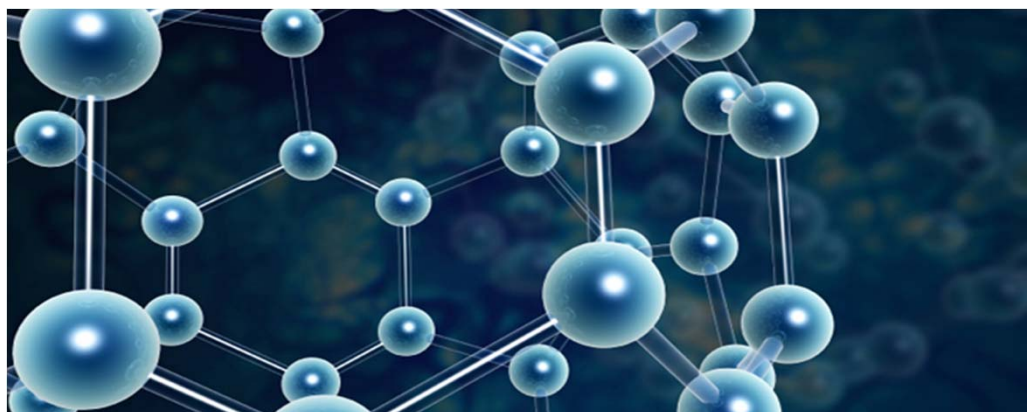


KEMIJSKE OSNOVE ŽIVLJENJA



Uvodne besede

Sestava žive materije je bistveno različna od sestave neživega sveta.

Svet mineralov je kemijsko enostaven, živi svet pa je kompleksen, čeprav sestavljen iz relativno malo elementov.

Primerjava procesov, ki potekajo v evolucijsko zelo oddaljenih živih organizmih, je pokazala neverjetne podobnosti (primer glikolize v glivi kvasovki in v mišični celici človeka).

Slikovita izjava Jacquesa Monoda "Kar velja za *E. coli* velja tudi za slona" je postavila temelje t. i. "biokemijske enakosti", ki, z upoštevanjem omejitev, velja še danes.



Jacques Monod
Nobelova nagrada za
fizilogijo in medicino
(1965)

Področje raziskav: Opreon
Lac, alosterična regulacija)

PERIODNI SISTEM ELEMENTOV – MOJSTOVINA ORGANIZIRANE KEMIJSKE INFORMACIJE

IA 1	alkali metals																noble gases					VIIA 18
H	IIA 2	post-transition metals										IIIA 13	IVA 14	VA 15	VIA 16	VIIA 17	He					
Li	Be	transition metals										B	C	N	O	F	Ne					
Na	Mg	IIIB 3	IVB 4	VB 5	VIB 6	VII B 7	VIII 8	VIII 9	VIII 10	IB 11	IIB 12	Al	Si	P	S	Cl	Ar					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds													
semimetals (metalloids)																		halogens				
lanthanides																						
actinides																						

Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu

Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr

S.K. Lower

Elementi so razporejeni glede na atomsko število, tako da so periodične (ponavljajoče) lastnosti jasne. Standardna oblika periodnega sistema ima horizontalne periode in vertikalne skupine.

ELEMENTI, KI SO NUJNI ZA ŽIVLJENJE ŽIVALI IN LJUDI

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra																

Pogosto zastopani elementi

Elementi v sledovih

Lantanidi

Aktinidi

Pogosto zastopani elementi – potrebni v prehrani v gramih.

Elementi v sledovih - potrebni v prehrani v miligramih – nujni za delo številnih transportnih proteinov in encimov.

Manj kot 30 kemijskih elementov je nujnih za organizme. Večina ima majhno atomsko število (le dva imata število večje od selena Se (molibden Mb in jod I)

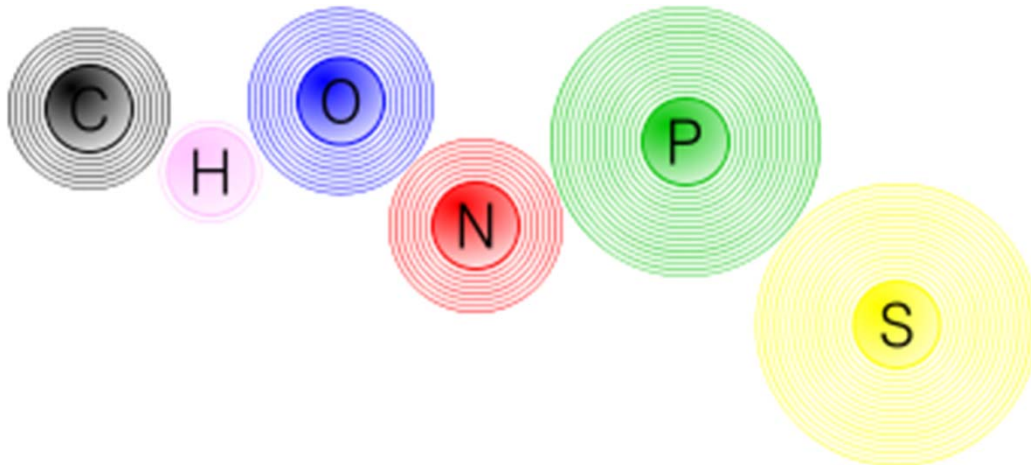
C, H, O, N (P, S) predstavljajo 99% mase večine celic

CHON je akronim za 4 najbolj pogoste elemente – ogljik, vodik, kisik, dušik.

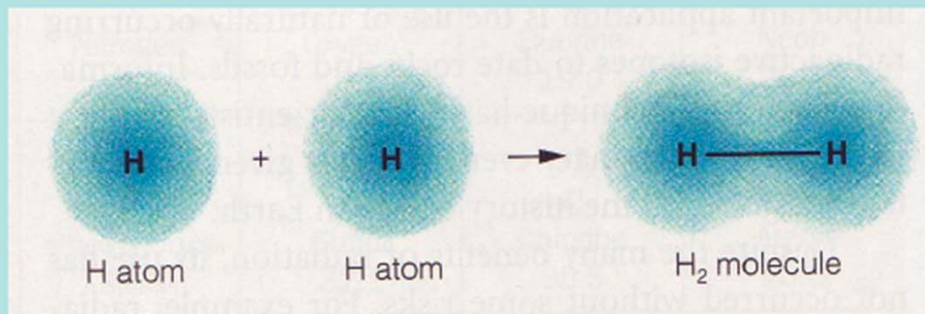
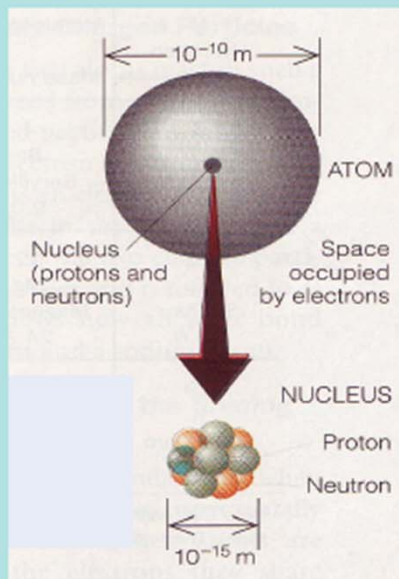
CHONPS je akronim za 6 najbolj nujnih elementov – poleg CHON še fosfor in žveplo.

C,H,O,N,(P,S) so najlažji elementi, ki lahko tvorijo eno ali več močnih vezi. **Kovalentne kombinacije** teh elementov sestavljajo večino bioloških molekul (biomolekul) na Zemlji.

V splošnem velja: **lažji elemento tvorijo močnejše vezi!**



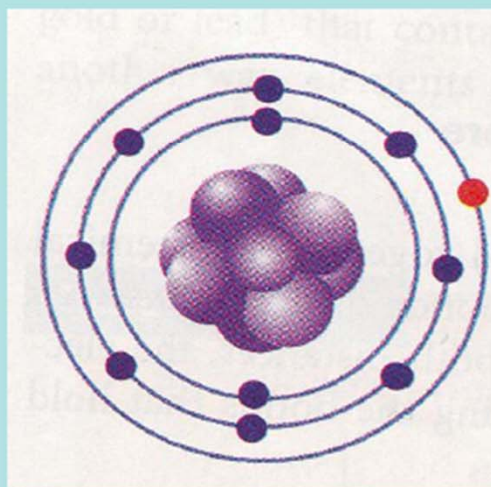
CHON(P,S) tvorijo močne kovalentne vezi



Prekrivanje in "skupna lastnina" 2 zunanjih elektronov: kemijska vez

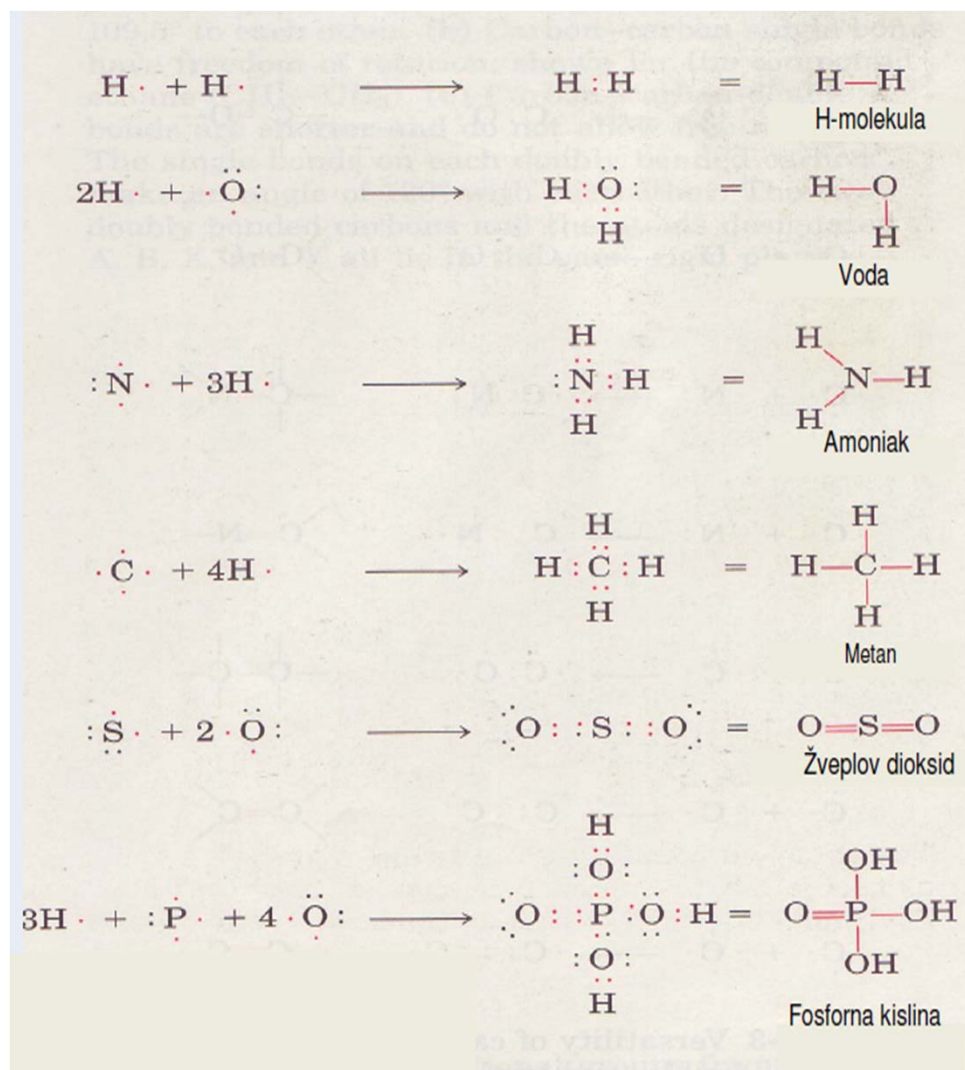
Težnja: popolna (stabilna) zunanja orbitala.

Kemijska vez: kompromis – skupen elektronski par.

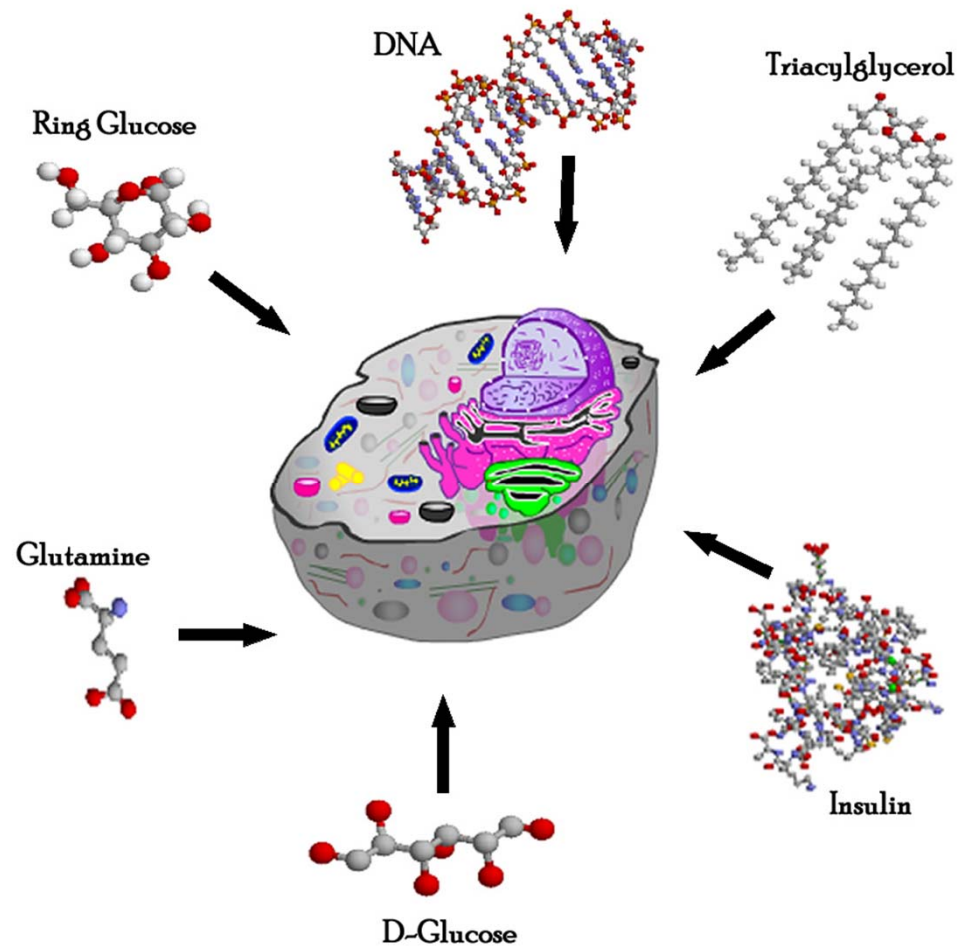


PRIMERI ORGANSKIH SPOJIN, KI NASTANEJO S KOVALENTNO POVEZAVO

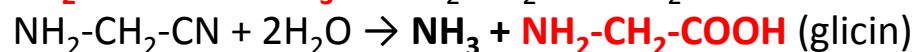
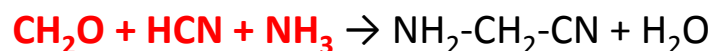
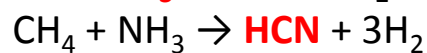
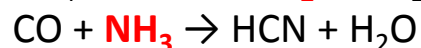
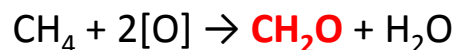
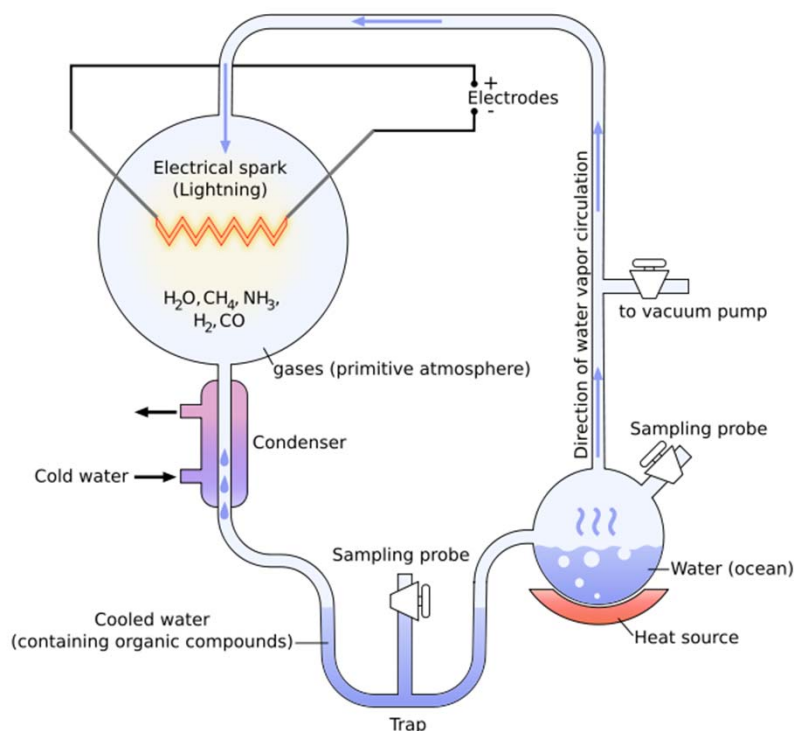
CHONPS



BIOMOLEKULE

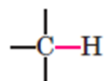
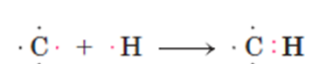


MILLER-URY-JEV POSKUS (1952) : ORGANSKE SPOJINE LAHKO NASTANEJO V PREBIOTSKIH POGOJIH

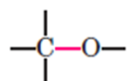
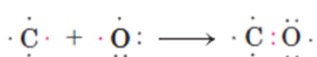


Mešanica amoniaka, metana, vodika in vode pri 80°C. Segrevana voda je izhlapevela, iskre med elektrodami so simulirale strele v atmosferi z vodno paro, hlajanje je povzročilo, da se je “atmosfera” ponovno ohladila – voda je kondenzirala in se vračala nazaj v prvo posodo. Po enem dnevu se je raztopina obarvala rožnato. Po 2 tednih je bilo 10 – 15% ogljika vezanega v organske spojine. Med aminokislinami nastane največ glicina. Nastanajo tudi sladkorji.

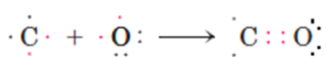
BIOMOLEKULE SO OGLJIKOVE SPOJINE Z RAZLIČNIMI FUNKCIONALNIMI SKUPINAMI



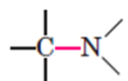
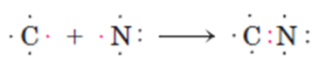
Ogljikovodik



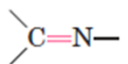
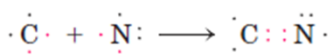
Etoksi (alkohol, eter)



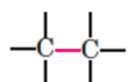
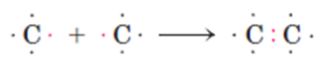
Keton (aldehid)



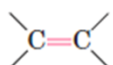
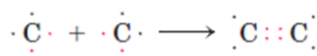
Primarni amin



Sekundarni amin



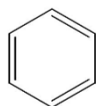
Alkan



Alken



Alkin



Benzen

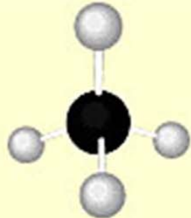
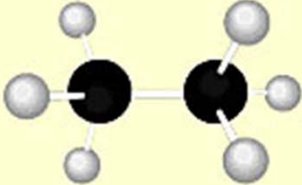
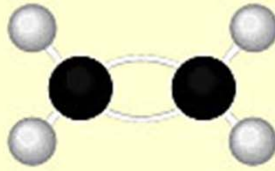
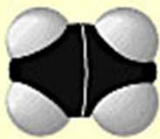
Kovalentno povezani C atomi lahko tvorijo linearne ali razvejane verige in tudi obroč.

Velika raznolikost povezave C z drugimi elementi je izpostavila ogljik kot glavno komponento celičnega aparata.

Noben drug element ne more tvoriti toliko različnih oblik in vrst molekul.

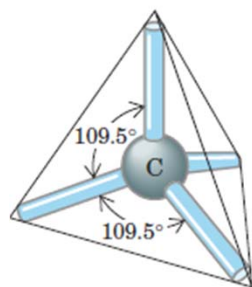
OGLJIK LAHKO TVORI DO 4 VEZI Z DRUGIMI C ATOMI

Figure 4.3 Shapes of three simple organic molecules

	MOLECULAR FORMULA	STRUCTURAL FORMULA	BALL-AND-STICK MODEL	SPACE-FILLING MODEL
Methane	CH ₄	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $		
Ethane	C ₂ H ₆	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $		
Ethene (ethylene)	C ₂ H ₄	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} $		

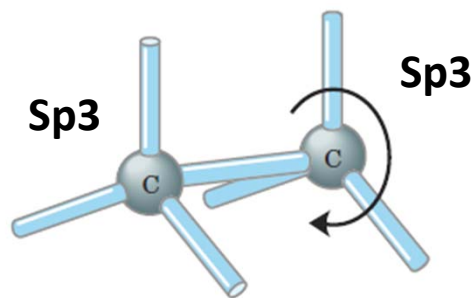
GEOMETRIJA VEZI C ATOMA

Sp³



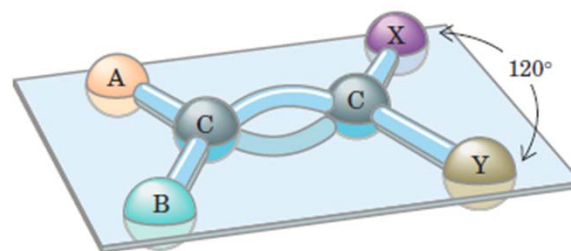
(a)

Sp³



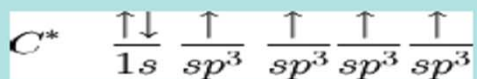
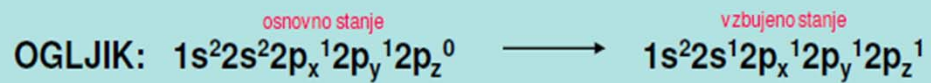
(b)

Sp²

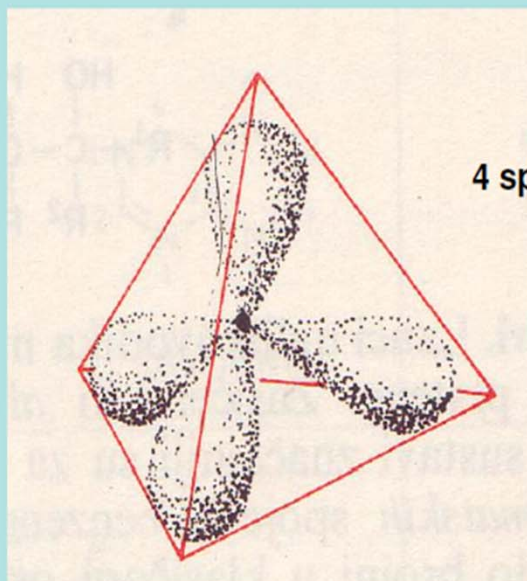


(c)

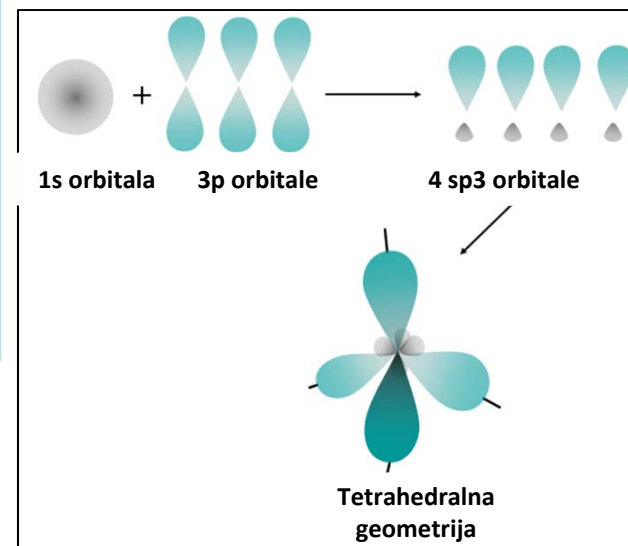
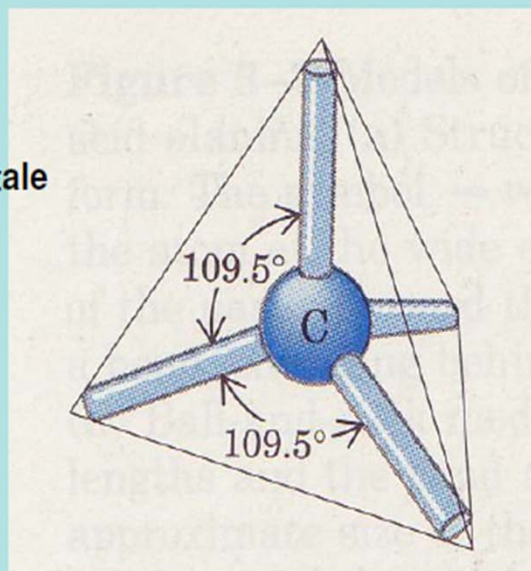
TETRAEDRIČNA OBLIKA OGLJIK – HIBRIDIZACIJA SP³



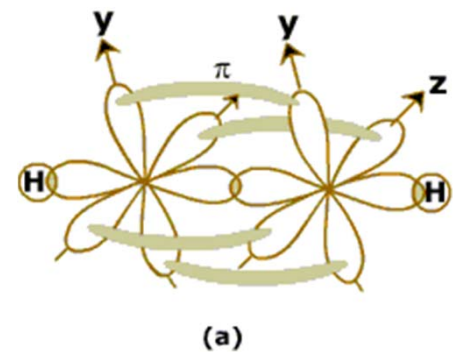
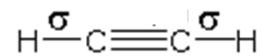
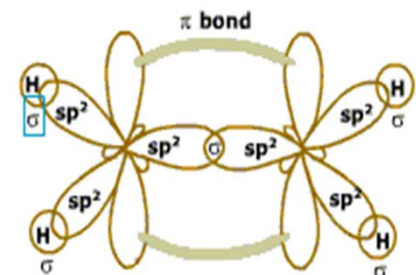
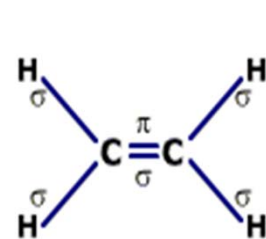
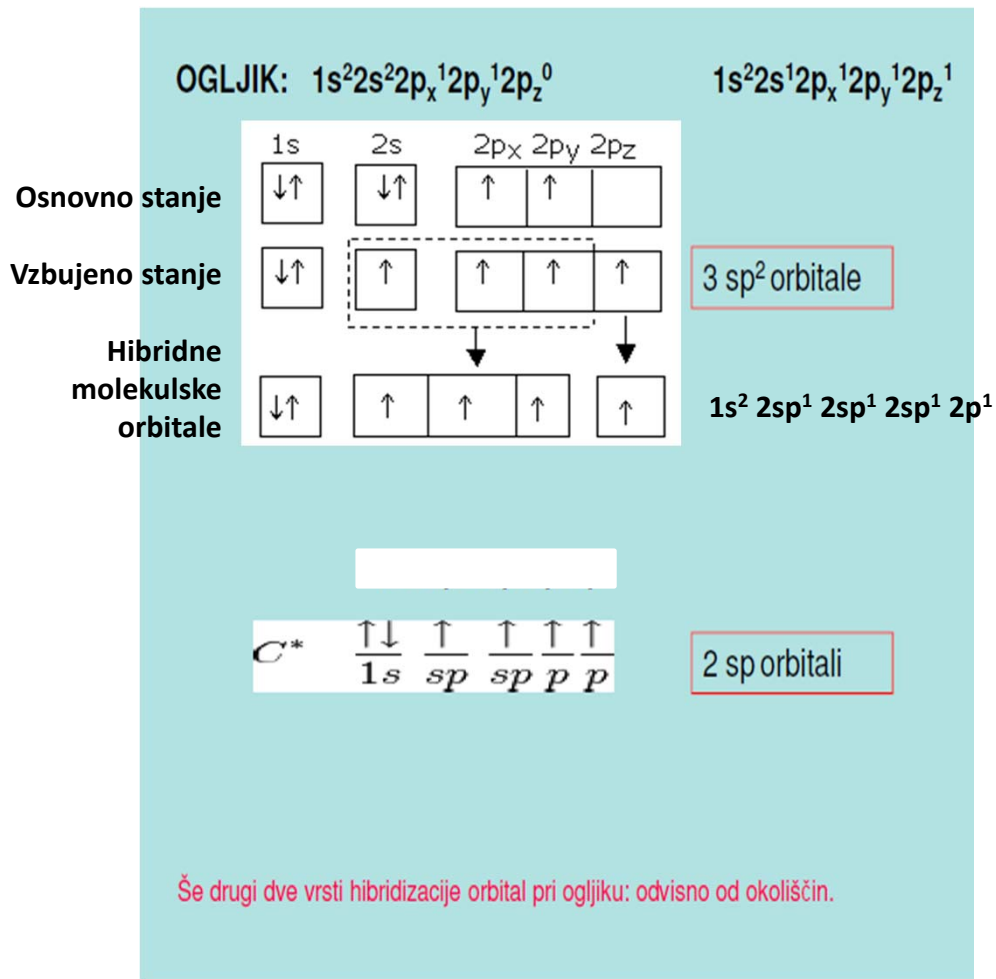
"povprečenje energije":
hibridizacija orbital



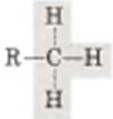
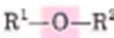
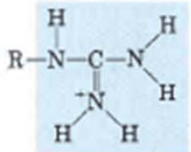
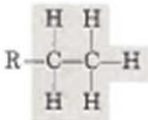
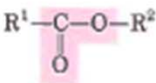
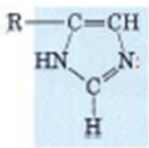
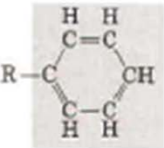
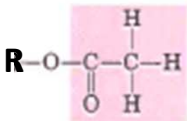
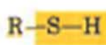
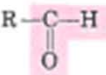
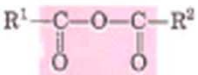
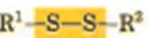
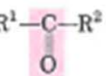
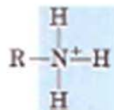
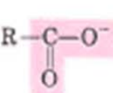
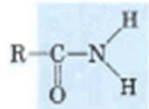
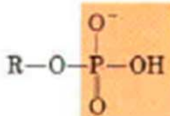
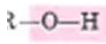
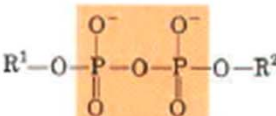
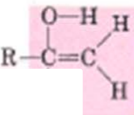
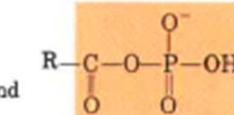
4 sp³ orbitale



DRUGE OBLIKE OGLJIKA – HIBRIDIZACIJA SP², SP

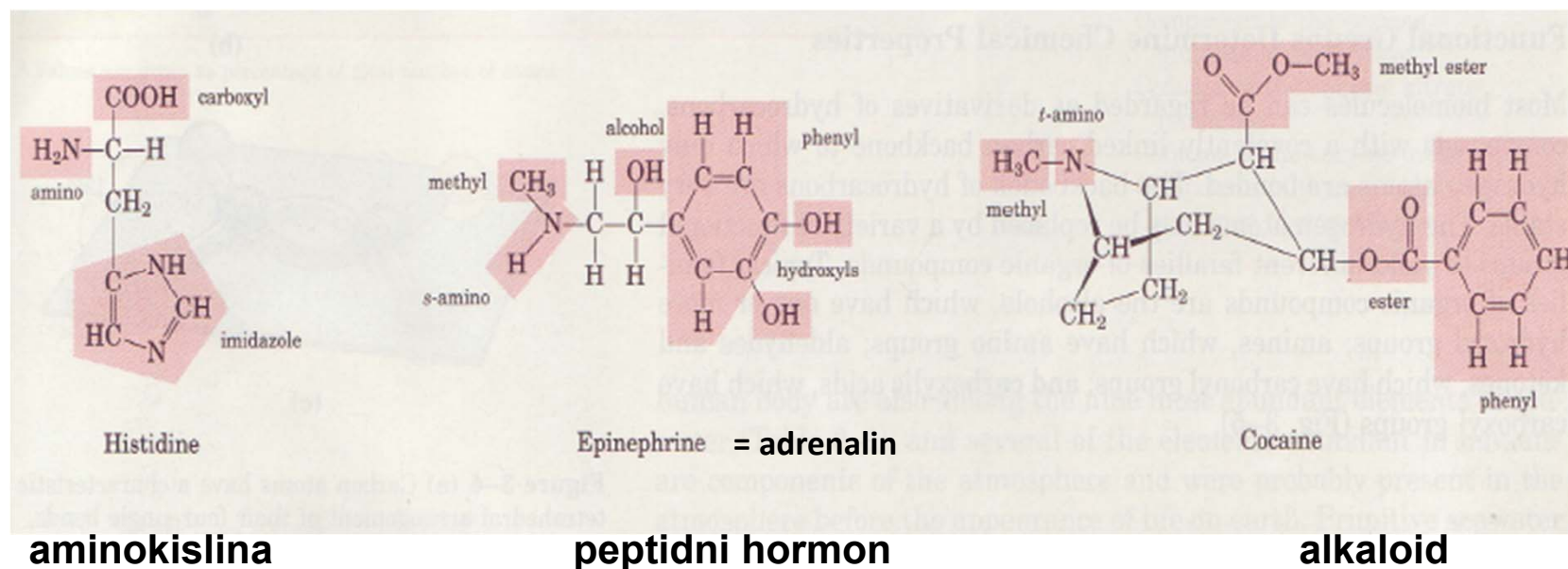


BIOMOLEKULE SO DERIVATI OGLJIKOVODIKOV: POGOSTE FUNKCIONALNE SKUPINE

Metil		Eter		Gvanidin	
Etil		Ester		Imodazol	
Fenil		Acetil		Sulfhidril	
Karbonil (aldehid)		Anhidrid		Disulfid	
Karbonil (keton)		Amin (protoniran)		Tioester	
Karboksil (kislina)		Amid		Fosforil	
Hidroksil (alkohol)		Imin		Fosfo-anhidrid	
Enol		N-substituiran amin		Mešani anhidrid	

R- radikal, ki vsebuje ogljik

Biomolekule vsebujejo več različnih funkcionalnih skupin



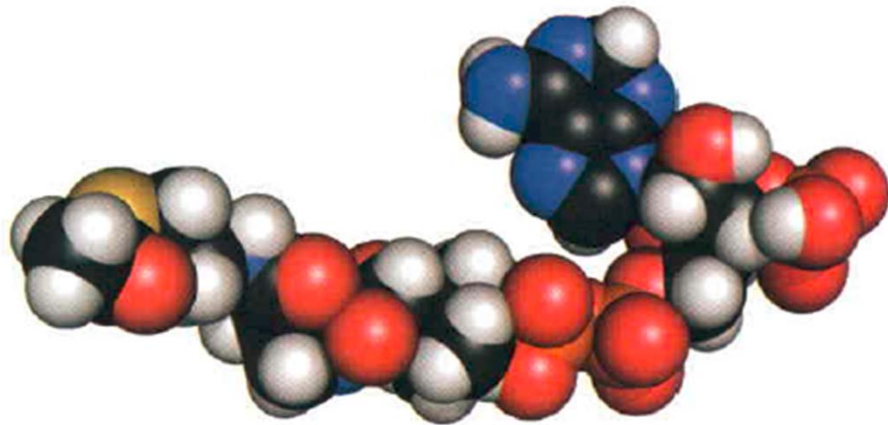
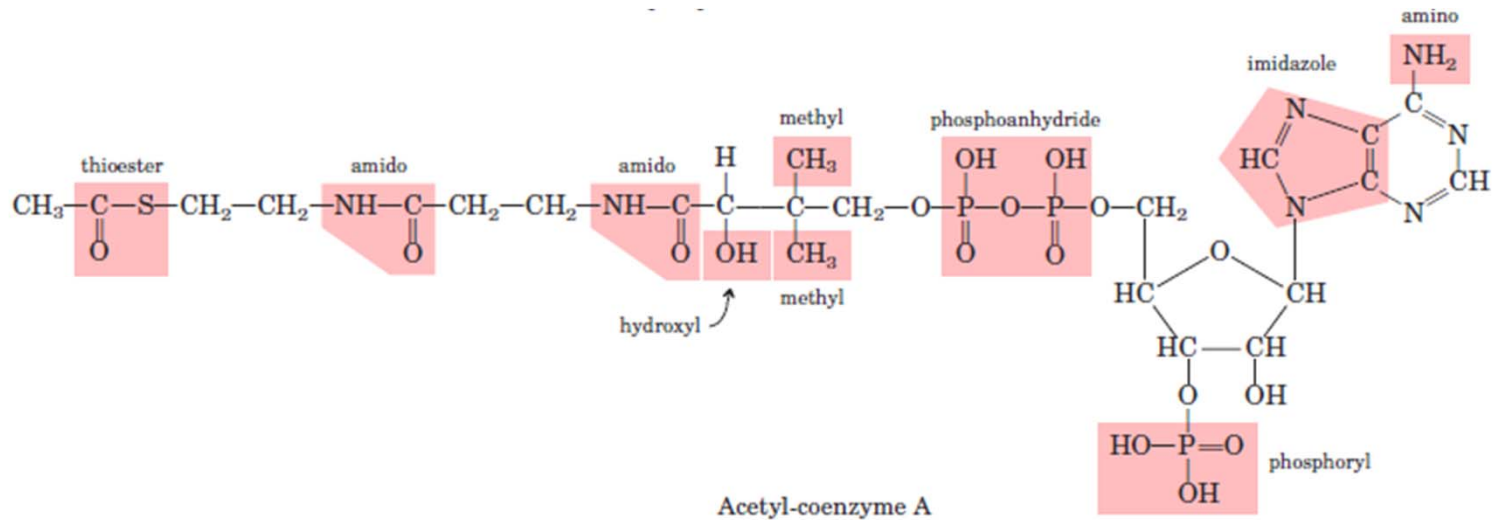
Primeri:

Aminokislina: amino, karboksilna, skupina radikala (se razlikujejo med posameznimi Ak)

Adrenalin: tri hidroksilne skupine, emtil, amino, benzenov obroč

Alkaloid: heterociklični obroč, metil ester, metilamin, ester, fenil

Biomolekule vsebujejo več različnih funkcionalnih skupin

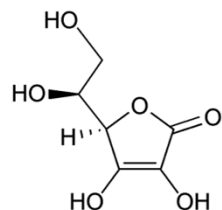


Primer: acetil koencim A

CELICA VSEBUJE SET MAJHNIH MOLEKUL, KI SO NUJNO POTREBNE ZA RAST IN RAZVOJ - PRIMARNI METABOLITI

Mw 100 -500 g/mol

- ltd.

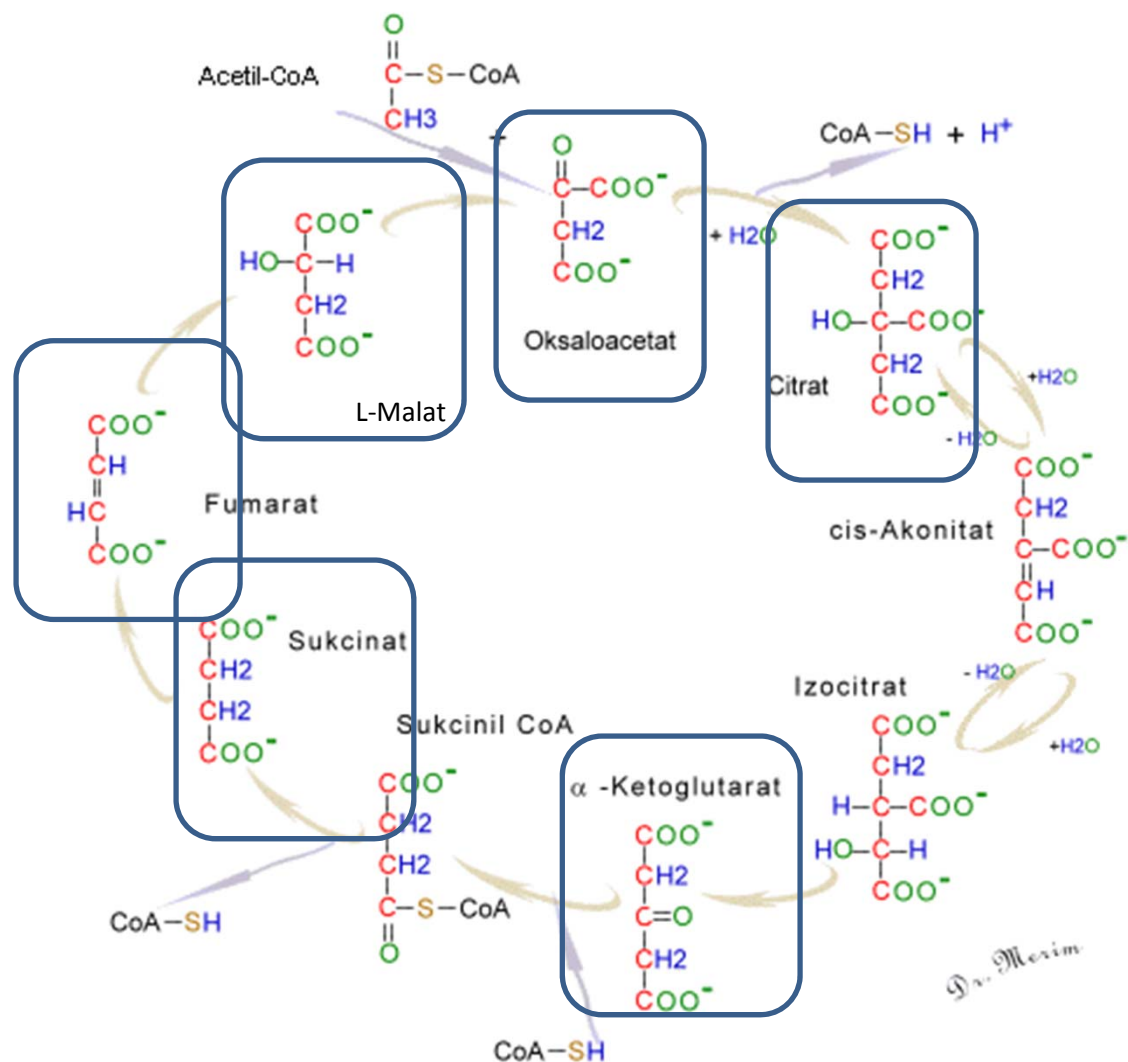


Vse skupine malih molekul bomo podrobneje spoznali kasneje.

ZBIRKA VSEH MALIH MOLEKUL V CELICI (ORGANU, ORGANIZMU) JE METABOLOM

Primarni metaboliti:

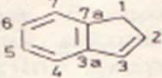
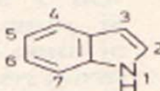
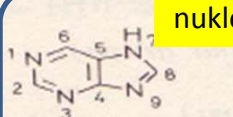
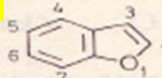
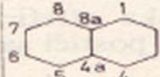
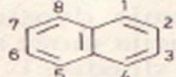
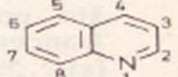
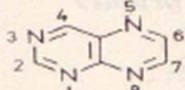
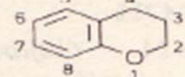
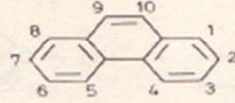
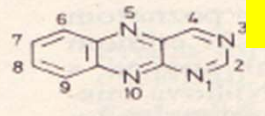
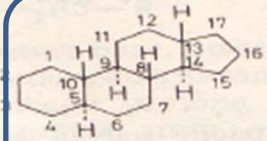
- Organske spojine, ki so direktno vključene v rast, razvoj in reprodukcijo določenega organizma (produkti katabolizma in anabolizma). Keto-kisline Krebsovega cikla – pomembni primarni metaboliti!



V METABOLIZMU POMEMBNE ORGANSKE KISLINE

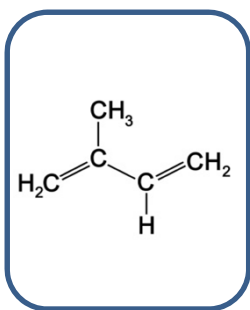
Monokarboksilne kisline [soli]	Dikarboksilne kisline [soli]	Hidroksi in keto kisline [soli]
$\text{H}-\text{COOH}$ Mravljinčna kislina (format)	$\text{HOOC}-\text{COOH}$ Oksalna kislina (oksalat)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ Mlečna kislina (laktat)
$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$ Ocetna kislina (acetat)	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ Malonska kislina (malonat)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{O} \end{array}$ Piruvična kislina (piruvat)
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ Propanova kislina (propionat)	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ Jantarna kislina (sukcinat)	
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ Maslena kislina (butirat)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HOOC} \quad \text{H} \end{array}$ Fumarjeva kislina (fumarat)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{HOOC} \quad \text{OH} \end{array}$ Jabolčna kislina (malat)
	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{HOOC} \quad \text{COOH} \end{array}$ Glutarjava kislina (glutarat)	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{HOOC} \quad \text{OH} \end{array}$ Vinska kislina (tartrat)

(HETERO)CIKLIČNE MOLEKULE SESTAVLJAJO PRIMARNE METABOLITE

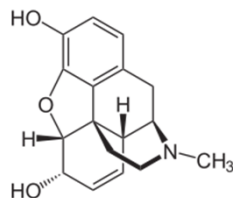
5	 ciklo-pentan	 ciklo-pentadien	 pirolidin	 pirol	 imidazol	 tetra-hidro-furan	 furan	His sladkorji
6	 ciklo-heksan	 benzen Phe, Tyr	 piperidin	 piridin	 pirimidin	 tetra-hidropiran	 piran	NAD(P) nukleotidi sladkorji
6 + 5	 hidrindan	 inden	 indol	 purin	 benzofuran (kumaron)	nukleotidi		
6 + 6	 dekalin	 naftalen	 kinolin	 pteridin	 kroman			
	 fenantren	 benzo[g]pteridin	FAD, FMN					
	 5α-steran	steroidi						
Ciklične molekule								

Sekundarni metaboliti:

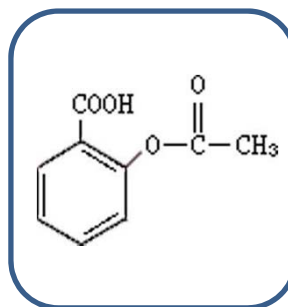
- Organske spojine, ki niso direktno vključene v rast, razvoj in reprodukcijo. Lahko so del obrambe organizmov, npr. presnove snovi iz zunanjih virov (zdravila, toksini, rastlinski presnovni produkti, itd.)



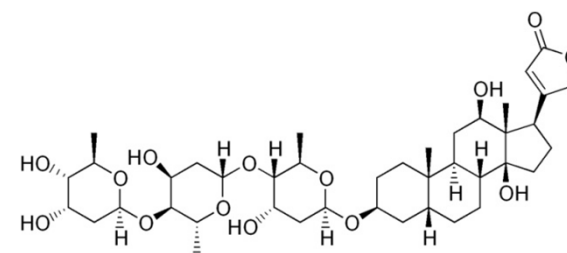
izopren



morfin

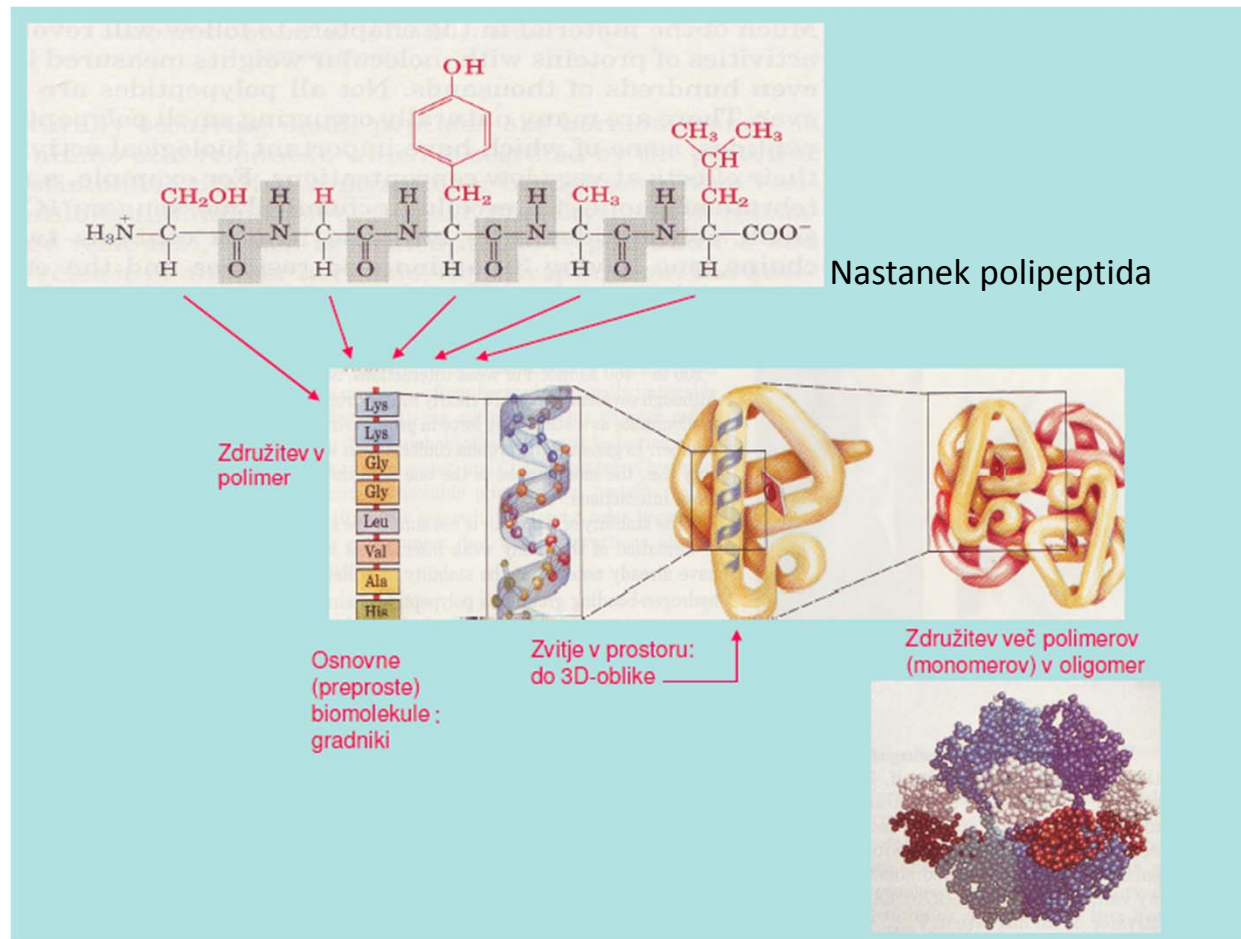


acetilsalicilna kislina



digoksin

OD BIOMOLEKUL DO BIOLOŠKIH MAKROMOLEKUL



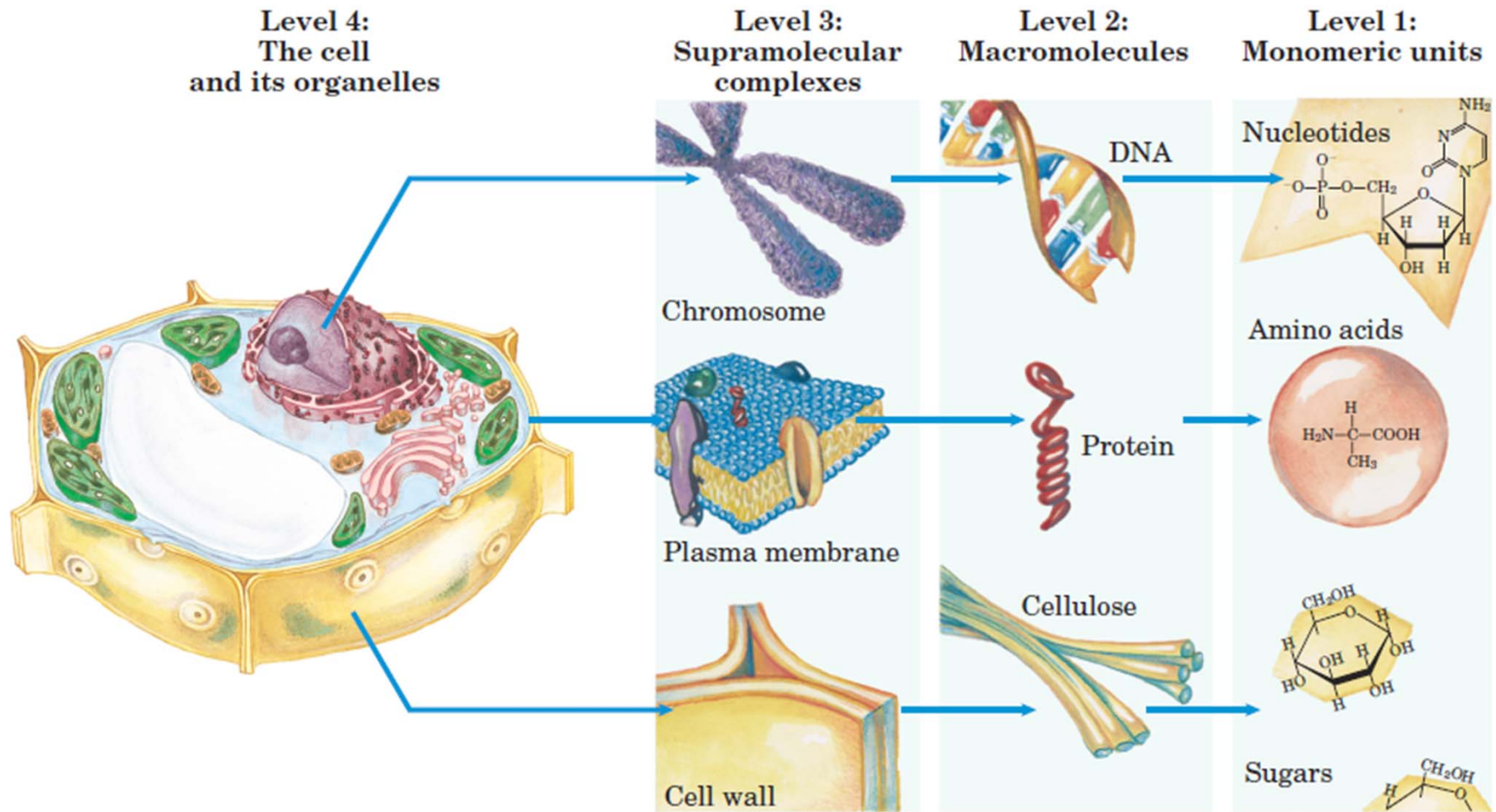
Aminokisline se združujejo v **polipeptide** – proteine: 5000 do milijon enot.

Nukleotidi se združujejo v **nukleinske kisline** – do več bilijonov enot v DNA, manj v RNA.

Monosaharidi se združujejo v **polisaharide** – milijoni enot.

Lipidi so manjši (M_w 750 – 1500 g/mol). Lipidi ne spadajo med makromolekule.

OD MONOMER PREK MAKROMOLEKUL DO ORGANEL

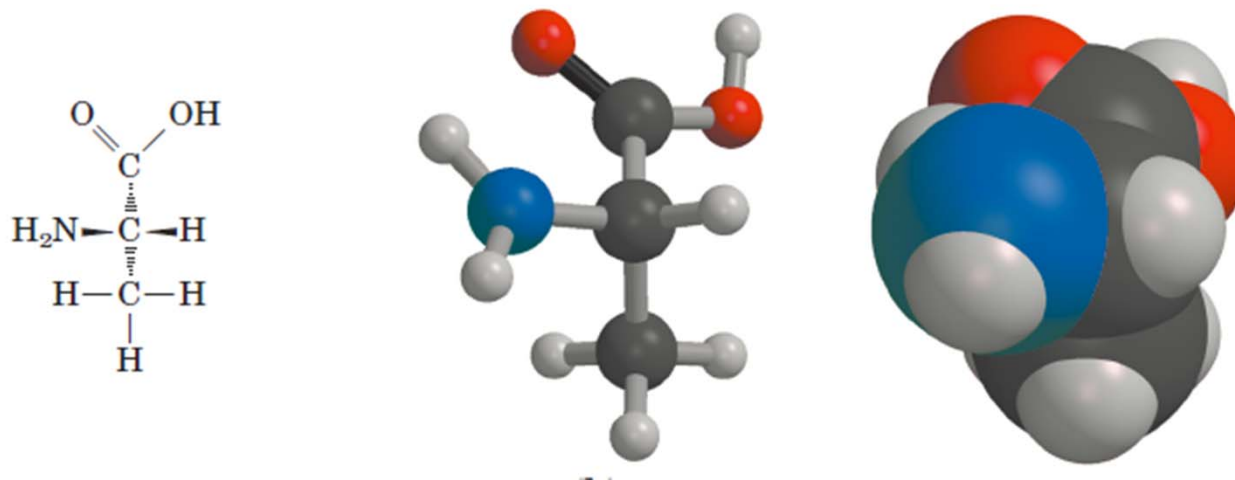


TRIDIMENZIONALNA STRUKTURA - KONFIGURACIJA in KONFORMACIJA: biološki pomen

KONFIGURACIJA – razporeditev atomov in atomskih skupin v prostoru, ne da bi pri tem upoštevali rotacije okrog enojnih vezi. **Iz ene konfiguracije v drugo je možno priti le z razcepom kovalentnih vezi.**

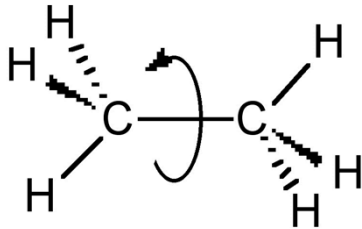
KONFORMACIJA – prostorska razporeditev atomov in atomskih skupin zaradi prostih rotacij okoli enojnih vezi.

Molekula ima eno konfiguracijo in več različnih konformacij.



Prostorsko strukturo molekul lahko predstavimo na več načinov.

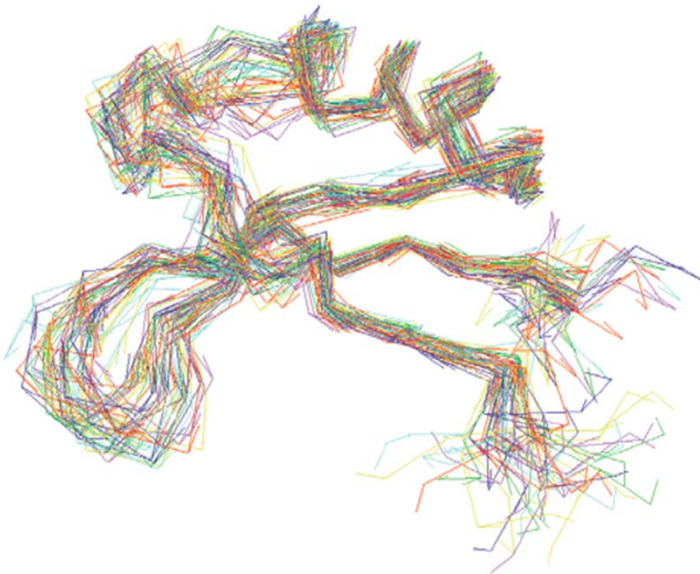
PRIMERI KONFORMACIJ



Poravnan
(Eclipsed)



Razpotegnjen
(Staggered)



Številne konformacije polipeptidne
verige

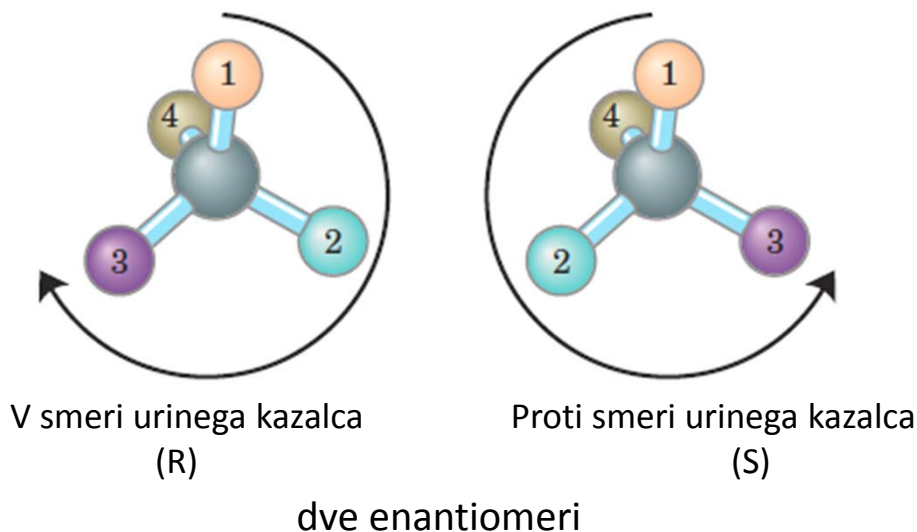
Konformacijska sprememba – prehod iz ene konformacije v drugo

IZOMERIJA OGLJIKOVIH SPOJIN: OPTIČNA IN GEOMETRIJSKA (različne konfiguracije!)

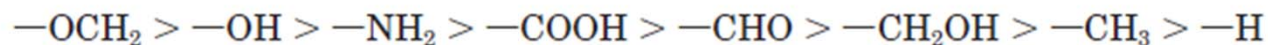
Encimi so stereoselektivni (stereospecifični)– prepoznajo le eno konfiguracijo molekule.

Ogljikove spojine pogosto nastopajo kot **stereoizomere** – enaka kemična sestava, drugačna konfiguracija, drugačne fizikalno-kemijske lastnosti.

Spojine so lahko optično aktivne – sukajo ravnino polarizirane svetlobe. Imajo kiralni center – **OPTIČNA IZOMERIJA**.

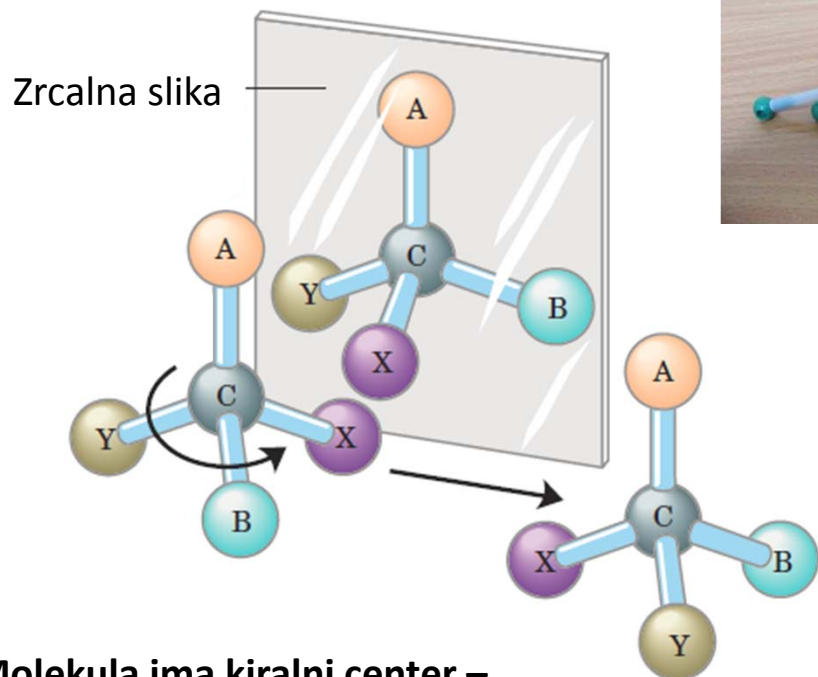


Biološko aktivna je
običajno le ena
stereoizomera.

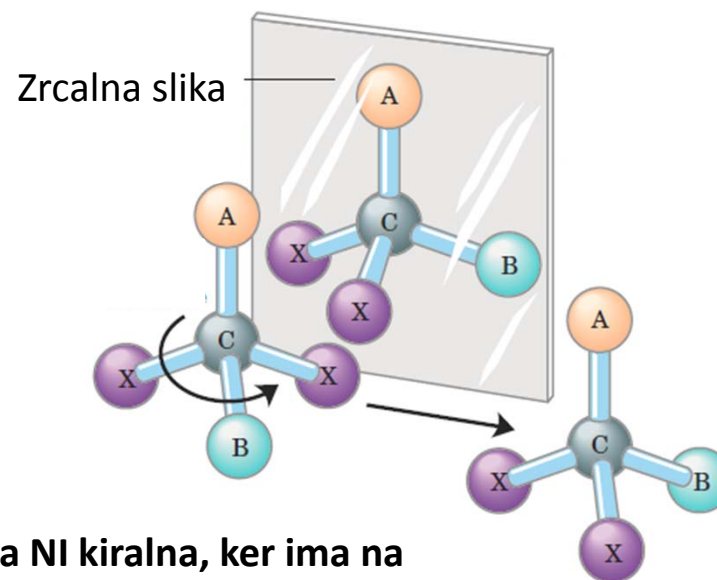


Razporeditev substituent glede na prednostno vrsto določa smer sučnosti

OPTIČNO AKTIVNE MOLEKULE IMAJO KIRALNI CENTER ČE TAKO MOLEKULO OBRAČAMO V PROSTORU, NE BO NIKOLI ENAKA ZRCALNI SLIKI



Molekula ima kiralni center –
okoli ogljika 4 različne
substituente

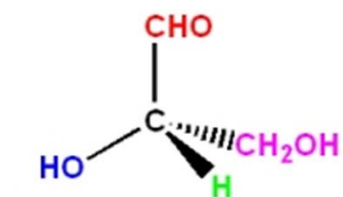


Molekula NI kiralna, ker ima na
ogljiku 2 enaki substituenti

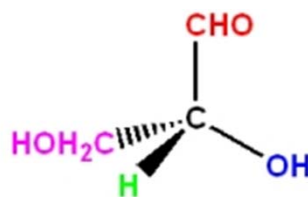
ABSOLUTNA S (-), R (+) IN RELATIVNA (L,D) KONFIGURACIJA (podrobneje pri ogljikovih hidratih)

S-gliceraldehid – suka ravnino polarizirane svetlobe v levo.

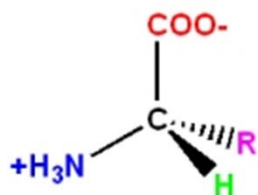
Označimo ga lahko tudi kot **L-gliceraldehid**.



L-gliceraldehid

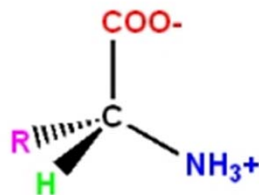


D-gliceraldehid



L-Amino acid

L-aminokislina

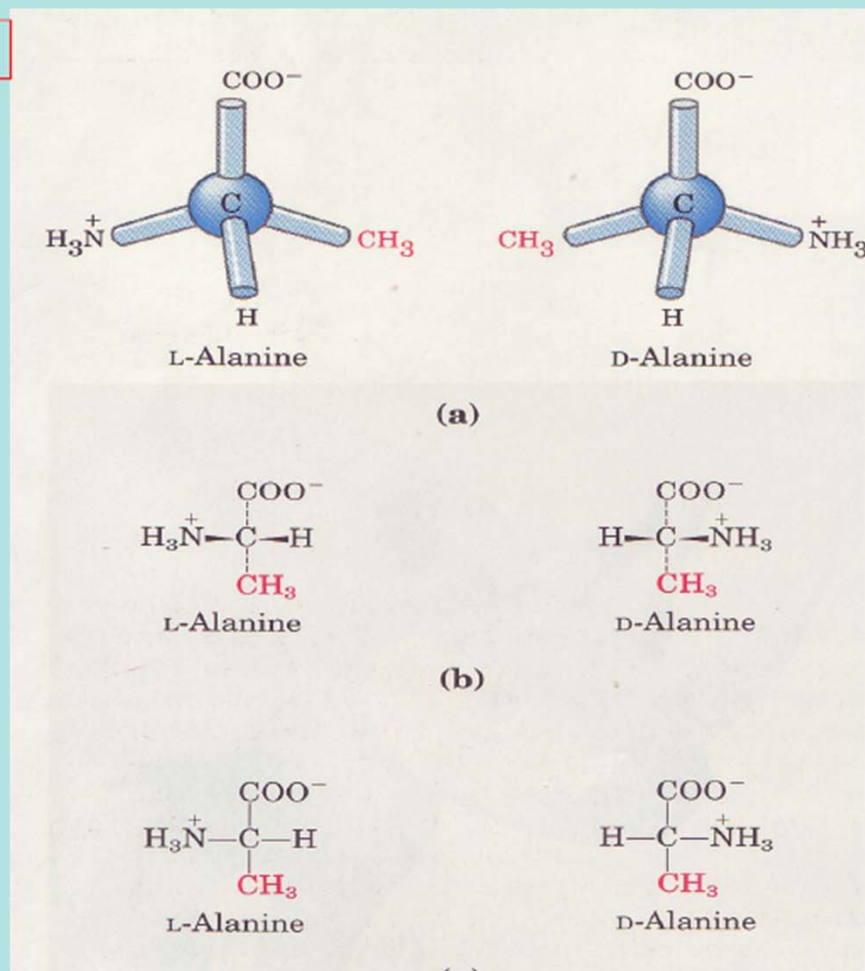


D-Amino acid

D-aminokislina

RAZLIČNE GRAFIČNE PREDSTAVITVE SPOJIN S KIRALNIM CENTROM

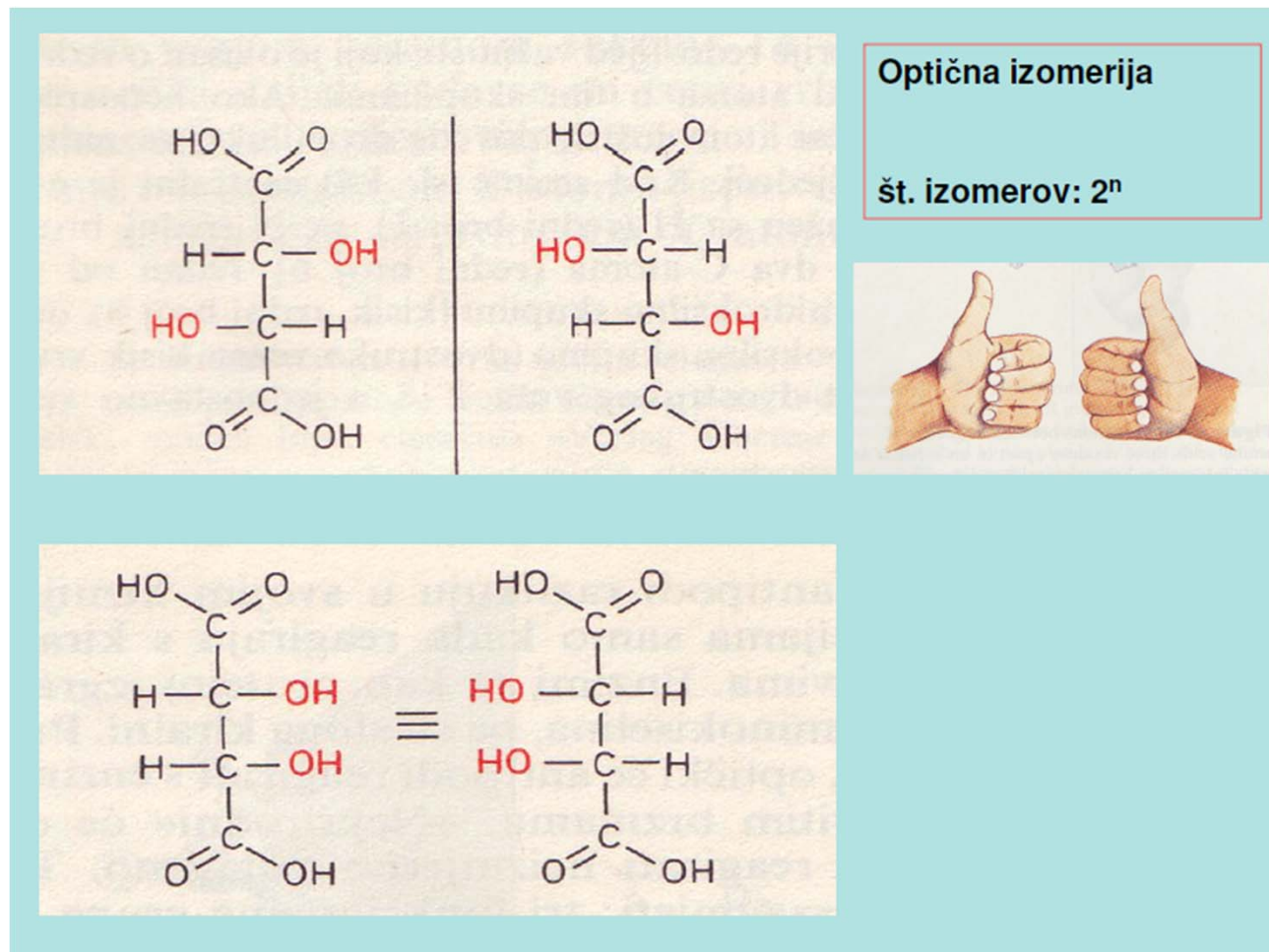
Konfiguracija



L, D - glede na položaj amino skupne

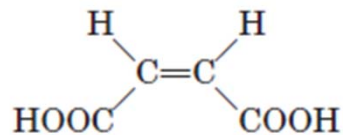
ŠTEVILO OPTIČNIH IZOMEROV JE ODVISNO OD ŠTEVILA KIRALNIH CENTROV

Če ima katera od optičnih izomer ravnino ali os simetrije, je izomer manj kot 2^n

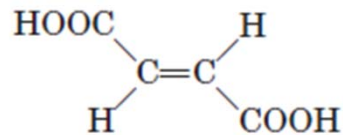


Primer vinske kisline - kljub 2 kiralnima centroma sta optični izomeri le 2, saj ima tretja oblika spojine ravnino simetrije.

GEOMETRIJSKA IZOMERIJA – RAZPOREDITEV OKOLI DVOJNE VEZI

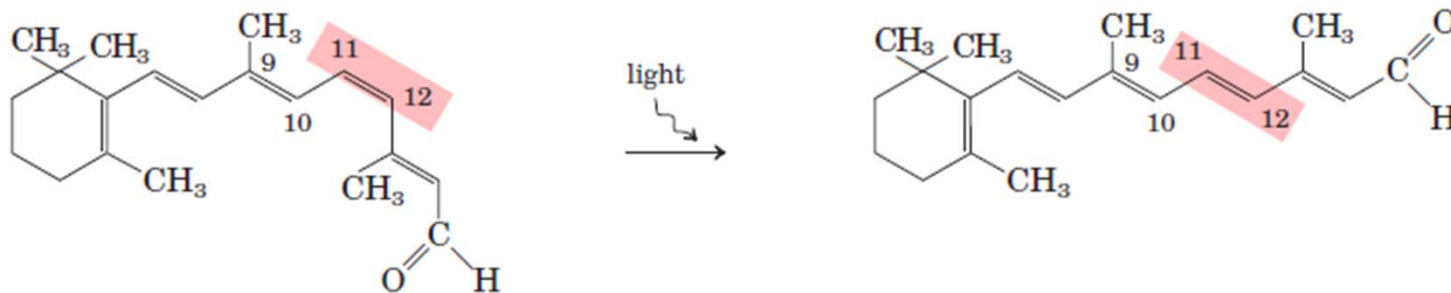


Maleinska kislina (cis)



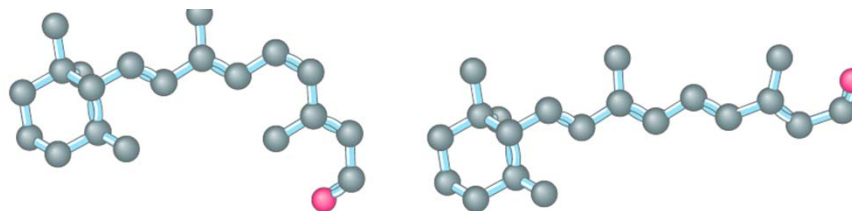
Fumarjeva kislina (trans)

Cis in trans sta različni konfiguraciji.



11-cis-retinal

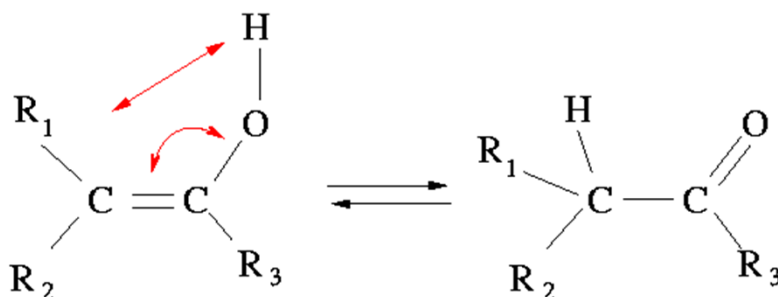
All-trans-retinal



Pomen v vidnem ciklusu.

TAVTOMERIJA – OBLIKA POLOŽAJNE (strukturne) IZOMERIJE, KJER GRE Z SOČASEN PREMİK DVOJNE VEZI IN H ATOMA OZ. PROTONA

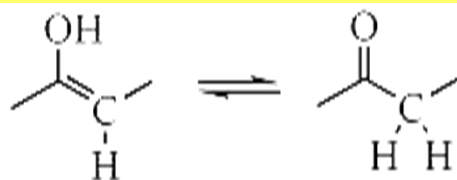
Gre za zelo hitre izmenjave dvojne vezi in vodika (včasih izgleda kot le ena spojina).



ilustracija keto-enol tautomerije

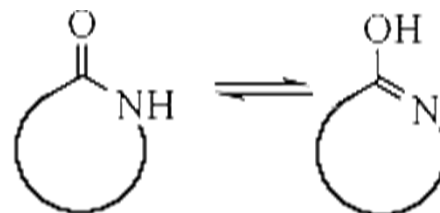
Enol

Keto



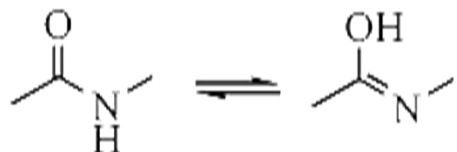
Laktam

Laktim



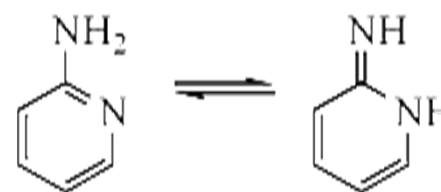
Amid

Imid



Amin

Imin



POVZETEK

Zaradi raznolikosti vezi ogljik lahko tvori veliko število različnih molekul in funkcionalnih skupin.

Organizmi imajo nek “univerzalen” set malih molekul – primarnih metabolitov (2-3 tisoč).

Makromolekule (proteini, nukleinske kisline, polisaharidi) so polimeri aminokislin, nukleotidov in monosaharidov. Lipidi imajo manjšo molekulsko maso. Ne tvorijo polimerov, so pa del supramolekulskih kompleksov.

Konfiguracijo lahko spremenimo le s cepitvijo kovalentnih vezi. Konformacije nastanejo zaradi vrtljivosti okoli enojnih vezi.

Interakcije med biološkimi molekulami so skoraj brezpogojno stereospecifične.