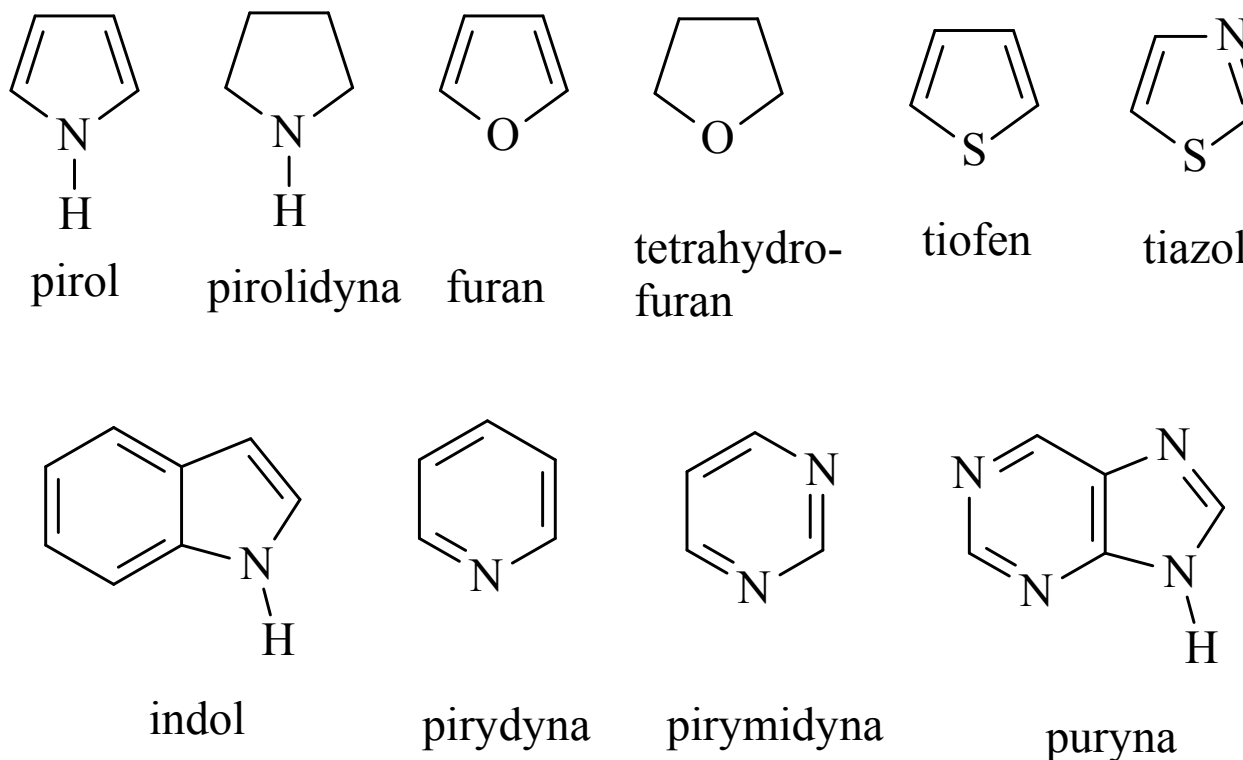


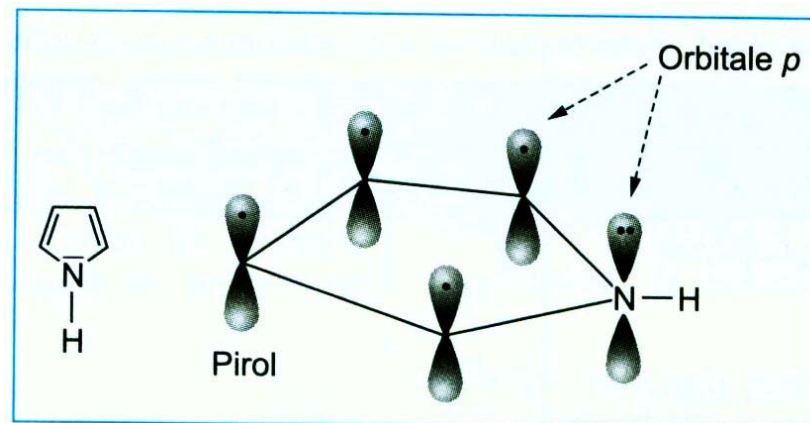
Związki heterocykliczne to związki pierścieniowe, które w szkielecie pierścienia zawierają heteroatomy (atomy pierwiastków innych niż węgiel, np. azot, tlen, siarka i inne).

Nazewnictwo systematyczne uwzględnia rodzaj heteroatomu, wielkość pierścienia oraz stopień nienasycenia. Często stosuje się jednak nazwy zwyczajowe.

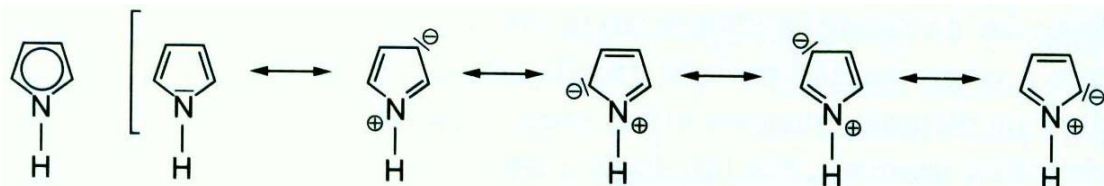


Związki heterocykliczne pięcioczłonowe.

Orbitale azotu z cząsteczki pirolu mają hybrydyzację sp^2 . Wolna para elektronowa zajmuje orbital p i bierze udział w tworzeniu sekstetu aromatycznego. Zmniejsza to zasadowość pirolu.

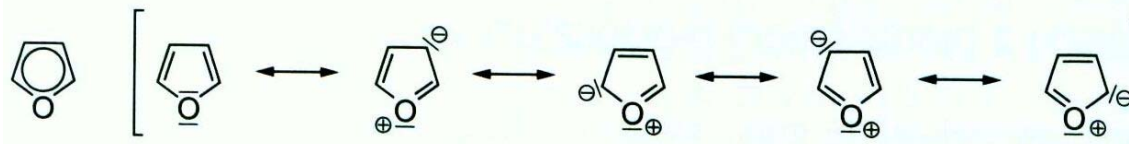
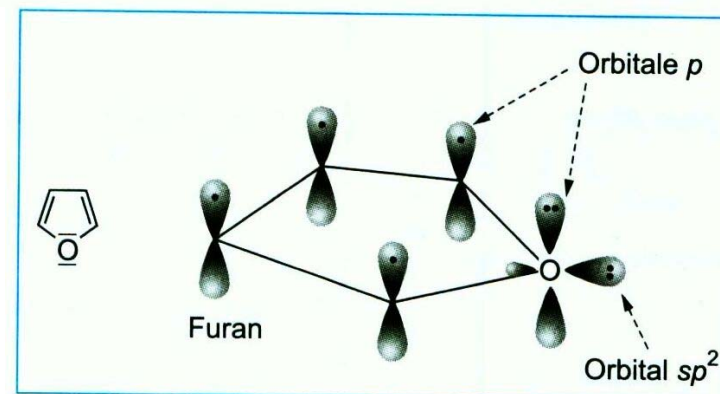


Po uwodornieniu pirol staje



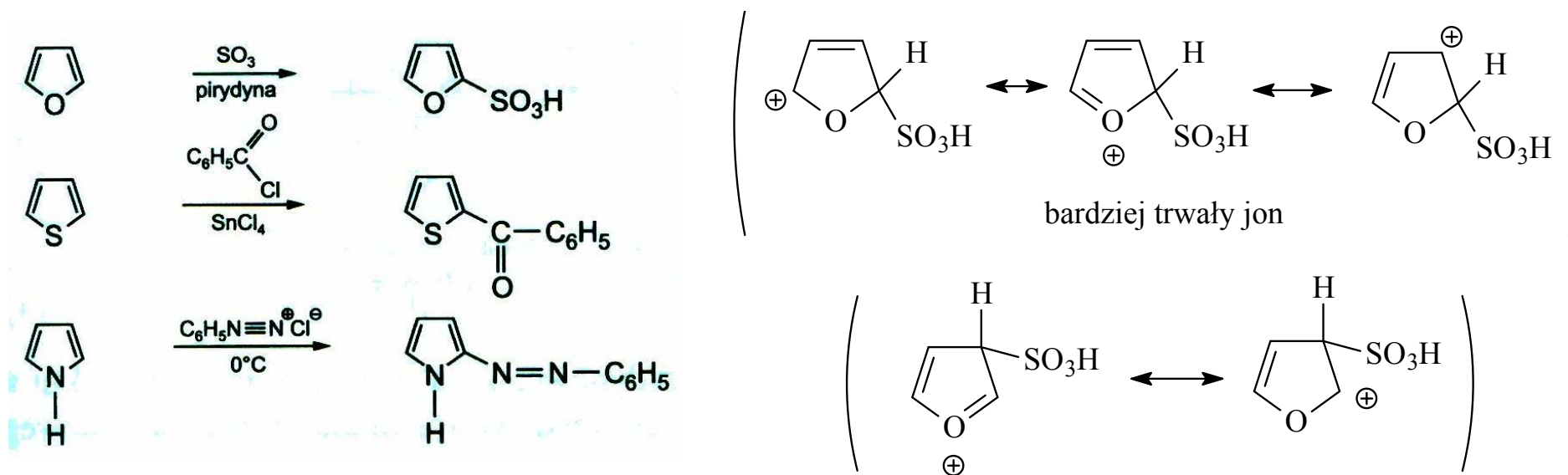
się zasadą o mocy porównywalnej z mocą innych amin drugorzędowych.

Podobne struktury występują również dla innych przedstawicieli pięcioczłonowych związków heterocyklicznych.

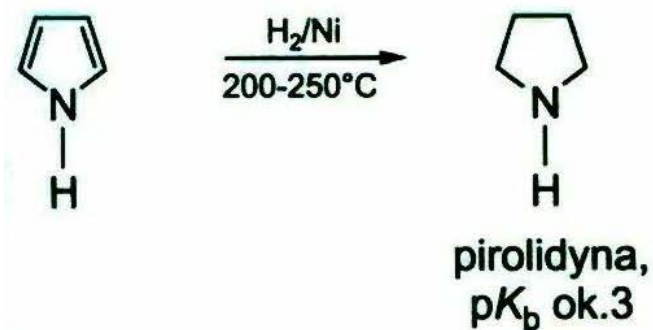


Reakcje pięcioczłonowych związków heterocyklicznych.

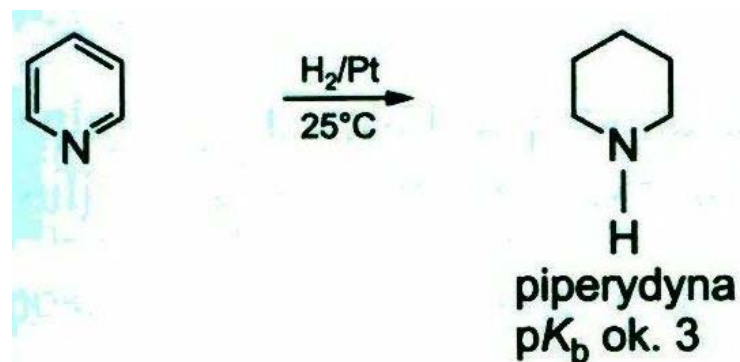
1. Substytucja elektrofilowa. Pirol i inne pochodne są bardziej podatne na atak elektrofilowy od benzenu. Uprzywilejowana jest pozycja 2, ze względu na większą trwałość jonu pośredniego.



2. Reakcje uwodornienia

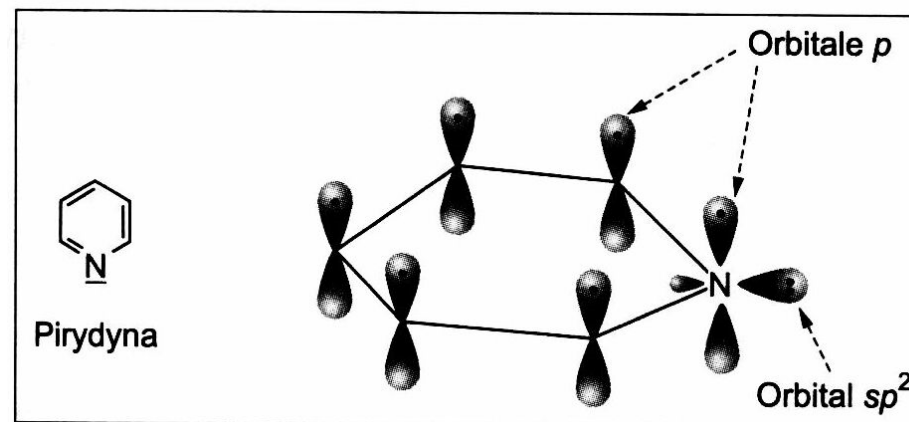


Reakcja uwodornienia sześciocząłowej pirydyny.



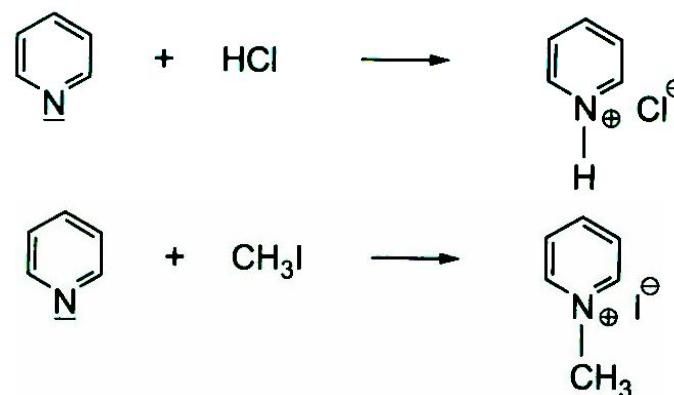
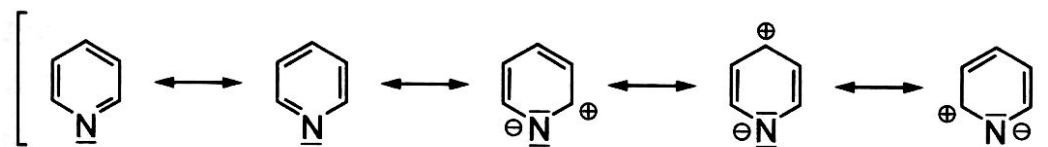
Związki heterocykliczne sześcioczłonowe

Orbitale azotu w pirydynie również mają hybrydyzację sp^2 , tym razem jednak w sekstecie aromatycznym uczestniczy tylko jeden elektron, a wolna para zajmuje orbital sphybrydyzowany na zewnątrz pierścienia.



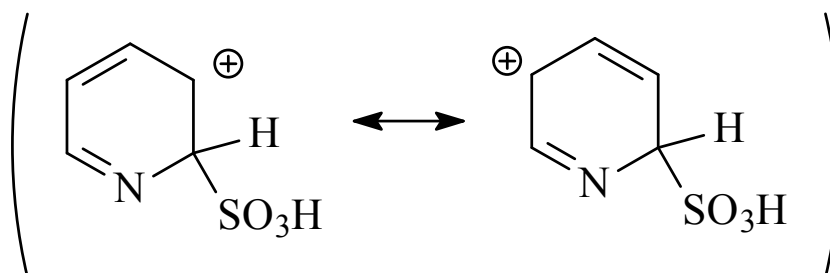
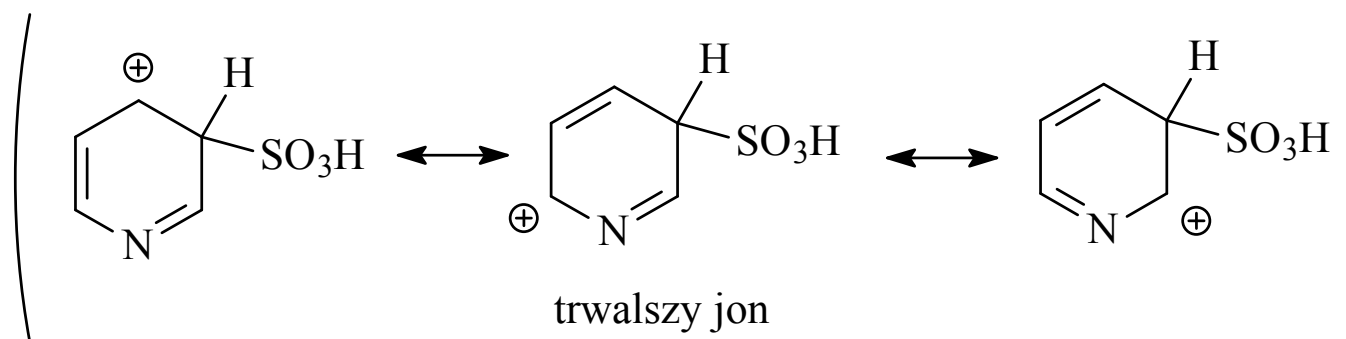
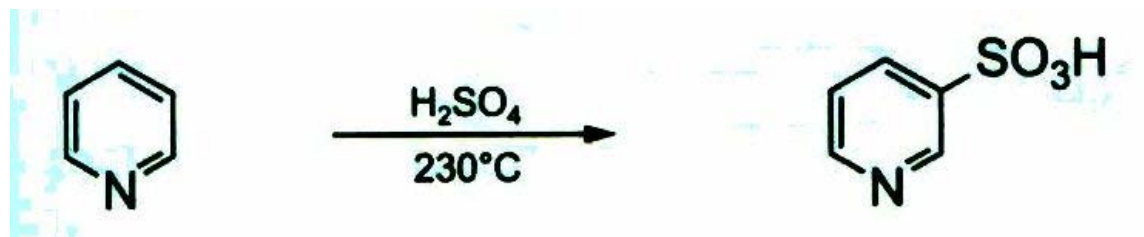
W związku z tym pirydyna ma właściwości zasadowe. Może ulegać protonowaniu i tworzyć sole (np. chlorowodorki), lub reagować halogenkami alkilu z powstaniem czwartorzędowych soli pirydyniowych.

Struktury graniczne pirydyny



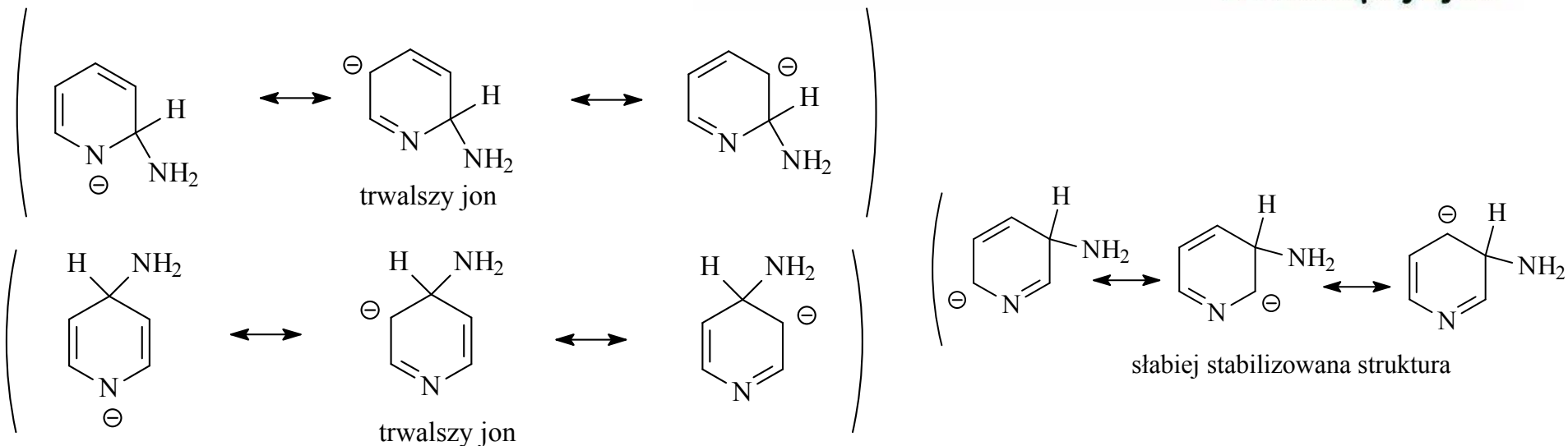
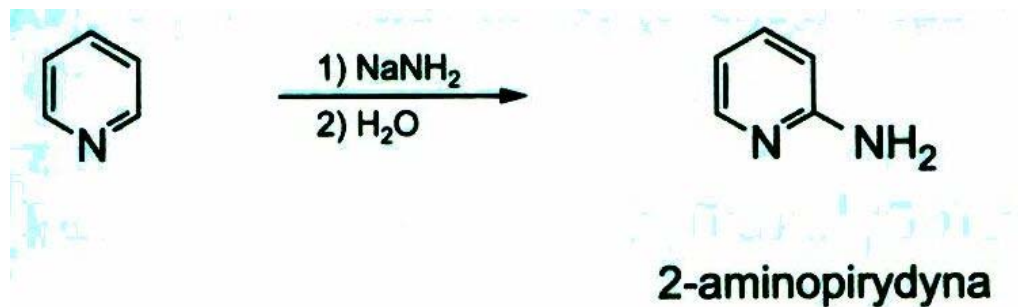
Reakcje sześcioczłonowych związków heterocyklicznych.

1. Substytucja elektrofilowa zachodzi trudniej niż w benzenie (pierścień jest zubożony w elektrony). Substytucja zachodzi w pozycji 3.



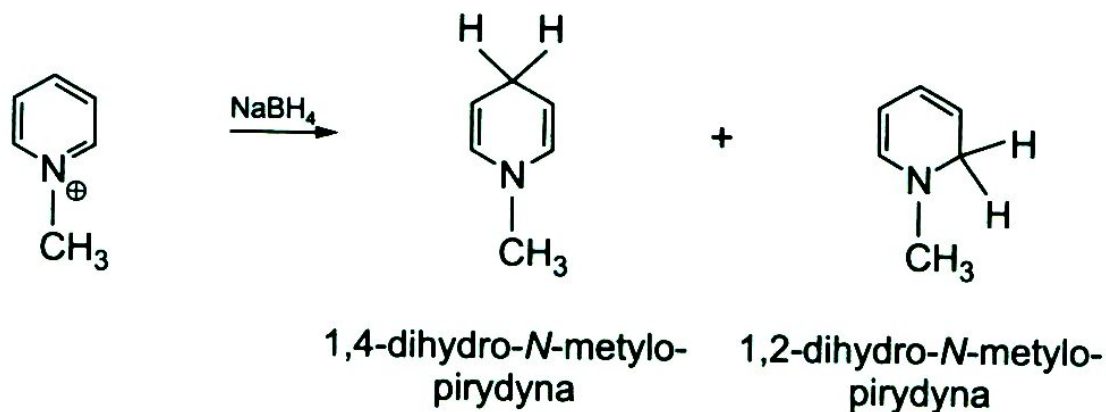
2. Substytucja nukleofilowa. Obecność azotu w pierścieniu heterocyklicznym aktywuje pierścień na atak nukleofilowy. Preferowane są pozycje 2 i 4.

Aminowanie pirydyny.
Reakcja Cziczibabina.

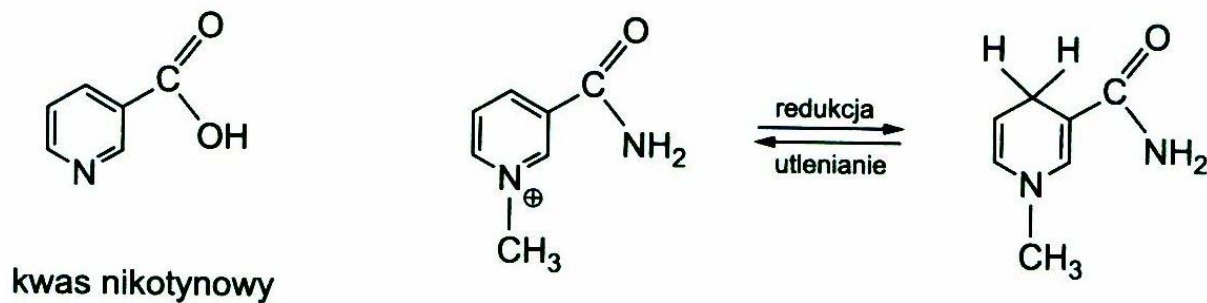


3. Reakcje redukcji pirydyny i jej pochodnych.

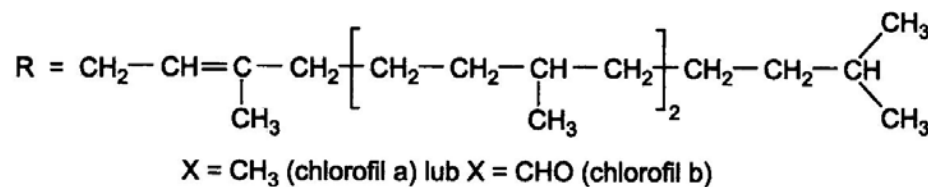
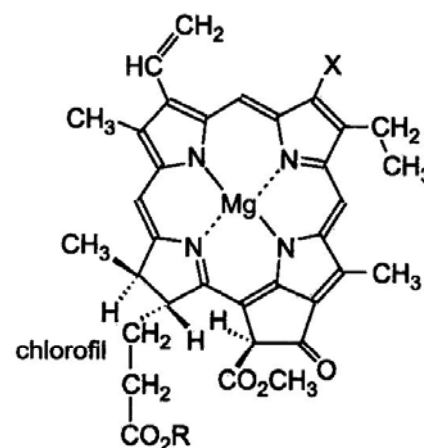
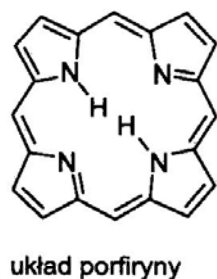
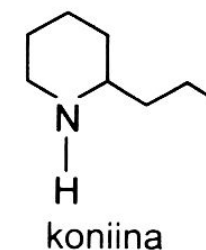
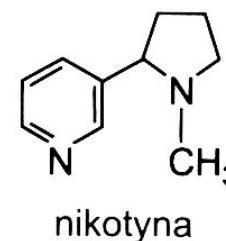
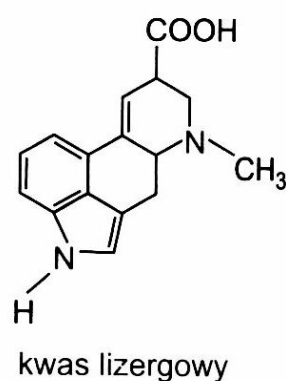
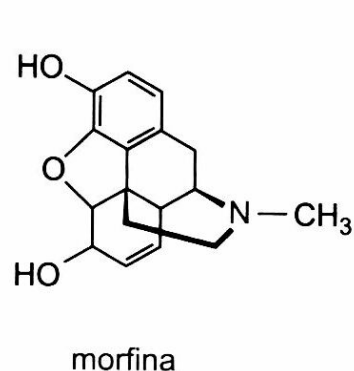
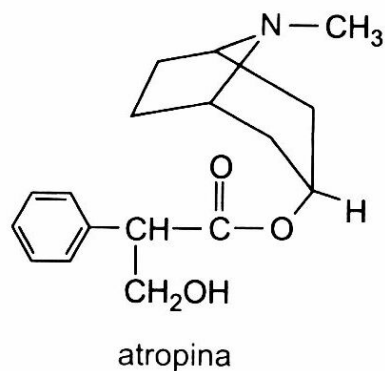
Redukcji łatwo ulegają jony pirydyniowe. Tworzą się produkty częściowej redukcji w pozycjach 2 lub 4.



Duże znaczenie biologiczne ma odwracalne utlenianie czwartorzędowej soli amidu kwasu nikotynowego. Stanowi on fragment dinukleotydu nikotynamidoadeninowego (NAD)



Związki heterocykliczne często występują w substancjach biologicznie czynnych. Między innymi są składnikami alkaloidów i porfiryn.





Biochemia jako nauka o przemianach chemicznych, zachodzących w żywych organizmach, wyewoluowała z chemii organicznej.

Biochemia dzieli się na:

Biochemię statyczną – zajmującą się określaniem składu jakościowego i ilościowego żywych organizmów.

Biochemię dynamiczną – zajmującą się zagadnieniami **metabolizmu**, czyli ciągłymi zmianami jakościowymi i ilościowymi w składzie chemicznym żywych obiektów.

Metabolizm prowadzący do syntezy bardziej złożonych związków to **anabolizm**, a rozkład bardziej złożonych związków na prostsze to **katabolizm**.



Miejsce biochemii w naukach o żywych organizmach.


Żywy organizm to połączenie struktury i funkcji.

1. Szeregiem przestrzennym zajmuje się:

- a) morfologia, anatomia narządów,
- b) anatomia komórkowa i subkomórkowa,
- c) anatomia molekularna i submolekularna

2. Szereg funkcjonalny opisywany jest przez:

- a) fizjologię
- b) biochemię
- c) biochemię molekularną, zmiany konformacyjne makromolekuł



Epigeneza – wzrost złożoności i funkcjonalności w czasie rozwoju organizmu.

Zjawiska zachodzące w organizmach żywych są **procesami nieliniowymi**, czyli dalekimi od stanu równowagi, co czyni je **termodynamicznie nieodwracalnymi** i wymagającymi dopływu energii z zewnątrz poprzez pobieranie substancji odżywczych z otoczenia.

Biogeneza – nauka opisująca powstanie życia i jego mechanizmy, stosunki i zależności pomiędzy różnymi elementami systemu ekologicznego.



Literatura:

- Bogusław Samotus – Biochemia dla rolników cz. 1, Istota i funkcjonowanie żywego organizmu, Skrypt AR, Kraków 1990
- B.D. Hames, N.M. Hooper – Biochemia, Krótkie wykłady, PWN, Warszawa 2007

UZUPEŁNIAJĄCO

- J. Kączkowski – Biochemia roślin, PWN, Warszawa 1984
- L. Stryer – Biochemia, PWN, Warszawa 1999



Teorie powstawania życia.

Wszystkie teorie opisujące powstanie życia muszą prowadzić od prostych związków nieorganicznych do prostych związków organicznych (monomerów), które następnie polimeryzują do makrocząsteczek białka, polisacharydów lub kwasów nukleinowych.

Następnie makrocząsteczki łączą się w skupiska, przejawiają prymitywne właściwości katalityczne, odgraniczają się od otoczenia barierami zatrzymującymi niektóre związki, a inne przepuszczającymi. Oraz charakteryzują się wymianą energetyczną.

Takie właściwości posiadają **protobionty**, czyli skupiska materii, posiadające pewne cechy życia. Dalsza ewolucja protobiontów, to już ewolucja biologiczna.



Teoria Oparina – Haldane’a

Życie powstało na skutek ewolucji materii przedbiologicznej. Pod wpływem ewolucji chemicznej nagromadziły się związki organiczne, również konieczne do budowy żywych organizmów (polipeptydy, polinukleotydy). Te związki zaczęły wyodrębniać się w systemy, które na skutek doboru naturalnego zaczęły nabierać cech materii żywej:

- Dziedziczność** – zdolność do samopowielania się na zasadzie wzajemnych oddziaływań białek i kwasów nukleinowych
- Przeciwstawianie się wzrostowi entropii** – system korzysta z zasobów energetycznych otoczenia w celu zmniejszania entropii wewnątrz układu, kosztem wzrostu entropii otoczenia
- Celowość działania** – celowo była ukształtowana całość systemu, która doprowadziła ewolucyjnie do celowego przystosowania wewnątrzcząsteczkowej budowy części.



Systemy biologiczne

System – to zintegrowana całość, której własności są funkcjonalną wypadkową własności poszczególnych części systemu.

Podstawową cechą **systemów otwartych** jest ewolucja, czyli dążenie do coraz większego stopnia organizacji i wzrostu zawartości informacji.

Struktury stabilne – typ samoorganizacji powstający w wyniku działania sił zachowawczych – np. układ planetarny czy struktura kryształu.

Struktury dysypatywne – samoorganizacja nierównowagowa, podtrzymywana dynamiczną wymianą energii z otoczeniem. W przypadku organizmów żywych energia i materia jest wymieniana z otoczeniem dzięki metabolizmowi.




Znaczenie kwasów nukleinowych i białek w biogenezie.

Proste związki organiczne mogą powstawać w warunkach małej zawartości tlenu i w nieobecności życia (ich rozkład jest ograniczony).

Pod wpływem działania ciepła, czynników kondensujących, promieniowania ultrafioletowego, można uzyskać mononukleotydy, które polimeryzują do oligonukleotydów.


Wg Eigena już kwasy nukleinowe o długości 30-100 nukleotydów są zdolne do samopowielania, a obecność odpowiednio zaktywowanych monomerów i czynników kondensujących, może powodować tworzenie się komplementarnej nici kwasu nukleinowego. Rolę katalizatorów w pierwszym etapie mogły pełnić różnice temperatur. Te warunki sprzyjały także mutacjom.



Podobne warunki sprzyjają również kondensacji aminokwasów. Niektóre z polipeptydów zaczynały wykazywać właściwości katalityczne, które ulegały rozwojowi w miarę ewolucji.

Białka mogą również tworzyć struktury samopowielające się, ale ponieważ własności katalityczne białek są ściśle powiązane z ich strukturą, dlatego reprodukcja białek nie jest procesem ewolucyjnym.

Proces ewolucji zatem odbywał się przy współudziale kompleksów białkowo-nukleinowych. Białka ułatwiają katalityczny proces samopowielania się, a kwasy nukleinowe przenoszą informację, która może mutować na skutek błędów kopiowania się łańcuchów polinukleotydowych.




W wyniku ewolucji powstał po pewnym czasie taki układ nukleotydów (**prakod**), który zapewniał powstawanie prawidłowej struktury białek w procesie kopiowania.

Dalsze mutacje i selekcje doprowadziły do prawdziwego kodu genetycznego.

Biogeneza musi zachodzić w stanie nierównowagi, co możliwe jest jedynie w przypadku istnienia bariery półprzepuszczalnej między systemem a otoczeniem, gdzie następuje przepływ materii i energii. Wykorzystane tu zostały pewne związki tłuszczowe, posiadające tendencję do tworzenia półprzepuszczalnych pęcherzyków.

Wiele etapów prawdopodobnego powstania pierwszych skupisk materii organicznej, udało się powtórzyć laboratoryjnie. Nie udało się jednak nadać im wszystkich cech żywego organizmu, czyli: metabolizmu, pobudliwości, wzrostu i rozmnażania.



Teoria Oparina-Haldane'a zakłada ewolucję zarówno materii ożywionej jak i nieożywionej. Powstanie życia w wyniku ewolucji było nieuniknioną koniecznością.

Teoria Jacquesa Monoda – życie pojawiło się przez przypadek, szczęśliwy zbieg okoliczności, być może jest to zjawisko unikalne w całym Wszechświecie.

Przesłanki wskazujące na ewolucyjny przebieg rozwoju życia (ewolucja z pracomórki):

- podobny przebieg procesów biochemicznych (np. oddychanie beztlenowe)

- wspólna zasada przekazywania informacji genetycznej

- duża zgodność sekwencji aminokwasów podstawowych dla życia makrocząsteczek różnych gatunków roślin i zwierząt (jednostka zmienności PAM)



Teoria o pozaziemskim pochodzeniu życia Arrheniusa, Cricka, Orgela.

Wg tej teorii życie powstało w skutek panspermii kierowanej. Życie zostało rozsiane po różnych planetach. Jako nośnik życia najlepiej nadawały się sinice, najprostsze organizmy samożywne, dostosowujące się do różnych warunków egzystencji, wszechstronne chemicznie, z pojemną informacją genetyczną i szybko rozmnażające się.


Materiał genetyczny mógł docierać na okruchach materii w postaci zamrożonej.

Pochodzenie pozaziemskie może tłumaczyć np. szybkie wytworzenie organizmów aerobowych w momencie zaistnienia warunków tlenowych.




Definicja życia i żywego organizmu

1. Definicja historyczna – życie to całokształt objawów, właściwych tylko organizmom.
2. Definicja cybernetyczna – żywymi są układy samoodtworzające się, zdolne do tworzenia informacji, która bezpośrednio wpływa na ich samoodtworzenie. Organizm żywy to hierarchiczny, wielopoziomowy układ cybernetyczny, zaopatrzony w przekazywany z pokolenia na pokolenie program, modyfikowany w procesie ewolucyjnym. Układ jest zdolny do reagowania na bodźce zewnętrzne i wewnętrzne i ograniczonego przewidywania zdarzeń przyszłych. Układ ten jest zbudowany ze związków organicznych, a funkcjonowanie jego polega na przemianie materii i energii.



3. Definicja biologiczna – życie, atrybut organizmu żywego, jest szczególną strukturą i bardzo złożoną funkcją. Ta ponadmolekularna struktura funkcjonalna jest oddzielona błoną półprzepuszczalną, która umożliwia selektywną wymianę materii z otoczeniem. Układ molekularny organizmu oparty jest przede wszystkim na białkach i kwasach nukleinowych, dostosowany do wysokosprawnego spełniania funkcji reprodukcji, z możliwością ewolucji, oraz funkcji przetwarzania absorbowanej materii i energii w sposób umożliwiający wzrost organizmu oraz podtrzymywanie jego struktury i funkcji.



Fenotyp całościowy obejmuje wszystkie zjawiska cyklu życiowego. Ma następujące cechy: wzrost złożoności (informacji przedmiotowej), powtarzalność cyklu w kolejnych pokoleniach, konkretyzacja (sposób pojawiania się szczegółów informacji przedmiotowej), hierarchizacja, integracja procesu rozwojowego w czasie i przestrzeni.

Definicja fenotypowa (zjawiskowa) – jest oparta o fenotyp całościowy. Żywy organizm trwa w bardzo wąskim czasie swego biologicznego istnienia jako gatunek w porównaniu do całości życia od prapoczątku do końca. W tym czasie fenotyp całościowy zmienia swoje cechy, zgodnie z ewolucją. Wzrasta jego złożoność (choć przebieg tego wzrostu będzie się zmieniać), powtarzalność ulega transformacjom, konkretyzacja i hierarchizacja również będzie się zmieniać, a epigeneza w krótkim czasie będzie przebiegać inaczej niż dłuższych odcinkach czasu. W związku z tym, życie to ciągle **stawanie się**, a nie trwanie w stanie niezmiennym.



Definicja życia a wirusy

Wirusy spełniają kryterium reprodukcyjności i gdyby ten parametr był wystarczającym warunkiem życia, wirusy byłyby żywymi organizmami.

Natomiast niespełniają on innych definicji życia, czyli nie posiadają swojego metabolizmu, nie mają błony półprzepuszczalnej i nie występuje dla nich epigeneza.

Uznawane są one za prymitywne formy życia, relikty przeszłości, czasem jako uwstecznione organizmy żywe, które utraciły aparat energetyczny, błonę komórkową itd.

Działanie wirusa to tylko reprodukcja, bez względu na to co stanie się z otoczeniem i dochodzi do zniszczenia systemu wirus – otoczenie.

Czasem jednak komórka zaatakowana wirusem może skorzystać z jego materiału genetycznego wzmacniając swój zespół genów o nowe cechy (transdukcja wirusowa).



Zestawienie cech żywych organizmów

1. Baza materiałowa – zespół związków organicznych i nieorganicznych oraz ich przemiany.
 - a) białka i kwasy nukleinowe
 - b) węglowodany – przepływ energii w organizmie
 - c) tłuszcze proste – wspomagające materiały energetyczne
 - d) tłuszcze złożone – funkcje budulcowe
 - e) substancje wtórne (związki fenolowe, pochodne pirolu, alkaloidy itd.)
 - f) woda i substancje mineralne



2. Funkcje żyjących organizmów

a) metabolizm – przemiany syntetyczne i analityczne

b) reprodukcja

c) epigeneza – przekształcenia organizmu pod wpływem bodźców zewnętrznych i wewnętrznego programu rozwoju.


Skład chemiczny żywych organizmów

Woda – główny składnik każdego żywego organizmu. Zawartość wody waha się w zakresie 60-95% masy. Stanowi środowisko większości procesów metabolicznych. Zmniejszenie ilości wody spowalnia procesy metaboliczne.

Woda wolna (swobodna) – głównie rozpuszczalnik różnych związków chemicznych.

Woda związana – woda trwale połączona ze związkami hydrofilowymi, np. koloidami.

Zmiana środowiska wodnego na lądowe przez organizmy wiązała się z koniecznością magazynowania wody, a także większym wydatkowaniem energii na egzystencję w środowisku o mniejszej gęstości. Ponadto zmiany musiały dotyczyć również wydalania produktów przemiany materii oraz regulacji ciepłoty ciała.



Składniki organiczne – ok. 70% są to związki wielkocząsteczkowe, 30% to związki drobnocząsteczkowe. Są one tworzone przez organizmy z wody, dwutlenku węgla i związków azotu. Nieliczne mikroorganizmy są zdolne wiązać wolny azot z atmosfery.

Składniki nieorganiczne:

a) Makroelementy (siarka, wapń, sód, potas, fosfor, chlor)

b) Mikroelementy (żelazo, mangan, kobalt, miedź, jod, brom, molibden, fluor, cynk, nikiel)

Niektóre związki są pobierane w dużych ilościach z otoczenia, na inne jest mniejsze zapotrzebowanie. Również skład chemiczny żywego organizmu zmienia się w zależności od fazy rozwoju lub poszczególnych organów.

Synteza i rozkład związków organicznych.

Organizmy samożywne (autotrofy) wytwarzają potrzebne związki organiczne z substancji prostych. Odbywa się to na **szlakach metabolicznych**, czyli ciągach reakcji biochemicznych. Te ciągi mogą się przeplatać tworząc ciągi rozgałęzione (ten sam metabolit może być związkiem pośrednim).

Rozkład związków złożonych do prostszych odbywa się również stopniowo, ale na innej ścieżce metabolicznej.

Reakcje rozkładu są reakcjami egzoenergetycznymi, natomiast reakcje syntezy – reakcjami endoenergetycznymi. Do reakcji endoenergetycznych musi być dostarczana energia albo przez substancje odżywcze z innych organizmów, albo dla autotrofów z pierwotnych źródeł energii (energia słoneczna lub z połączeń nieorganicznych – autotrofy chemosyntetyzujące).



Powstawanie związków wielkocząsteczkowych.

Schemat powstawania biopolimerów jest analogiczny do reakcji łańcuchowej.

Etapy polimeryzacji: inicjacja, elongacja, terminacja, modyfikacja.

Małe cząsteczki organiczne są monomerami. Po aktywacji (przy udziale enzymów) ulegają polimeryzacji do łańcuchów prostych lub rozgałęzionych.

Polimeryzacja taśmowa – analogon taśmy montażowej – np. polimeryzacja sacharydów, nie jest konieczna dokładna kopia cząsteczki budowanego polimeru.

Polimeryzacja powielająca – analogon matrycowy – np. polimeryzacja białek lub kwasów nukleinowych. Wymagana precyzja w odtworzeniu cząsteczek i zachowaniu ich funkcji.

Konformacje i struktury wyższych rzędów.

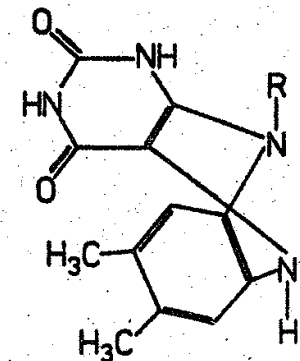
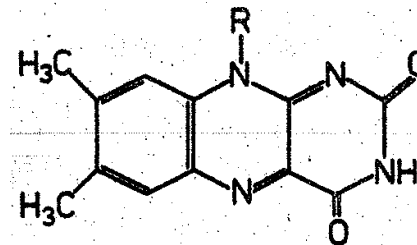
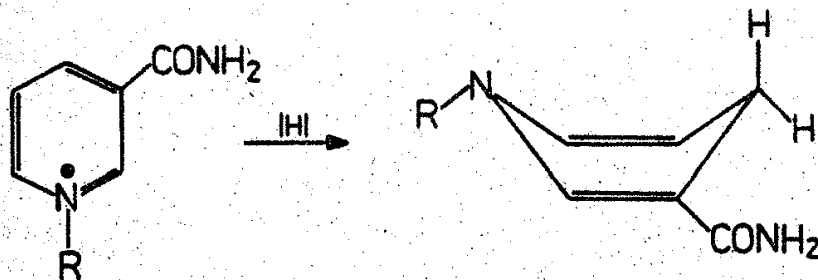
Oprócz występowania konkretnych związków chemicznych, czy biopolimerów, bardzo ważne są ich formy konformacyjne, które mogą się zmieniać w zależności od warunków jakie panują w komórce lub reakcji chemicznych.

Monosacharydy mogą np. występować w formie otwartołańcuchowej lub cyklicznej piranozy o konformacji krzesłowej lub łódkowej.

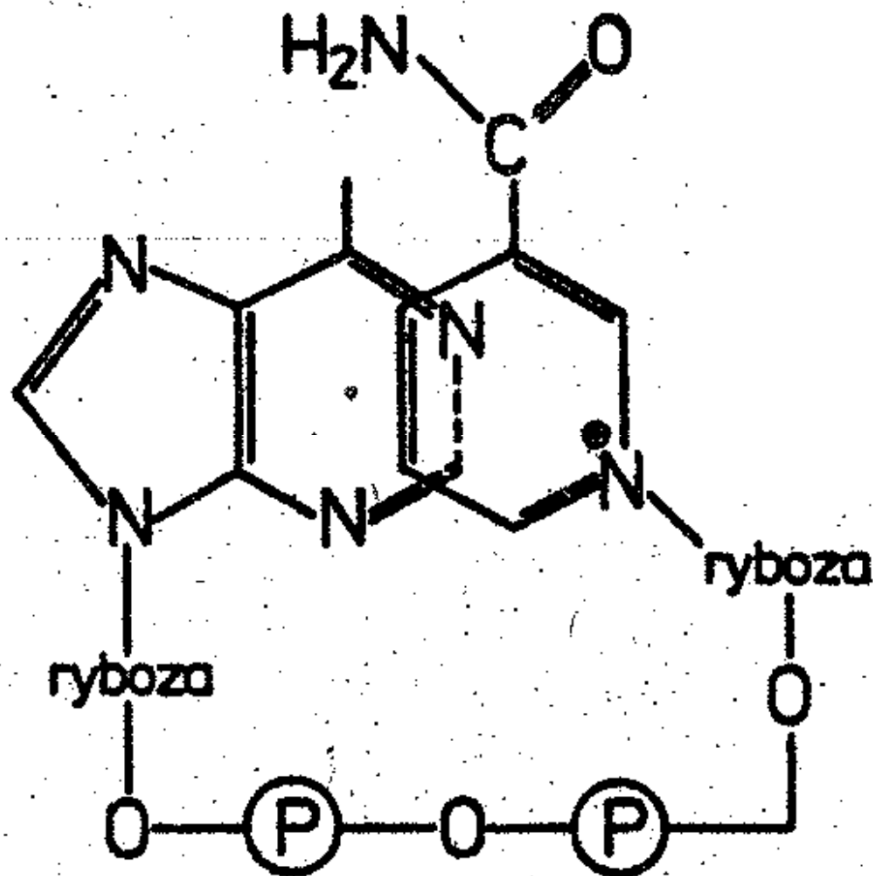
Redukcja koenzymu NAD

i koenzymu FAD

Zmienia konformacje płaskich pierścieni pirydyny lub izoalloksazyny w pofałdowane struktury łódkowe.



Również cała cząsteczka dinukleotydu nikotynoamido-adeninowego (NAD) w formie biologicznie czynnej, jest pofałdowana, co prowadzi do oddziaływań pierścieni pirydynowego z purynowym.





Łańcuchy biopolimerowe (proste i rozgałęzione) mogą przyjmować różne formy przestrzenne, które można opisywać strukturami I do V rzędu.

Struktura I-rzędowa – sekwencje monomerów w polimerze, oraz typy wiązań.

Struktura II-rzędowa – ukształtowanie łańcuchów polimerowych w przestrzeni – struktury skręcone (helisy), struktury pofałdowane.

Struktura III-rzędowa – dalsze pofałdowanie łańcucha polimerowego w przestrzeni, dodatkowe wiązania chemiczne spinające różne mery ze sobą, wiązania krótkiego zasięgu (np. hydrofobowe)

Struktura IV-rzędowa – struktura nadmolekularna, kompleksy związków wielocząsteczkowych, np. frakcje amylozowe i amylopektynowe skrobi.

Struktura V-rzędowa – złożony kompleks różnych związków wielocząsteczkowych, np. kompleks różnego rodzaju polisacharydów ze spolimeryzowaną ligniną, tworzący ściany komórkowe.



Organizacja komórki

Organizacja biologiczna materii komórek eukariotów.

Komórka jest podzielona na kompartmenty (przedziały) za pomocą skomplikowanego układu błon biologicznych. Należą do nich: retikulum endoplazmatyczne, mitochondria, plastydy, lizosomy i inne, pełniące ściśle określone funkcje biochemiczne.

Przedziałowość komórki pozwala na lepszą organizację procesów życiowych i podział funkcji w obrębie komórki.

Jednostką życia jest cała nieuszkodzona komórka – skupia wszystkie cechy definicji życia. Każda komórka organizmu wielokomórkowego zawiera pełną informację o wzroście i rozwoju organizmu jako całości. Nadmiarowa informacja w komórce może być wykorzystana w procesach adaptacji.