

Вопросы и задачи для самостоятельной работы

1. Какие вещества образуются в результате гидролиза белков в организме и на что они расходуются?
2. Как доказать наличие белков в пищевых продуктах?
3. При гидролизе белка был получен аланин массой 222,5 г. Вычислите массу взятого белка, считая, что он представлял собой полимер глицилаланина.
4. Чем можно объяснить амфотерность белковых молекул?
5. Исходя из того, что полипептид содержит остатки аминокислот: аспарагиновой кислоты, фенилаланина и цистеина, приведите примеры химических реакций, свойственных этому полипептиду.

§ 11.3. Понятие о гетероциклических соединениях

- Гетероциклическими (греч. *heteros* — разный) называют органические соединения, содержащие в цикле не только атомы углерода, но и атомы других элементов (N, O, S и др.), которые в этом случае называются гетероатомами.

В цикле могут быть один, два и более гетероатомов.

Гетероциклические соединения обычно классифицируют по размеру цикла. Наиболее устойчивыми являются пяти- и шестичленные гетероциклы.

Простейшие пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом — *фуран, тиофен и пиррол*:



Фуран



Тиофен

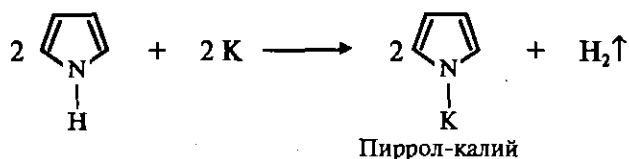


Пиррол

Эти гетероциклы имеют плоское строение и единую π -систему из шести электронов (по одному от четырех атомов углерода и пара электронов — от атома кислорода, серы или азота). В этом проявляется сходство данных соединений с бензолом: *пятичленные гетероциклы обладают ароматическим характером* и склонны к реакциям замещения.

Несколько более подробно рассмотрим свойства **пиррола**. Он представляет собой бесцветную жидкость с *t* кип. 130°C, плохо растворимую в воде, с характерным запахом.

По своему химическому характеру *пиррол является амфотерным соединением*. Наличие неподеленной электронной пары у атома азота обуславливает основные свойства пиррола, однако они очень ослаблены вследствие участия этой пары в образовании π -электронной системы кольца. Поэтому пиррол не образует устойчивых солей с кислотами. Кислотные свойства пиррола также выражены очень слабо, они проявляются, в частности, при взаимодействии со щелочными металлами, например:

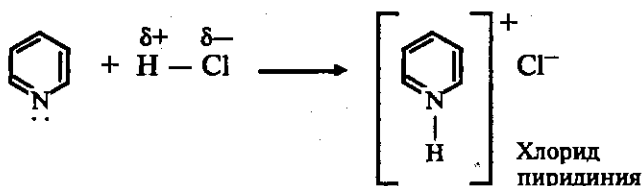


Производные пиррола являются биологически важными природными соединениями. К ним относятся красящие вещества животного и растительного происхождения — *порфирины*. Порфирин крови — *гем*, порфирин растений — *хлорофилл*, порфирин желчи — *билирубин*. В основе всех порфиринов лежит система, состоящая из четырех пиррольных ядер. В геме крови эти ядра связаны атомом железа, в хлорофилле — атомом магния.

Из **шестичленных гетероциклов** наибольшее значение имеет *пиридин*: бесцветная жидкость с *t* кип. 115°C, обладающая сильным и неприятным запахом. Пиридин, как и бензол, имеет общее π -электронное облако из шести электронов. Однако его ароматические свойства выражены слабее, чем у бензола, что объясняется менее равномерным распределением электронной плотности в кольце (влияние электроотрицательного атома азота).

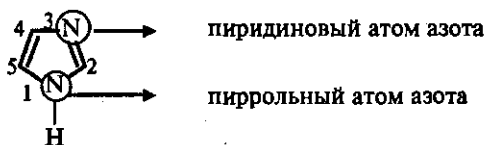
Неподеленная электронная пара атома азота в молекуле пиридина (в отличие от пиррола) не участвует в образовании единой π -электронной системы, поэтому *пиридин проявляет достаточно выраженные основные свойства* и легко образует соли с кислотами, например:





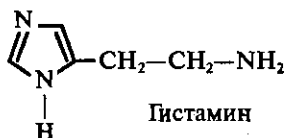
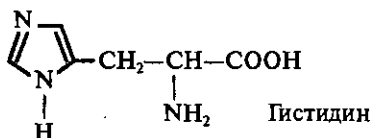
Проявляя основные свойства, пиридин и его гомологи известны под общим названием *пиридиновые основания*.

Представителем **пятичленных гетероциклов** с двумя гетероатомами является *имидазол*:



Атом N(1) в молекуле имидазола по своему характеру является *пиррольным атомом азота*, так как его неподеленная пара электронов участвует в образовании ароматической π -системы; этот атом обуславливает *слабокислотные свойства* имидазола. Атом N(3) является *пиридиновым атомом азота*, так как его неподеленная пара свободна; за счет этого атома имидазол проявляет *слабоосновные свойства*. Таким образом, имидазол представляет собой типично *амфотерное соединение*.

Многие производные имидазола встречаются в природе и имеют большое биологическое значение. Среди них особо следует отметить аминокислоту **гистидин** и продукт ее декарбоксилирования (отщепления CO_2) — **гистамин**:



С другими гетероциклическими азотистыми основаниями вы познакомитесь при изучении § 11.4.

Вопросы для контроля

1. Какие соединения называются гетероциклическими?
2. Атомы каких элементов наиболее часто входят в состав гетероциклов?
3. Назовите простейшие пятичленные гетероциклы.
4. Почему пятичленные гетероциклы обладают ароматическим характером?
5. Почему пиррол является амфотерным соединением?
6. Какие биологически важные природные соединения являются производными пиррола?
7. Почему пиридин обладает более выраженными основными свойствами в сравнении с пирролом?
8. Назовите пятичленный гетероцикл с двумя гетероатомами. Чем отличаются эти гетероатомы и какие свойства данного гетероциклического соединения они обуславливают?
9. Какие биологически важные природные соединения являются производными имидазола?

§ 11.4. Нуклеиновые кислоты

- **Нуклеиновые кислоты — природные высокомолекулярные соединения (биополимеры), макромолекулы которых состоят из мононуклеотидов.**

Таким образом, нуклеиновые кислоты являются полинуклеотидами.

Нуклеиновые кислоты впервые были обнаружены в 1868 г. швейцарским химиком Ф. Мисшером в клеточном ядре, чем и объясняется их название (лат. *nucleus* — ядро).

Относительная молекулярная масса нуклеиновых кислот варьируется от 10^4 до 10^{10} .

Продуктами полного гидролиза нуклеиновых кислот являются *гетероциклические азотистые основания, углеводы (рибоза или дезоксирибоза) и фосфорная кислота*. Следовательно, остатки этих соединений являются структурными компонентами нуклеиновых кислот.

Фрагмент полинуклеотида

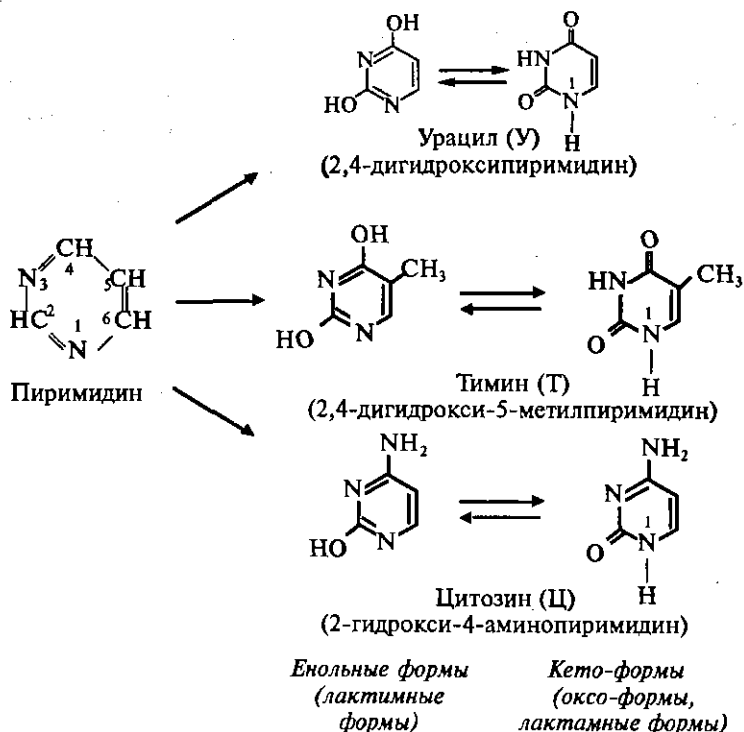


Компоненты мононуклеотидов

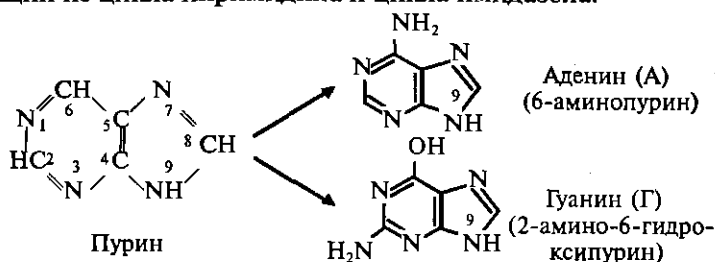
1. Гетероциклические азотистые основания

Рассмотрим гетероциклические азотистые основания, которые входят в состав нуклеотидов.

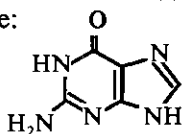
Пиримидиновые основания — производные *пиримидина* — шестичленного гетероцикла, содержащего 2 атома азота. Для пиримидиновых оснований, содержащих в молекулах ОН-группы, характерна **кето-енольная (лактам-лактимная) таутомерия**, связанная с миграцией протона между атомами азота и кислорода. Енольные формы содержат гидроксильные группы — ОН и двойные связи у одних и тех же атомов углерода в цикле пиримидина. Кето-формы содержат атомы кислорода, связанные двойной связью с атомами углерода в цикле пиримидина. В состав нуклеиновых кислот пиримидиновые основания входят в кето-формах.



Пуриновые основания — производные *пурина*, который представляет собой конденсированный гетероцикл, состоящий из цикла пиримидина и цикла имидазола:

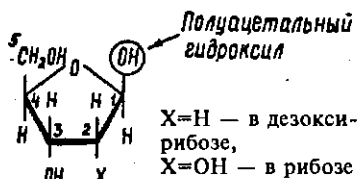


Гуанин в состав нуклеиновых кислот входит в лактамной (т. е. оксо- или кето-) форме:



2. Углеводные компоненты

Углеводы, входящие в состав нуклеотидов, содержат 5 атомов углерода (пентозы). Это β -рибоза $C_5H_{10}O_5$ и β -дезоксирибоза $C_5H_{10}O_4$ в циклической форме:



β -Дезоксирибоза содержит в молекуле на один атом кислорода меньше, чем β -рибоза.

3. Ортофосфорная кислота

Нуклеиновые кислоты являются многоосновными кислотами, потому что в их молекулах содержатся остатки ортофосфорной кислоты H_3PO_4 .

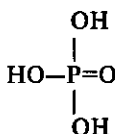
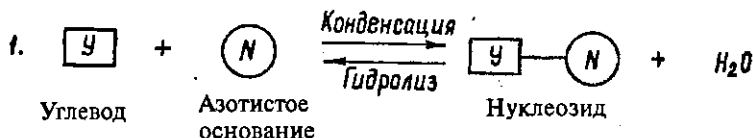
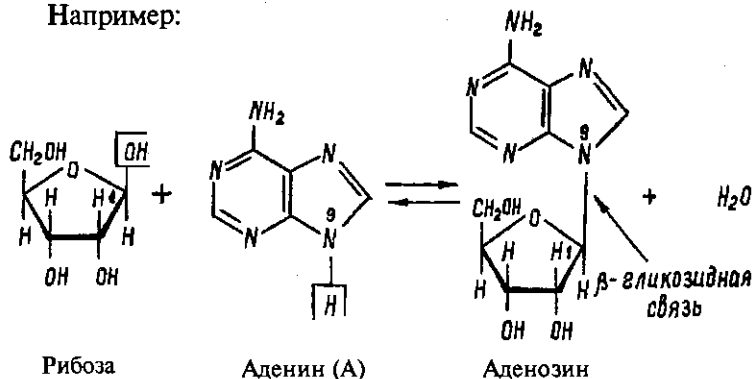


Схема образования полинуклеотида

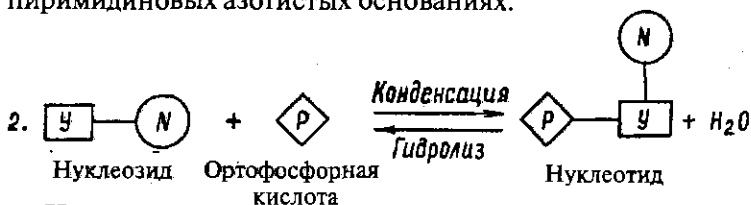


Например:

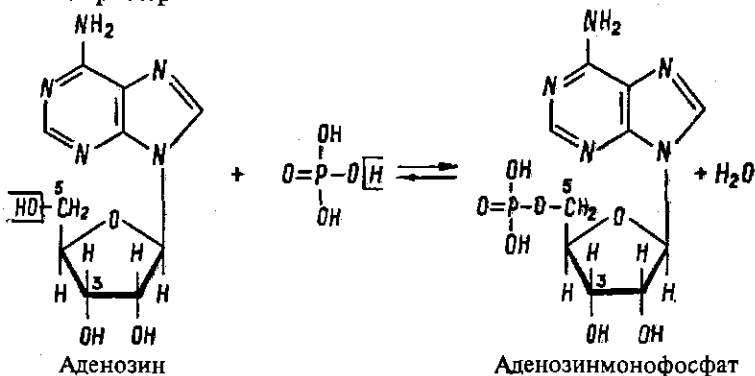


Нуклеозиды — это двухкомпонентные системы, состоящие из углеводных остатков и азотистых оснований, свя-

занных β -гликозидной связью, которая образуется между атомами С (1) углевода и N (9) в пуриновых или N (1) в пиримидиновых азотистых основаниях.

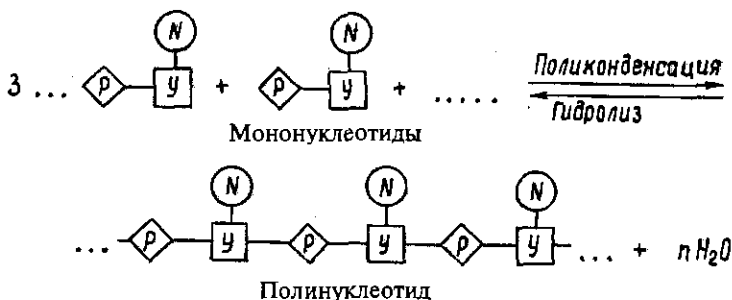


Например:



Нуклеотиды — это фосфаты нуклеозидов, т. е. сложные эфиры нуклеозидов и фосфорной кислоты (в этерификации могут участвовать ОН-группы у 3-го и 5-го атомов углерода рибозы или дезоксирибозы).

Разные нуклеотиды отличаются между собой природой углеводов и азотистых оснований, которые входят в их состав (табл. 52).



Нуклеозиды и нуклеотиды

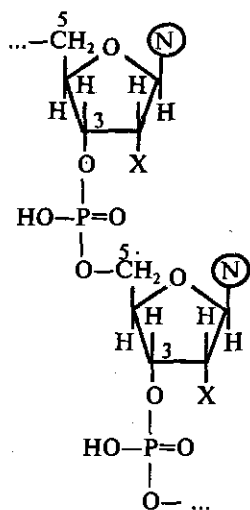
Основание	Углеводный остаток	Название нуклеозида	Название нуклеотида		
			как монофосфата*	как кислоты*	
Аденин	Рибоза	Аденозин	Аденозин-5'-фосфат	5'-Адениловая кислота	АМФ
Аденин	Дезоксирибоза	Дезоксиаденозин	Дезоксиаденозин-5'-фосфат	5'-Дезоксиадениловая к-та	дАМФ
Гуанин	Рибоза	Гуанозин	Гуанозин-5'-фосфат	5'-Гуаниловая кислота	ГМФ
Гуанин	Дезоксирибоза	Дезоксигуанозин	Дезоксигуанозин-5'-фосфат	5'-Дезоксигуаниловая к-та	дГМФ
Цитозин	Рибоза	Цитидин	Цитидин-5'-фосфат	5'-Цитидиловая кислота	ЦМФ
Цитозин	Дезоксирибоза	Дезоксицитидин	Дезоксицитидин-5'-фосфат	5'-Дезоксицитидиловая к-та	дЦМФ
Тимин	Дезоксирибоза	Тимидин	Тимидин-5'-фосфат	5'-Тимидиловая кислота	дТМФ
Урацил	Рибоза	Уридин	Уридин-5'-фосфат	5'-Уридиловая кислота	УМФ

* Если в этерификации нуклеозида участвует ОН-группа у 3-го атома углерода углеводного остатка, то в названии нуклеотида «5'» заменяется на «3'».

Обратите внимание, что названия пуриновых нуклеозидов имеют окончание **-озин**, а пиримидиновых нуклеозидов **-идин**. Цифра 5' в названиях нуклеотидов указывает на то, что остаток фосфорной кислоты соединяется с 5-м атомом углерода пентозы (атомы углерода в пентозах обозначаются цифрами со штрихами, а в гетероциклических азотистых основаниях — без штрихов).

Фрагмент первичной структуры нуклеиновых кислот можно представить следующим образом:

Эфирные связи, образуемые фосфорной кислотой, соединяют атом С (3) углеводного остатка данного нуклеозида с атомом С (5) углеводного остатка последующего нуклеозида.



Нуклеиновые кислоты бывают двух типов:

	Дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК)	Рибонуклеиновые кислоты (РНК)
Различия в строении	1. Содержат остатки дезоксирибозы	1. Содержат остатки рибозы
	2. Содержат остатки азотистых оснований: А, Г, Ц, Т	2. Содержат остатки азотистых оснований: А, Г, Ц, У
	3. Как правило, представляют собой двухцепочечные молекулы	3. В большинстве случаев одноцепочечные молекулы
Роль в живых организмах	Хранят и передают генетическую информацию	Копируют генетическую информацию; переносят ее к месту синтеза белка; участвуют в процессе синтеза белка

Нуклеиновые кислоты, как и белки, обладают первичной структурой (т. е. определенной последовательностью нуклеотидных остатков в полинуклеотидной цепи) и трехмерной (пространственной) структурой.

Трехмерная структура молекулы ДНК

Английские ученые Джеймс Уотсон и Френсис Крик в 1953 г. предложили пространственную модель молекулы ДНК.

Согласно этой модели, макромолекула ДНК представляет собой спираль, состоящую из двух полинуклеотидных цепей, закрученных вокруг общей оси (рис. 37).

Азотистые основания располагаются внутри спирали. На 1 виток спирали приходится, как правило, 10 нуклеотидов.

Цепи выстраиваются в противоположных направлениях и удерживаются вместе водородными связями, образующимися между пуриновыми и пиримидиновыми основаниями. Водородные связи образуются лишь между определенными основаниями: А = Т (соединены двумя водородными связями); Г ≡ Ц (соединены тремя водородными связями). Такие пары оснований называются **комплементарными парами** (рис. 38).

Таким образом, вторичная структура ДНК — это двойная спираль, образующаяся за счет водородных связей между комплементарными парами гетероциклических оснований.

Длина молекулы ДНК хромосомы человека достигает 8 см, но укладывается в хромосоме длиной в несколько нанометров. Это объясняется тем, что двухцепочечная спираль ДНК в пространстве укладывается в еще более сложную кольцевую форму, или суперспираль.

Генетическая информация, необходимая для управления синтезом белков со строго определенной структурой, закодирована нуклеотидной последовательностью цепи ДНК.

В ДНК содержится всего 4 основания (А, Г, Ц, Т), кодирующей единицей для каждой аминокислоты белка является триплет (код из трех оснований), всего возможных вариантов 64 ($4^3 = 64$). Это более чем достаточно для кодирования 20 различных аминокислот, входящих в состав белков.

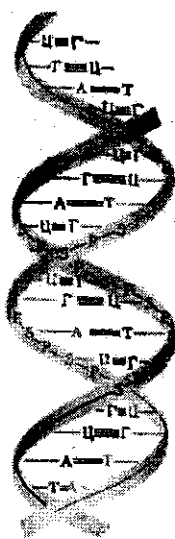


Рис. 37. Схематическое изображение двойной спирали ДНК (обозначения: S — остаток пентозы; P — остаток H_3PO_4)

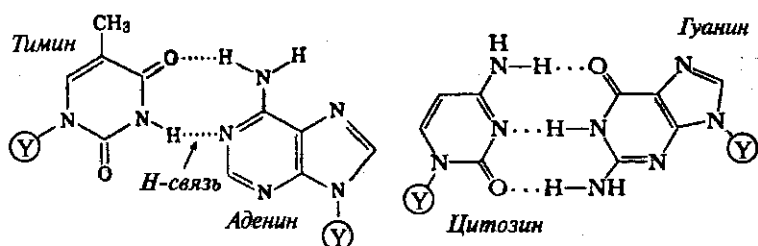


Рис. 38. Образование водородных связей между комплементарными парами оснований

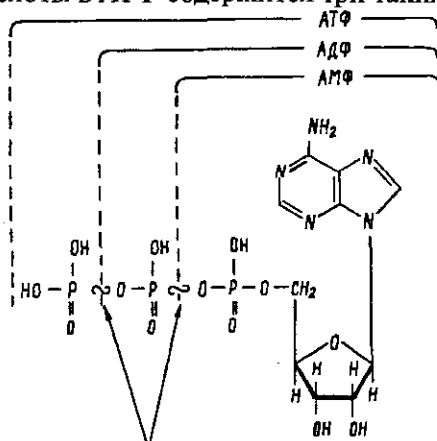
Трехмерная структура молекулы РНК

Макромолекула РНК, как правило, представляет собой одну полинуклеотидную цепь, принимающую различные пространственные формы, в том числе и спиралеобразные.

Химическая структура и биологическая роль АТФ (аденозинтрифосфорной кислоты)

Роль нуклеотидов в организмах не ограничивается тем, что они являются мономерами нуклеиновых кислот.

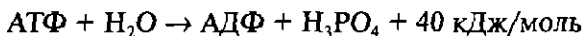
Например, молекула аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) содержит остатки аденина, рибозы и фосфорной кислоты, т. е. по своему составу также является нуклеотидом. Существенное отличие АТФ от нуклеотида нуклеиновых кислот состоит в том, что вместо одного остатка фосфорной кислоты в АТФ содержится три таких остатка:



Макроэргические связи
(«богатые энергией» связи)

При окислении белков, углеводов и жиров, поступающих в организм с пищей, выделяется энергия, которая аккумулируется в АТФ, т. е. накапливается в процессе превращения аденозинмонофосфорной кислоты (АМФ) и аденозиндифосфорной кислоты (АДФ) в АТФ:

За счет обратной реакции (гидролиза АТФ)



запасенная в макроэргических связях энергия выделяется и используется живыми организмами на энергетические процессы: сокращение мышц, биосинтез белка, поддержание температуры тела у теплокровных животных и т. д.

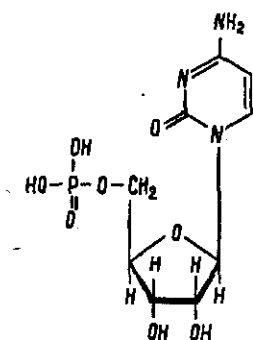
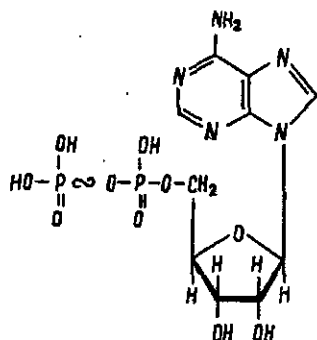
Таким образом, АТФ играет центральную роль в энергетическом обмене клетки.

Вопросы для контроля

1. Что такое нуклеиновые кислоты?
2. Каково строение структурного звена полинуклеотида?
3. Что такое гетероциклические соединения? Какие гетероциклические азотистые основания входят в состав нуклеотидов?
4. Какие углеводные компоненты входят в состав нуклеотидов?
5. Что такое нуклеозиды?
6. Что общего и в чем отличие в строении различных нуклеотидов?
7. В чем отличие ДНК и РНК по химическому составу и строению?
8. Какова структура молекулы ДНК?
9. Что такое комплементарные пары азотистых оснований?
10. Как кодируется генетическая информация?
11. Что такое АТФ и какова ее роль в живом организме?

Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Назовите следующие вещества:



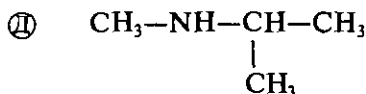
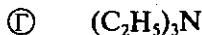
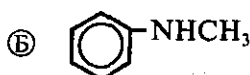
2. Какие вещества образуются при гидролизе РНК?
3. Напишите уравнения реакций взаимодействия: а) тимина с дезоксирибозой; б) урацила с рибозой и ортофосфорной кислотой; в) гуанина с рибозой. Назовите образовавшиеся нуклеозиды и нуклеотид.

Тест № 22

по теме: «Азотсодержащие органические соединения»
(Число правильных ответов — 16)

Вариант I

1. Какие из следующих веществ являются первичными аминами?



2. Какие реагенты и в какой последовательности нужно взять для осуществления следующих превращений:

