

Solu- ja molekyylibiologian perusteet

Hiiliyhdisteet

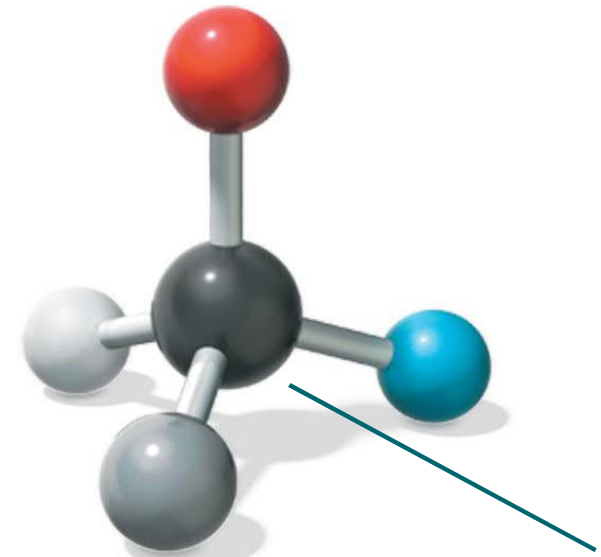
Orgaaninen kemia



Hiili toimii elämän selkärankana

Lähes kaikki biologisesti merkittävät yhdisteet koostuvat pääasiassa hiilestä.

- Hiili muodostaa kestävä ja joustavan rungon, johon voidaan "helposti" liittää toiminnallisia ryhmiä
- Valenssikuorella neljä elektronia, jolloin voi muodostaa neljä kovalenttistä sidosta
- Muodostaa lisäksi kaksois- ja kolmoissidoksia, rengasrakenteita, haaroittuneita yhdisteitä jne, jolloin vaihtoehdot ovat käytännössä rajattomat.
- Muodostaa mm. proteiinit, rasvat, DNA:n ja hiilihydraatit

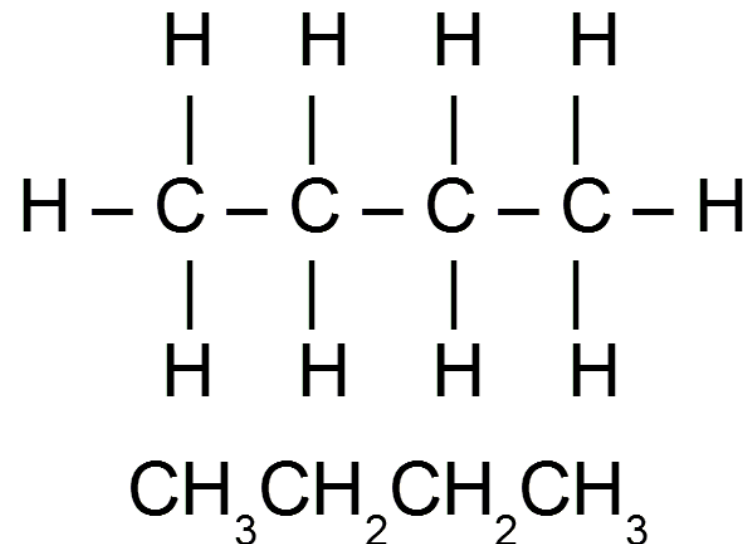


Hiili voi liittyä neljään muuhun atomiin, jolloin erilaisia yhdisteitä voidaan luoda runsaasti.
Lisäksi kovalenttisesti liittyneet atomit ovat toisiinsa erilaisessa asemassa.

Orgaaninen kemia on hiilen kemiaa

Hiiliyhdisteiden määrä on niin suuri, että niiden tutkimiselle on oma nimi - orgaaninen kemia

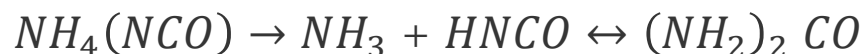
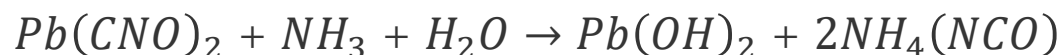
- Molekyylien koko vaihtelee hyvin pienistä erittäin suuriin (esim. kromosomit)
- Hiili muodostaa itsekseen vain joitain molekyyliä, mutta vedyn kanssa runsaan hiilivetyjen joukon
- Hiilirungot ovat usein niin pitkiä, ettei vetyjä tai edes hiiliä merkitä



Orgaaninen kemia on ihan tavallista kemiaa

Pitkään kuviteltiin, että orgaanisia kemikaaleja ei voida tehdä keinotekoisesti

- Vitalismi oletti fysiikan ja kemian lakien ulkopuolista voimaa
- Friedrich Wöhlerin koe:

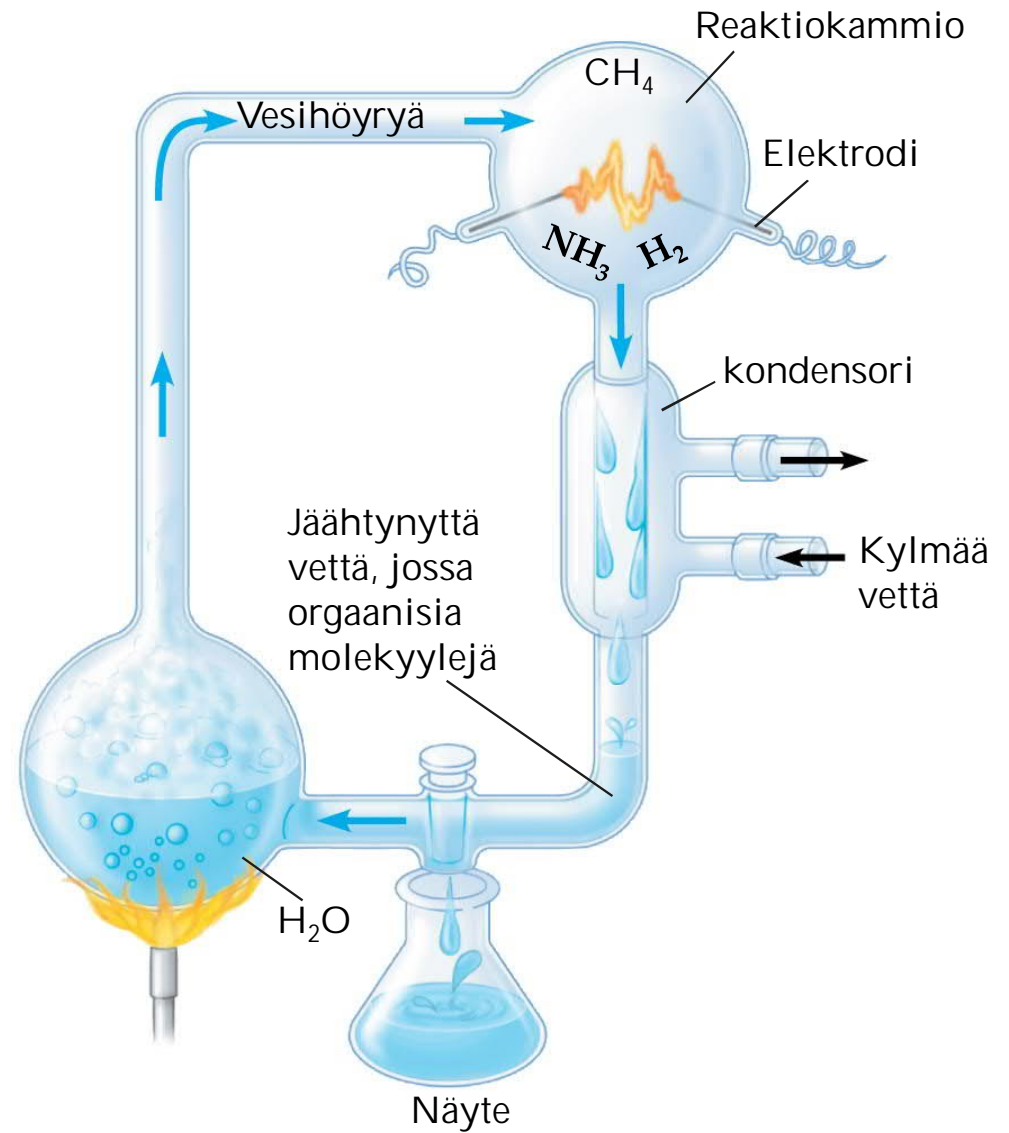


- Wöhlerin tarkoituksena oli tehdä ammoniumsyanaattia (NH_4HCO), mutta syntynyt yhdiste hajosi ja tuotti ureaa (virtsa-ainetta).
- Epäonnistunut koe osoitti orgaanisten yhdisteiden muodostuvan samojen lainalaisuuksien mukaan kuin muutkin aineet (ironista kyllä Wöhler ei tästä ollut kiinnostunut)
 - Itse asiassa orgaaninen kemia on kemiaksi yksinkertaista

Miten eliöiden orgaaniset yhdisteet ovat syntyneet?

Maapallon ilmakehä on ollut elämän syntyessä hyvin erilainen (esim. Hapeton)

- Stanley Miller testasi hypoteesia 50-luvulla
- Varhaisen maapallon ilmasto-olosuhteita simuloivat reaktio-olosuhteet
- Orgaanisten molekyylien määrittäminen jäähtyneestä nestemäisestä näytteestä.



Miten elämän synnyn koe onnistui?

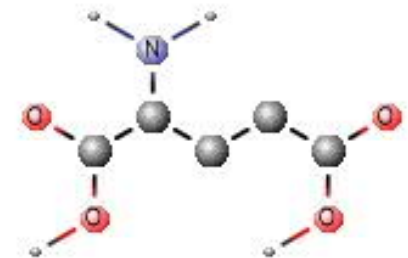
Mikäli Millerin kokeessa havaittaisiin orgaanisia yhdisteitä, olisi se todiste orgaanisten yhdisteiden muodostumisesta esim. tulivuorten läheisyydessä.

- Kokeessa saatiin muodostumaan formaldehydiä (CH_2O), syanidia (HCN) hiilivetyjä ja joitain aminohappoja.
- Myöhemmin todistettiin varhaisen ilmakehän koostuneen lähinnä tyypestä ja hiilidioksidista, mutta näissäkin oloissa on saatu Millerin koe toistettua.
- Lisäksi tarkempi analyysi osoittaa Millerin syntesoimien aminohappojen määrän kaksinkertaiseksi.

aspartaattihappo



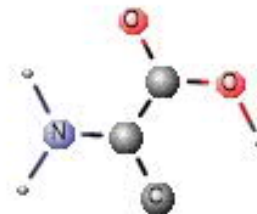
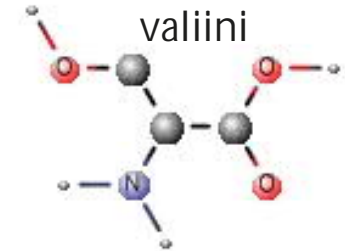
glutamiinihappo



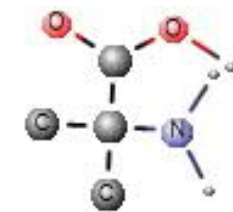
glysiini



valiini



alaniini



2-metyylialaniini

Kiitos!



UNIVERSITY OF
EASTERN FINLAND

uef.fi



Solu- ja molekyylibiologian perusteet

Hiiliyhdisteet Hiilen molekyylit

Hiilen molekyyli

Hiilen elektronegatiivisuus ja elektronikuoren miehitys vaikuttaa sen ominaisuuksiin

- Hiilen uloimmalla elektronikuorella on neljä elektronia, jolloin se tekee mielellään 4 kovalenttistä sidosta saadakseen 8 valenssielektronia.
- Hiilen elektronegatiivisuus on 2,5
 - kykenee tekemään kovalenttisiä sidoksia lähes kaikkien atomien kanssa (ionisidoksia ainoastaan alkaalimetallien: Na ja K kanssa)
 - Poolittomia sidoksia vedyn, typen boorin ja fosforin kanssa
- Hiili tekee monipuolisia kaksois- ja kolmoissidoksia
 - Erityisesti hiilien väliset kaksoissidokset lisää rakenteiden vaihtelevuutta

Onko hiili elämän edellytys?



Scientists have long speculated about lifeforms based on silicon, such as the rocklike Horta from *Star Trek*.

PARAMOUNT TELEVISION / THE KOBAL COLLECTION

Researchers take small step toward silicon-based life

By Robert Service | Mar. 18, 2016, 3:00 AM

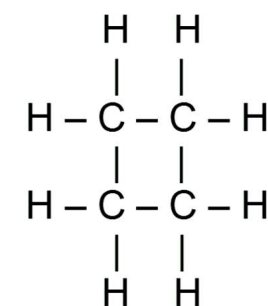
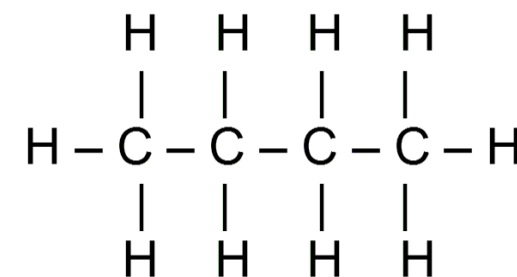
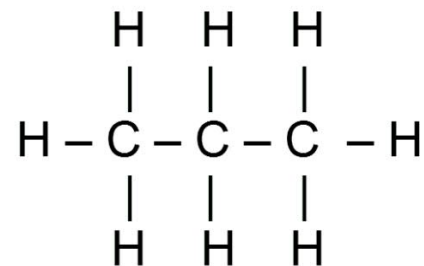
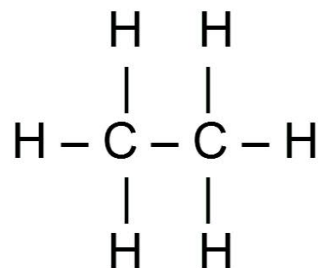
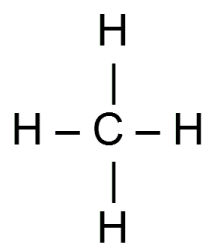
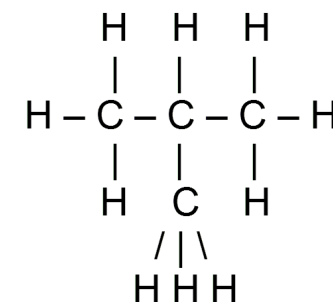
Ei tiedetä, onko hiili välttämätöntä kaikelle elämälle maailmankaikkeudessa.

Tutkijat ovat selvittäneet tiettyjen bakteerien sytokromi c entsyymiä ja opettaneet bakteereita käyttämään silikonia hiilen sijaan biomolekyylien rakennusaineena.

Toistaiseksi ainoastaan yksinkertaisia hiilivetyjä vastaavia silikonivetyjä on saatu syntymään.

Science 18.3.2016

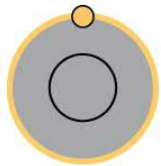
Hiilen merkitys piilee sen ketjuissa



Molekyyli	Molekyyli- kaava	Rakenne- kaava	Pallo-ja-tikku-malli	Pallo-malli
(a) Metaani	CH ₄	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $		
(b) Etaani	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} $		
(c) Eteeni (etyleenii)	C ₂ H ₄	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} $		

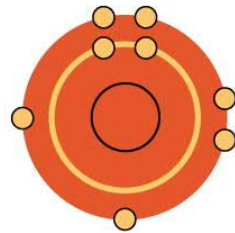
Hiili tekee yhdisteitä useiden biologisesti tärkeiden atomien kanssa

Vety
(valenssi = 1)



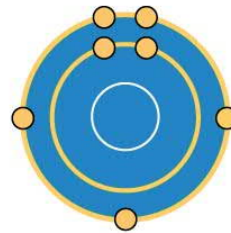
H·

Happi
(valenssi = 2)



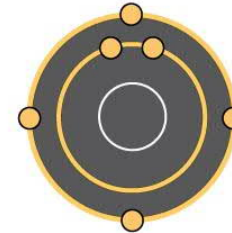
·Ö:

Typpi
(valenssi = 3)



·N·

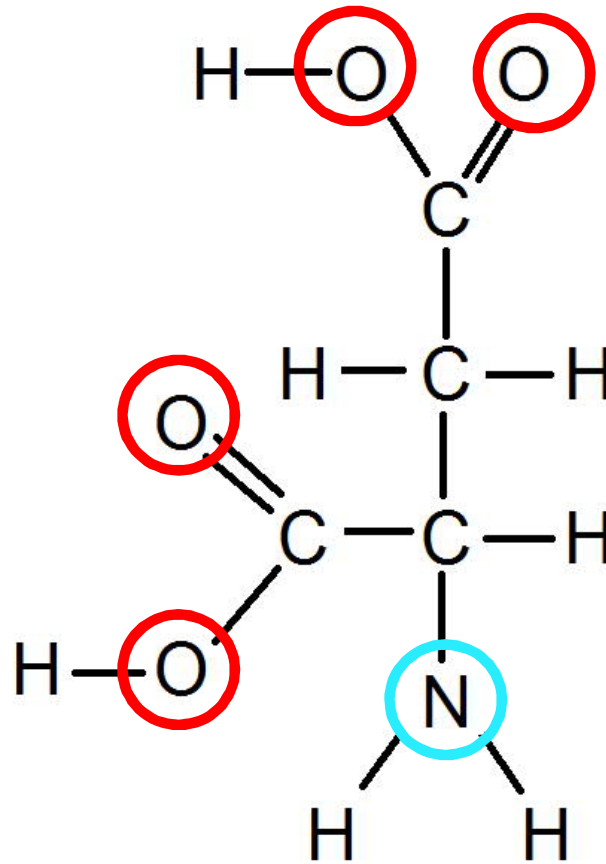
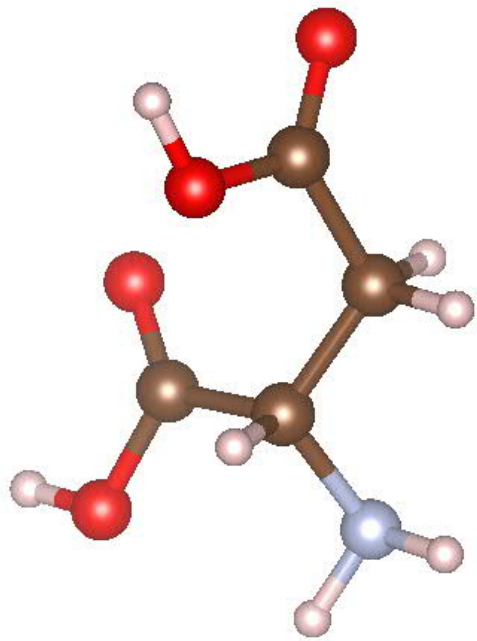
Hiili
(valenssi = 4)



·C·

Monet hiilen yhdisteet sisältävät vetyä, happea ja typpeä.

- Sidoselektronien määrän (valenssi) mukaan kovalenttisiä sidoksia voi näihin atomeihin tulla 1-3.



Hiiliyhdisteiden diversiteetti johtuu hiilirungon vaihtelusta

pituus

- Metaani, etaani, propaani...

haarautuminen

- sivuketjut

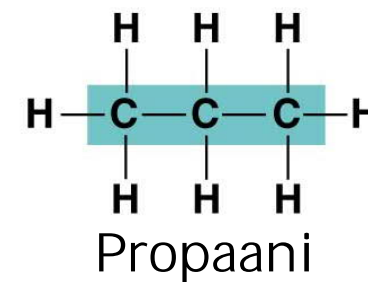
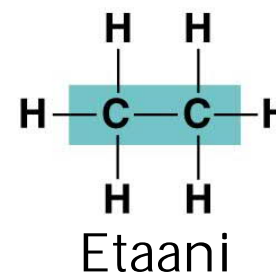
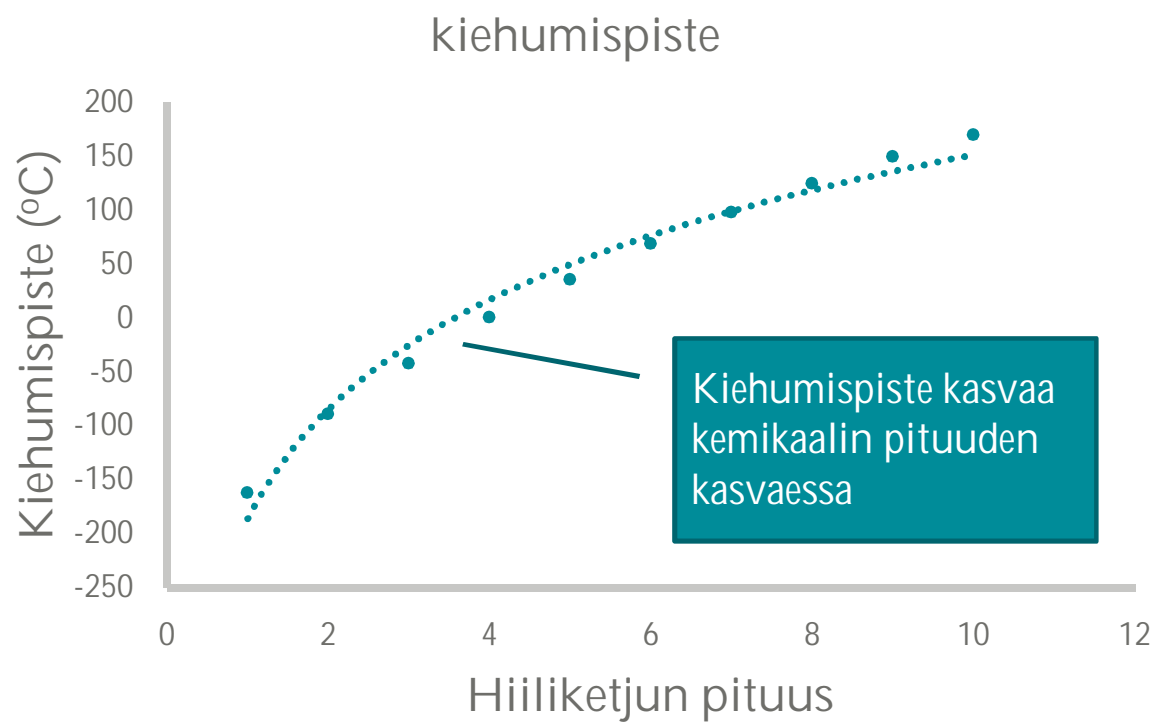
Kaksoissidokset

- Kaksoissidosten määrä ja sijainti

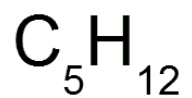
Rengasrakenteet

- 6 atomin rengas optimaalinen, mutta 3-7 renkaita tunnetaan

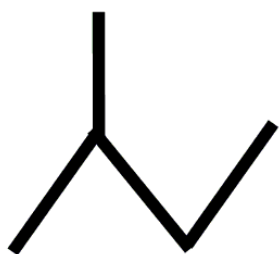
Pituus



Haarautuminen



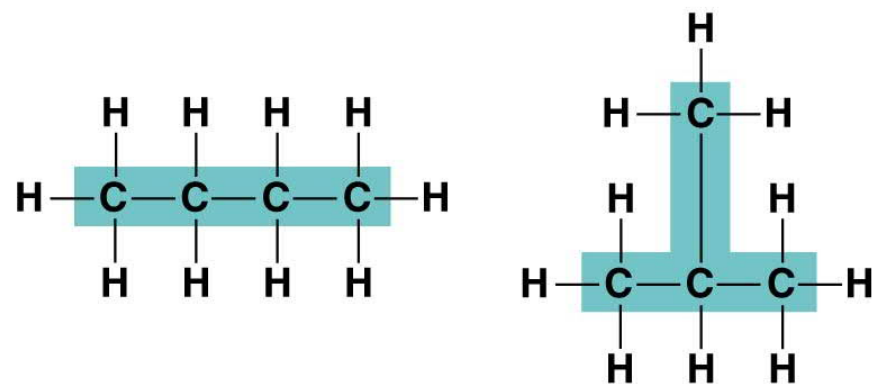
36°C



27°C



10°C



Butaani

2-metyylipropaani
(isobutaani)

Haaroittuminen vaikuttaa molekyylin pakkautumiseen, jolloin sen heikot vuorovaikutukset muuttuvat. Tämä muuttaa kiehumispistettä.

Kaksoissidoksen sijainti



0.5°C



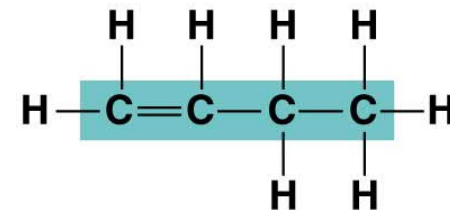
-6.1°C



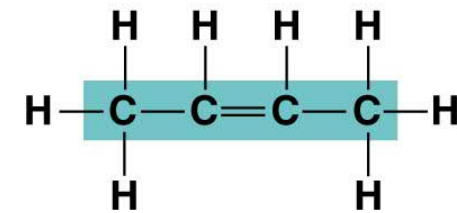
0.9°C



3.7°C



1-Buteeni



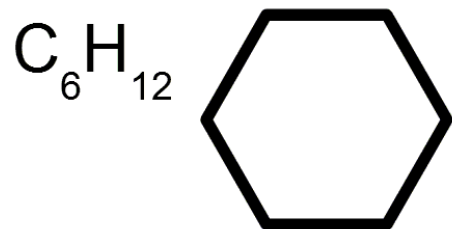
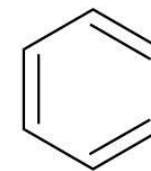
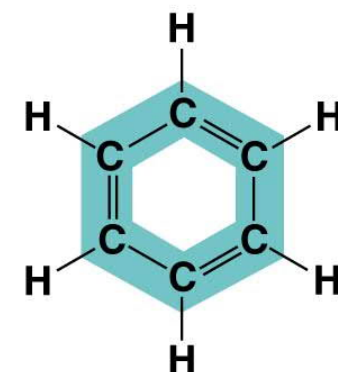
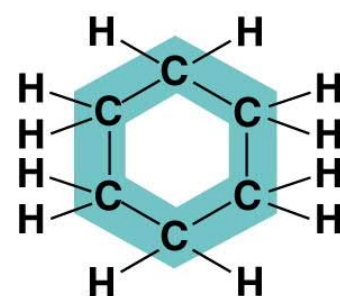
2-Buteeni

Kaksoissidokset ja niiden sijainti ei vaikuta suuresti hiilivetyjen kiehumispisteeseen.

Renkaat (sykliset yhdisteet)



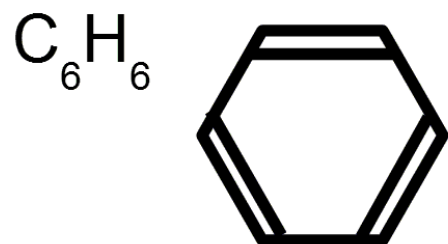
67.1°C



81°C

Sykloheksaani

Bentseeni



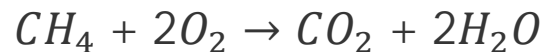
80°C

Rengasrakenteet tiivistävät pak-
kautumista, jolloin kiehumispiste
kasvaa. Kuitenkaan aromaattisuus ei
vaikuta kiehumiseen.

Hiilivedyt

Hiilivedyt koostuvat ainoastaan hiilestä ja vedystä.

- Niissä ei ole poolisia sidoksia, joten ne ovat aina hydrofobisia.
- Hiilivedyt muodostava palaessaan energeettisesti edullisia tuotteita, joten palaminen vapauttaa runsaasti energiaa.

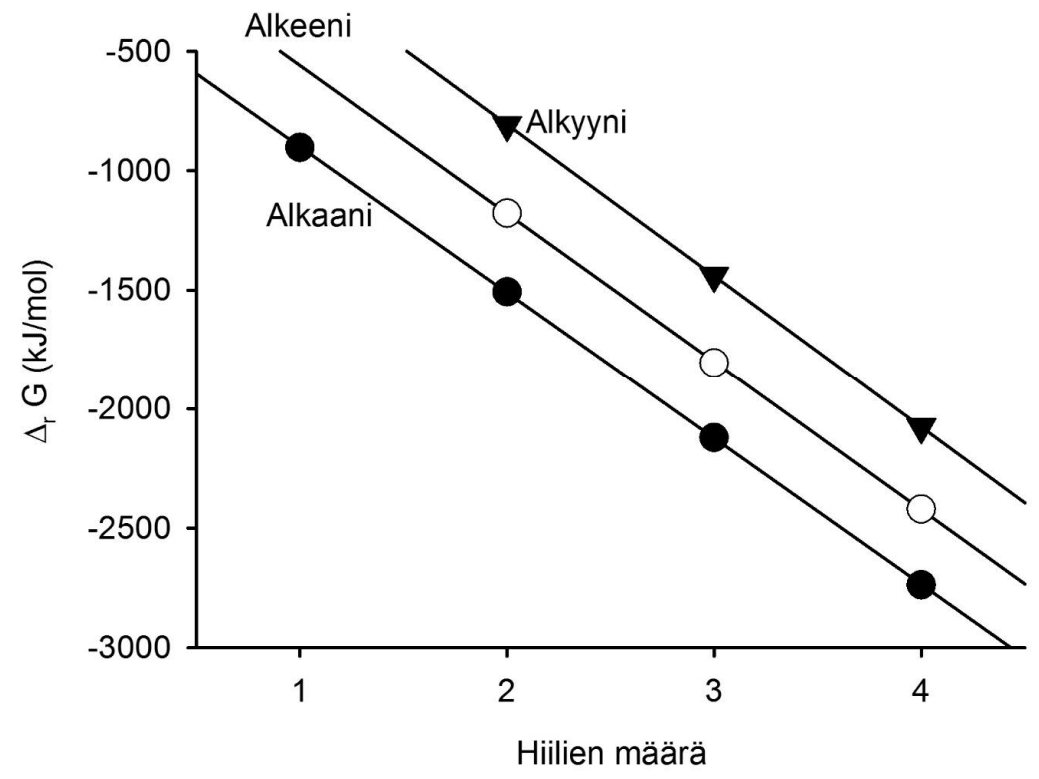
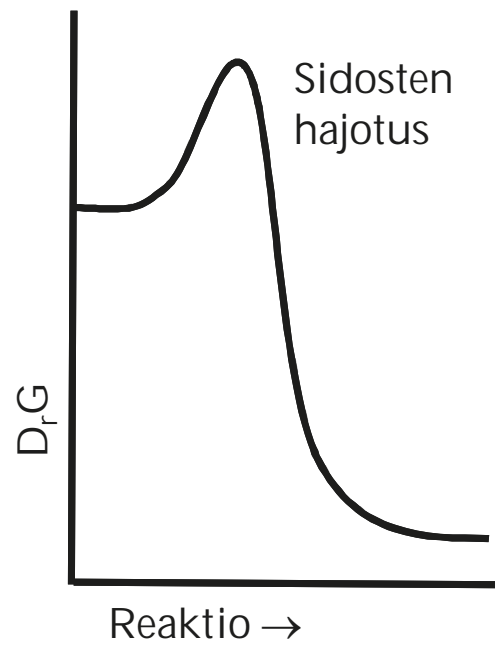


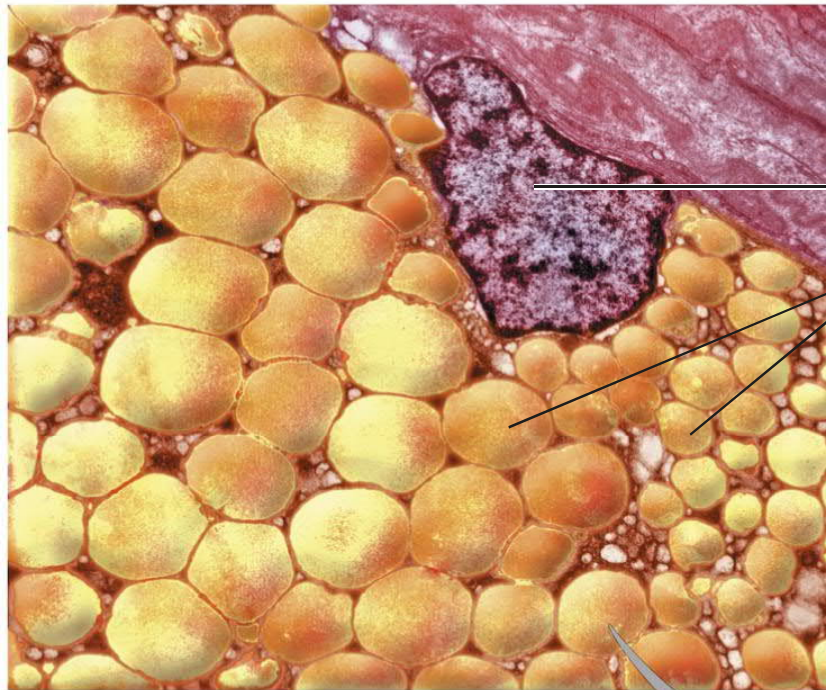
- Reaktion tasapainoa voidaan määrittää Gibbsin energialla

$$\Delta G = \Delta_f G(CO_2) + 2 * \Delta_f G(H_2O) - \{-1 * \Delta_f G(CH_4) - 2 * \Delta_f G(O_2)\}$$

$$\Delta G = -394.36 + 2 * (-228.57) - \{50.72 - 2 * 0\} = -902.22 \frac{kJ}{mol}$$

- Reaktiossa energiaa tarvitaan metaanin hajottamiseen, mutta reaktio vapauttaa 18-kertaa enemmän energiaa

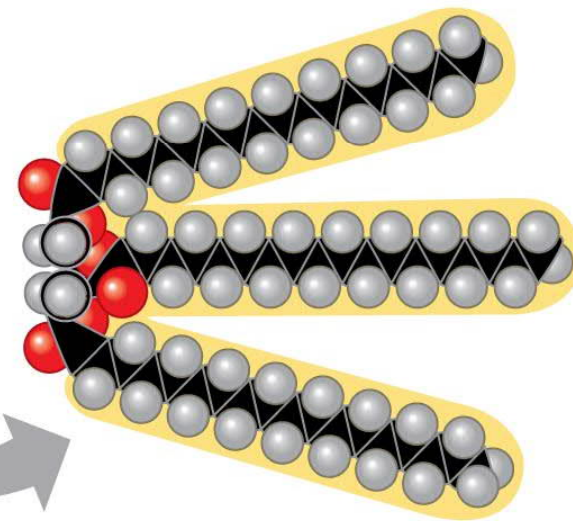




10 μm

Tuma
Rasva varastoja

(a) Ihmisen rasvakudosta



(b) Rasvamolekyyli

© Pearson Education, Inc.

Kiitos!



UNIVERSITY OF
EASTERN FINLAND

uef.fi



Solu- ja molekyylibiologian perusteet

Hiiliyhdisteet Isomeerit

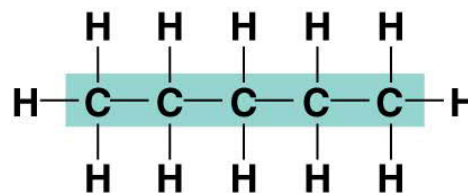
Isomeerit

Isomeerit ovat yhdisteitä, joilla on sama molekyylikaava, mutta toisistaan poikkeavat rakenteet ja ominaisuudet.

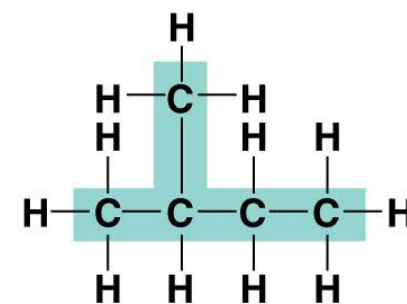
- Molekyylikaava on määritettävissä molekyylin massan perusteella, mutta isomeerit vaikeuttavat todellisen molekyylin selvityksessä
- Isomeerejä on useita erilaisia:
 1. Rakenteellisilla isomeereillä on toisistaan poikkeavia kovalenttisia sidoksia (haarautuminen)
 2. Cis-trans-isomeereillä on samat kovalenttiset sidokset, mutta kaksoissidokset kääntävät hiiliketjua eri suuntiin
 3. Enantiomeereissä sidokset ovat eri järjestyksessä (muuttaa sidosten suuntaa)

Rakenteelliset isomeerit

- Rakenteellisissa isomeereissa ketjut haaroittuvat tai ryhmät sijaitsevat eri paikoissa
- Esim. pentaanilla on kaksi rakenteellista isomeeriä
- Alkoholiryhmän lisääminen lisääisi rakenteellisten isomeerien määrän seitsemään
- Isomeerit on periaatteessa helppo nimetä, mutta nimeämiseen käytetään orgaanisen kemian peruskursseilla paljon työaika.



Pentaani



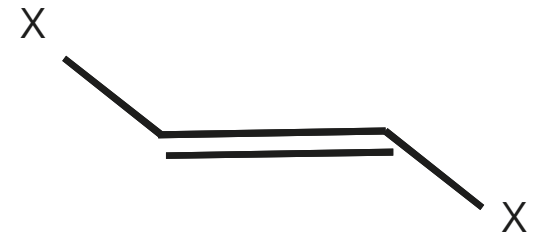
2-metyyllibutaani

Cis-trans isomeerit

- Kaksoissidos jäykistää molekyylin rakenteen, jolloin hiiliketju joko kääntyy tai jatkaa samansuuntaisena
- cis-isomeerissä ketju jatkaa kaksoissidostason samalla puolella eli molekyyli kääntyy
- Trans-isomeerissä ketju jatkaa kaksoissidoksen jälkeen samansuuntaisena
- Kääntymisen isomeerien välillä mahdollista, mikäli kaksoissidos saadaan hallitusti katkaistua.



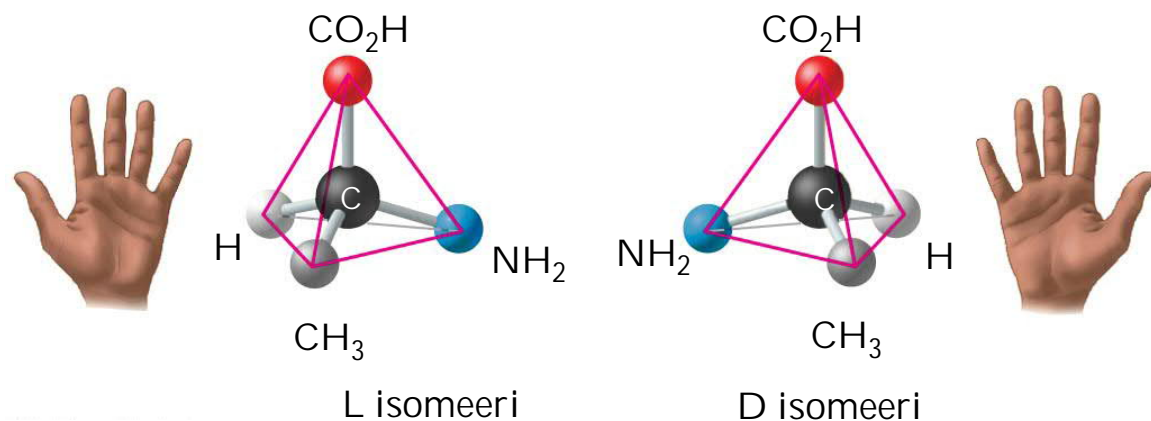
cis isomeeri: X-ligandit samalla puolella.

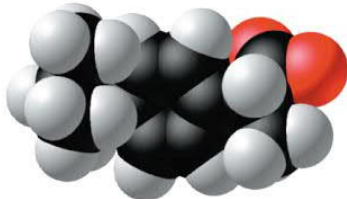





trans isomeeri: X-ligandit eri puolilla

Enantiomeerit

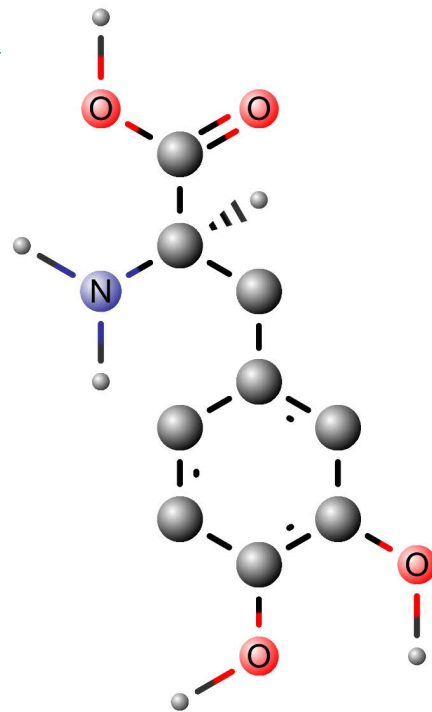
- Enantiomeereissä atomit on eri suuntiin
 - Keskellä hiili, jossa on neljä erilaista ligandia
 - Enantiomeerien hahmottaminen usein vaikeaa (mekaaninen malli auttaa)
 - Tärkeitä lääkkeiden vaikutuksille (usein toinen isomeeri tehoton).



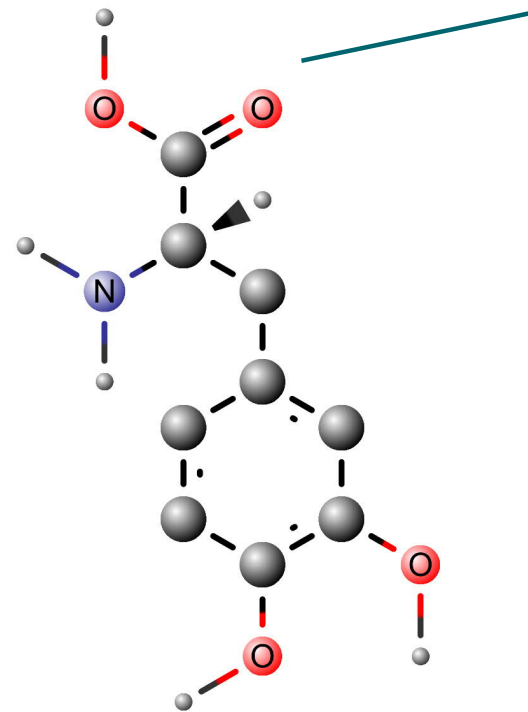
Lääke	Vaikutus	Vaikuttava enantiomeeri	Tehoton enantiomeeri
Ibuprofen	Tulehduskipulääke	 S-Ibuprofeiini	 R-Ibuprofeiini
Albuteroli (ventoline)	Hengitystien lihasten relaxointi, hengitystien avautuminen astma-potilailla	 R-Albuteroli	 S-Albuteroli

L-dopa ja S-dopa

S-dopa on enantiomeeri, jolla ei ole lääkkeellistä vaikutusta.



L-dopa on biosynteesin välituote, jota tehdään L-tyrosiinista valmistettaessa dopamiinia, adrenaliinia ja noradrenaliinia. Sitä käytetään lääkkeenä Parkinsonin taudin hoidossa.



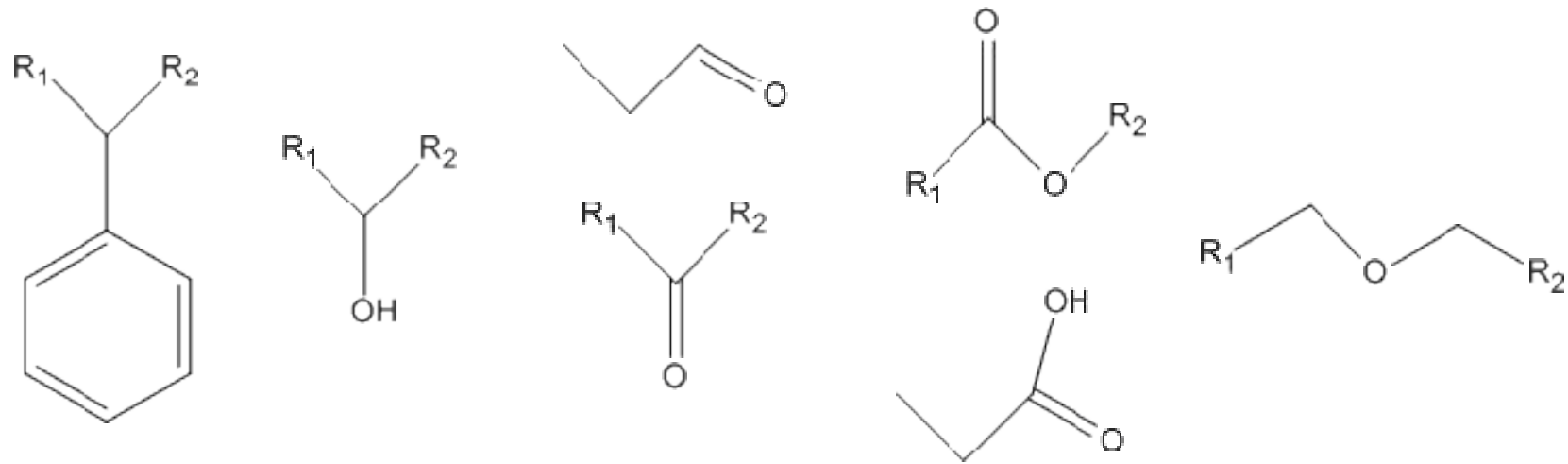
Kiitos!



UNIVERSITY OF
EASTERN FINLAND

uef.fi





Solu- ja molekyylibiologian perusteet

Hiiliyhdisteet

Funktionaaliset ryhmät

Muutamien funktionaalisten ryhmien avulla ymmärretään molekyylien toiminta

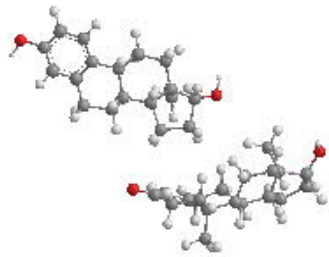
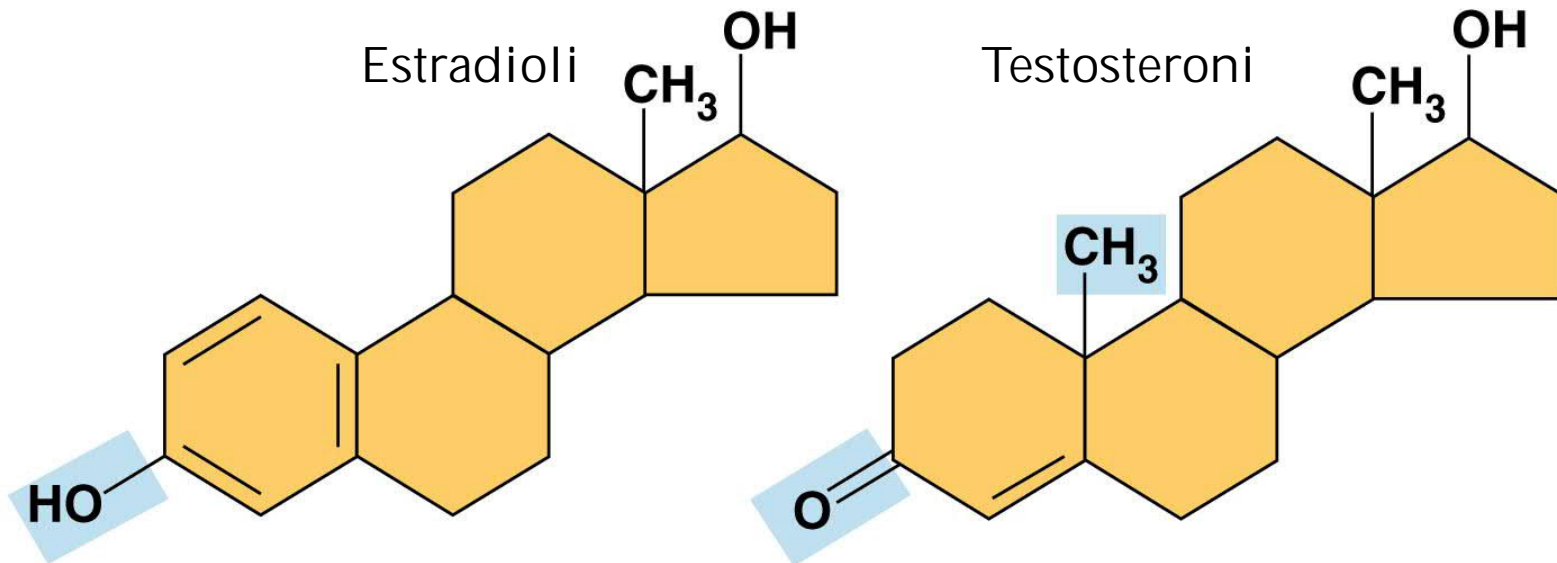
Useimmat biologiset molekyylit vuorovaikuttavat heikkojen vuorovaikutusten sekä vety- ja ionisidosten avulla.

- Proteiinin vesiliukoinen osa usein ulospäin.
- Vetysidoksilla proteiineille tunnistettavia rakenteita
- Ionisidoksilla molekyylien välisiä vuorovaikutuksia
- Usein reaktiot avain-lukko-periaatteella: vuorovaikutus vaikuttaa "lukko"-molekyylin toimintaan.
- Vuorovaikutukset ovat monimutkaisempia molekyylien muokkaamisessa (tarvitaan siirtymämetalleja)

Toiminnallisten ryhmien ei tarvitse olla "toiminnallisia" ollakseen merkittäviä

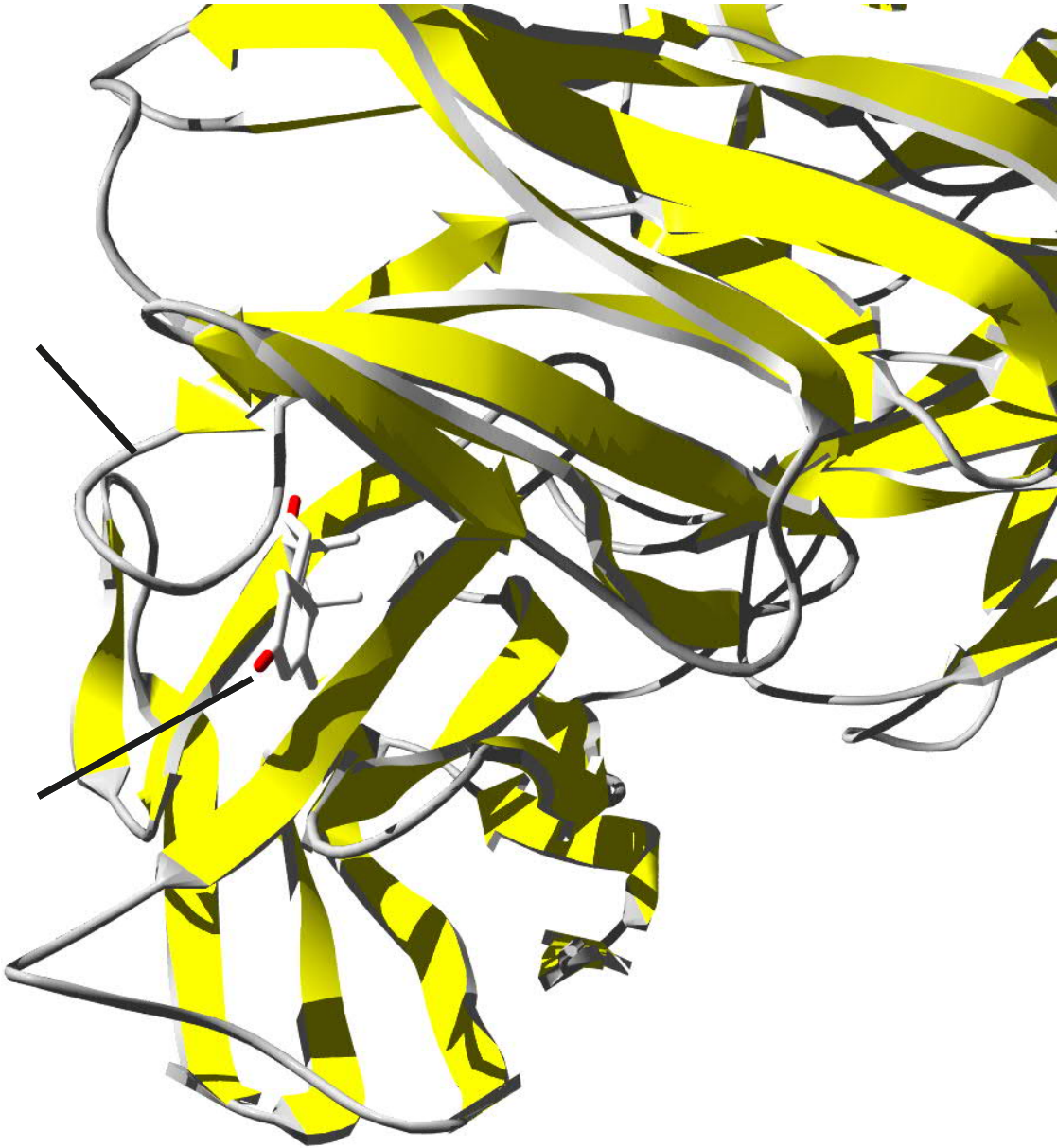
Proteiinien toiminnan säätely poikkeaa kemian tunneilla opituista reaktioista

- Pienetkin erot voivat vaikuttaa proteiinin toimintoihin (usein jopa ennalta arvaamattomalla tavalla).
- Funktionaaliset ryhmät eivät siten osallistu perinteisiin kemiallisiin reaktioihin vaan vuorovaikuttavat hienosyisemmin.
- Esimerkiksi estradioli ja testosteroni ovat molemmat kolesterolista muodostettavia hormoneja, jolloin niiden perusrakenne on hyvin samanlainen (eroja vaikea edes huomata)
 - Kuitenkin niiden reseptorit huomaavat eron, jolloin yksilöihin saadaan erilaisia ominaisuuksia uroksille ja naaraille



RESEPTORI

TESTOSTERONI



Funktionaaliset ryhmät

Metyyli -
 CH_3

Hydroksyyli
-OH

Karboksyyli
-COOH

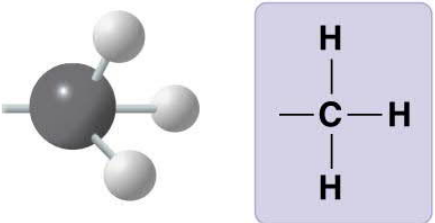
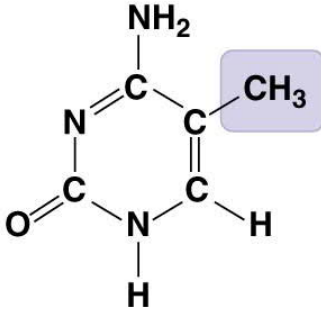
Karbonyyli
=O

Amino - NH_2

Tioli -SH

Fosfaatti -
 OPO_3


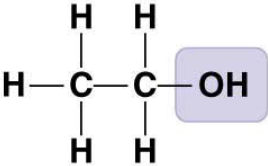
Metyyliryhmä

<p>Metyyliryhmä ($-\text{CH}_3$)</p>  <p>The image shows a ball-and-stick model of a methyl group on the left, with a central black carbon atom bonded to three white hydrogen atoms. To the right is a structural formula of a methyl group enclosed in a light purple box, showing a central carbon atom bonded to three hydrogen atoms.</p>	 <p>The image shows the chemical structure of 5-methylcytosine. It is a pyrimidine ring with an amino group (NH_2) at position 4, a carbonyl group ($\text{C}=\text{O}$) at position 2, and a methyl group (CH_3) at position 5. The methyl group is highlighted with a light purple box.</p> <p>5-metyylisytosiini, DNA:n rakenne, jonka toimintaa metyyli­ryhmän lisäys on muuttanut</p>
<p>Geeniaktiivisuuden säätely. Sukupuolihormonien rakenne ja toiminta. Yhdisteen nimi: metyloitu yhdiste (sivuketjussa metyyli-)</p>	

Erilaisia hiilivetyryhmiä on runsaasti esim. aminohappojen sivuketjuina (nimeämistä harjoiteltu kemian tunneilla)

- Hydrofobisia, jolloin osallistuvat esim. proteiinien rakenteen määräytymiseen
- Toiminnallinen vaste perustuu molekyylin 3-ulotteisen rakenteen muutokseen.

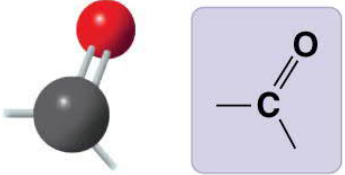
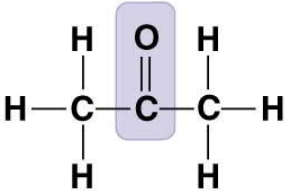
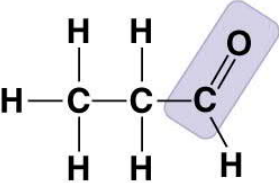
Hydroksyyliiryhmä

<p>Hydroksyyliiryhmä (—OH)</p>  <p>(voidaan kirjoittaa myös HO—)</p>	 <p>Etanoli</p>
<p>Poolinen, koska happi elektronegatiivinen. Vetysidoksia veden kanssa. Yhdisteen nimi: Alkoholi (pääte nimessä -oli, sivuketjuna hydroksi-)</p>	

Hydroksyyliiryhmät ovat tavallisia ja tärkeässä roolissa esim. proteiinien vesiliukoisuudelle.

- Biologisissa oloissa hapella osittaisvaraus, mutta ei luovuta protonia
- Vetysidokset
- Joissain tapauksissa liittyneenä bentseenirenkaaseen muodostaen fenolin

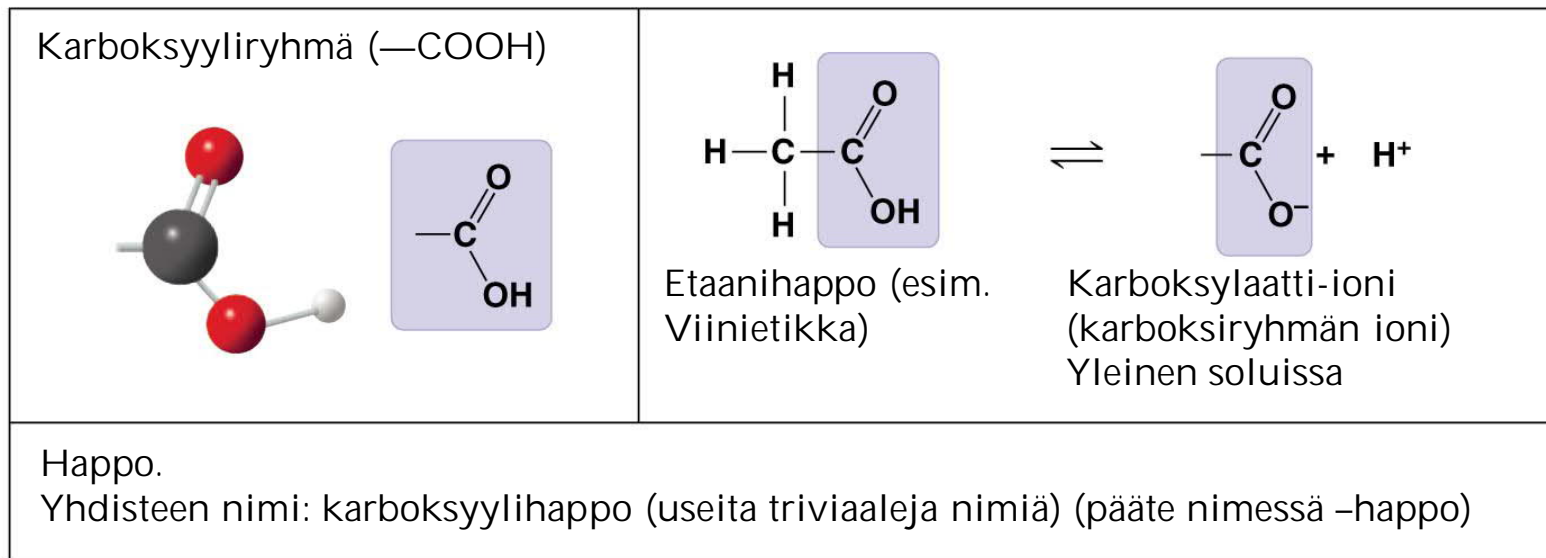
Karbonyyliryhmä

<p>Karbonyyliryhmä (>C=O)</p> 	 <p>Asetoni, Yksinkertainen ketoni</p>  <p>Propanaali, aldehydi</p>
<p>Ketonirakenteen omaavat sokerit ovat ketooseja, aldehydejä sisältävä aldooseja. Yhdisteen nimi: Ketoni tai aldehyde (pääte nimessä -oni tai -aali, sivuketjuna -okso)</p>	

Karbonyyliryhmät ovat kestäviä, tasomaisia rakenteita, joissa poolinen sidos.

- Lisäävät vesiliukoisuutta

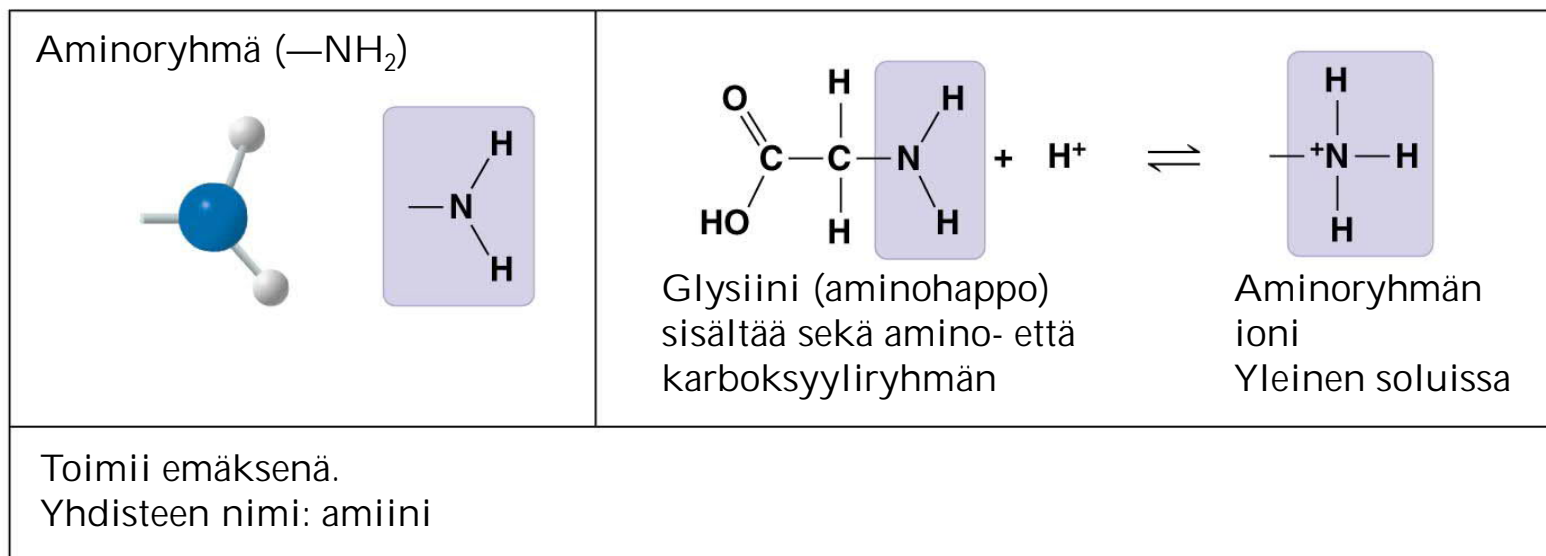
Karboksyyliryhmä



Karboksyyliryhmät ovat protonin luovuttajia, eli biologisissa oloissa ryhmällä on negatiivinen varaus.

- Vesiliukoisuuden lisäksi tärkeitä ionisidoksien muodostumiselle

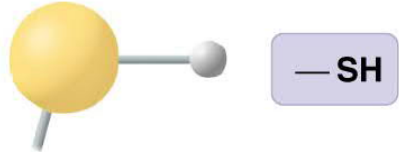
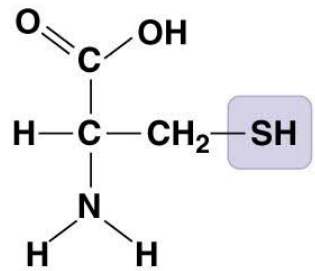
Aminoryhmä



Aminoryhmät ovat protonin vastaanottajia, eli biologisissa oloissa usein ryhmällä on positiivinen varaus.

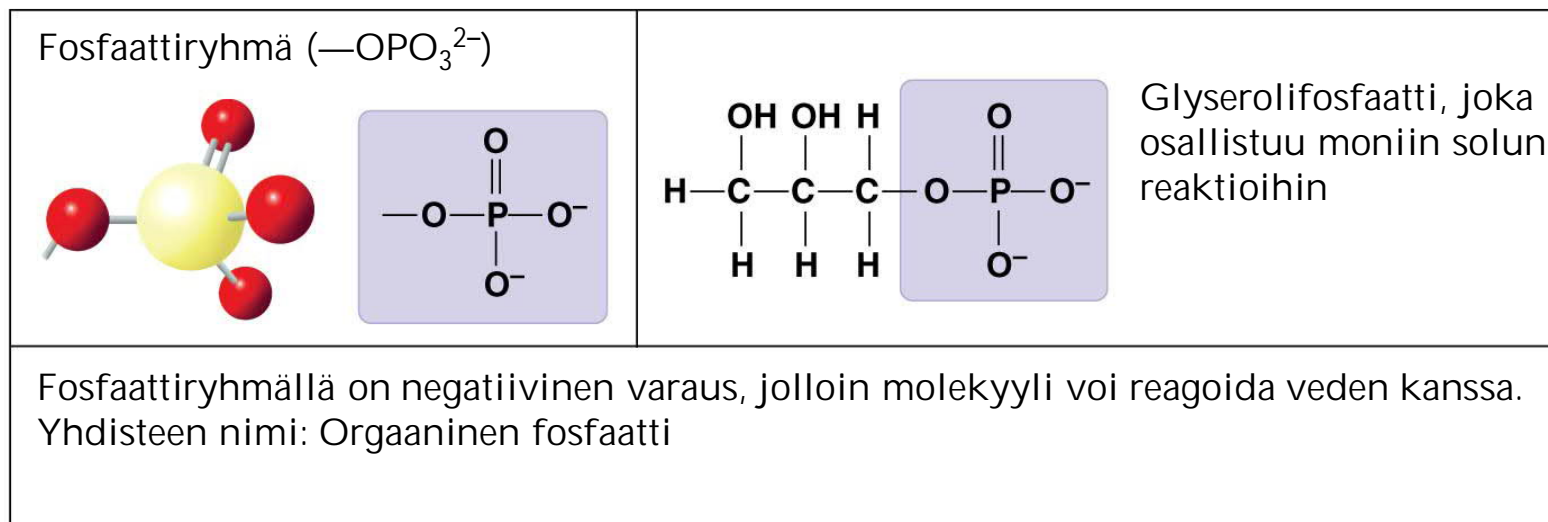
- Vesiliukoisuuden lisäksi tärkeitä ionisidoksien muodostumiselle. (Joissain tapauksissa varaus voi muuttua fysiologisella pH-alueella)
- Typpi muodostaa myös syano- ($-\text{C}\equiv\text{N}$) ja amidi- ($-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$) yhdisteitä (jälkimmäiset karboksiamideja).

Tioliiryhmä

<p>Tiolit (—SH)</p>  <p>(voidaan kirjoittaa myös HS—)</p>	 <p>Kysteiini, rikkiä sisältävä aminohappo</p>
<p>Kaksi vastakkaista —SH ryhmää voi muodostaa yhdessä rikkisillan, joka stabiloi proteiinin rakennetta. Yhdisteiden nimi: Tiolit</p>	

Rikkiyhdisteet ovat verraten harvinaisia, mutta niillä on rikkisiltojen muodostajina tärkeä tehtävä proteiinien toiminnalle.

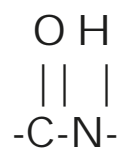
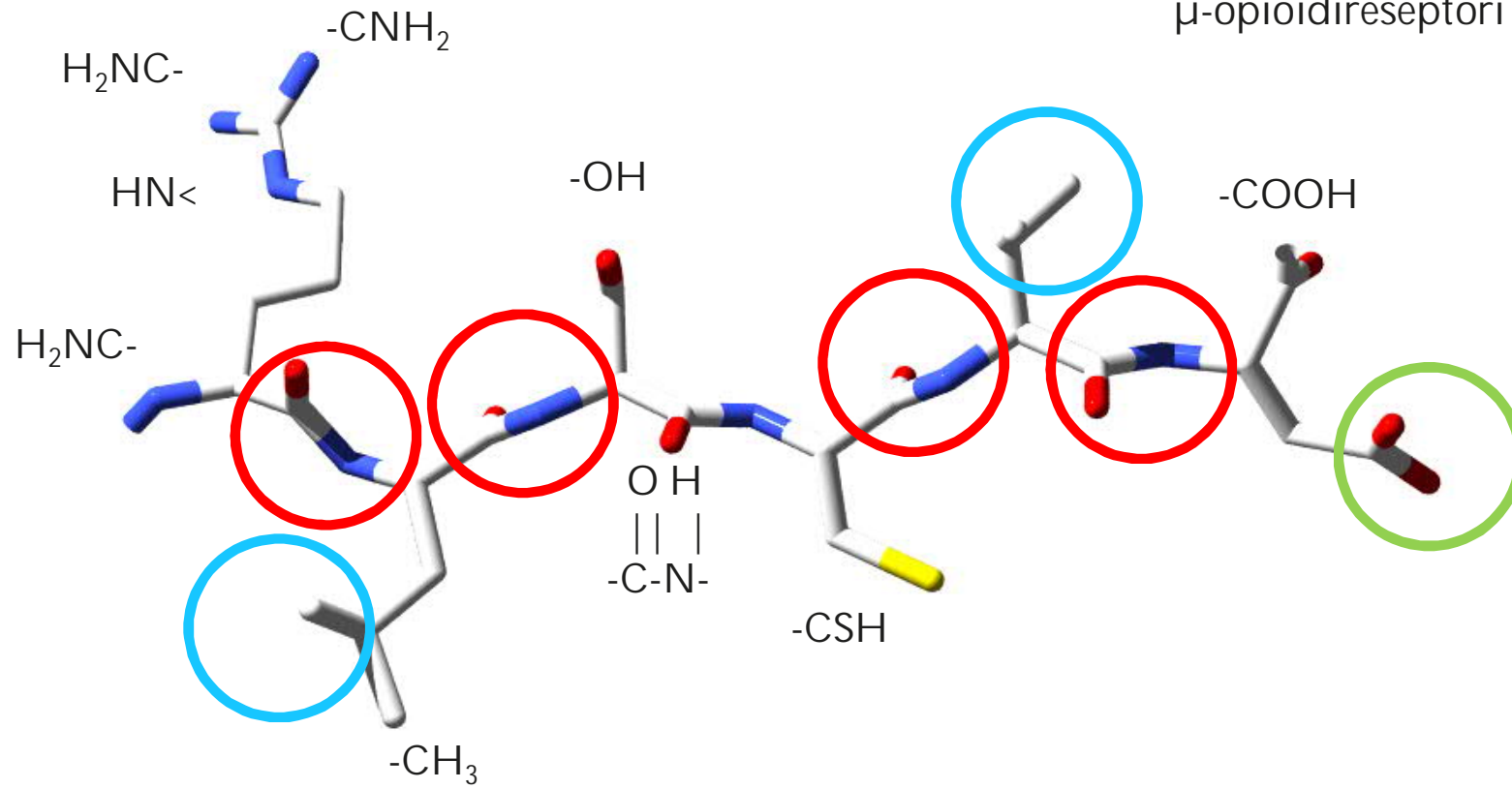
Fosfaattiryhmä



Fosfori on biologisissa aineissa aina ympäröitynä neljällä happimolekyylillä muodostaen fosfaattia

- Tärkeä sidosaine esim. DNA:n ja fosfolipidien rakenteessa
- Proteiiniaktiivisuuden säätelijä (fosforylaatio)

μ -opioidireseptori



-CNH₂

HN<

-CH₃

-OH

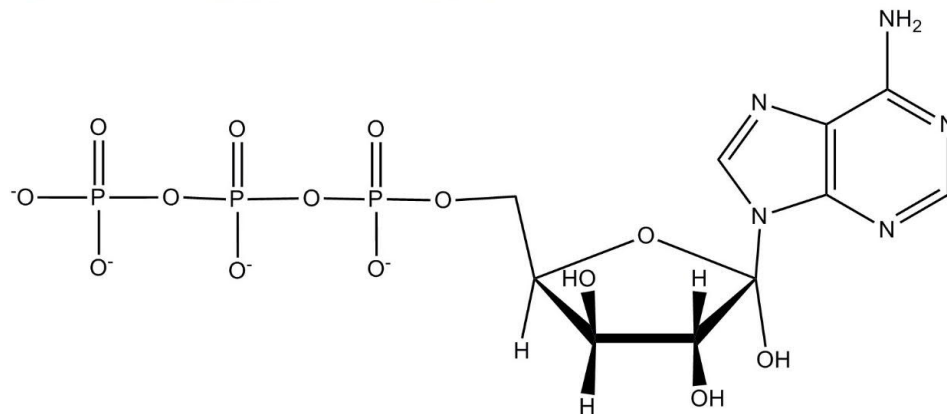
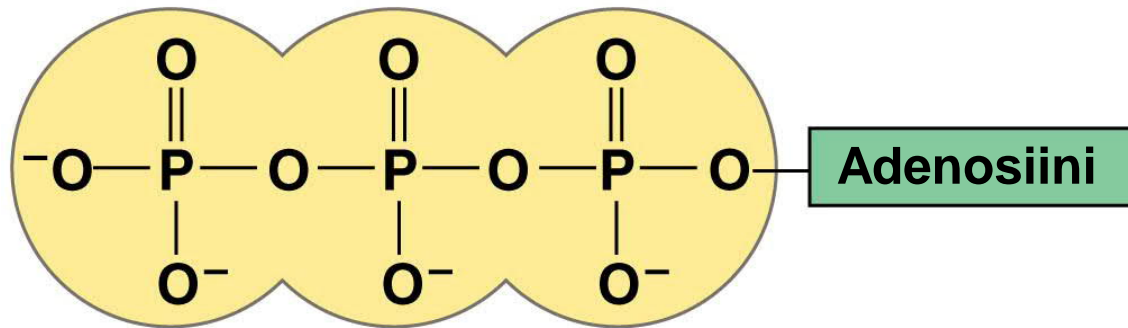
-CSH

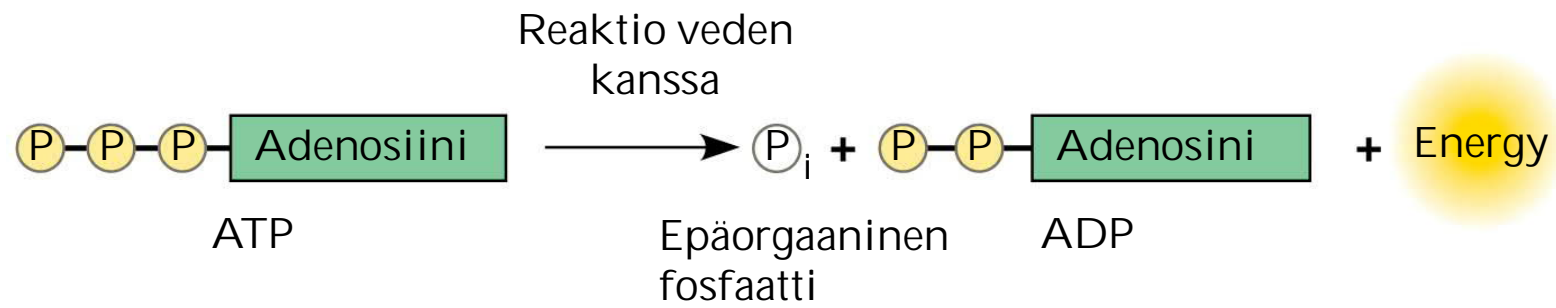
-COOH

Fosfaattiryhmät liittyvät usein energian siirtoon tai pitkien molekyylien liimaamiseen

Fosfaatti (PO_4^{2-}) on fosforihapon johdannainen, joka muodostaa erittäin kestäviä rakenteita

- Käytetään DNA-rihman muodostukseen
- Fosfaatilla on negatiivinen varaus, mikä tekee DNA:sta ja RNA:sta varautuneen ja estää sen poistumisen solusta.
- Fosfaatti on tärkeässä roolissa myös molekyylien aktiivisuuden säätelyssä
- ATP eli adenosiinitrifosfaatti koostuu adeniinirenkaasta, johon on kiinnittynyt kolme fosfaattiryhmää.
- Negatiivisesti varautuneet fosfaatit hylkivät toisiaan, jolloin fosfaatin irrotus molekyylistä vapauttaa energiaa.





Kiitos!



UNIVERSITY OF
EASTERN FINLAND

uef.fi

