

CHƯƠNG 28: HÓA HỌC CỦA SỰ SỐNG

28.1 Tổng quan về cấu trúc của các hợp chất sinh học

28.2 Lipid

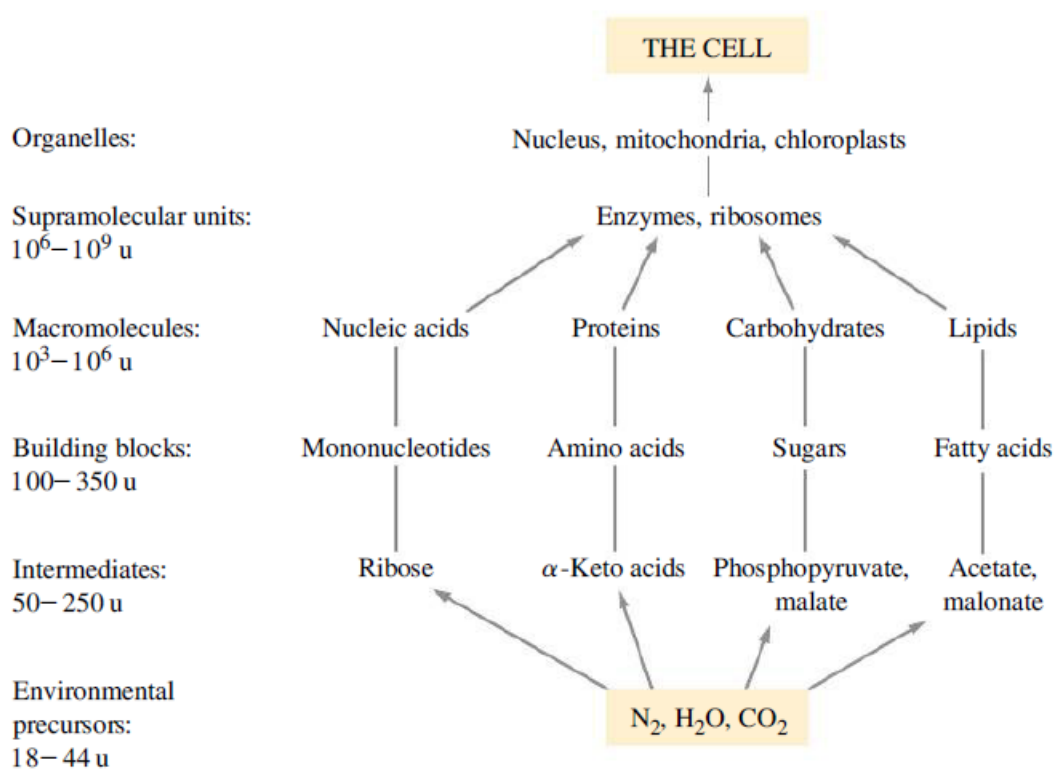
28.3 Carbohydrate

28.4 Protein

28.5 Quá trình trao đổi chất

28.6 Acid nucleic

cơ bản của sự sống. Các tế bào chứa nhiều loại cấu trúc con, chẳng hạn như hạt nhân, ty thể, và lục lạp (tế bào thực vật). Các tế bào kết hợp thành các mô; các mô có thể được nhóm thành các cơ quan; các cơ quan kết hợp thành các hệ cơ quan, và các hệ thống cơ quan tạo thành các cơ thể sống.



Hình 28.2 Cấu tạo tế bào

28.2 Lipid

Lipid được mô tả tốt nhất thông qua tính chất vật lý của chúng chứ không phải là thông tin về cấu trúc. Lipid là những thành phần của mô thực vật và động vật tan trong các dung môi phân cực thấp, chẳng hạn như chloroform, CCl_4 , diethyl ether, và benzene. Nhiều nhóm hợp chất phù hợp với mô tả này, nhưng chúng ta sẽ thảo luận một vài nhóm hợp chất trong đó đó.

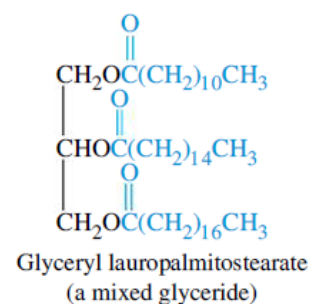
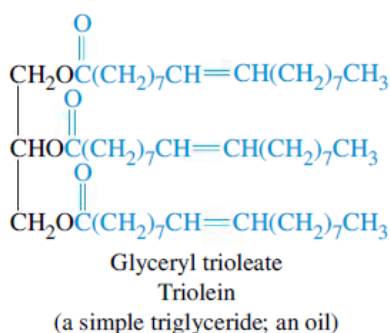
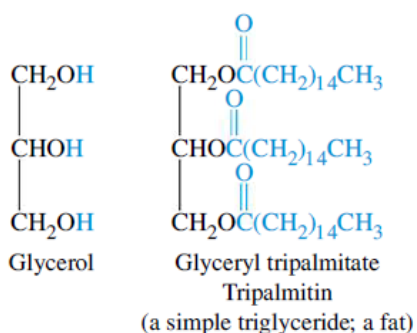
Triglyceride là ester của glycerol (1,2,3-propanetriol) và axit monocarboxylic (axit béo) mạch dài. Một số axit béo thông thường được liệt kê trong Bảng 28.1.

Triglyceride là một tên phổ biến; tên danh pháp hệ thống là triacylglycerol. Glycerol cung cấp khung sườn 3 carbon, và axit béo cung cấp các nhóm acyl.

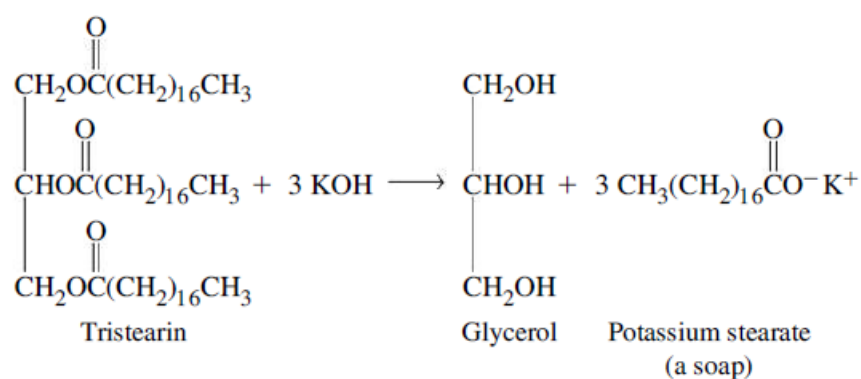
TABLE 28.1 Some Common Fatty Acids

Common Name	IUPAC Name	Formula
Saturated Acids		
Lauric acid	Dodecanoic acid	$C_{11}H_{23}CO_2H$
Myristic acid	Tetradecanoic acid	$C_{13}H_{27}CO_2H$
Palmitic acid	Hexadecanoic acid	$C_{15}H_{31}CO_2H$
Stearic acid	Octadecanoic acid	$C_{17}H_{35}CO_2H$
Unsaturated Acids		
Oleic acid	9-Octadecenoic acid	$C_{17}H_{33}CO_2H$
Linoleic acid	9,12-Octadecadienoic acid	$C_{17}H_{31}CO_2H$
Linolenic acid	9,12,15-Octadecatrienoic acid	$C_{17}H_{29}CO_2H$
Eleostearic acid	9,11,13-Octadecatrienoic acid	$C_{17}H_{29}CO_2H$

Nếu tất cả các nhóm acyl đều giống nhau, hợp chất là một triglyceride đơn giản; nếu các nhóm acyl khác nhau thì đây là một triglyceride hỗn hợp. Trong cách gọi tên hợp chất triglyceride, “glyceryl” là được đặt đầu tiên, tiếp theo là tên của ba nhóm acyl. Các nhóm acyl được đọc tên theo thứ tự gắn lên khung glyceryl. Hai nhóm acyl đầu tiên được gọi tên với kí tự “o” ở cuối cùng, và nhóm thứ ba với kí tự “ate” ở cuối cùng. Nếu tất cả các nhóm acyl đều giống nhau, thì chỉ dùng kí tự “ate” ở cuối cùng kết hợp với tiền tố “tri”.



Triglycerides có thể được thủy phân trong dung dịch kiềm để tạo ra glycerol và muối của axit béo. Quá trình thủy phân được gọi là phản ứng xà phòng hóa, và muối của acid béo còn được gọi là xà phòng. Ví dụ, quá trình thủy phân của tristearin với dung dịch KOH cho ra glycerol và xà phòng kali stearate.



Chất béo và dầu đều là triglyceride (glyceryl ester), nhưng mỗi loại khác nhau bởi bản chất của nhóm axit béo. Chất béo là glyceryl ester trong đó nhóm axit béo no chiếm ưu thế, là chất rắn ở nhiệt độ phòng. Dầu là loại ester trong đó có nhóm axit béo không bão hòa chiếm phần lớn và là chất lỏng ở nhiệt độ phòng. Thành phần của chất béo và dầu thay đổi và phụ thuộc không chỉ vào loài thực vật hoặc động vật, mà còn liên quan đến các yếu tố dinh dưỡng và khí hậu nơi sinh vật đó sinh sống. Một số chất béo và dầu thông dụng được liệt kê trong Bảng 28.2.

TABLE 28.2 Some Common Fats and Oils

Lipid	Component Acids, ^a % by Mass					
	Saturated			Unsaturated		
	Myristic	Palmitic	Stearic	Oleic	Linoleic	Linolenic
Fats						
Butter	7–10	24–26	10–13	28–31	1–3	0.2–0.5
Lard	1–2	28–30	12–18	40–50	7–13	0–1
Edible Oils						
Corn	1–2	8–12	2–5	19–49	34–62	—
Safflower	—	6–7	2–3	12–14	75–80	0.5–1.5

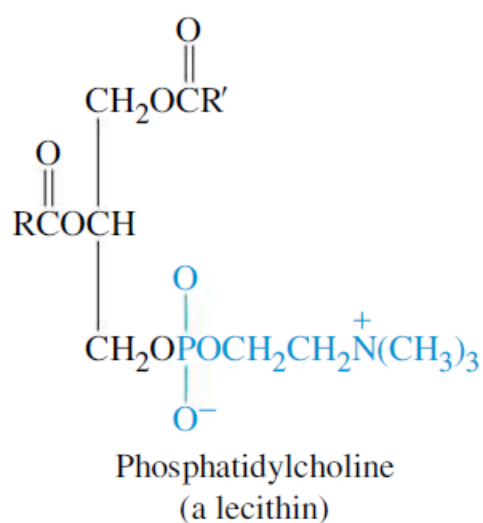
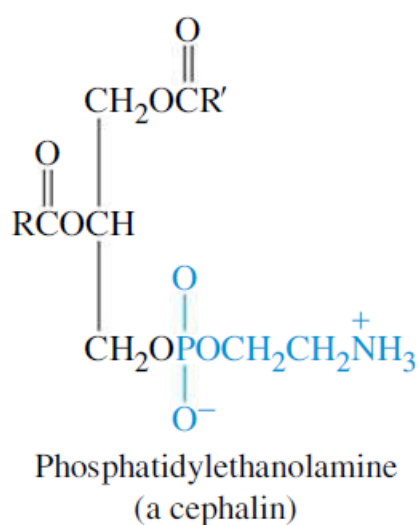
Ở dạng tinh khiết, chất béo và dầu đều không màu, không mùi và không vị. Đặc tính màu sắc, mùi, và vị của chất béo và dầu đến từ các tạp chất hữu cơ. Màu vàng của bơ là của β -carotene (một chất màu vàng cũng được tìm thấy trong cà rốt và cúc vạn thọ). Hương vị của bơ là do 3-hydroxy-2-butanone và diacetyl tạo thành.

Các chất béo và dầu không bão hòa có thể được biến đổi thành các chất bão hòa bởi phản ứng cộng hydrogen dưới tác dụng của xúc tác. Do đó, dầu hoặc chất béo có nhiệt độ nóng chảy thấp có thể được biến đổi thành chất béo có nhiệt độ nóng chảy cao hơn. Những chất béo này khi trộn với sữa đã tách kem, bổ sung thêm vitamin A, và màu nhân tạo, thì sẽ cho ra bơ thực vật (margarine). Sự không bão hòa trong chất béo hoặc dầu cũng được loại bỏ khi chất béo hoặc dầu phân hủy. Các chất béo và dầu được thủy phân và cắt đứt nối đôi bởi quá trình oxy hóa khi chúng tiếp xúc với nhiệt, không khí, và ánh sáng. Quá trình này xảy ra nghĩa là mỡ đã bị ôi thiu. Các axit béo phân tử lượng thấp được tạo ra bởi quá trình phân hủy có mùi khó chịu, ví dụ axit butyric có trong bơ ôi. Chất chống oxy hóa thường được thêm vào dầu (được sử dụng để nấu ăn ở nhiệt độ cao) để làm chậm quá trình oxy hóa của dầu ăn.

Bằng chứng y khoa cho thấy một mối quan hệ giữa việc tiêu thụ một lượng lớn chất béo bão hòa và tỷ lệ mắc bệnh động mạch vành. Vì lý do này, chế độ ăn kiêng đòi hỏi sự thay thế các axit béo chưa bão hòa thành các chất béo no trong thực phẩm. Nói chung, hầu hết các chất béo động vật là bão hòa, trong khi đó các chất béo có nguồn gốc thực vật và hải sản đều ở dạng không bão hòa.

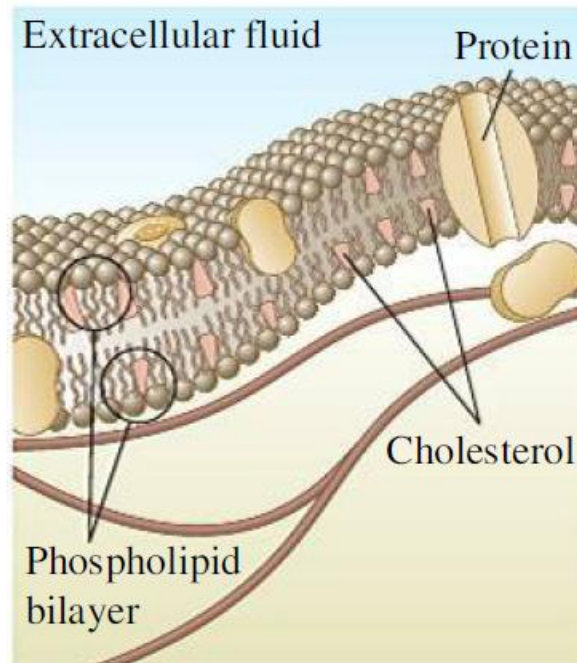
Phospholipid

Phospholipids (phosphatides) có ở tất cả các tế bào động vật và đặc biệt phổ biến trong mô thần kinh. Chúng có nguồn gốc từ glycerol, axit béo, axit phosphoric, và một bazơ chứa nitơ là ethanolamine hoặc choline. Trong những cấu trúc dưới đây, R và R' là các nhóm alkyl dài.



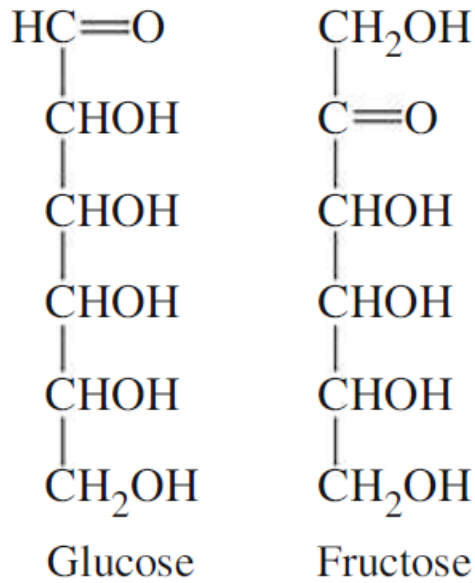
Giống như các phân tử xà phòng, phospholipid có đầu ưa nước (phosphate-ethanolamine hoặc phosphate-choline) và đuôi kỵ nước (hai chuỗi alkyl). Điều này cho phép phospholipids hoà tan và vận chuyển chất béo và dầu trong môi trường nước, đây chính là quá trình vận chuyển chất béo trong máu.

Màng tế bào (ranh giới ngoài của tất cả các tế bào sống) bao gồm một lớp kép phospholipid có đầu ưa nước hướng ra ngoài môi trường nước và đầu kỵ nước hướng vào trong môi trường cholesterol và protein.



28.3 Carbohydrate

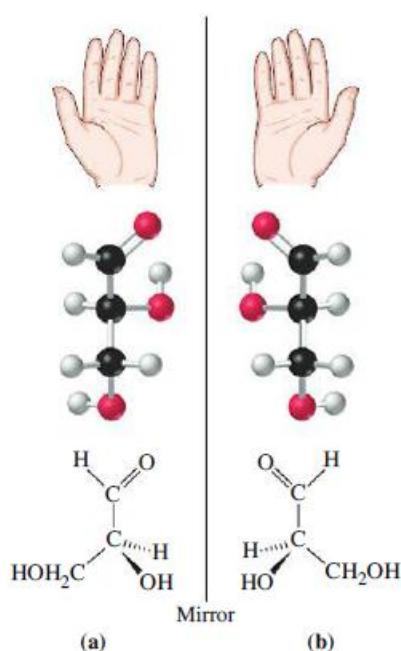
Carbohydrate đơn giản có nghĩa là carbon liên kết với các phân tử nước, $C_x(H_2O)_y$. Do đó, sucrose, hoặc đường mía, $C_{12}H_{22}O_{11}$ tương đương với $C_{12}(H_2O)_{11}$. Định nghĩa khác của carbohydrate là các polyhydroxy aldehyde, polyhydroxy ketone, và dẫn xuất của chúng, và hợp chất này sẽ hình thành các aldehyde hoặc ketone đơn khi xảy ra quá trình thủy giải. Carbohydrate nếu bao gồm các aldehyde thì được gọi là aldose; nếu bao gồm các ketone thì gọi là ketose. Carbohydrate có 5 carbon thì gọi là pentose, có 6 carbon thì gọi là hexose... Hai đường hexose rất thông dụng trong tự nhiên là glucose (aldose) và fructose (ketose).



Thuật ngữ dung chung cho tất cả các carbohydrate là glycose. Các carbohydrate đơn giản nhất được gọi là monosaccharide. Oligosaccharide là các phân tử lớn hơn bao gồm hai đến mười đơn vị monosaccharide liên kết với nhau. Tên gọi của carbohydrate có thể được dùng phản ánh số lượng thực tế của các đơn vị đó có mặt, chẳng hạn như disaccharide và trisaccharide. Mono- và oligosaccharide còn được gọi đơn giản là đường. Polysaccharide chứa hơn mười đơn vị monosaccharide trong cấu trúc phân tử của chúng, và chúng rất đa dạng về kích thước.

<i>Glycoses</i>	{	<p><i>Monosaccharides</i></p> <p style="padding-left: 20px;">aldoses (aldotriose, aldotetrose, . . .)</p> <p style="padding-left: 20px;">ketoses (ketotriose, ketotetrose, . . .)</p> <p><i>Oligosaccharides</i> (from two to ten monosaccharide units)</p> <p style="padding-left: 20px;">disaccharides (e.g., sucrose)</p> <p style="padding-left: 20px;">trisaccharides (e.g., raffinose)</p> <p style="padding-left: 20px;">and so on.</p> <p><i>Polysaccharides</i> (more than ten monosaccharide units)</p> <p style="padding-left: 20px;">(e.g., starch and cellulose)</p>
-----------------	---	---

Glycose đơn giản nhất là 2,3-dihydroxypropanal (glyceraldehyde), là một aldotriose. Nguyên tử C trung tâm trong glyceraldehyde gắn bốn nhóm thế khác nhau, và do đó là nguyên tử C này là một tâm thủ tính (chiral). Các phân tử thủ tính này là một dạng đồng phân lập thể, hay còn gọi là đồng phân quang học. Đối với hợp chất glyceraldehyde có hai cấu trúc khác nhau, không thể trùng khớp với nhau, giống như hình ảnh của bàn tay trái và phải hoặc vật và ảnh qua gương. Hai cấu trúc này là đối phân của nhau (enantiomer).



Các hợp chất này ảnh hưởng đến ánh sáng phân cực phẳng. Sự tương tác giữa tia sáng phân cực và điện tử của các hợp chất sẽ gây ra sự xoay mặt phẳng ánh sáng phân cực. Một đối phân sẽ làm xoay mặt phẳng ánh sáng phân cực sang phải theo chiều kim đồng hồ - gọi là (+) hay hữu triền (dextro-rotatory), và đối phân còn lại cũng sẽ xoay mặt phẳng ánh sáng phân cực với độ xoay tương đương nhưng lại sang trái theo chiều ngược chiều kim đồng hồ - gọi là (–) hay tả triền (levo-rotatory). Bởi vì khả năng làm xoay mặt phẳng ánh sáng phân cực nên các đồng phân này được gọi là

có tính quang hoạt, và các đồng phân này được gọi là đồng phân quang học. Hầu hết các hợp chất thể hiện tính quang hoạt khi cấu trúc có chứa ít nhất 1 tâm C bất đối xứng hay tâm C thủ tính.

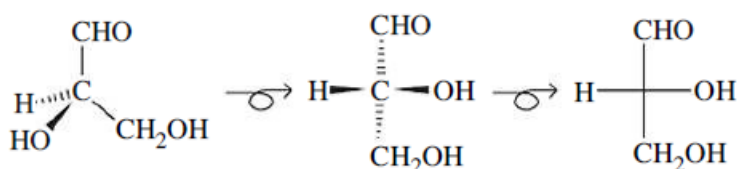
Sự sắp xếp các nhóm thế tại tâm C thủ tính được gọi là cấu hình tuyệt đối. Sử dụng hệ thống danh pháp R, S để miêu tả cấu hình tuyệt đối của tâm thủ tính. Cấu hình của glyceraldehyde được thể hiện dưới 2 dạng (S)-glyceraldehyde và (R)-glyceraldehyde. Lưu ý rằng không có một mối quan hệ ràng buộc giữa cấu hình tuyệt đối và tính quang hoạt (+/-; dextro/levo). Muốn xác định được cấu hình R hay S sẽ là đồng phân tả triên hay hữu triên thì phải sử dụng phổ tia X. Và thông qua phương pháp này, người ta đã xác định được (R)-(+)-glyceraldehyde và (S)-(-)-glyceraldehyde.

Ngoài ra còn có một hệ thống danh pháp khác dành cho carbohydrate được nhà hóa học Đức, Emil Fischer phát triển, đó chính là hệ thống danh pháp D (dextro-) và L (levo-) dành cho tâm C thủ tính. Như vậy dựa vào hệ thống danh pháp này ta có hai cấu trúc: D-(+)-glyceraldehyde và L-(-)-glyceraldehyde.

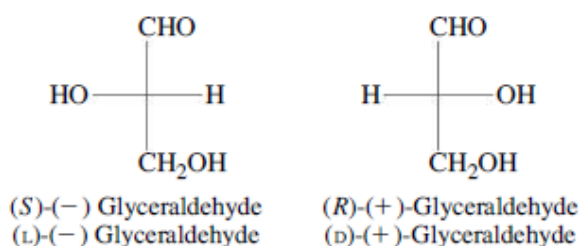
Chúng ta có thể dùng nét liền hoặc nét đứt để biểu diễn cấu trúc ba chiều của hợp chất đơn giản chứa 1 đến 2 tâm thủ tính. Tuy nhiên đối với carbohydrate chứa nhiều tâm thủ tính hơn thì cách biểu diễn này không còn phù hợp nữa. Vì thế Emil Fischer đã biến cấu trúc ba chiều thành cấu trúc hai chiều, đây gọi là hình chiếu Fischer.

Các nối giữa nguyên tử C và 4 nhóm thế được vẽ thành hình chữ thập, với nguyên tử C trung tâm là giao điểm của hình chữ thập. Đường nằm ngang thể hiện các nối hướng về phía người quan sát, đường nằm dọc thể hiện các nối hướng ra xa người

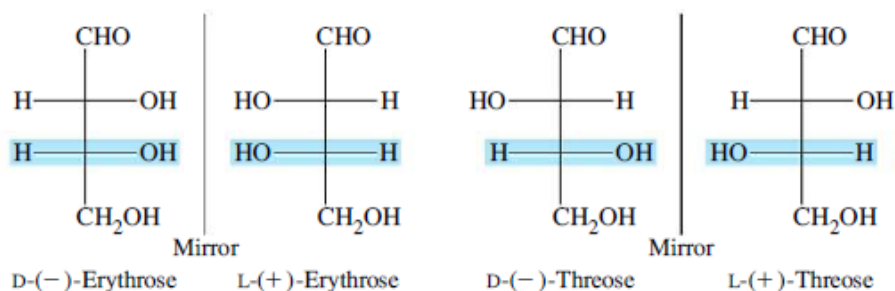
quan sát. Hình vẽ dưới đây miêu tả cách chuyển từ công thức phối cảnh thành công thức Fischer. Nhóm H và OH sẽ được kéo về phía người quan sát, trong khi đó 2 nhóm CH₂OH và CHO sẽ tự động nằm hướng ra xa người quan sát. Lưu ý rằng công thức Fischer khác với công thức Lewis (không thể hiện thông tin về hóa lập thể).



Trong công thức Fischer, mạch carbon của phân tử được sắp xếp theo chiều từ trên xuống dưới. Vị trí trên cùng được chọn là nhóm có số oxy hóa cao nhất, và vị trí thấp nhất là nhóm có số oxy hóa thấp nhất. Các nhóm thế khác được gắn hai bên của mạch carbon chính.



Dựa trên công thức Fischer, cấu hình D/L của đường được đề nghị như sau: nếu nhóm OH gắn ở carbon áp chót nằm bên phải thì cấu hình đó gọi là D, và nếu nhóm OH này nằm bên trái thì cấu hình đó gọi là L. Dựa trên quy ước đó, tất cả đường D đều có cấu hình giống nhau tại carbon áp chót.



D-Erythrose và L-erythrose là hai đối phân của nhau, D-threose và L-threose cũng là hai đối phân của nhau. Hai cấu trúc D-erythrose và D-threose không phải là hình và ảnh qua gương của nhau, chúng là đồng phân của nhau và đều có tính quang hoạt. Hai đồng phân này được gọi là hai xuyên lập thể phân.

Hai đối phân chỉ khác nhau về hướng xoay của ánh sáng phân cực phẳng. Hai xuyên lập thể phân thì khác nhau mức độ xoay của ánh sáng phân cực phẳng. Vì thế hai xuyên lập thể phân khác nhau về tính chất vật lý và hóa học, độ tan khác nhau trong một dung môi cụ thể và phản ứng với cùng một tác chất ở các vận tốc phản ứng khác nhau.

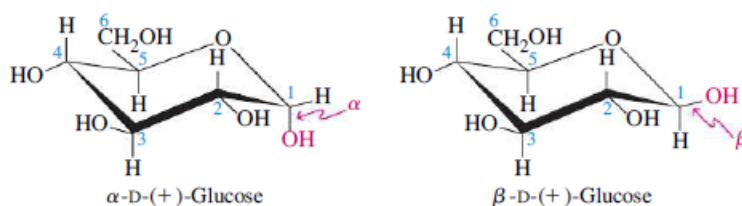
Hỗn hợp chứa lượng tương đương cấu hình D và L của một hợp chất được gọi là hỗn hợp tiêu triền. Hỗn hợp này không làm xoay mặt phẳng ánh sáng phân cực sang trái hay sang phải. Kí hiệu DL-erythrose là để chỉ hỗn hợp tiêu triền. Thông thường khi tổng hợp phân tử có tâm thủ tính thì sản phẩm thu được sẽ là hỗn hợp tiêu triền. Bởi vì quá trình tạo ra những tâm thủ tính là một quá trình ngẫu nhiên, xác suất cho mỗi trường hợp là 50%.

Nếu muốn thu được chỉ một đồng phân quang học duy nhất thì hỗn hợp tiêu triền phải được phân tách ra thành các đối phân. Đôi khi quá trình này phải sử dụng enzyme để phản ứng với một đối phân này nhưng lại không phản ứng với đối phân kia.

Monosaccharide

Có 16 aldohexose, nhưng chỉ có 3 dạng tồn tại nhiều trong tự nhiên là: D-glucose, D-mannose, và D-galactose. Ba phân tử đường đó tồn tại ở dạng mạch thẳng với hàm lượng rất nhỏ (~0.5%). Dạng tồn tại chủ yếu của chúng là dạng vòng. Trong

quá trình đóng vòng, nhóm OH của C-5 sẽ cộng vào nhóm carbonyl C-1 và tạo ra vòng 5 nguyên tử C và 1 nguyên tử O. Cấu trạng của vòng 6 này là cấu trạng ghế.



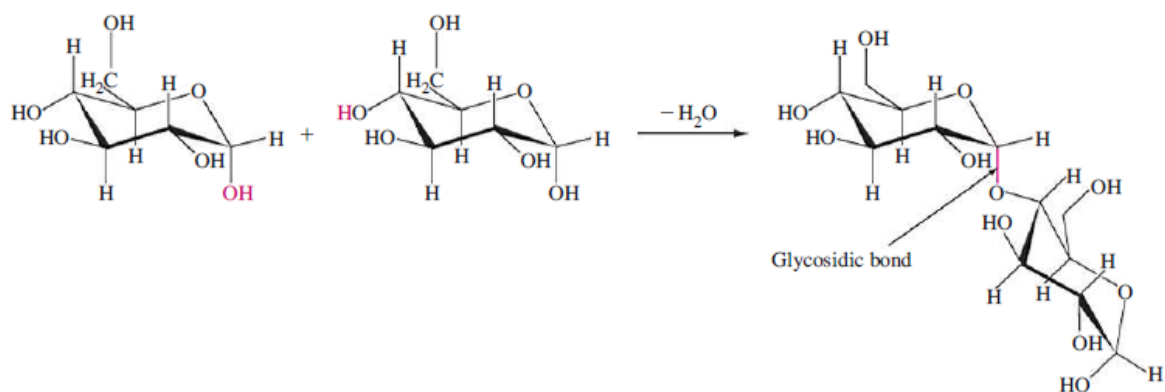
Khi dạng mạch thẳng chuyển thành dạng vòng thì 1 tâm thủ tính mới được tạo ra tại C-1. Khi đó sẽ có 2 kiểu định hướng tại tâm thủ tính mới này. Với cấu hình α , nhóm OH tại C-1 sẽ ở vị trí trục, hướng xuống dưới, và với cấu hình β thì nhóm OH sẽ ở vị trí xích đạo hướng ra khỏi vòng.

Cách gọi tên các monosaccharide dạng vòng khá phức tạp, nhưng chúng sẽ được gọi theo tên của dạng mạch thẳng. Như D-(+)-glucose tương ứng với cấu hình D của glucose ở dạng mạch thẳng, và đây là dạng hữu triền. Như α -D-(+)-glucose tương ứng với cấu hình α -tại C-1 của đường D-glucose.

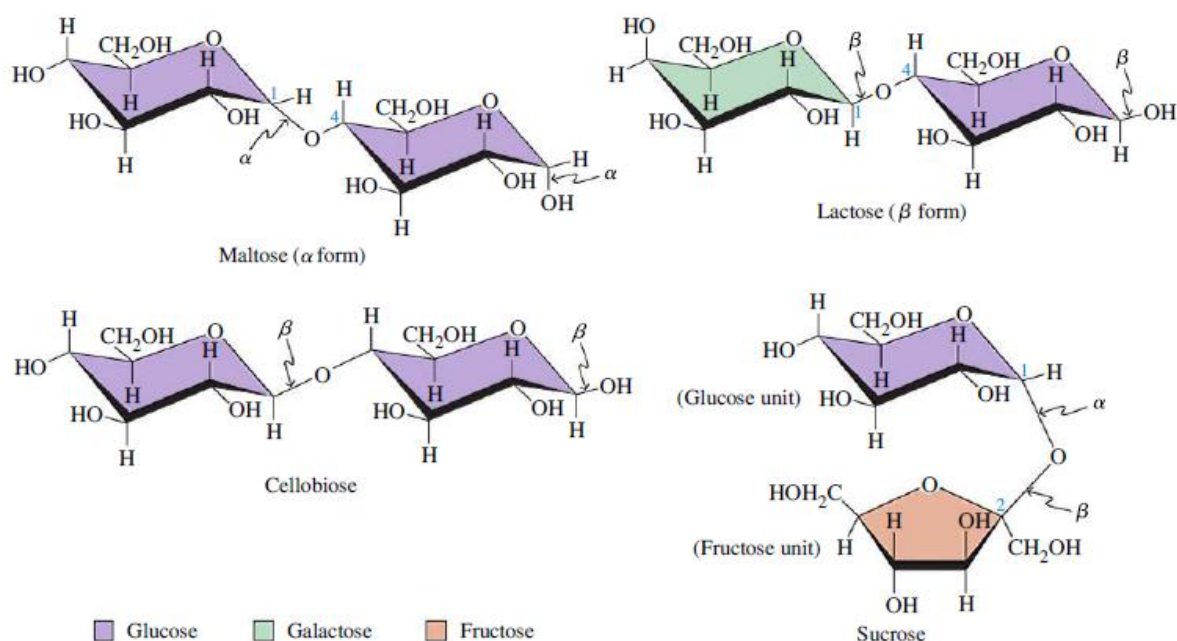
Monosaccharide như đường glucose còn được gọi là đường khử. Trong quá trình cân bằng giữa dạng mạch thẳng và mạch vòng của loại đường này, một lượng vừa đủ dạng mạch thẳng đã gây ra phản ứng oxy hóa khử với $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$. $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ sẽ bị khử thành kết tủa Cu_2O màu đỏ và phần aldehyde của đường sẽ bị oxy hóa thành acid. Dung dịch thuốc thử đường khử là phức của ion $\text{Cu}^{2+}/\text{OH}^-$ với ion tartrate (thuốc thử Fehling) hay với ion citrate (thuốc thử Benedict).

Disaccharide

Hai phân tử monosaccharide kết hợp lại với nhau bằng quá trình khử một phân tử H_2O – phản ứng ngưng tụ.



Nối hóa học được tạo ra giữa 2 phân tử monosaccharide được gọi là nối glycosic. Và kết quả của quá trình này là một phân tử disaccharide. Phân tử disaccharide được xem xét dựa trên hai phân tử monosaccharide và cấu hình của nối glycosic giữa chúng là alpha hay beta. Một số disaccharide tự nhiên như maltose, cellobiose, lactose và sucrose.



Trong cấu trúc của maltose, 1 nguyên tử H trên nhóm hydroxyl gắn tại C-1 của một phân tử glucose phản ứng với nhóm hydroxyl gắn tại C-4 của phân tử glucose còn lại. Hai nhóm đường được gắn kết với nhau bởi nối alpha. Quá trình cân bằng giữa dạng vòng và dạng mạch thẳng của maltose có thể xảy ra, do đó maltose là một đường

khử. Maltose được sinh ra nhờ hoạt động của enzyme maltase trên chất nền tinh bột. Trong nấm, maltose xảy ra quá trình lên men, trước tiên sẽ hình thành glucose và sau đó sẽ tạo thành ethanol và CO₂.

Cellbiose có thể thu được bằng quá trình thủy giải cellulose. Cellbiose chính là glucose-glucose disaccharide với nối dạng beta. Latose, hay đường sữa, tồn tại tự nhiên trong sữa. Hàm lượng lactose trong sữa vào khoảng 0-7% tùy theo loại động vật khác nhau. Lactose là một loại galactose-glucose disaccharide với nối dạng beta. Sucrose là dạng đường ăn thông dụng (từ mía hoặc củ cải đường), đây là một gluco-fructose disaccharide nối dạng 1alpha-2beta. Với đường sucrose thì cả 2 hai phân tử đường dạng vòng đều không thể chuyển đổi thành dạng mạch thẳng do đó sucrose không phải là đường khử.

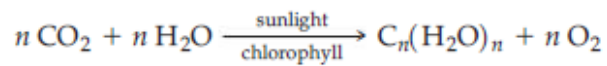
Polysaccharide

Polysaccharide bao gồm nhiều phân tử monosaccharide kết hợp lại với nhau thông qua cầu nối oxygen tạo thành 1 mạch dài. Tinh bột, với phân tử lượng vào khoảng 20.000 và 100.000 u, là một loại carbohydrate dự trữ của nhiều loại thực vật và nó chiếm thành phần lớn trong ngũ cốc và khoai tây. Glycogen là dạng carbohydrate dự trữ của động vật, chúng được lưu trữ trong gan và mô cơ, chúng có khối lượng phân tử lớn hơn tinh bột, và mạch carbon phân nhánh hơn nhiều. Cellulose là thành phần cấu trúc của thực vật, chúng là thành phần chính trong bột gỗ, cotton và rơm rạ. Quá trình thủy giải hoàn toàn cellulose sẽ cho ra glucose. Cellulose có khối lượng phân tử khoảng 300.000-500.000 u, tương ứng với khoảng 1.800-3.000 phân tử glucose. Hầu hết các động vật bao gồm cả con người không có enzyme để thủy phân nối beta, vì thế chúng không thể tiêu hóa cellulose để làm thức ăn. Một số loài vi

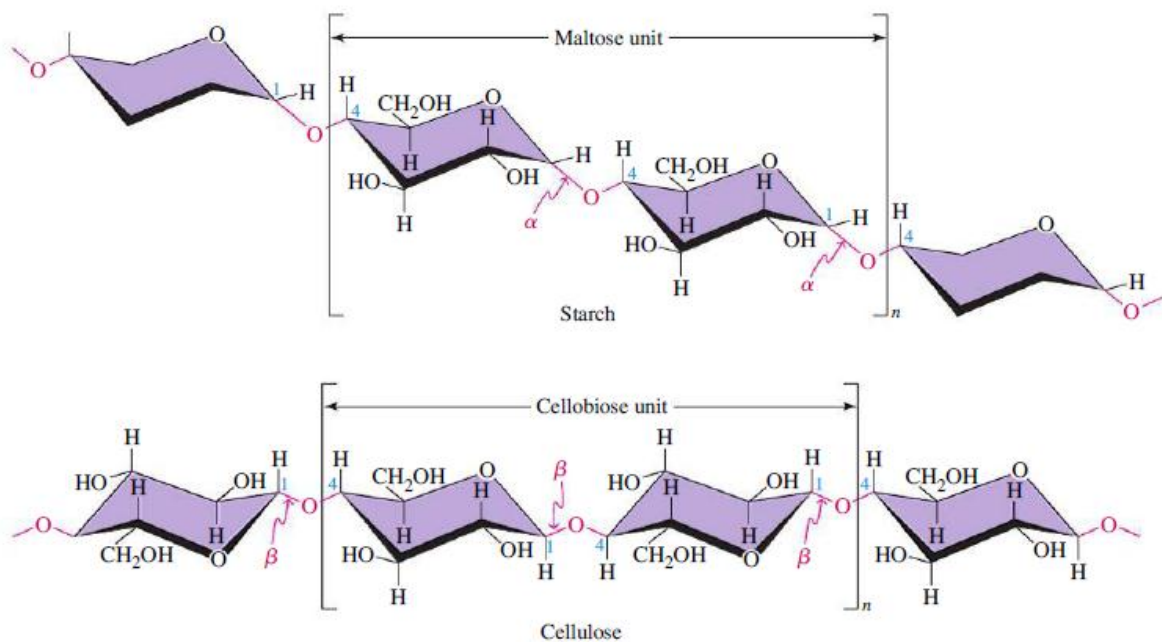
khuẩn trong động vật nhai lại (bò, nai, lạc đà) và mỗi một có thể thủy giải cellulose để làm thức ăn.

Quá trình quang hợp

Quá trình quang hợp là sự chuyển đổi CO_2 và nước thành carbohydrate trong cây xanh. Quá trình quang hợp cần xúc tác là chlorophyll và ánh sáng mặt trời.



Cơ chế của phản ứng quang hợp được đề nghị bởi Melvin Calvin (đoạt giải Nobel năm 1961), quá trình này bao gồm khoảng 100 bước liên tục nhằm chuyển đổi 6 mol CO_2 thành 1 mol glucose. Để làm rõ cơ chế của quá trình quang hợp người ta sử dụng đồng vị ^{14}C . Quá trình quang hợp được chia làm 2 giai đoạn: (1) quá trình chuyển đổi năng lượng ánh sáng thành năng lượng hóa học-phản ứng sáng; (2) phản ứng tổng hợp carbohydrate được xúc tác bởi enzyme-phản ứng tối (xảy ra trong điều kiện thiếu ánh sáng).



Sinh khối

Sinh khối là tất cả các vật chất/dạng sống. Phần quan trọng nhất của sinh khối là các vật liệu hữu cơ được tạo ra bởi quá trình quang hợp; các vật liệu đó là cây xanh hoặc các thành phần chính của chúng như: tinh bột, cellulose và đường. Sinh khối thực vật có thể được sử dụng trực tiếp như là nhiên liệu, hoặc cần phải được chuyển đổi thành các vật liệu dạng khí, lỏng hoặc rắn, chúng được sử dụng như nhiên liệu hoặc vật liệu hóa học dạng thô.

Quá trình chuyển đổi quen thuộc và sử dụng rộng rãi là quá trình lên men đường tạo thành ethanol. Quá trình lên men bao gồm quá trình phân hủy các vật liệu hữu cơ trong điều kiện kỵ khí và dưới sự hỗ trợ của vi sinh vật. Ở Bắc Mỹ, vật liệu thô của quá trình lên men tạo ethanol là bắp.

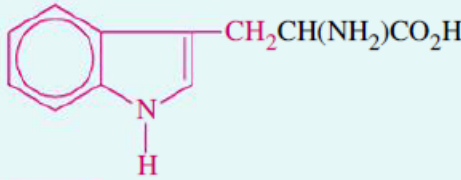
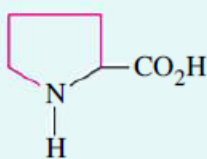
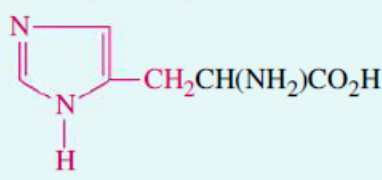
Quá trình chuyển đổi vật liệu thực vật thành nhiên liệu hóa thạch cần quá trình và thời gian địa chất phù hợp, vì vậy trong tương lai đây là một nguồn nhiên liệu sẽ bị hạn chế. Hầu hết các vật liệu làm từ nhiên liệu hóa thạch đều có thể làm trực tiếp từ cellulose. Methanol (rượu gỗ) được tạo thành từ quá trình chưng cất phá hủy gỗ (pyrolysis). Cellulose có thể được thủy giải để tạo thành glucose và sau đó chuyển đổi thành ethanol bởi quá trình lên men. Quá trình lên men cũng có thể được sử dụng để tạo ra một loạt các sản phẩm oxy hóa như alcohol, ketone. Như vậy, toàn bộ các hợp chất hữu cơ đều có thể được tạo ra từ CO_2 và H_2O , và năng lượng cần cho quá trình này là năng lượng mặt trời.

28.4 Protein

Khi một phân tử protein bị thủy giải trong môi trường acid loãng, bazơ loãng, hay xúc tác bởi enzyme, kết quả thu được là một hỗn hợp các alpha-amino acid. Amino acid là một acid carboxylic có chứa nhóm amine ($-\text{NH}_2$); alpha-amino acid có gắn nhóm

amino tại carbon alpha-carbon kế bên nhóm carboxyl -COOH . Protein là polymer phân tử lượng lớn bao gồm các đơn phân là alpha-amino acid. Có 20 loại alpha-amino acid được xác định là thành phần cơ bản tất yếu của protein động-thực vật.

TABLE 28.3 Some Common Amino Acids

Name	Symbol	Formula	pI ^a
Neutral Amino Acids			
Glycine	Gly	$\text{HCH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	6.03
Alanine	Ala	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	6.10
Valine ^b	Val	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	6.04
Leucine ^b	Leu	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	6.04
Isoleucine ^b	Ileu or Ile	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	6.04
Serine	Ser	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	5.70
Threonine ^b	Thr	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	5.6
Phenylalanine ^b	Phe	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	5.74
Methionine ^b	Met	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	5.71
Cysteine	Cys	$\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	5.05
Cystine	(Cys) ₂	$[\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}]_2$	5.1
Tyrosine	Tyr	$4\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	5.70
Tryptophan ^b	Trp		5.89
Proline ^c	Pro		6.21
Acidic Amino Acids			
Aspartic acid	Asp	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	2.96
Glutamic acid	Glu	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	3.22
Basic Amino Acids			
Lysine ^b	Lys	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	9.74
Arginine	Arg	$\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	10.73
Histidine	His		7.58

^apH of isoelectric point.

^bEssential amino acids. In addition, arginine and glycine are required by the chick, arginine by the rat, and histidine by human infants.

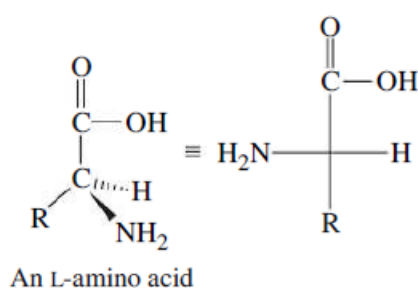
^cThe secondary amino group makes proline an α -imino acid. Nevertheless, it is commonly listed with amino acids.

Protein được tìm thấy ở tất cả các cơ thể sống. Trong động vật, protein nằm ở cơ bắp, da, tóc, và các cơ quan. Enzyme đóng vai trò xúc tác các phản ứng sinh hóa. Hormone điều khiển các quá trình chuyển hóa. Kháng thể chống lại các tác nhân ngoại lai tấn công cơ thể. Tất cả đều là protein.

Amino acid

Ngoại trừ glycine ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$), tất cả amino acid tự nhiên đều là có tính quang hoạt và hầu hết đều có cấu hình L.

Các amino acid có 1 nhóm NH_2 thay thế cho nhóm OH của carbohydrate. Xét hình chiếu Fischer của các amino acid thì cấu hình L của amino acid biểu diễn nhóm NH_2 nằm phía bên trái của khung carbon.



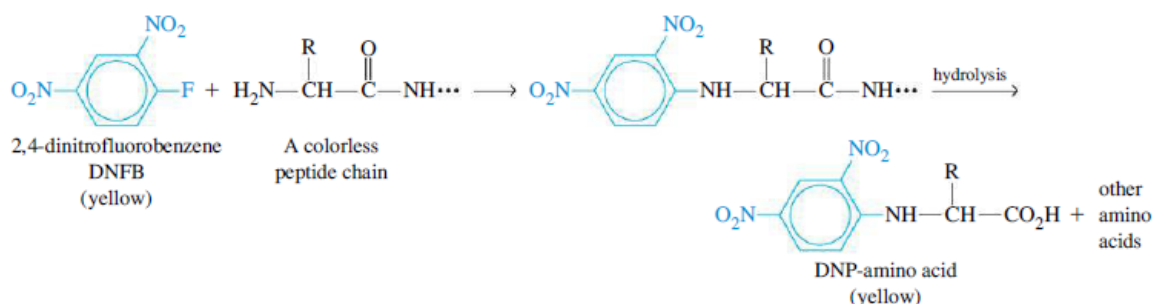
Amino acid là dạng tinh thể không màu, nhiệt độ nóng chảy cao, độ tan trong nước vừa phải. Trong dung dịch acid mạnh (pH thấp), amino acid tồn tại dưới dạng cation. Proton của dung dịch acid gắn vào cặp electron tự do của nguyên tử nitơ của nhóm NH_2 . Trong dung dịch bazơ mạnh, anion được tạo ra thông qua việc mất proton của nhóm carboxylic COOH và nhóm NH_3^+ . Tại điểm đẳng điện, amino acid mất proton của nhóm COOH nhưng vẫn giữ lại nhóm NH_3^+ . Sản phẩm lúc này là một ion lưỡng cực hay còn gọi là zwitterion.

Một tripeptide có 3 phân tử amino acid và có 2 nối peptide. Một lượng lớn amino acid kết hợp lại với nhau sẽ tạo thành polypeptide.

Phân tử amino acid nằm ở một đầu của một chuỗi polypeptide có chứa nhóm NH_2 tự do, được gọi là đầu N-. Đầu còn lại của chuỗi polypeptide có chứa nhóm COOH tự do, được gọi là đầu C-. Cấu trúc của polypeptide được viết với đầu N- ở bên trái và đầu C- bên phải. Danh pháp của polypeptide được gọi theo tên của nhóm amino acid đầu C-, và những amino acid khác trong mạch được xem như là nhóm thế (âm cuối của các amino acid được thay đổi từ *ine* thành *yl*). Tên viết tắt của được sử dụng khá thông dụng khi gọi tên polypeptide.

Trình tự chuỗi amino acid

Một chuỗi gồm tripeptide bao gồm 3 amino acid đã biết: A, B, và C. Vậy cấu trúc chính xác của chuỗi này là: ABC, BAC,...? Tổng cộng có 6 khả năng xảy ra. Nếu chuỗi peptide dài hơn nữa, số khả năng sẽ là rất lớn. Vì vậy việc xác định trình tự của chuỗi peptide là một vấn đề rất quan trọng.



▲ FIGURE 28-10

Experimental determination of amino acid sequence

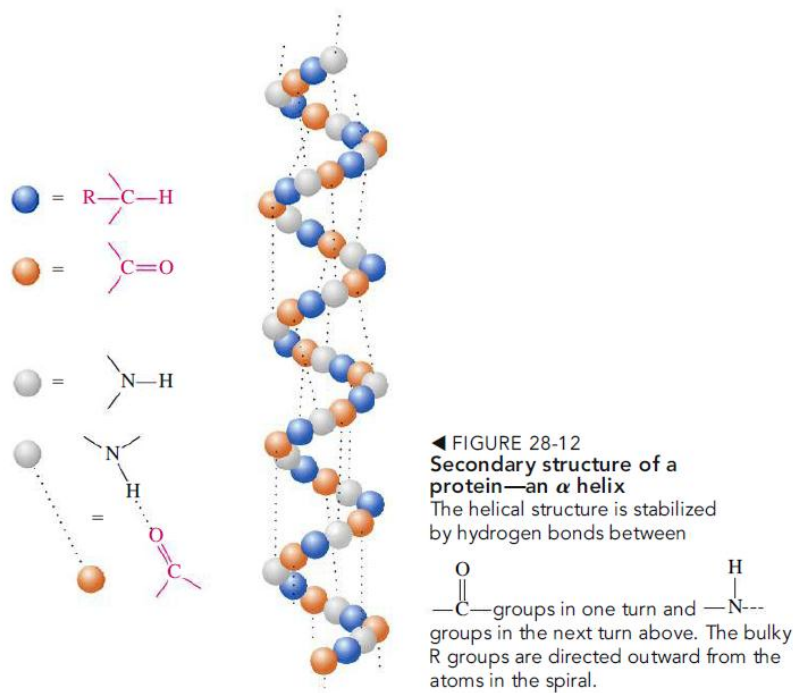
In the reaction between DNFB and a polypeptide, the N-terminal amino acid ends up with the yellow marker (a dinitrophenyl group, DNP) attached to it. By gentle hydrolysis and repeated use of the marker, a polypeptide chain can be broken down and the sequence of the individual units determined.

Sự phân biệt giữa polypeptide lớn và protein còn chưa được thống nhất. Thông dụng nhất, người ta chấp nhận rằng nếu phân tử khối lớn hơn 10,000u (khoảng 50-75 phân tử amino acid) thì hợp chất này được gọi là protein. Protein có điểm đẳng điện đặc trưng, và tính acid hoặc bazơ phụ thuộc vào thành phần amino acid. Khi protein bị nung nóng, xử lý với dung dịch muối, hoặc tiếp xúc với tia UV thì cấu trúc protein sẽ

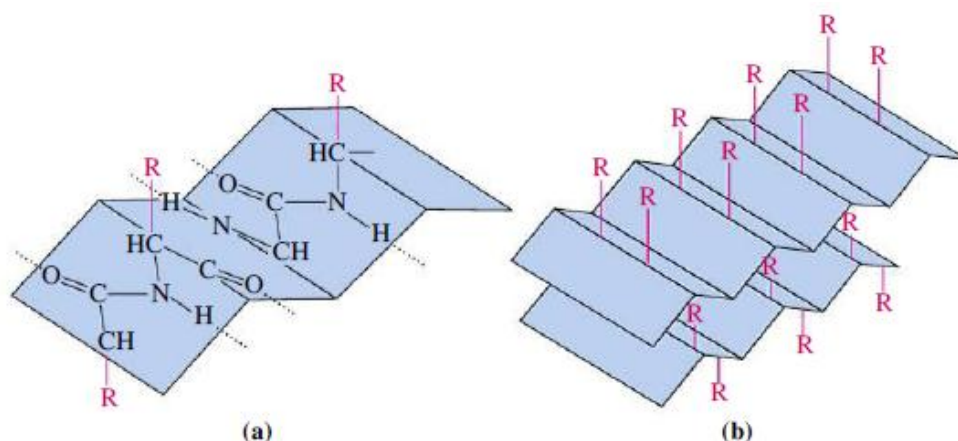
có sự thay đổi phức tạp, được gọi là sự biến tính. Sự biến tính thường dẫn đến giảm độ hòa tan và mất hoạt tính sinh học. Protein tóc có khả năng tạo ra sự biến tính thuận nghịch. Protein tóc (keratin) có chứa nối disulfide (S-S). Khi tóc được xử lý với các tác chất khử, nối disulfide sẽ bị phá hủy-quá trình biến tính, tóc sẽ được tạo thành kiểu mong muốn. Sau đó, tóc sẽ được xử lý với tác chất oxy hóa êm dịu, nối disulfide sẽ được tái tạo lại vào tóc sẽ giữ nguyên kiểu tạo hình mà ta đã thực hiện.

Cấu trúc của protein

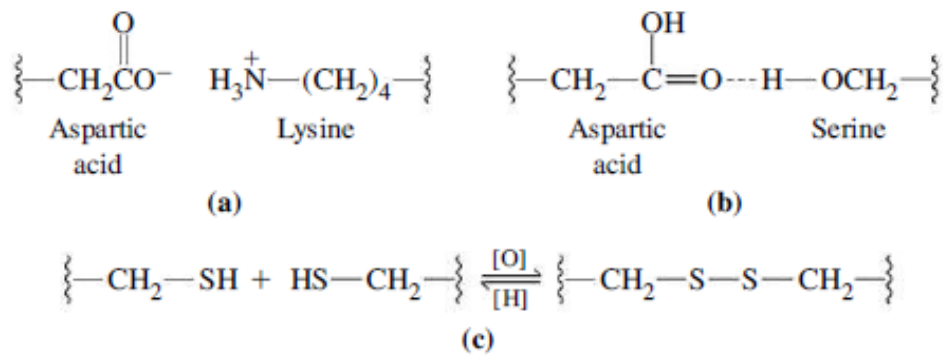
Protein tồn tại 4 mức độ cấu trúc (bậc 1-4). Cấu trúc bậc 1 của protein chính là thứ tự chính xác của chuỗi amino acid trong mạch polypeptide làm nên phân tử protein. Cấu trúc hay hình dạng của những chuỗi protein chính là cấu trúc bậc 2 của chúng. Năm 1951, dựa trên phổ X-ray của polylysine (phân tử protein tổng hợp), Linus Pauling và R.B. Corey đã đề nghị dạng định hướng của polypeptide này là dạng xoắn ốc (helical). Dạng xoắn ốc này có thể có chiều trái hoặc phải, tuy nhiên protein này chỉ bao gồm 1 loại amino acid nên cấu trúc xoắn của nó có chiều phải.



Những kiểu định hướng khác cũng có thể xảy ra. Ví dụ như beta-keratin và sợi tơ lụa được sắp xếp theo dạng phiến gấp. Trong những protein này, các mạch nhánh được mở rộng ở cả phía trên và phía dưới của phiến gấp, và có nối hydrogen giữa những phân tử khác nhau (nối liên peptide) nằm cách nhau 0.47 nm. Các phiến chồng lên nhau và cách nhau khoảng 1.0 nm. Một số protein như gamma-globulin có dạng vô định hình, vì thế chúng không được xác định cấu trúc bậc 2.



Rất nhiều protein có những cấu trúc phụ thêm ngoài sự nối dài còn có thể cuộn xoắn hay thắt nút... Hình dạng cuối cùng của phân tử protein được sẽ được đề cập trong cấu trúc bậc 3. Bởi vì nối hydrogen liên phân tử khá yếu nên chúng ta muong muốn thay thế những nối hydrogen này bằng phân tử nước, khi phân tử protein được đặt trong nước. Khi đó, dạng xoắn alpha sẽ mở ra và có cấu trúc ngẫu nhiên. Nhưng với các thí nghiệm thực tế điều đó không xảy ra, điều đó có thể kết luận rằng có những lực khác ảnh hưởng đến sự liên kết các chuỗi xoắn alpha dài thành dạng hình học nhất định. Cấu trúc bậc 3 của myoglobin có 3 loại nối được xác định như sau.



Phân tử hemoglobin bao gồm 4 mạch polypeptide riêng biệt hay còn gọi là tiểu đơn vị. Sự sắp xếp của 4 tiểu đơn vị này tạo nên một cấu trúc bậc cao hơn gọi là cấu trúc bậc 4. Hemoglobin bao gồm 4 mạch polypeptide; 2 mạch alpha với 141 phân tử amino acid và 2 mạch beta với 145 phân tử amino acid.