

Szerves kémiai és biokémiai alapok:

Másodlagos kémiai kötések:

A másodlagos kötések energiája nagyságrenddel kisebb, mint az elsődlegeseké.

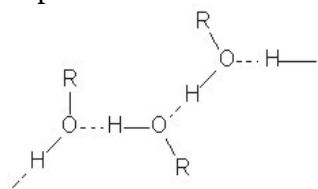
Energiaközlés hatására a másodlagos kötések bomlanak fel először, a molekulák egészben maradnak. Az egynemű molekulák közti kötések határozzák meg például a halmazállapotot, keménységet stb.

H kötés:

Nagy elektronegativitású atomokhoz (O, N, Cl) kapcsolódó H és nem kötő elektronnéval rendelkező nagy elektronegativitású atom között kialakuló másodlagos kötés.

Legerősebb másodlagos kötés típus

Klasszikus példái ennek a hidroxilcsoportot (-OH) tartalmazó vegyületek, pl. az alkoholok, melyeknek molekulái hidrogénhidak révén viszonylag nagy "molekulatömegű" asszociátumokká kapcsolódnak össze:



Van der Waals kölcsönhatás:

A molekulán belüli töltésszimmetriából következik.

A van der Waals-féle kötés lezárt elektronszféra atomok vagy molekulák között alakul ki, energiája az elsőrendű kötések energiájának kb. huszadrésze. Ezért a molekulárcsós szerkezetű anyagok (elemek és vegyületek) alacsony olvadási- és forráspontúak.

A van der Waals-kötéseknek három fajtáját különböztetjük meg:

1. orientációs hatás (dipól-dipól kölcsönhatás)
2. indukciós effektus
3. diszperziós hatás (London-féle erők)

Dipóluskötés (dipól-dipól kölcsönhatás):

Többé-kevésbé polarizált, azaz dipólus-momentummal rendelkező részecskék között fellépő irányított kölcsönhatás. A dipólusos molekulák ellentétes töltésű részei között fellépő elektrosztatikus erőhatás alakítja ki, a molekulák a kedvező irányába forgatják egymást. Gyengébb a hidrogénkötésnél, de erősebb a diszperziós kölcsönhatásnál. A dipólusmolekulák kölcsönhatása rendezett szerkezetet alakíthat ki folyékony vagy szilárd halmazállapotban. Meghatározó tényező a dipólusmomentum (a pozitív és negatív töltés súlypontja közötti távolság és a parciális töltés szorzata), a hőmérséklet és a résztvevő molekulák mérete. Dipól-dipól kölcsönhatás van a **víz**-, az **ammónia**- és a **szén-dioxid**-molekulák között. (pl: HCl, SO₂, CH₂O)

Indukciós hatás

Dipólus molekula és apoláris molekula között kialakuló kölcsönhatás a dipólus molekula elektromos megoszlást indukál az apolárisban, így már kialakulhat a vonzás.

Ennek a kölcsönhatásnak a van der Waals-kötéseken belül is kicsi az energiája. Az atomok saját vagy indukált dipólusmomentumából származik, és a távolsággal gyorsan csökken. Ez a kötéstípus előfordul például a poláros vízmolekulák és az apoláros jód-molekulák közt.

Diszperziós kölcsönhatás: (London-féle erők)

Apoláris atomok vagy molekulák közötti vonzóerő, amit a molekulák pillanatnyi polarizációja okoz. (Pl: CH₄, CO₂) Kvantummechanikai alapon magyarázható: ha két atom közelít egymáshoz, a két atommag és a két elektronfelhő taszítja egymást, míg az egyik mag és a másik elektronfelhő

között vonzás lép fel. Ez még kevés lenne az összekapcsolódáshoz, az atomoknak olyan rezgésállapotot kell megvalósítani, amelyben a pozitív és negatív töltések súlypontja nem esik egybe és a vonzóerők eredője valamivel nagyobb, mint a taszítóerőké. A diszperziós kölcsönhatás annál erősebb, minél több az egy molekulára jutó elektronok száma. Ezért nagyobb London-erők hatnak két jódmolekula között, mint két fluormolekula között. A London-féle erők nagysága függ még a molekula alakjától is. Minél könnyebben polarizálható a molekula, annál erősebb a London-kölcsönhatás. Ez a fajta erő tartja össze pl. a **nemesgázokat** cseppfolyós állapotban, nagyon alacsony hőmérsékleten.

Víz:

Poláros, dipólusos molekula

Oxigén felől negatív, Hidrogén felől pozitív

O és H között hidrogén kötés alakulhat ki. Egy H_2O molekula 4 H kötés kialakítására képes

H_2O szerepe a sejtekben

Poláros anyagokat oldja

Apoláros anyagokat eloszlatja/diszpergálja

Hidrátkörköt képez

Reakcióközeg

Reakció partner

Rugalmasság biztosítása: víz H kötések alakít ki a fehérjemolekulákkal és állandóan változó átalakuló térhálós szerkezettel összekapcsolja a fehérje molekulákat.

Szénhidrátok:

Monoszacharidok:

1 egységből állnak 3-7 szénatom alkotja az alapvázat

Aldóz: az oxocsoport láncvégi helyzetű: glükóz, mannóz, galaktóz, ribóz, dezoxiribóz

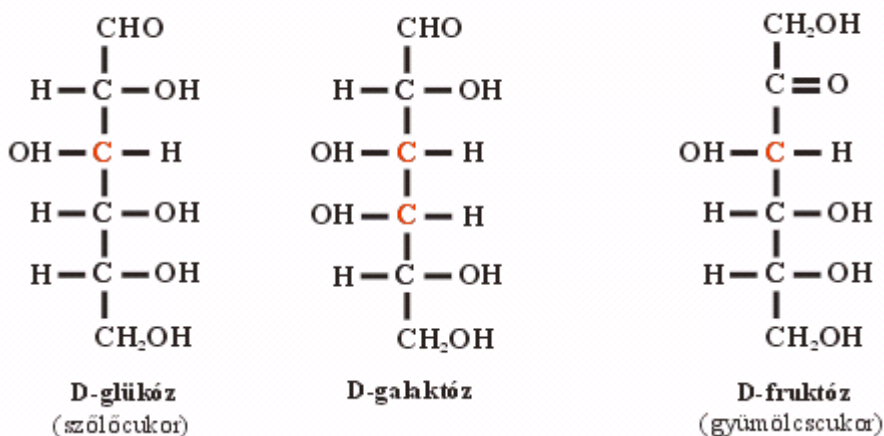
Ketóz: az oxocsoport láncközi helyzetű, a természetben előforduló monoszacharidok molekuláiban mindig a második szénatom képezi: fruktóz

A többi szénatom általában egy-egy hidroxilcsoportot (-OH) hordoz.

kiralitáscentrumok: A természetben előforduló monoszacharidok utolsóelőtti (oxocsoporttal ellentétes végétől számított második) szénatomjának konfigurációja meghatározott, A természetben a **D-konfigurációjú monoszacharidok** terjedtek el!

Közülük biológiailag jelentősek:

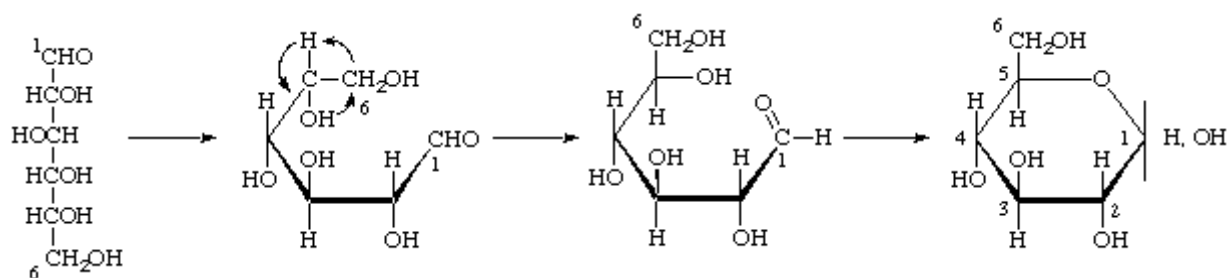
A



monoszacharidok gyűrűs konstitúciója

- A létrejött gyűrűs molekulában az oxocsoport hidroxilcsoporttá, ún. **glikozidos hidroxilcsoporttá** alakul.
- **A glikozidos hidroxilcsoportot hordozó szénatom új kiralitáscentrumot képez!**
- Minden gyűrűképzésre hajlamos monoszacharidnak van egy nyíltláncú és legalább két, az 1.

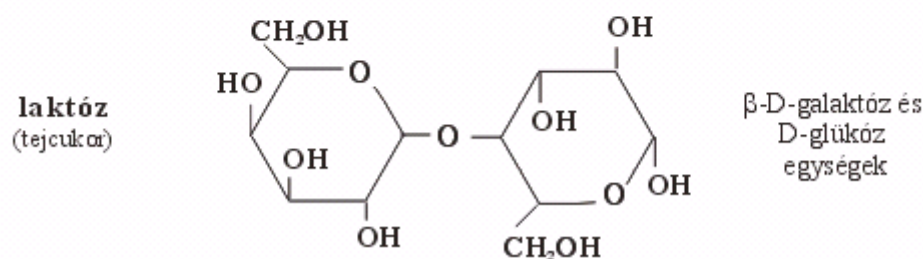
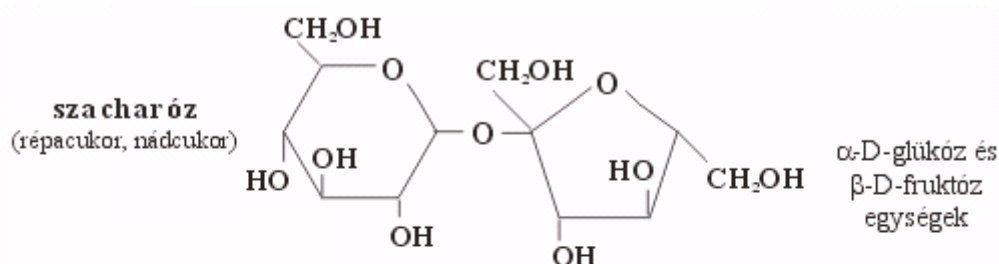
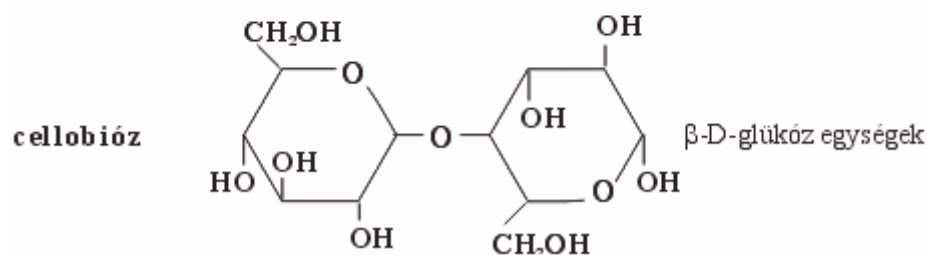
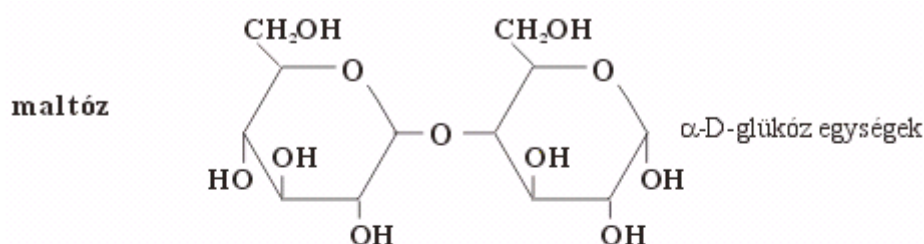
számú szénatomon különböző konfigurációjú (alfa [α] és béta [β]) gyűrűs molekulája!



Diszacharidok:

2 monoszacharidból víz elvonással alakul ki, a két monoszacharidot éterkötés kapcsolja össze

Fontosabb diszacharidok



Poliszacharidok:

Több száz vagy több ezer monoszacharid összekapcsolódása

Cellulóz

- beta-D-glükóz egységekből épül fel.
- Az egységek 1-4'-béta-glikozidkötéssel kapcsolódnak össze (ls. cellobióz).
- Fonalszerű, lineáris molekula.
- A konformációt hidrogénkötések stabilizálják egyrészt az egymás után következő glükózrészek között, másrészt a láncok között (kötegekbe rendeződés).
- Nem redukáló! (A molekula egyetlen glükózegysége elvileg képes redukálni, de ez elenyésző hatású a molekula egészét tekintve.)
- Biológiai jelentősége: növényi vázanyag (sejtfal).

Keményítő

- alpha-D-glükózegységekből épül fel.
- Amilóz és amilopektin egységekből épül fel!
- Az amilózban a-1-4'-glikozidkötésekkel kapcsolódnak a cukormolekulák; az amilopektin esetében az a-1-4'-glikozidkötések mellett kb. 20-25 glükózegységenként elágazások találhatók a-1-6'-glikozidkötésekkel!
- Az amilóz spirális lefutású (hélix), az amilopektin helyenként spirális de az elágazódások miatt ágas-bogas szerkezetű.
- A konformációt hidrogénkötések stabilizálják egyrészt az egymás után következő glükózrészek között, másrészt a spirál "emeletei" között.
- Hideg vízben nem oldódik, forró vízben kolloid rendszert képez.
- Nem redukáló!
- Biológiai jelentőség: a növények raktározott tápanyaga.

Glikogén

- Az amilopektinhez hasonló szerkezetű, de nagyobb moláris tömegű vegyület, még gyakoribb elágazódásokkal!
- Biológiai jelentőség: állati tartaléktápanyag (máj, izmok).

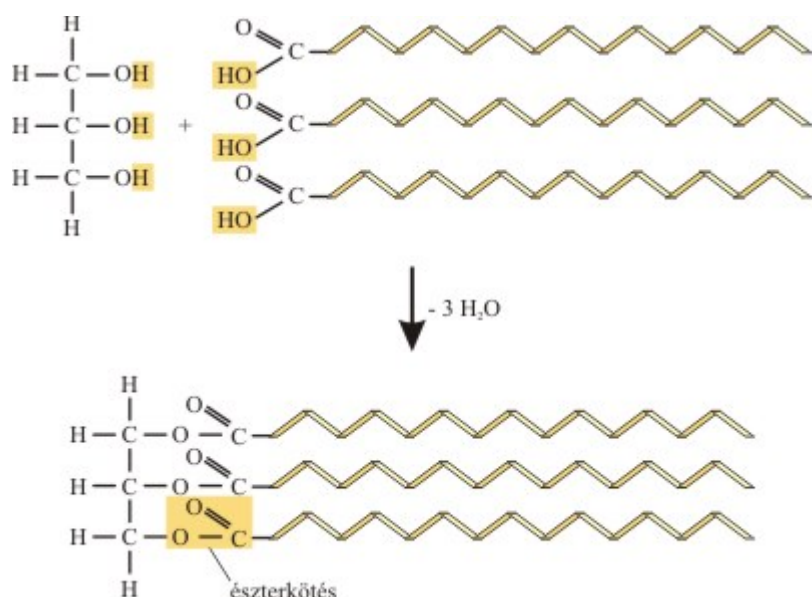
Lipidek:

Hidrolizálható lipidek:

Neutrális zsírok

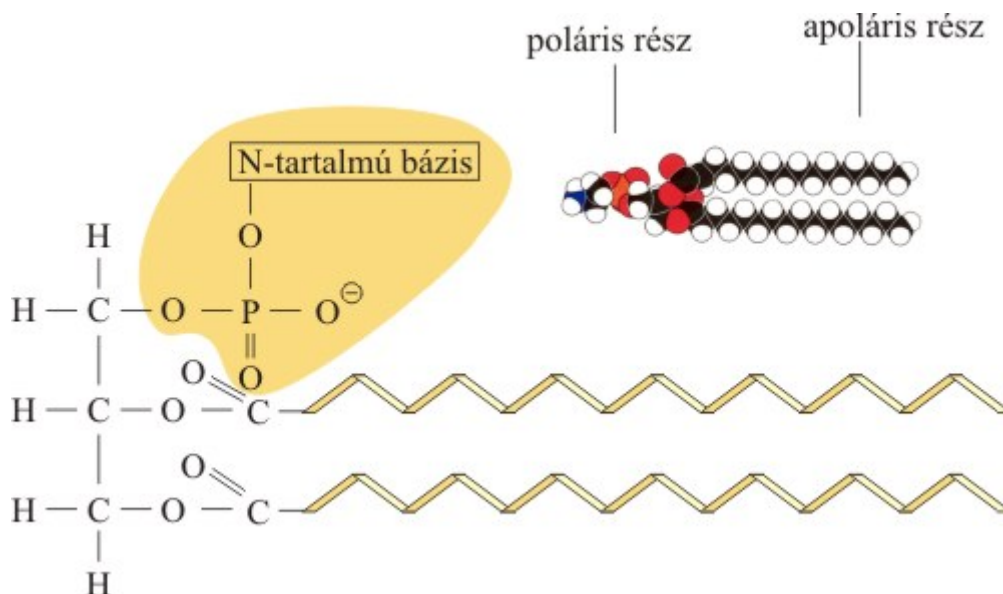
3 értékű alkohol (glicerín) zsírsavakkal (élő szervezetben páros szénláncú telített vagy telítetlen szerves sav) alkotott észtere

Minél több a molekulában a telítetlen zsírsav, annál inkább folyékony a molekula



Energiatárolás
Hő és mechanikai védelem
Apoláris vitaminok oldószere

Foszfatidok:



Glicerinhez 2 zsírsav és egy foszforsav kapcsolódik: lecitin
2 zsírsav apoláris rész: egymás felé fordulnak
Foszforsav poláris rész: víz felé fordul
Lipid kettős réteg kialakulása

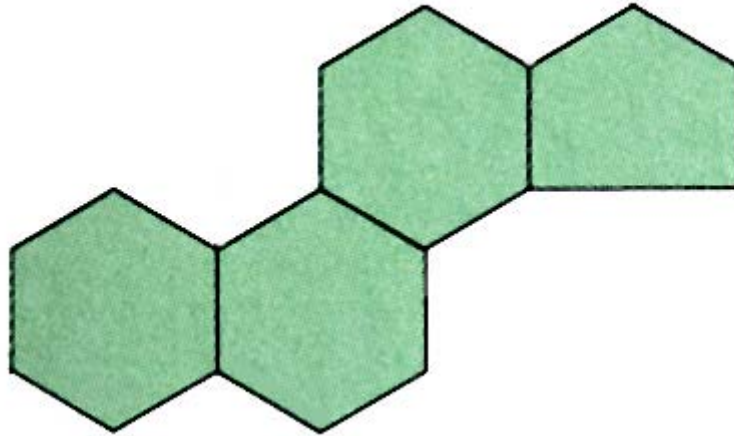
Nem hidrolizálható lipidek:

Szteroidok:

Szterán váz: 3 hat és 1 öt szénatomos gyűrűből áll

Koleszterin

Membrán merevítése

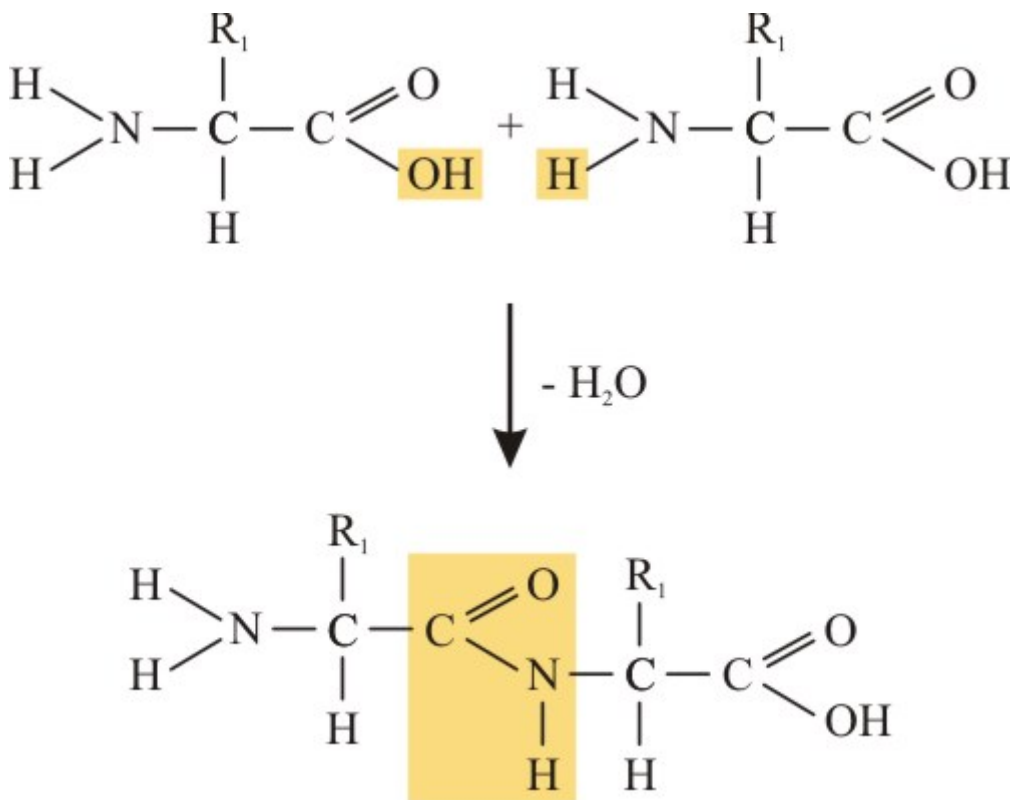


Karotinoidok:

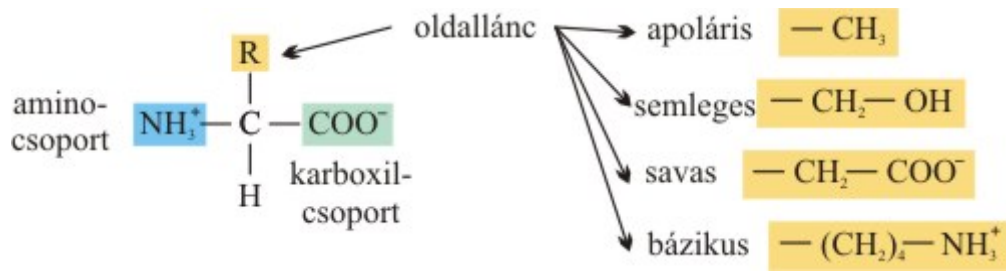
Konjugált kettős kötések: A vitamin,

Fehérjék:

Aminosavakból épülnek fel. Aminosav: karboxil és aminocsoportot tartalmaz.



Oldallánca alapján lehet neutrális, savas vagy bázikus egy-egy aminosav.



Az oldalláncok között kialakuló másodlagos kötések fontosak a másodlagos térszerkezet kialakításában. Elsődleges térszerkezet: aminosavak sorrendje

Másodlagos térszerkezet: aminosavak oldallácainak térigénye és a közöttük kialakult kötések határozzák meg: alfa-hélix, béta redő

Harmadlagos szerkezet: másodlagos szerkezeti elemek egymáshoz viszonyított elrendeződése.

Diszulfid hidak és másodlagos kötések stabilizálják. Globuláris szerkezet vagy fibrilláris szerkezet

Negyedleges szerkezet: aminosav láncok összekapcsolása. Harmadlagos szerkezetek egymáshoz viszonyított helyzete

Egyszerű fehérjék: csak aminosavak

Összetett fehérjék: aminosavak és nem aminosav részek is Hemoglobin: Fe ionok

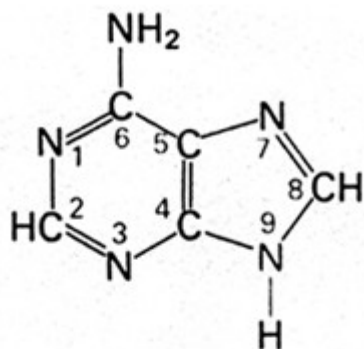
Nukleotidok:

A nukleotidok három komponensből épülnek fel:

Heterociklusos bázisaik purinok (A és G) és pirimidinek (C, RNS-ben U, DNS-ben T);

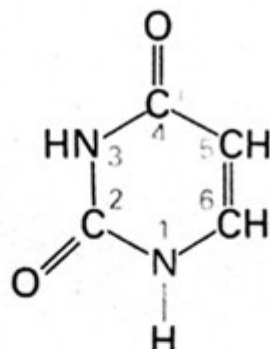
A cukormolekula 1'-szénatomjához kapcsolódik a bázis, nukleozidot alkotva.

Purinok

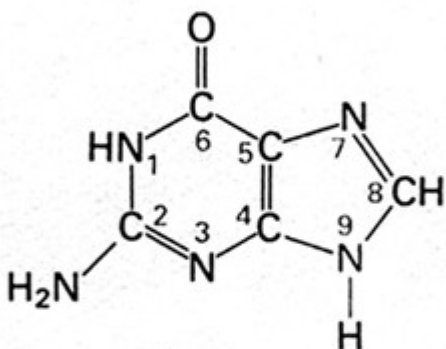


Adenin (A)

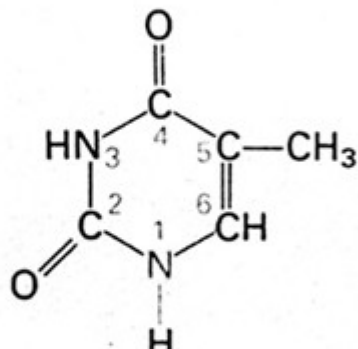
Pirimidinek



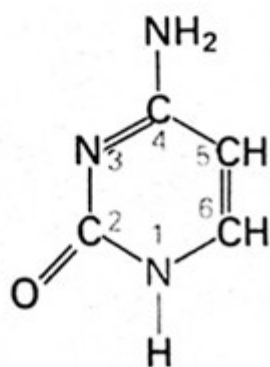
Uracil (U)



Guanin (G)



Timin (T)



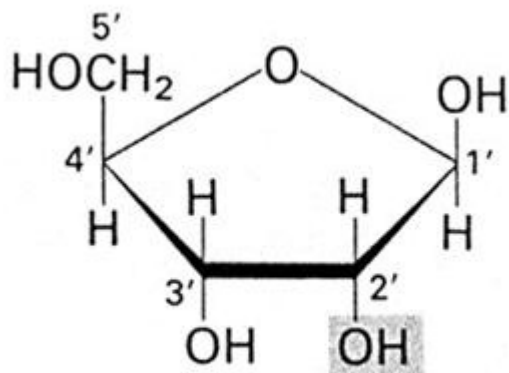
Citozin (C)

Szénhidrát komponens: pentóz: RNS-ben ribóz DNS-ben dezoxiribóz, amely a nukleinsavakban 5 atomból álló gyűrű formában fordul elő.

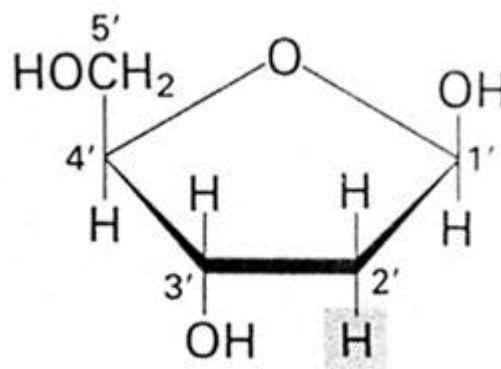
Foszforsav, amely szabad nukleotidok esetében általában a pentóz 5'-OH csoportját észteresíti (5'-nukleozid-monofoszfát). A foszfátcsoporthoz nagy energiájú kötéssel további foszfátcsoporthoz

kötődhetnek, 5'-nukleozid-difoszfátokat és -trifoszfátokat létrehozva.

A nukleotidok 3', 5'-foszfodiészter-kötéssel összekapcsolódva néhány egységből álló oligonukleotidokat, illetve nagyobb méretű polinukleotidokat alkotnak. Szabad állapotban energiatároló (pl. ATP), reaktív csoportokat, molekulákat (pl. monoszacharidokat) szállító nukleotidokként, koenzimek (pl. nikotinamidadenin-dinukleotid [NAD^+]) alkotórészeként, jelátviteli molekulákként (pl. ciklikus AMP) működhetnek.



Ribóz

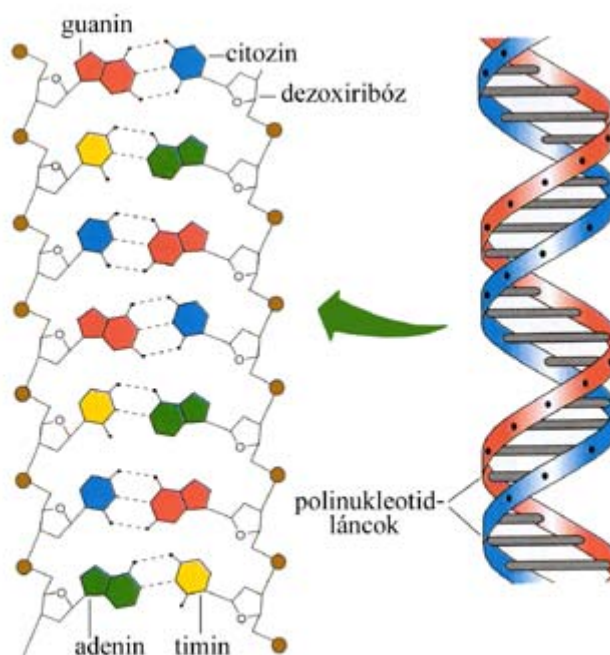


2-Dezoxiribóz

A nukleinsavak (DNS, RNS) nukleotidokból felépülő, lineáris, el nem ágazó polimerek. Szerkezetük képessé teszi őket a genetikai információ tárolására, átvitelére és kifejezésére (expressziójára).

1. A DNS-szerkezet szintjei

Elsődleges szerkezet. A DNS-láncokat négyféle nukleotid építi fel. Ezek sorrendje tárolja a genetikai információt, adja a lánc elsődleges szerkezetét.



Másodlagos szerkezet. Vizes közegben a DNS kétféle konformációt vesz fel. A stabil, természetes *B-forma* jobbmenetes csavar, egy fordulatot 10 bázispár alkot, a cukorfoszfát-gerincek szabályos hélixet képeznek (2.6. ábra). A kevésbé stabil, szabálytalan *Z-forma* balmenetes, cikkcakkos hélix, olyan régiókban fordul elő, ahol purinok és pirimidinek váltakoznak, valószínűleg fehérjék felismerési helye és ezáltal szabályozó funkciója lehet.

Harmadlagos szerkezet. Kinyújtott állapotban a sejt DNS-e nagyságrendekkel hosszabb lenne, mint a sejt átmérője; a számára biztosított helyen így csak erősen felcsavarodott, *szuperhelikális* formában fér el. Az egyik lánc átvágása a szuperhélix ellazulásához vezet. Alakját tekintve a DNS-molekula *cirkuláris* (prokariota DNS-ek, egyes vírusok genomja, mitokondriális DNS) vagy *lineáris* (egyes vírusok DNS-e, eukariota nukleáris DNS) lehet.

2. Az RNS szerkezete

A DNS-hez hasonlóan az RNS-t is nukleotidok alkotják, egymáshoz 3',5'-foszfodiészter-kötéssel kapcsolódva. A cukorfoszfát-gerinc pentóz komponense a *ribóz*, ennek 2'-OH csoportja csökkenti a polinukleotidlánc stabilitását. Az RNS-ben a timint *uracil* helyettesíti, amely ugyancsak adeninnel képes bázispárt alkotni két H-kötés kialakításával.

Az RNS-molekulák *elsődleges szerkezetét* is a nukleotidsorrend határozza meg. A legtöbb RNS egyes láncú, *másodlagos szerkezetüket* azonban kettős láncú, hajtúszerű régiók teszik változatossá. Ezek a szerkezetek olyan szakaszokon alakulnak ki, ahol a lánc önkomplementer, visszahajolva bázispárosodás jöhet létre, akár távoli RNS-részek között is.

Kérdések:

1. Melyek a Van der Waals erők típusai?
2. Mi jellemző a dipólus kötésre?
3. Mi jellemző az indukciós hatásra?
4. Mi jellemző a diszperziós kölcsönhatásra/London-féle erőkre?
5. Mely másodlagos kémiai kötés alakul ki a víz molekulák között, a víz - I₂ molekulák között az ammónia molekulák között és az alkánok között?
6. Mi jellemző a Hidrogén kötésre?
7. Melyek a víz szerepei a sejtekben?
8. Írjon példát ketóz és aldóz típusú monoszacharidra!
9. Mi a különbség a D- L- glükóz között, illetve a glükóz alfa és béta konformációja között. Írjon le egy olyan szacharid párost ami az alfa illetve béta konformációban különbözik.
10. Melyek a redukáló szacharidok? (definíció, 3 példa)
11. Melyek nem redukáló szacharidok? (definíció, 3 példa)
12. Melyek a legfontosabb poliszacharidok?
13. Mi jellemző a keményítőre?
14. Mi jellemző a glikogénre?
15. Hogyan néz ki egy foszfatid molekula?
16. Hogyan néz ki a szterán váz?
17. Mi a fehérjék alegysége? Melyek a funkciós csoportjai, milyen oldalláncai lehetnek?
18. Mi a fehérjék elsődleges szerkezete és milyen típusú, azon belül milyen fajta kötések stabilizálják?
19. Mi a fehérjék másodlagos szerkezete és milyen kötések stabilizálják?
20. Mi a fehérjék harmadlagos szerkezete és milyen kötések stabilizálják?
21. Miből áll egy nukleotid?
22. Milyen funkciója lehet a kisebb méretű nukleotidoknak? Írjon le két példát!
23. Miből áll egy nukleotid?

24. Hogyan néz ki a DNS elsődleges szerkezete, és mit kódol?
25. Hogyan néz ki a DNS másodlagos és harmadlagos szerkezete?
26. Hogyan néz ki az RNS elsődleges és másodlagos szerkezete?