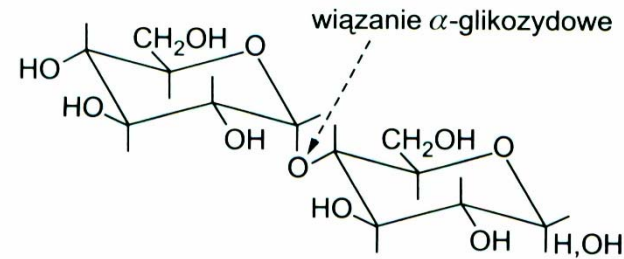


lactoza, 4-O- β -D-galaktopiranozylo-D-glukopiranoza

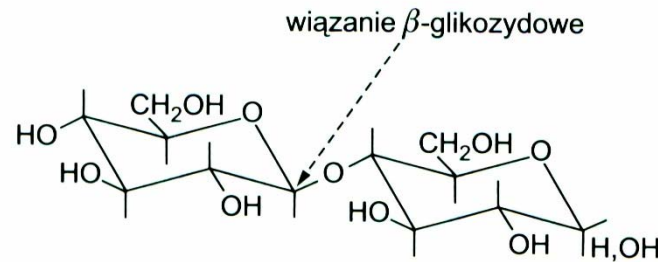
Laktoza pochodzi od glukozy i galaktozy. Wiązanie hemiacetalowe glukozy może ulegać mutarotacji – cukier redukujący.



sacharoza, β -D-fruktofuranozylo- α -D-glukopiranozyd



maltoza, 4-O- α -D-glukopiranozylo-D-glukopiranoza



celobioza, 4-O- β -D-glukopiranozylo-D-glukopiranoza

Maltoza i celobioza składają się z dwóch cząsteczek glukozy. Pochodzą od skrobi i celulozy. Są cukrami redukującymi.

Sacharoza składa się z cząsteczki glukozy i fruktozy. Wiązanie glikozydowe występuje pomiędzy oboma wiązaniami hemiacetalowymi. Brak więc jest mutarotacji i cukier nie jest redukujący.

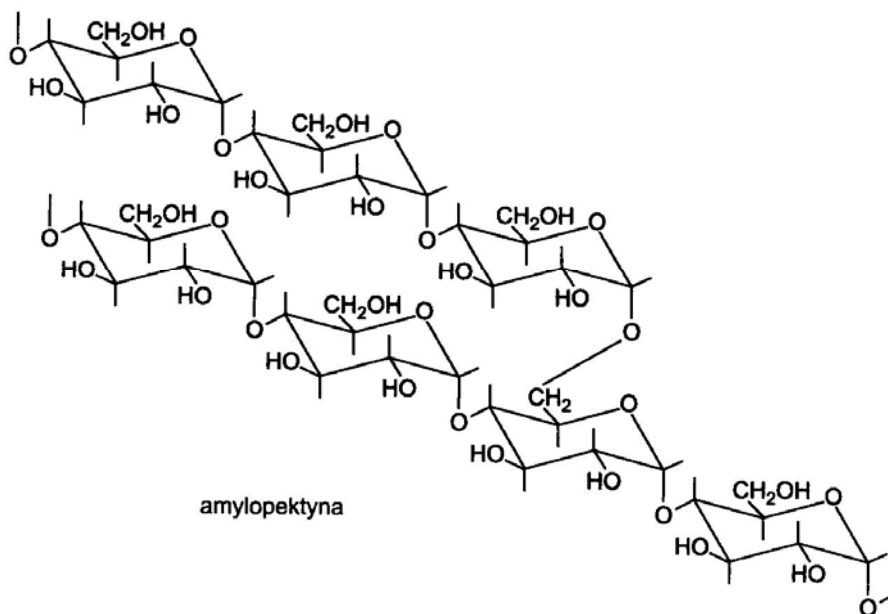
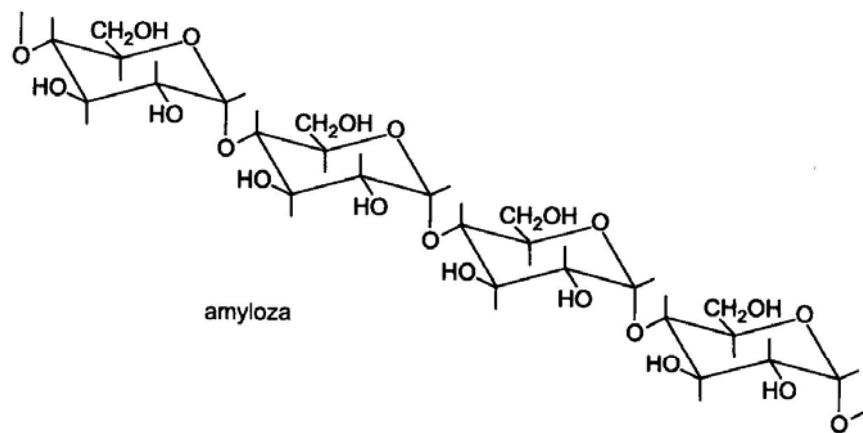
Oligosacharydy i polisacharydy

Oligosacharydy zawierają 6-8 cząsteczek monocukrów. Przewodnikami są cyklodekstryny, zawierające lipofilowe fragmenty, mogące służyć do przenoszenia hydrofobowych substancji w środowisku polarnym.

Polisacharydy – polocukry zawierające kilkadziesiąt do kilkaset monocukrów.

Służą jako substancje zapasowe – skrobia, glikogen; lub jako substancje budulcowe – celuloza.

Skrobia dzieli się na dwie frakcje: nierozgałęzioną amylozę – rozpuszczalną w wodzie i nierozpuszczalną, rozgałęzioną amylopektynę.

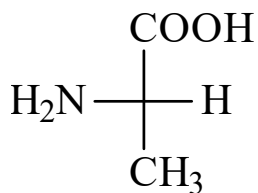


Aminokwasy i białka

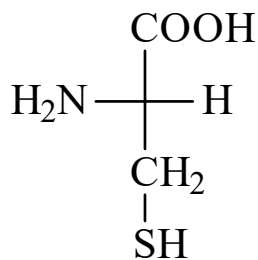
Białka są głównym składnikiem budulcowym tkanek zwierzęcych i w dużym stopniu tkanek roślinnych. Stanowią składniki enzymów, hormonów i przeciwciał, ale również magazynują energię (gluten).

Chemicznie są to polimery o charakterze poliamidów, składające się z α -aminokwasów połączonych wiązaniami peptydowymi.

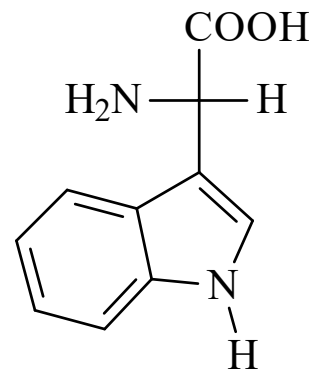
Naturalne aminokwasy zawsze mają grupę aminową na drugim atomie węgla względem grupy karboksylowej (węglu α), oraz posiadają konfigurację L na asymetrycznym węglu.



L-Alanina



L-Cysteina



L-Tryptofan

Nazwa	Skróty	Wzór strukturalny
Alanina	Ala [A]	$\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Arginina	Arg [R]	$\text{NH}_2-\underset{\text{NH}}{\text{C}}=\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Asparagina	Asn [N]	$\text{O}=\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Kwas asparaginowy	Asp [D]	$\text{O}=\underset{\text{HO}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Cysteina	Cys [C]	$\text{HS}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Fenylalanina	Phe [F]	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Glicyna	Gly [G]	$\text{H}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Glutamina	Gln [Q]	$\text{O}=\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Kwas glutaminowy	Glu [E]	$\text{O}=\underset{\text{HO}}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Histydyna	His [H]	$\text{N}=\text{C}_4\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Izoleucyna	Ile [I]	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Leucyna	Leu [L]	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$

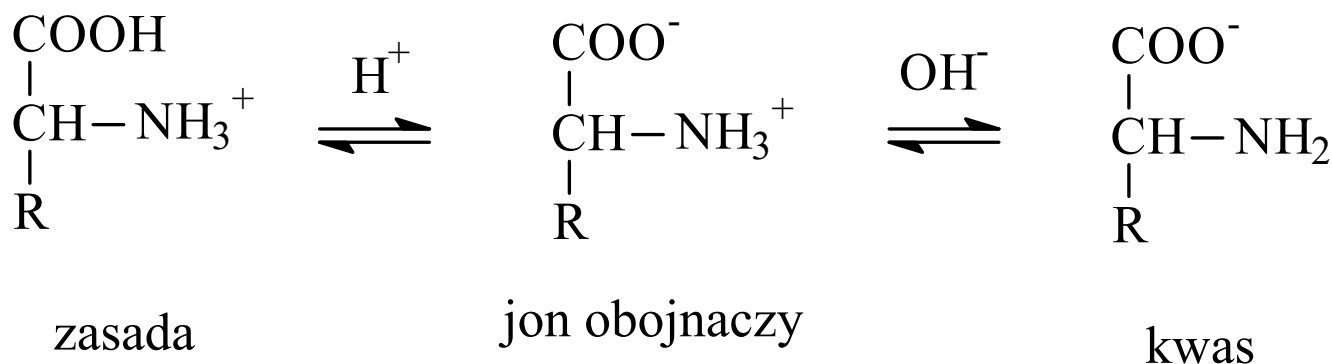
Nazwa	Skróty	Wzór strukturalny
Lizyna	Lys [K]	$\text{NH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Metionina	Met [M]	$\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Prolina	Pro [P]	$\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ (cycloproline ring)
Seryna	Ser [S]	$\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Treonina	Thr [T]	$\text{CH}_3-\underset{\text{HO}}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Tryptofan	Trp [W]	$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ (indole ring)
Tyrozyna	Tyr [Y]	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Walina	Val [V]	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$

Nazwy, wzory oraz skróty aminokwasów pochodzenia roślinnego i zwierzęcego.

Aminokwasy egzogenne – (Leu, Lys, Met, Phe, Thr, Trp, Val)

Aminokwasy endogenne - pozostałe

Aminokwasy są związkami co najmniej dwufunkcyjnymi. Przy pH środowiska zbliżonym do 7, występują w postaci jonów obojnych. W obecności kwasów zachowują się jak słabe zasady, a w obecności zasad – jak słabe kwasy.

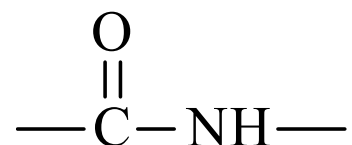


pH punktu izoelektrycznego – pH przy którym aminokwasy występują w postaci jonów obojnych. Wykazują wtedy najmniejszą rozpuszczalność i najniższe przewodnictwo elektryczne.



Aminokwasy ulegają polimeryzacji tworząc peptydy.

Wiązanie peptydowe to wiązanie amidowe pomiędzy grupą aminową jednego aminokwasu a grupą karboksylową drugiego aminokwasu.



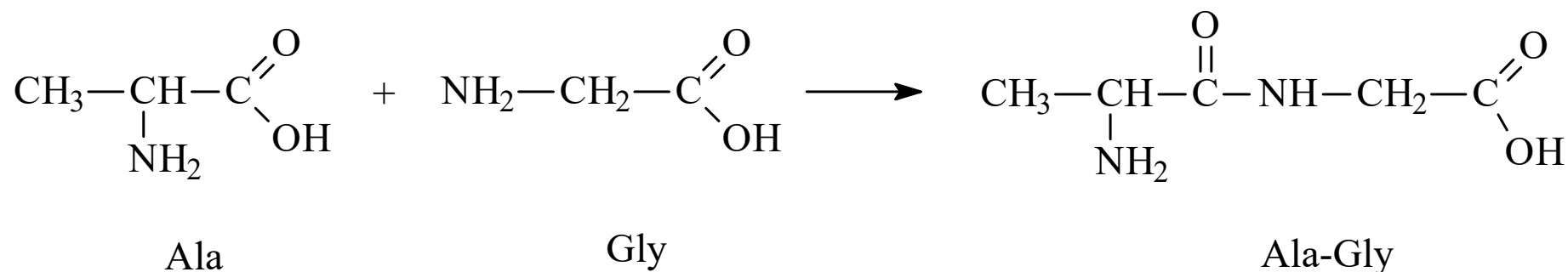
Polimer zawierający do 10 aminokwasów – oligopeptyd

Polimer zawierający 10-100 aminokwasów – polipeptyd

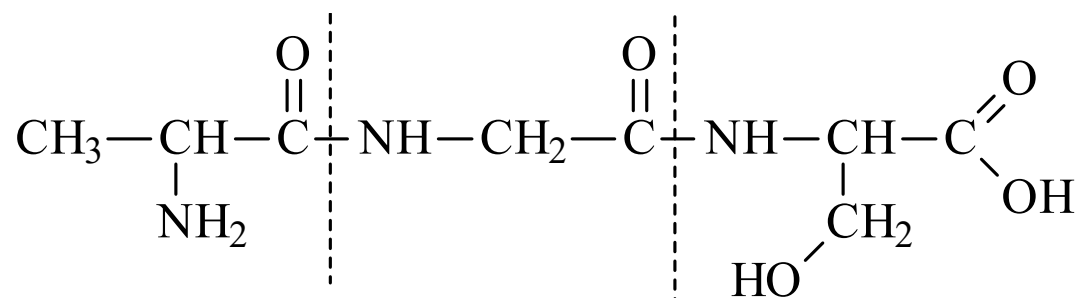
Polimer zawierający powyżej 100 aminokwasów – białko

W każdym peptydzie występują aminokwasy terminalne – te które zaczynają lub kończą łańcuch polimerowy. Posiadają one wolną grupę aminową lub karboksylową

Sekwencję (kolejność) aminokwasów w peptydzie, podaje się od N-terminalnej grupy (aminokwas z wolną grupą aminową). Np. dipeptyd powstający z glicyny i alaniny (alanyloglicyna), można zapisać Ala-Gly



Tripeptyd alanyloglicyloseryna, zawiera trzy aminokwasy. N-terminalnym jest alanina, a C-terminalnym jest seryna:



Ala-Gly-Ser

Analiza peptydów – oznaczanie sekwencji aminokwasów

Dla omawianego tripeptydu jest możliwych 6 sekwencji: Ala-Gly-Ser, Ala-Ser-Gly, Ser-Ala-Gly, Ser-Gly-Ala, Gly-Ser-Ala, Gly-Ala-Ser.

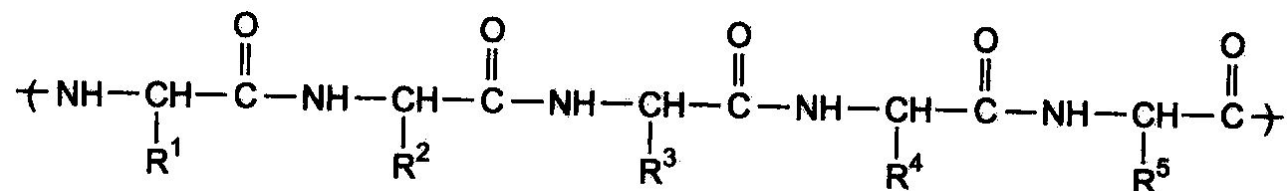
Oznaczanie składu oraz sekwencji peptydów przeprowadza się:

1. Hydroliza peptydu i identyfikacja aminokwasów
2. Znakowanie aminokwasów terminalnych i ich identyfikacja po hydrolizie.

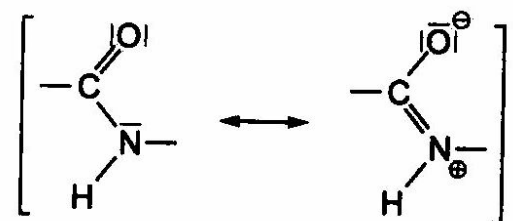


3. Selektywna hydroliza peptydu (np. enzymatyczna) i identyfikacja fragmentów.

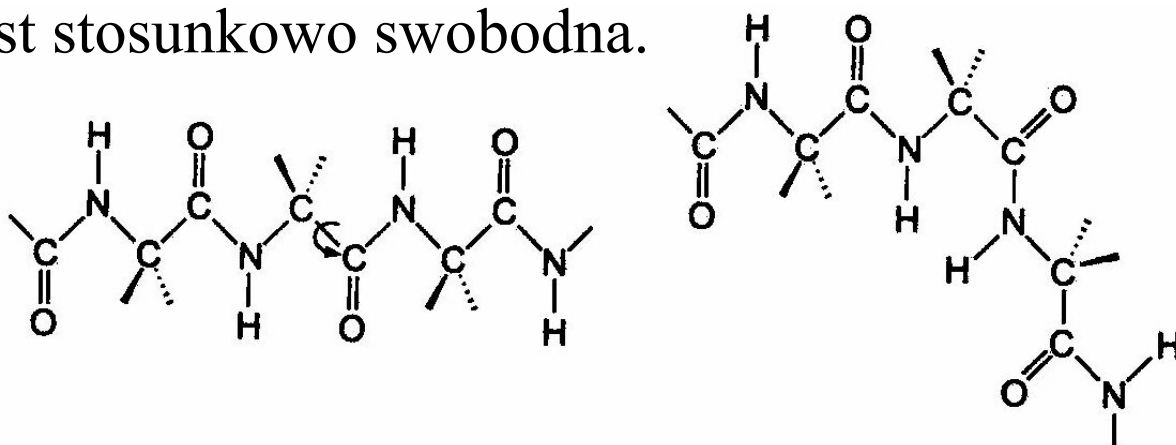
Kolejnym ważnym parametrem polipeptydów i białek jest ich struktura przestrzenna, stabilizowana budową wiązania peptydowego i wiązaniami wodorowymi.



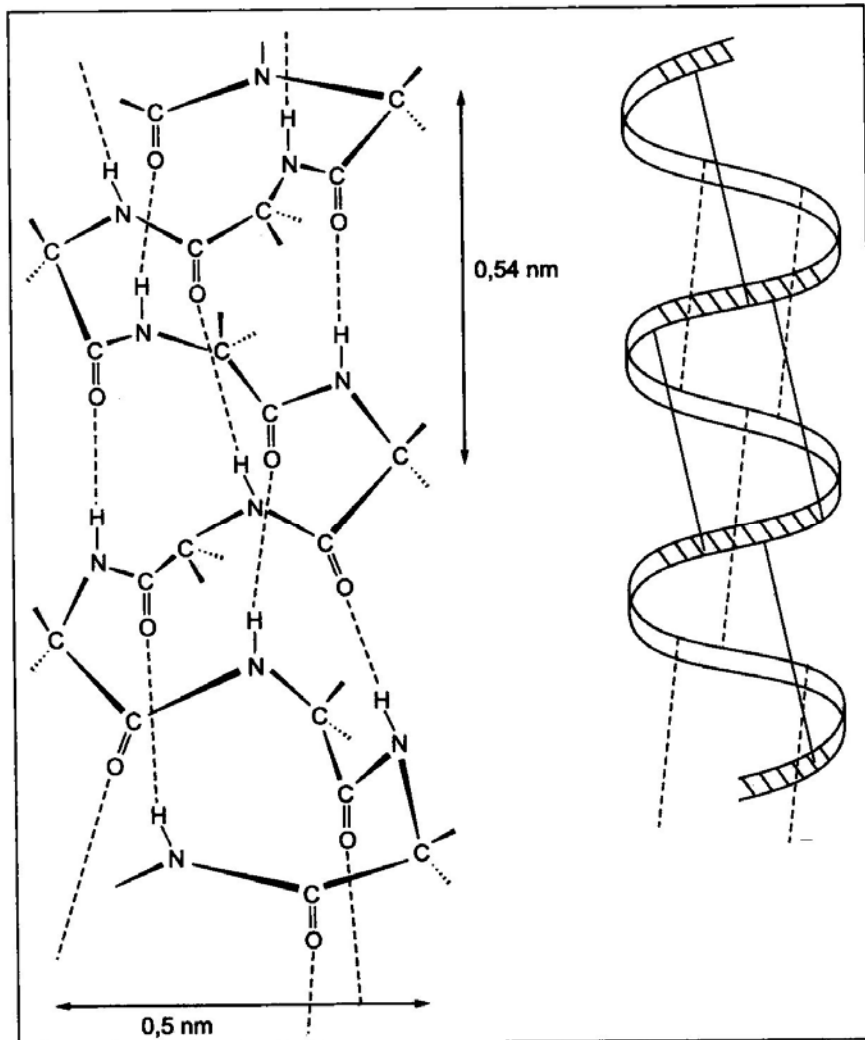
Wiązanie peptydowe, występujące w strukturach rezonansowych, ma sztywny charakter.



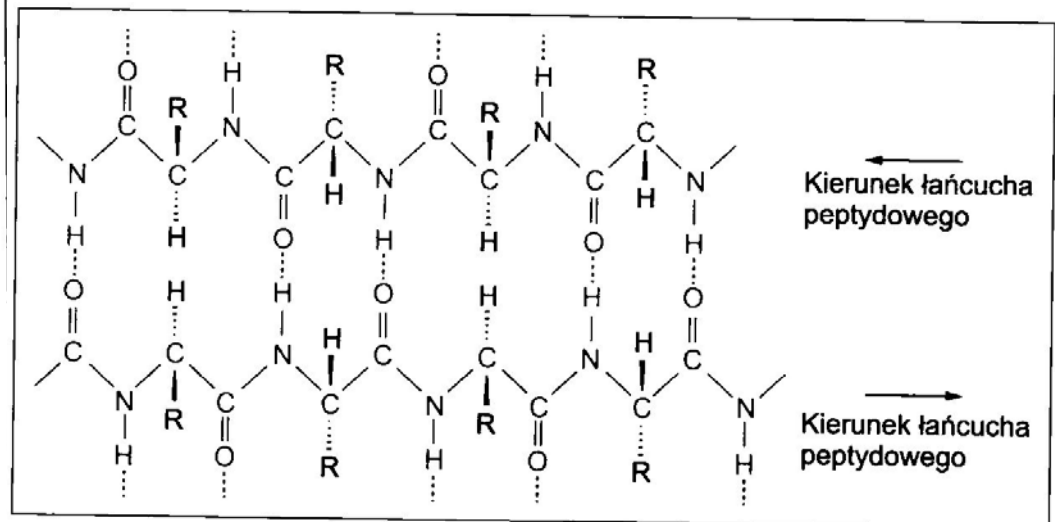
Natomiast rotacja wokół innych wiązań pojedynczych głównego szkieletu łańcucha, jest stosunkowo swobodna.



Najczęstsze konformacje to helisa α i harmonijka β . W przypadku helisy łańcuch peptydowy tworzy prawoskrętną śrubę o skoku 3,6 reszt aminokwasowych. Wiązania wodorowe w odległości czterech reszt aminokwasowych.

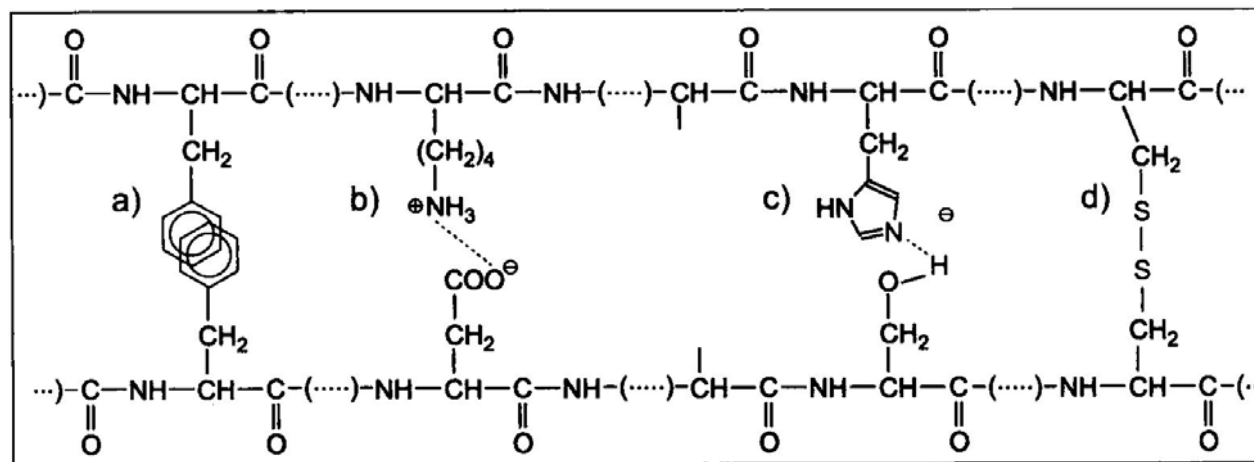


W harmonijce (pofałdowanej kartce) struktura jest stabilizowana przez wiązania wodorowe pomiędzy łańcuchami peptydowymi, ułożonymi w tym samym kierunku, lub kierunkach przeciwnych.



Elementy budowy białek

1. Struktura pierwszorzędowa – sekwencja aminokwasów w łańcuchu peptydowym
2. Struktura drugorzędowa – konformacje łańcucha polipeptydowego (helisa, harmonijka)
3. Struktura trzeciorzędowa – oddziaływania pomiędzy aminokwasami odległymi od siebie w łańcuchu peptydowym



4. Struktura czwartorzędowa – oddziaływania pomiędzy strukturami – np. podwójne, potrójne helisy



Podział białek

Pod względem budowy chemicznej:

1. białka proste (proteiny)
2. białka złożone (proteidy) – składają się z protein i substancji niebiałkowej

Pod względem kształtu:

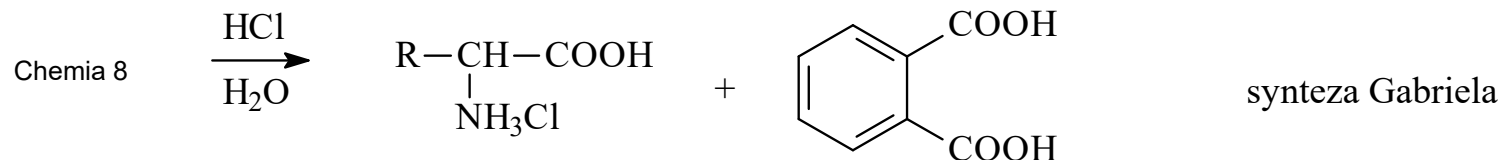
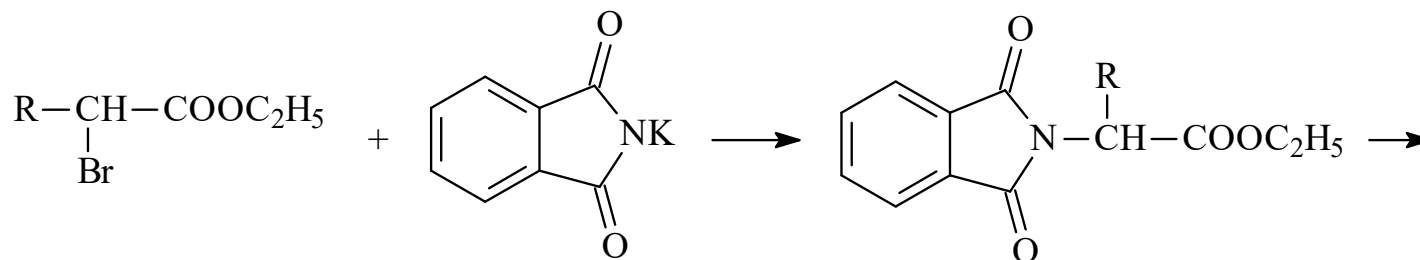
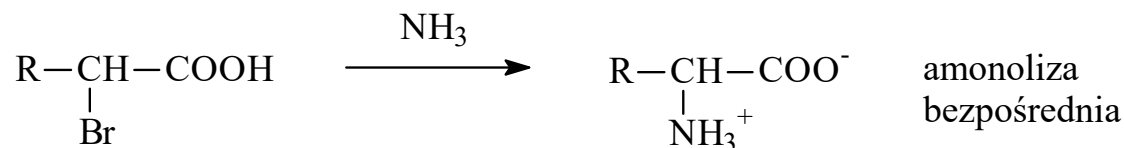
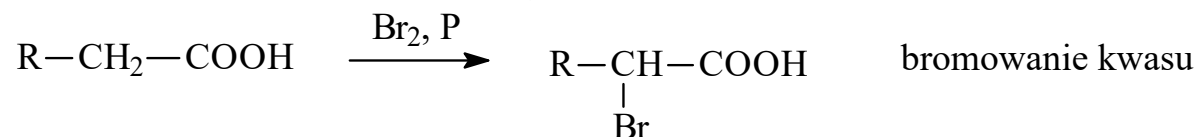
1. globularne (kuliste) – insulina, hemoglobina, enzymy
2. fibrylarne (włókniste) – keratyna, kolagen

Pod względem funkcji biologicznych:

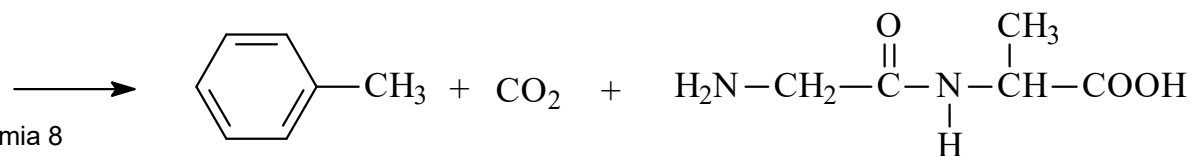
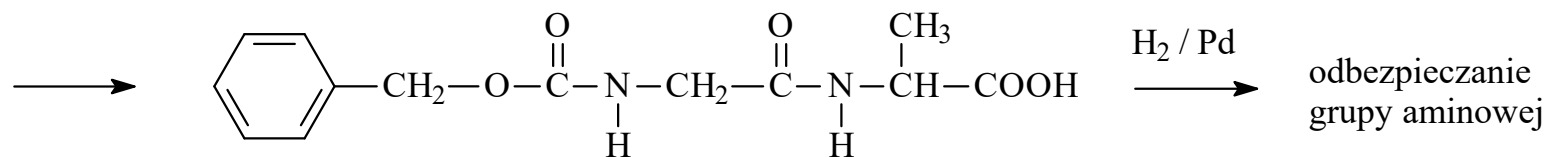
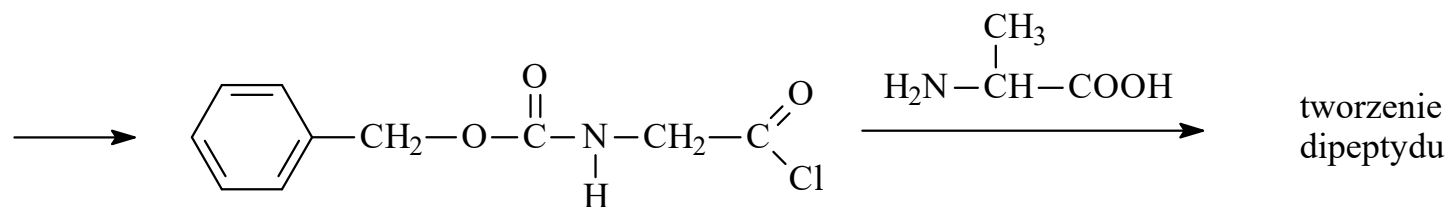
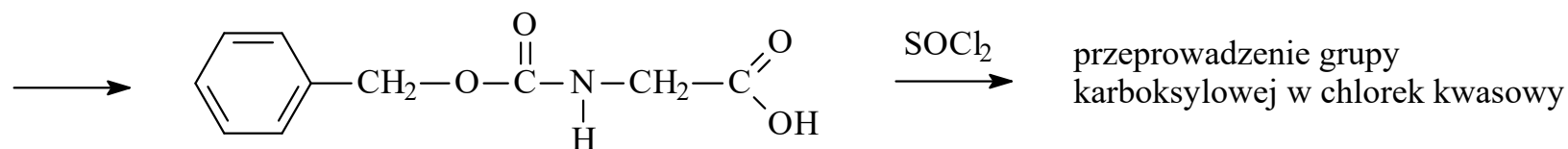
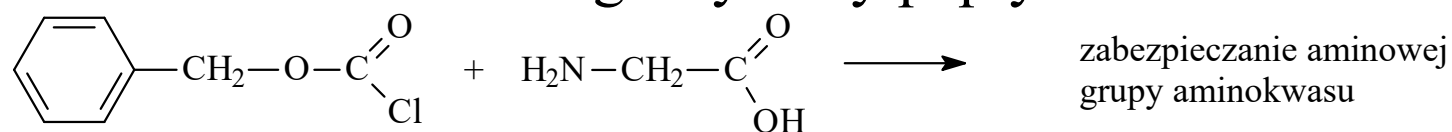
1. strukturalne – keratyna, kolagen
2. katalityczne – enzymy
3. transportowe – hemoglobina

Synteza racemicznych aminokwasów.

Otrzymanie chlorowcopochodnej kwasu karboksylowego, następnie amonoliza bezpośrednia lub synteza Gabriela.



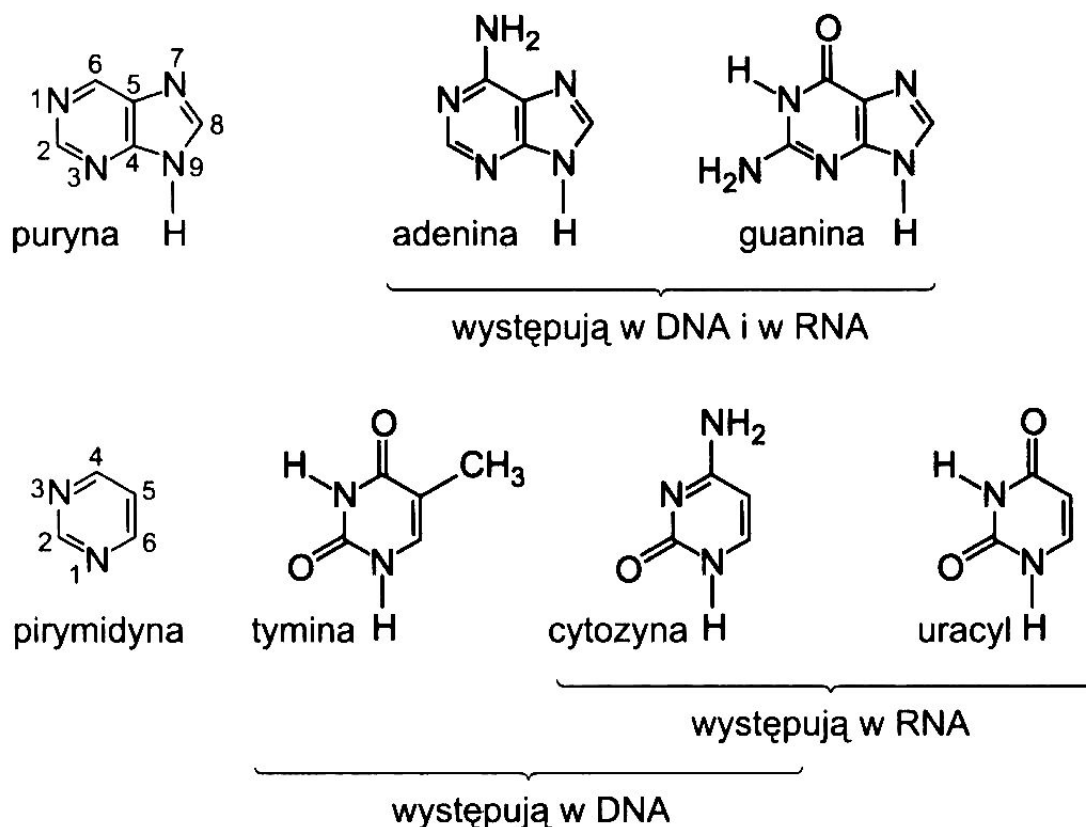
Strategia syntezy peptydów



glycyloalanina

Kwasy nukleinowe – zapis sekwencji białek

Kwasy nukleinowe to dla organizmów żywych zakodowana sekwencja białek. Trzon kwasów nukleinowych stanowi łańcuch poliestrowy, gdzie od kwasowa jest reszta kwasu fosforowego, a alkoholem cukier (dla RNA – ryboza, dla DNA – dezoksyryboza). Każda cząsteczka cukru jest połączona z zasadą heterocykliczną z grupy zasad purynowych lub pirymidynowych:

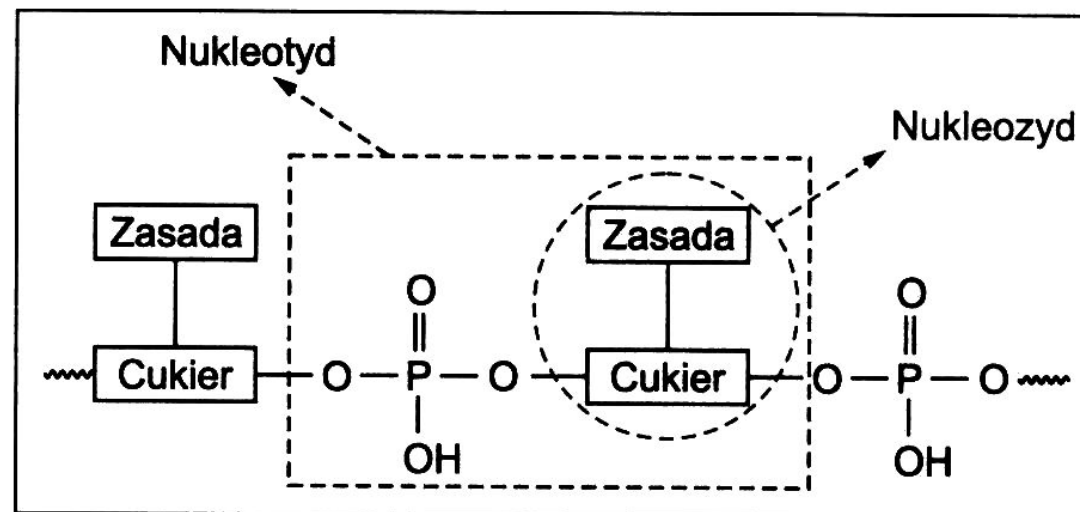
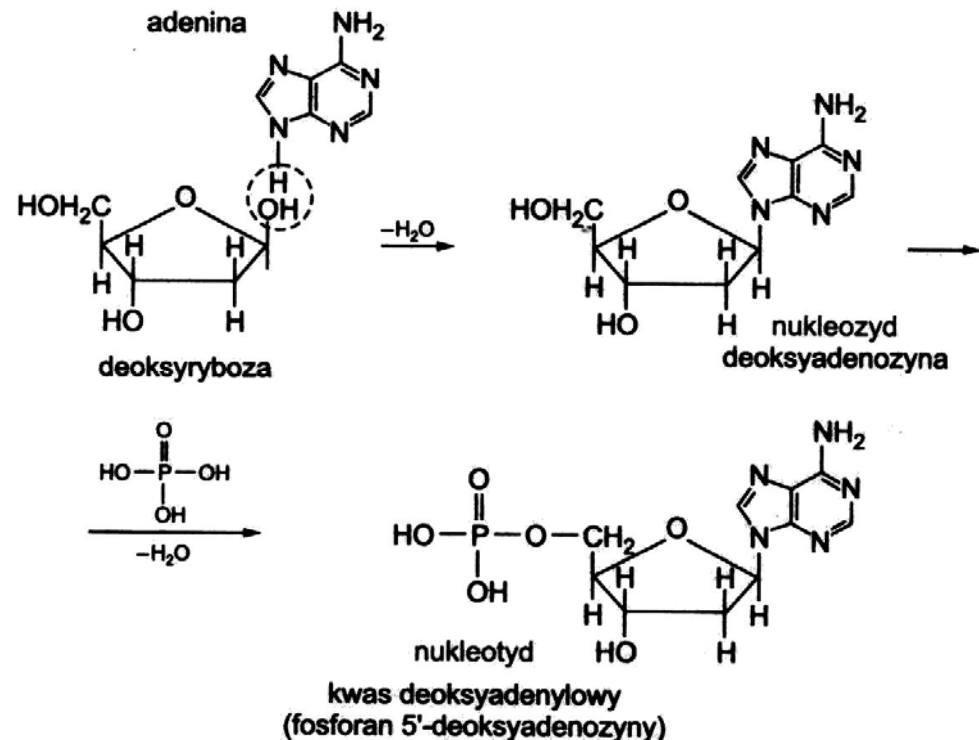


Cukier (ryboza lub dezoksyryboza) łączy się z aminą heterocykliczną i tworzy **nukleozyd**.

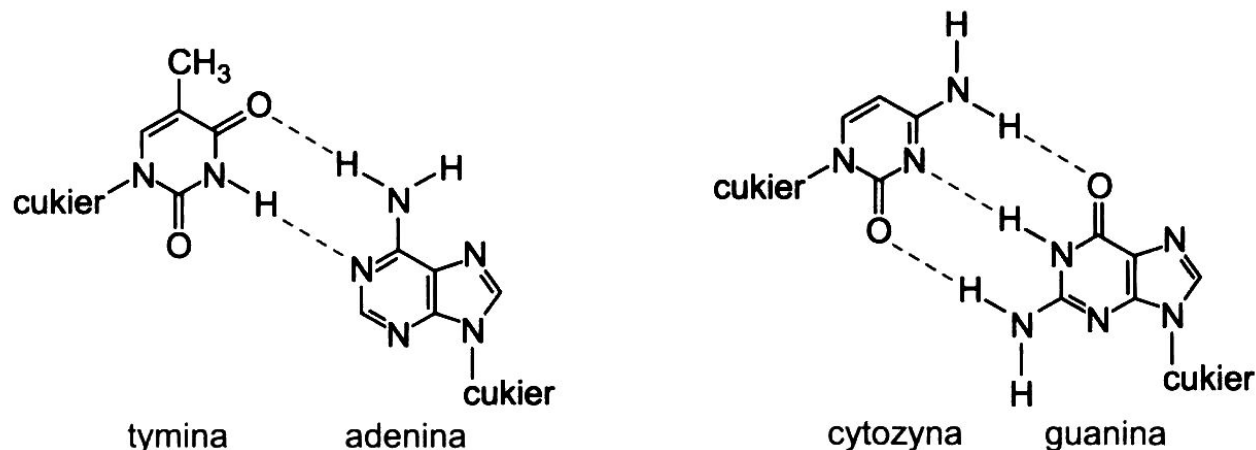
Nukleozydy tworzą wiązania estrowe z kwasem fosforowym i powstają **nukleotydy**.

Połączone nukleotydy formują strukturę kwasu nukleinowego.

Ponieważ zarówno w DNA jak i w RNA są możliwe jedynie cztery nukleotydy (bo są tylko cztery zasady), dla struktury ważne są ich sekwencje.



DNA stanowi podwójną helisę kwasów nukleinowych, gdzie poszczególne nukleotydy są połączone wiązaniami wodorowymi na zasadzie komplementarności.



DNA powiela się poprzez replikację. Na matrycy DNA w procesie transkrypcji tworzy się RNA, które z kolei stanowi matrycę dla syntezy białek w procesie translacji.

