

# ОГЛАВЛЕНИЕ

## Основы биохимии 11

### Химия

|                                               |    |
|-----------------------------------------------|----|
| Периодическая система элементов               |    |
| Д.И. Менделеева .....                         | 12 |
| Изомерия .....                                | 14 |
| Классы соединений I .....                     | 16 |
| Классы соединений II .....                    | 18 |
| Химические реакции .....                      | 20 |
| Окислительно-восстановительные процессы ..... | 22 |
| Кислоты и основания .....                     | 24 |

### Физическая химия

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| Энергетика .....                 | 26 |
| Термодинамика .....              | 28 |
| Катализ .....                    | 30 |
| Вода как растворитель .....      | 32 |
| Гидрофобные взаимодействия ..... | 34 |

## Биомолекулы 37

### Углеводы

|                                          |    |
|------------------------------------------|----|
| Химия сахаров .....                      | 38 |
| Моносахариды и дисахариды .....          | 40 |
| Полисахариды .....                       | 42 |
| Гликопротеины и гликозаминогликаны ..... | 44 |

### Липиды

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| Общая информация .....      | 46 |
| Жирные кислоты и жиры ..... | 48 |
| Глицеролипиды .....         | 50 |
| Сфинголипиды .....          | 52 |
| Изопrenoиды .....           | 54 |
| Стероиды .....              | 56 |

### Аминокислоты

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| Аминокислоты: свойства .....          | 58 |
| Протеиногенные аминокислоты .....     | 60 |
| Селеноцистеин                         |    |
| и непротеиногенные аминокислоты ..... | 62 |

### Пептиды и белки

|                                         |    |
|-----------------------------------------|----|
| Пептиды и белки: общая информация ..... | 64 |
| Структура белков и пептидов .....       | 66 |
| Структурные белки .....                 | 68 |
| Растворимые белки .....                 | 70 |
| Модификация белков .....                | 72 |

## Нуклеотиды и нуклеиновые кислоты

|                                            |    |
|--------------------------------------------|----|
| Азотистые основания и нуклеотиды .....     | 74 |
| Рибонуклеиновые кислоты (РНК) .....        | 76 |
| Дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК) ..... | 78 |

## Метаболизм 81

### Ферменты

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| Основные закономерности .....    | 82  |
| Ферментативный катализ .....     | 84  |
| Ферментативная кинетика I .....  | 86  |
| Ферментативная кинетика II ..... | 88  |
| Аллостерическая регуляция .....  | 90  |
| Ингибиторы .....                 | 92  |
| Ферментативный анализ .....      | 94  |
| Коферменты I .....               | 96  |
| Коферменты II .....              | 98  |
| Коферменты III .....             | 100 |
| Коферменты IV .....              | 102 |
| Патологические нарушения .....   | 104 |

### Метаболизм

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| Промежуточный метаболизм I .....  | 106 |
| Промежуточный метаболизм II ..... | 108 |
| Регуляция метаболизма I .....     | 110 |
| Регуляция метаболизма II .....    | 112 |

### Энергетический метаболизм

|                                                         |     |
|---------------------------------------------------------|-----|
| АТФ .....                                               | 114 |
| Энергетическое сопряжение .....                         | 116 |
| Сохранение энергии на мембранах .....                   | 118 |
| Энергетический метаболизм .....                         | 120 |
| Дегидрогеназы кетокислот .....                          | 122 |
| Реакции цикла трикарбоновых кислот .....                | 124 |
| Метаболические функции цикла трикарбоновых кислот ..... | 126 |
| Митохондриальный транспорт .....                        | 128 |
| Дыхательная цепь .....                                  | 130 |
| Синтез АТФ .....                                        | 132 |
| Регуляция энергетического метаболизма .....             | 134 |
| Нарушения энергетического метаболизма .....             | 136 |

### Метаболизм углеводов

|                      |     |
|----------------------|-----|
| Общие сведения ..... | 138 |
| Гликолиз .....       | 140 |

|                                         |     |
|-----------------------------------------|-----|
| Пентозофосфатный путь.....              | 142 |
| Глюконеогенез .....                     | 144 |
| Метаболизм гликогена.....               | 146 |
| Регуляция метаболизма углеводов I.....  | 148 |
| Регуляция метаболизма углеводов II..... | 150 |
| Патологические нарушения .....          | 152 |

### Метаболизм липидов

|                                            |     |
|--------------------------------------------|-----|
| Общие сведения .....                       | 154 |
| Расщепление жирных кислот:                 |     |
| β-окисление.....                           | 156 |
| Другие пути расщепления жирных кислот..... | 158 |
| Биосинтез жирных кислот.....               | 160 |
| Метаболизм жирных кислот:                  |     |
| другие реакции .....                       | 162 |
| Биосинтез сложных липидов .....            | 164 |
| Биосинтез холестерина .....                | 166 |
| Патологические нарушения .....             | 168 |

### Метаболизм белков

|                                          |     |
|------------------------------------------|-----|
| Общие сведения .....                     | 170 |
| Протеолиз .....                          | 172 |
| Метаболизм азота .....                   | 174 |
| Трансаминирование и дезаминирование..... | 176 |
| Расщепление аминокислот I.....           | 178 |
| Расщепление аминокислот II .....         | 180 |
| Цикл мочевины .....                      | 182 |
| Биосинтез аминокислот.....               | 184 |
| Патологические нарушения .....           | 186 |

### Метаболизм нуклеотидов

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| Общие сведения .....                 | 188 |
| Расщепление нуклеотидов.....         | 190 |
| Биосинтез пуринов и пиримидинов..... | 192 |
| Биосинтез нуклеотидов .....          | 194 |
| Патологические нарушения .....       | 196 |

### Метаболизм порфиринов

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| Биосинтез гема.....   | 198 |
| Расщепление гема..... | 200 |

## Клеточные органеллы 203

### Основные представления

|                                         |     |
|-----------------------------------------|-----|
| Структура клетки.....                   | 204 |
| Клеточные компоненты и цитоплазма ..... | 206 |

### Цитоскелет

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| Компоненты .....          | 208 |
| Структура и функции ..... | 210 |
| Двигательные белки .....  | 212 |

### Ядро

|           |     |
|-----------|-----|
| Ядро..... | 214 |
|-----------|-----|

### Митохондрии

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| Структура и функции ..... | 216 |
|---------------------------|-----|

### Мембраны

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| Структура и компоненты мембран..... | 218 |
|-------------------------------------|-----|

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| Транспортные процессы ..... | 220 |
| Транспортные белки .....    | 222 |
| Эндоцитоз и экзоцитоз.....  | 224 |

### ЭПР и аппарат Гольджи

|                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------|-----|
| Структура и функции .....                                         | 226 |
| Сортировка белков .....                                           | 228 |
| Синтез белка в шероховатом<br>эндоплазматическом ретикулуме ..... | 230 |
| Созревание белка.....                                             | 232 |

### Лизосомы

|               |     |
|---------------|-----|
| Лизосомы..... | 234 |
|---------------|-----|

### Пероксисомы

|                   |     |
|-------------------|-----|
| Пероксисомы ..... | 236 |
|-------------------|-----|

## Молекулярная генетика 239

### Общие сведения

|                     |     |
|---------------------|-----|
| Общие сведения..... | 240 |
|---------------------|-----|

### Геном

|                    |     |
|--------------------|-----|
| Гены и геномы..... | 242 |
|--------------------|-----|

### Хроматин

|                                                      |     |
|------------------------------------------------------|-----|
| Хроматин .....                                       | 244 |
| Ферменты, модифицирующие<br>нуклеиновые кислоты..... | 246 |
| Репликация .....                                     | 248 |
| Транскрипция.....                                    | 250 |
| Контроль транскрипции .....                          | 252 |
| Созревание РНК .....                                 | 254 |

### Генетический код

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| Генетический код .....       | 256 |
| Трансляция I: инициация..... | 258 |
| Трансляция II.....           | 260 |
| Антибиотики.....             | 262 |
| Мутации и репарация .....    | 264 |

### Генная инженерия

|                                        |     |
|----------------------------------------|-----|
| Клонирование ДНК.....                  | 266 |
| Секвенирование ДНК.....                | 268 |
| Полимеразная цепная реакция (ПЦР)..... | 270 |
| Генная инженерия в медицине.....       | 272 |

## Ткани и органы 275

### Система пищеварения

|                                           |     |
|-------------------------------------------|-----|
| Общая информация .....                    | 276 |
| Пищеварительные железы и их секреты ..... | 278 |
| Процесс пищеварения .....                 | 280 |
| Всасывание I.....                         | 282 |
| Всасывание II.....                        | 284 |
| Патологические нарушения .....            | 286 |

### Кровь

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| Кровь: состав и функции ..... | 288 |
| Белки плазмы крови .....      | 290 |
| Липопротеины I.....           | 292 |

|                                       |     |
|---------------------------------------|-----|
| Липопroteины II .....                 | 294 |
| Гемоглобин и транспорт газов .....    | 296 |
| Реактивные формы кислорода .....      | 298 |
| Эритроциты .....                      | 300 |
| Кислотно-основной баланс .....        | 302 |
| Свертывание крови .....               | 304 |
| Ингибирование свертывания крови ..... |     |
| Фибринолиз .....                      | 306 |
| Группы крови .....                    | 308 |
| Патологические нарушения .....        | 310 |

## **Иммунная система**

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| Иммунная система .....             | 312 |
| Специфический иммунный ответ ..... | 314 |
| Активация Т-клеток .....           | 316 |
| Система комплемента .....          | 318 |
| Антитела .....                     | 320 |
| Патологические нарушения .....     | 322 |

## **Печень**

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| Функции .....                     | 324 |
| Метаболизм углеводов .....        | 326 |
| Метаболизм липидов .....          | 328 |
| Желчные кислоты .....             | 330 |
| Биотрансформация .....            | 332 |
| Система цитохрома P450 .....      | 334 |
| Метаболизм этилового спирта ..... | 336 |
| Нарушения функции печени .....    | 338 |

## **Жировая ткань**

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| Функции .....                  | 340 |
| Патологические нарушения ..... | 342 |

## **Почки**

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| Функции .....                     | 344 |
| Возврат воды и электролитов ..... | 346 |
| Метаболизм .....                  | 348 |

## **Мышцы**

|                                                |     |
|------------------------------------------------|-----|
| Сокращение мышц .....                          | 350 |
| Регуляция мышечных сокращений .....            | 352 |
| Энергетический метаболизм мышечной ткани ..... | 354 |
| Патологические нарушения .....                 | 356 |

## **Соединительная ткань**

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| Кости и зубы .....             | 358 |
| Коллагены .....                | 360 |
| Внеклеточный матрикс I .....   | 362 |
| Внеклеточный матрикс II .....  | 364 |
| Патологические нарушения ..... | 366 |

## **Головной мозг и органы восприятия**

|                                                            |     |
|------------------------------------------------------------|-----|
| Передача сигнала в центральной нервной системе (ЦНС) ..... | 368 |
| Потенциал покоя и потенциал действия .....                 | 370 |
| Нейромедиаторы .....                                       | 372 |
| Рецепторы нейромедиаторов .....                            | 374 |
| Метаболические процессы в головном мозге .....             | 376 |

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| Зрение .....                   | 378 |
| Патологические нарушения ..... | 380 |

## **Интеграция метаболизма**

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| Интеграция метаболизма I .....   | 382 |
| Интеграция метаболизма II .....  | 384 |
| Интеграция метаболизма III ..... | 386 |
| Интеграция метаболизма IV .....  | 388 |

## **Питание**

**391**

### **Питательные вещества**

|                                                |     |
|------------------------------------------------|-----|
| Органические соединения .....                  | 392 |
| Минеральные вещества и следовые элементы ..... | 394 |
| Метаболизм кальция .....                       | 396 |
| Метаболизм железа .....                        | 398 |
| Патологические нарушения .....                 | 400 |

### **Витамины**

|                   |     |
|-------------------|-----|
| Витамины I .....  | 402 |
| Витамины II ..... | 404 |

## **Сигнальные системы**

**407**

### **Механизмы передачи сигнала**

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| Передача сигнала .....          | 408 |
| Мембранные рецепторы .....      | 410 |
| Ионные каналы .....             | 412 |
| ГТФ-связывающие белки .....     | 414 |
| Вторичные посредники I .....    | 416 |
| Вторичные посредники II .....   | 418 |
| Протеинкиназы и фосфатазы ..... | 420 |
| Сигнальные каскады .....        | 422 |

### **Гормоны**

|                                               |     |
|-----------------------------------------------|-----|
| Общие сведения .....                          | 424 |
| Содержание в плазме и иерархия гормонов ..... | 426 |

### **Липофильные сигнальные вещества**

|                                                       |     |
|-------------------------------------------------------|-----|
| Механизм действия .....                               | 428 |
| Кортикостероиды .....                                 | 430 |
| Половые стероидные гормоны и менструальный цикл ..... | 432 |
| Метаболизм стероидных гормонов .....                  | 434 |
| Гормоны щитовидной железы .....                       | 436 |

### **Гидрофильные сигнальные вещества**

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| Инсулин .....                      | 438 |
| Сахарный диабет .....              | 440 |
| Другие гормоны .....               | 442 |
| Катехоламины .....                 | 444 |
| Тканевые гормоны и медиаторы ..... | 446 |
| Эйкозаноиды .....                  | 448 |
| Цитокины .....                     | 450 |

**Рост и развитие 453****Пролиферация клеток**

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| Клеточный цикл I.....          | 454 |
| Клеточный цикл II.....         | 456 |
| Апоптоз.....                   | 458 |
| Онкогены .....                 | 460 |
| Образование опухолей .....     | 462 |
| Цитостатические препараты..... | 464 |
| Вирусы.....                    | 466 |

**Приложения 469**

|                                                 |     |
|-------------------------------------------------|-----|
| Часто используемые<br>сокращения.....           | 470 |
| Физические величины<br>и единицы измерения..... | 471 |
| Источники иллюстраций .....                     | 473 |
| Дополнительная литература .....                 | 474 |

**Предметный указатель 475**

# **Основы биохимии**

## ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

### А. Биологически важные химические элементы

В природе встречается 81 стабильный химический элемент. 15 из них входят в состав всех живых существ, а еще 8–10 обнаружены лишь в некоторых организмах. На рисунке представлена первая половина **Периодической таблицы**, в которой и сосредоточены все важные для биологических систем элементы. Кроме физических и химических характеристик (атомный номер, относительная атомная масса, название группы и электронная конфигурация), здесь приводится информация о распределении этих элементов в живых организмах и их содержании в организме человека.

Тела животных на 99% состоят из четырех элементов — водорода (H), кислорода (O), углерода (C) и азота (N). Водород и кислород входят в состав **воды**, на долю которой приходится 60–70% от массы клетки (см. с. 206). Вместе с углеродом и азотом эти элементы являются основными составляющими **органических веществ**, определяющих многие биологические процессы в организме. Во многих молекулах, кроме того, содержатся сера (S) и фосфор (P). Эти **макроэлементы** жизненно необходимы для всех живых существ.

Другая группа важных для биологических систем элементов, в сумме составляющих не более 0,5% от массы тела, представлена главным образом неорганическими ионами. Это так называемые **электролиты**, среди которых **щелочные металлы** натрия (Na) и калий (K) и **щелочноземельные металлы** магний (Mg) и кальций (Ca). **Галоген** хлор (Cl) тоже всегда находится в клетке в ионизированном состоянии. Все другие важные для жизни элементы присутствуют в организме в столь малом количестве, что их называют **следовыми элементами** (микроэлементами, с. 394). К этой группе относятся также переходные металлы, как железо (Fe), цинк (Zn), медь (Cu), кобальт (Co) и марганец (Mn), а также некоторые **неметаллы**, такие как йод (I) и селен (Se).

### Б. Примеры электронных конфигураций

Химические свойства элементов и типы связей, которые они образуют друг с другом, определяются строением их электронной оболочки. На рисунке **А** отражена **электронная конфигурация** некоторых элементов, а на рисунке **Б** расшифрованы использованные символы и со-

кращения. Более подробную информацию об электронных конфигурациях атомов можно почерпнуть из учебников химии.

Электроны в атомах могут занимать различные **орбитали**. Эти орбитали характеризуются главным квантовым числом (1, 2, 3 и т. д.) и обозначаются буквами s, p или d. По мере увеличения числа электронов в атомах происходит постепенное заполнение орбиталей. На каждой орбитали может находиться не более двух электронов, которые должны иметь противоположно направленные спины. На рисунке **А** отражено распределение электронов по орбиталям для всех представленных элементов. Например, шесть электронов углерода (**Б1**) занимают орбитали 1s, 2s и две орбитали 2p. Заполненная орбиталь 1s имеет такую же электронную конфигурацию, как у инертного газа гелия (He). Поэтому эта часть электронной оболочки углерода на рисунке **А** обозначена как «He». Ниже, справа от символа элемента, указано количество электронов на каждой следующей заполненной орбитали (в случае углерода это орбитали 2s и 2p). Так, электронная оболочка хлора (**Б2**) состоит из электронной оболочки неона (Ne) и еще семи электронов на орбиталях 3s и 3p. В атоме железа (**Б3**) — переходного металла восьмой группы четвертого периода — электроны занимают орбиталь 4s, хотя орбитали 3d остаются частично свободными. Многие реакции переходных металлов, например окислительно-восстановительные реакции или образование комплексов с основаниями, происходят с участием незаполненных d-орбиталей. Наиболее устойчивое электронное состояние у атомов второго и третьего периодов достигается при наличии на их внешнем электронном уровне восьми электронов («**правило октета**»). Такое состояние реализуется, например, в атомах инертных газов, а также в таких ионах, как  $\text{Cl}^-$  ( $3s^2 3p^6$ ) и  $\text{Na}^+$  ( $2s^2 2p^6$ ). Только в случае водорода и гелия устойчивая электронная конфигурация достигается при наличии на внешней орбитали 1s всего лишь двух электронов.

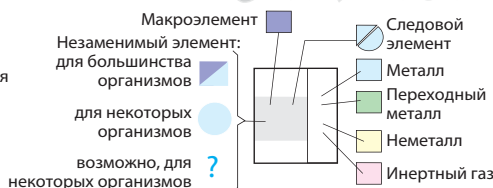
## А. Биологически важные химические элементы

|        |   | Группа            |                                      |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                |                |  |  |  |  |  |
|--------|---|-------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------|----------------|--|--|--|--|--|
|        |   | 1                 | 2                                    | 13                |                   | 14                | 15                | 16                | 17                | 18                |                |                |  |  |  |  |  |
| Период | 1 | 1,01<br>H<br>1    | Щелочно-земельные металлы<br>1<br>63 | Группа бора       |                   | Группа азота      |                   | Галогены          |                   | 4,00<br>He<br>2   |                | 1s             |  |  |  |  |  |
|        | 2 | 6,94<br>Li<br>3   | He<br>2                              | 9,01<br>Be<br>4   | 10,81<br>B<br>5   | 12,01<br>C<br>6   | 14,01<br>N<br>7   | 16,00<br>O<br>8   | 19,00<br>F<br>9   | 20,18<br>Ne<br>10 | 2s<br>2p       |                |  |  |  |  |  |
|        | 3 | 22,99<br>Na<br>11 | Ne<br>10                             | 24,31<br>Mg<br>12 | 26,98<br>Al<br>13 | 28,09<br>Si<br>14 | 30,97<br>P<br>15  | 32,07<br>S<br>16  | 35,45<br>Cl<br>17 | 39,95<br>Ar<br>18 | 3s<br>3p       |                |  |  |  |  |  |
|        | 4 | 39,10<br>K<br>19  | Ar<br>18                             | 40,08<br>Ca<br>20 | 69,72<br>Ga<br>31 | 72,61<br>Ge<br>32 | 74,92<br>As<br>33 | 78,96<br>Se<br>34 | 79,90<br>Br<br>35 | 83,80<br>Kr<br>36 | 3d<br>4s<br>4p |                |  |  |  |  |  |
|        | 5 | Щелочные металлы  |                                      | Группа углерода   |                   | Группа кислорода  |                   | 126,9<br>I<br>53  |                   | Инертные газы     |                | 4d<br>5s<br>5p |  |  |  |  |  |

|  |  | Группа |   |   |   |   |   |   |    |    |    |  |  |
|--|--|--------|---|---|---|---|---|---|----|----|----|--|--|
|  |  | 3      | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |  |  |

|   |       |        |       |        |       |        |       |        |       |        |       |        |       |        |       |        |       |        |       |         |          |
|---|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|---------|----------|
| 4 | 44,96 | Ar     | 47,88 | Ar     | 50,94 | Ar     | 52,00 | Ar     | 54,94 | Ar     | 55,85 | Ar     | 58,93 | Ar     | 58,69 | Ar     | 63,55 | Ar     | 65,39 | Ar      |          |
|   | Sc    | 1<br>2 | Ti    | 2<br>2 | V     | 3<br>2 | Cr    | 4<br>2 | Mn    | 5<br>2 | Fe    | 6<br>2 | Co    | 7<br>2 | Ni    | 8<br>2 | Cu    | 9<br>2 | Zn    | 10<br>2 | 3d<br>4s |
| 5 |       |        |       |        |       |        | 95,94 | Kr     |       |        |       |        |       |        |       |        |       |        |       |         | 4d<br>5s |
|   |       |        |       |        |       |        | Mo    | 4<br>2 |       |        |       |        |       |        |       |        |       |        |       |         |          |

|                             |       |        |
|-----------------------------|-------|--------|
| Относительная атомная масса | 30,97 | Ne     |
| Символ элемента             | P     | 2<br>3 |
| Атомный номер               | 15    | 022    |



## Б. Примеры электронных конфигураций

|                                          |  | s | p | d |  |  |
|------------------------------------------|--|---|---|---|--|--|
| 3                                        |  |   |   |   |  |  |
| 2                                        |  |   |   |   |  |  |
| 1                                        |  |   |   |   |  |  |
| Гелий (He, инертный газ) $1s^2$          |  |   |   |   |  |  |
| 3                                        |  |   |   |   |  |  |
| 2                                        |  |   |   |   |  |  |
| 1                                        |  |   |   |   |  |  |
| Неон (Ne, инертный газ) $1s^2 2s^2 2p^6$ |  |   |   |   |  |  |
| 4                                        |  |   |   |   |  |  |
| 3                                        |  |   |   |   |  |  |
| 2                                        |  |   |   |   |  |  |
| 1                                        |  |   |   |   |  |  |
| 1. Углерод (C) [He] $2s^2 2p^2$          |  |   |   |   |  |  |
| 4                                        |  |   |   |   |  |  |
| 3                                        |  |   |   |   |  |  |
| 2                                        |  |   |   |   |  |  |
| 1                                        |  |   |   |   |  |  |
| 2. Хлор (Cl) [Ne] $3s^2 3p^5$            |  |   |   |   |  |  |
| 4                                        |  |   |   |   |  |  |
| 3                                        |  |   |   |   |  |  |
| 2                                        |  |   |   |   |  |  |
| 1                                        |  |   |   |   |  |  |
| 3. Железо (Fe) [Ar] $4s^2 3d^6$          |  |   |   |   |  |  |
| 4                                        |  |   |   |   |  |  |
| 3                                        |  |   |   |   |  |  |
| 2                                        |  |   |   |   |  |  |
| 1                                        |  |   |   |   |  |  |

## ИЗОМЕРИЯ

### А. Определение

**Изомерами** называют молекулы, имеющие одинаковое количество атомов (и одинаковую *молекулярную формулу*), но различающиеся по структуре. Если изомеры различаются порядком соединения атомов в молекуле, их называют **структурными изомерами**. Примерами структурных изомеров могут служить лейцин и изолейцин (с. 60) или цитрат и изоцитрат (с. 124). **Стереои́зомерия** может быть результатом различного пространственного расположения заместителей относительно химической связи (**Б**, **В**) или наличия в молекуле хирального центра (**Г**). Если стереоизомеры различаются, как предмет и его зеркальное отражение, их называют **оптическими изомерами**; все другие стереоизомеры называют **диастереомерами**.

### Б. цис-транс-Изомеры

Вращение атомов вокруг двойной связи затруднено, поэтому у атомов, соединенных двойной связью, разные заместители могут располагаться в пространстве двумя способами. Так, в молекуле **фумаровой кислоты** (промежуточное соединение в цикле трикарбоновых кислот, с. 124) карбоксильные группы располагаются *по разные стороны* от двойной связи (*транс*-, или *Е*-положение). Изомер фумаровой кислоты, **малеиновая кислота**, не синтезируется в живых организмах. В этой молекуле карбоксильные группы находятся *по одну сторону* от двойной связи — это *цис*-, или *З*-изомер. **Цис-транс-изомеры (геометрические изомеры)** различаются по химическим и физическим свойствам (температура плавления,  $T_{пл}$ , значение  $pK_a$ ). Превращение одного соединения в другое происходит только в ходе химической реакции. Особую роль *цис-транс*-изомерия играет в метаболизме жиров. Например, заместители при двойной связи в молекулах природных жирных кислот (с. 48) обычно находятся в *цис*-конфигурации, а ненасыщенные промежуточные соединения в процессе  $\beta$ -окисления имеют *транс*-конфигурацию.

### В. Конформеры

Формы молекул, образующиеся при свободном вращении заместителей относительно простых связей (например, одинарных связей С–С), называют **конформерами**. В растворе даже небольшие молекулы могут иметь несколько конформаций. В представленных на рисунке конформерах **янтарной кислоты** атомы рас-

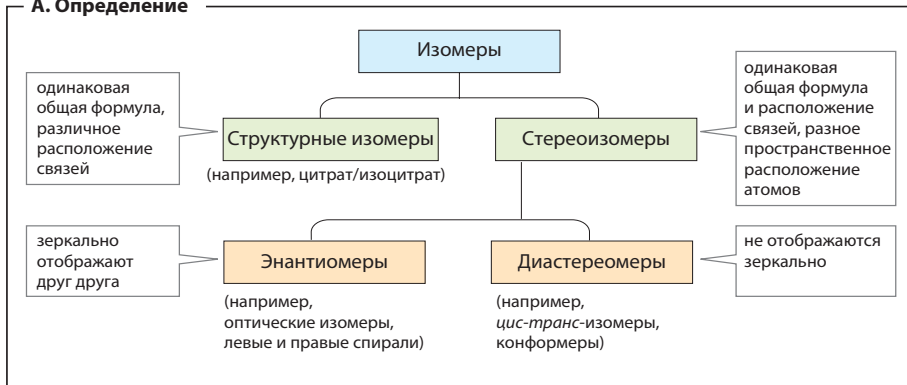
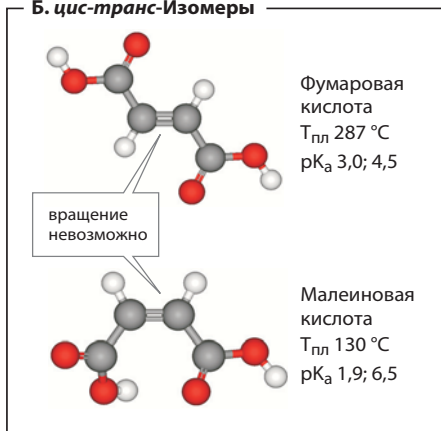
положены таким же образом, как в молекулах фумаровой и малеиновой кислот. В растворе существуют обе формы молекулы наряду со многими другими, однако конформация 1 (верхняя) энергетически более выгодна, что объясняется большим расстоянием между карбоксильными группами, и поэтому встречается чаще. Биологически активные молекулы, такие как белки и нуклеиновые кислоты, содержат тысячи межатомных связей, допускающих свободное вращение заместителей, и поэтому теоретически могут принимать множество конформаций. Однако обычно они встречаются в природе лишь в виде совершенно определенной (нативной) конформации, стабилизированной внутримолекулярными взаимодействиями (с. 70 и 78). Если нативная конформация макромолекулы нарушается в процессе **денатурации**, исчезает и биологическая активность молекулы.

### Г. Энантиомеры

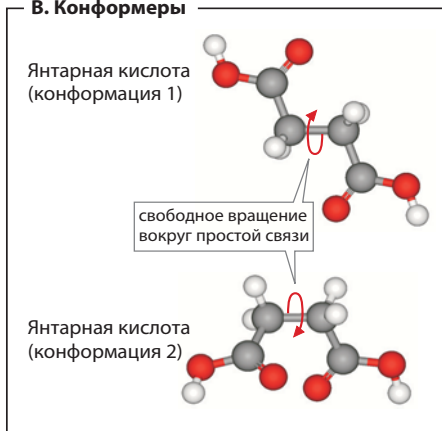
Еще один тип изомерии возникает в молекулах, имеющих **хиральный центр**, или в полностью хиральных молекулах. Хиральность (от греч. *chier* — рука) объясняет существование структур, которые нельзя наложить друг на друга, поскольку они различаются, как предмет и его зеркальное отражение (**зеркальные изомеры**). Чаще всего причиной этого типа изомерии является наличие в молекуле асимметрического атома углерода — атома углерода с четырьмя *разными* заместителями. Такие соединения существуют в виде двух форм (**энантиомеров**) с различной **конфигурацией**. Часто энантиомерные формы называют *L*- и *D*-формами.

Для однозначного обозначения конфигурации молекул используют *R/S*-номенклатуру (см. учебник химии). Для изображения структуры хирального центра применяют **проекционные формулы**, или **проекции, Фишера** (с. 58). Энантиомеры обладают очень похожими химическими свойствами, поэтому их достаточно сложно разделить химическим путем. Для разделения смесей таких соединений можно использовать их способность вращать плоскость поляризации плоскополяризованного света в противоположных направлениях (**оптическая активность**). Например, такой способностью обладают энантиомеры молочной кислоты. Правовращающая *L*-молочная кислота содержится в мышцах и крови животных, а левовращающая *D*-форма синтезируется микроорганизмами и содержится, например, в молоке.

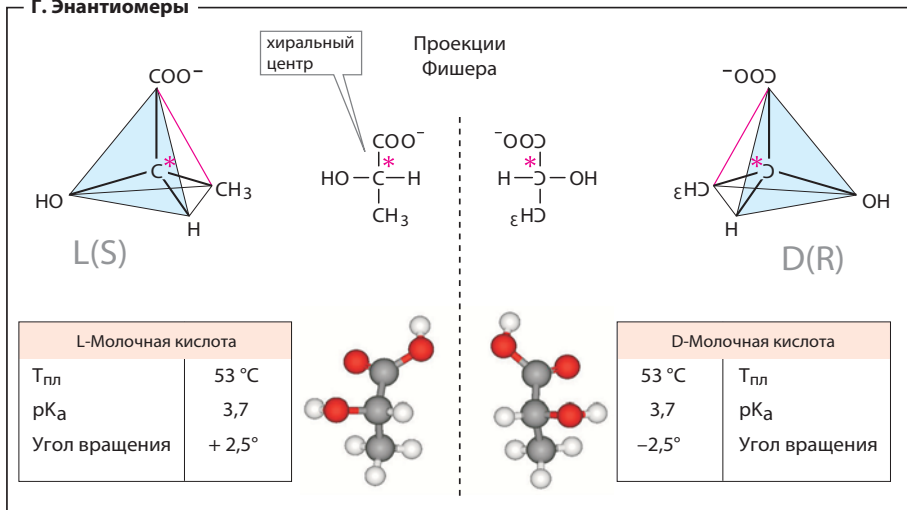
## А. Определение

Б. *цис-транс*-Изомеры

## В. Конформеры



## Г. Энантимеры



## КЛАССЫ СОЕДИНЕНИЙ I

### A. Важные классы химических соединений

Большинство биологических молекул — это производные простых соединений углерода (C), кислорода (O), водорода (H), азота (N), серы (S) и фосфора (P). Многие важные для биохимических процессов соединения кислорода, азота и серы можно рассматривать как производные их соединений с водородом ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $H_2S$ ). Фосфор в биологических системах практически всегда встречается в виде производных фосфорной кислоты ( $H_3PO_4$ ).

Если один или несколько атомов водорода в соединениях водорода с неметаллами заменяется другой группой (например, алкильной), образуются производные типа  $R-XH_{n-1}$ ,  $R-XH_{n-2}-R$  и т. д. Таким образом, **спирты** ( $R-OH$ ) и **простые эфиры** ( $R-O-R$ ) являются производными воды ( $H_2O$ ), первичные ( $R-NH_2$ ), вторичные ( $R-NH-R$ ) и

третичные **амины**  $R-\overset{R'}{\underset{R''}{N}}$  — производными ам-

миака ( $NH_3$ ), а **тиоспирты** ( $R-SH$ ) и **тиоэфиры** ( $R-S-R'$ ) — производными сероводорода ( $H_2S$ ). Такие полярные группы, как  $-OH$  и  $-NH_2$ , встречаются во многих органических соединениях. Поскольку эти заместители гораздо активнее вступают в химические реакции, чем углеводородная основа молекулы, их называют **функциональными группами**.

Новые функциональные группы получаются в результате **окисления** перечисленных выше классов соединений. Например, окисление тиоспиртов приводит к образованию **дисульфидных связей** ( $R-S-S-R$ ). Окисление первичных спиртов ( $R-CH_2-OH$ ) приводит сначала к образованию **альдегидов** ( $R-C(O)-H$ ), а затем **карбоновых кислот** ( $R-C(O)-OH$ ). При окислении вторичных спиртов образуются **кетоны** ( $R-C(O)-R$ ). Альдегиды и кетоны содержат карбонильную группу  $\text{C=O}$ .

Присоединение имина ( $=NH$ ) по карбонильной группе альдегида приводит к удалению молекулы воды и образованию **альдимины** (не показано). Альдимины являются промежуточными соединениями в реакциях метаболизма аминокислот и служат, среди прочего, для связывания альдегидов с аминогруппами белков (с. 72). Присоединение спирта по карбонильной группе альдегида приводит к образованию **полуацеталей** ( $R-O-C(H)(OH)-R$ ). Известные примеры полуацеталей — циклические сахара (с. 38). При окислении полуацеталей образуются эфиры карбоновых кислот.

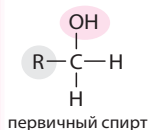
Очень важную роль в биологических системах играют **карбоновые кислоты** и их производ-

ные, у которых в карбоксильной группе  $-OH$  заменяется на какую-либо другую группу. Такие производные карбоновых кислот образуются в результате нуклеофильного замещения в активированных промежуточных соединениях с отщеплением молекулы воды (с. 20). **Эфиры карбоновых кислот** ( $R-O-CO-R'$ ) образуются в ходе подобных реакций между карбоновыми кислотами и спиртами. В частности, к этой группе веществ относятся жиры (с. 48). Аналогичным образом, при взаимодействии карбоновых кислот и тиоспиртов образуются **тиоэфиры** ( $R-S-CO-R'$ ), которые играют чрезвычайно важную роль в метаболизме карбоновых кислот. Одно из наиболее известных соединений из этой группы — ацетил-кофермент А (с. 18). При взаимодействии карбоновых кислот и первичных аминов получаются амиды карбоновых кислот ( $R-NH-CO-R'$ ). Поскольку в пептидах и белках аминокислотные остатки связаны между собой амидной связью, связь такого типа называют **пептидной связью** (с. 66).

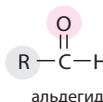
Фосфорная кислота  $H_3PO_4$  является трехосновной кислотой, т. е. содержит три гидроксильные группы, способные отдавать ионы водорода. В нормальных физиологических условиях как минимум одна из этих групп находится в диссоциированном состоянии, а две другие могут взаимодействовать со спиртами. В результате таких взаимодействий образуются **монозамещенные и дизамещенные эфиры фосфорной кислоты** (соответственно  $R-O-P(O)(OH)-OH$  и  $R-O-P(O)(OR)-OR'$ ). Моноэфиры фосфорной кислоты участвуют в метаболизме углеводов (с. 38), а **фосфодиэфирные связи** присутствуют в фосфолипидах (с. 50) и нуклеиновых кислотах (с. 74). Соединения двух кислот называют **ангидридами**. Для образования ангидридной связи требуются большие затраты энергии. По этой причине фосфоангидридные связи играют чрезвычайно важную роль в запасании и использовании химической энергии в клетке (с. 114, 132). Смешанные ангидриды карбоновых кислот и фосфорной кислоты наряду с енолфосфатами относят к **высокоэнергетическим (макроэнергетическим) клеточным метаболитам**.

# A. Важные классы химических соединений

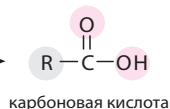
## Соединения кислорода



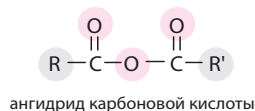
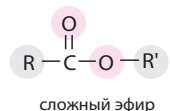
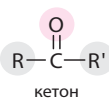
окисление



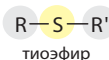
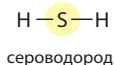
окисление



окисление

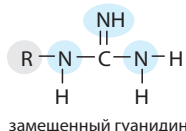
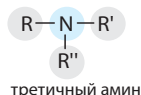
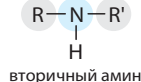
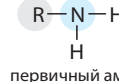


## Соединения серы

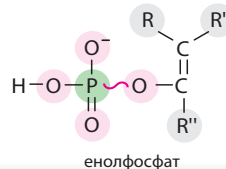
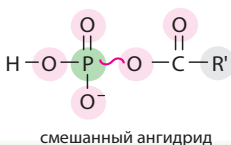
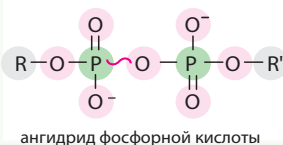


макроэргическая связь

## Соединения азота



## Соединения фосфора

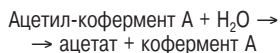


## КЛАССЫ СОЕДИНЕНИЙ II

Многие биомолекулы имеют модульную структуру и построены из множества более мелких фрагментов, на которые их можно расщепить. Сборка биомолекул обычно происходит за счет реакций конденсации, протекающих с выделением молекул воды. Напротив, расщепление таких молекул — гидролитический процесс, т. е. процесс, протекающий за счет присоединения молекулы воды. Модульное строение биомолекул проиллюстрировано на примере важного кофермента.

### А. Ацетил-кофермент А

Кофермент А (коэнзим А, КоА, CoA; с. 98) — нуклеотид с достаточно сложной структурой. Функция этой молекулы заключается в активации ацильных групп (остатков карбоновых кислот). В результате связывания карбоксильной группы карбоновой кислоты с тиогруппой кофермента возникает **тиоэфирная связь** ( $-S-CO-R$ ; с. 18), в которой ацильная группа имеет **высокий химический потенциал**. По этой причине эта группа может быть передана другим молекулам в ходе экзергонических реакций. Этот процесс имеет особенно большое значение для метаболизма жиров (с. 328) и для двух реакций цикла трикарбоновых кислот (с. 124). Как обсуждается на с. 28, **потенциал переноса групп** соответствует изменению энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) при гидролитическом расщеплении молекулы. Это произвольное определение, но оно позволяет оценить **химическую энергию** расщепляемой связи. Отщепление ацетильной группы от молекулы ацетил-кофермента А можно записать в следующем виде:



В стандартных условиях и при pH 7 изменение химического потенциала  $G$  ( $\Delta G^\circ$ ; с. 28) в ходе данной реакции составляет  $-32$  кДж/моль, что сравнимо с  $\Delta G^\circ$  в реакции гидролиза АТФ (с. 114). Кроме богатой энергией **тиоэфирной связи**, ацетил-кофермент А содержит несколько других гидролизуемых связей с разной степенью устойчивости. Эти связи и образующиеся при их расщеплении фрагменты перечислены ниже.

- (1) Реакционноспособная тиольная группа в тиоэфирной связи кофермента А происходит из **цистамина**. Этот **биогенный амин** (с. 62) образуется в результате декарбоксилирования аминокислоты цистеина.
- (2) Аминогруппа цистамина связана с карбоксильной группой другого биогенного амина,  **$\beta$ -аланина**, через **пептидную связь**

( $-CO-NH-$ ).  $\beta$ -Аланин образуется при декарбоксилировании аминокислоты аспартата, а также при расщеплении пиримидиновых оснований (с. 190).

- (3) Еще одна амидная связь в молекуле КоА связывает следующий модуль молекулы — остаток **пантоевой кислоты**. Это соединение содержит **хиральный центр** и поэтому может существовать в двух энантиомерных формах (с. 14). В природном КоА встречается лишь одна из двух форм — (*R*)-пантотинат. В организме человека это вещество не синтезируется, а поступает с пищей в виде витамина  $B_5$ , **пантотеновой кислоты**, — соединения  $\beta$ -аланина и пантоевой кислоты (с. 404).
- (4) Гидроксильная группа при атоме C4 пантотината связана с остатком **фосфорной кислоты** посредством **сложноэфирной связи**. Описанная выше часть молекулы представляет собой функциональное звено. В клетке эта часть молекулы КоА образуется из пантотеновой кислоты. Это звено также присутствует в связанной форме (в форме 4'-фосфопантетеина) в молекуле фермента, называемого **синтазой жирных кислот** (с. 160). В молекуле КоА этот элемент связан с 3',5'-аденозиндифосфатом.
- (5) При соединении двух остатков фосфорной кислоты образуется не эфирная, а макроэргическая **фосфоангидридная связь** (как и в других нуклеозидфосфатах). А вот следующие связи (6) и (7) вновь представляют собой сложноэфирные связи.
- (8) Основание аденин связано с атомом C1 **рибозы** посредством **N-гликозидной связи** (с. 44, 74). Атом C1, как и атомы C2, C3 и C4 в остатке рибозы, тоже представляет собой **хиральный центр** (с. 14).



## ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

При химических реакциях электроны или группы атомов связываются молекулами, обмениваются между молекулами или перемещаются внутри молекул. В этом смысл химических реакций. Ниже на простых примерах проиллюстрированы наиболее важные реакции органической химии. Красными стрелками обозначен процесс передачи электронов.

### А. Окислительно-восстановительные реакции

В окислительно-восстановительных реакциях (с. 22) **электроны передаются** от одной молекулы (восстановителя) к другой молекуле (окислителю). Процесс часто сопровождается передачей одного или двух протонов, однако определяющим критерием окислительно-восстановительной реакции служит перенос электронов, когда восстановитель окисляется, а окислитель восстанавливается.

На схеме А отражено окисление спирта до альдегида и восстановление альдегида до спирта. В данном случае происходит передача одного *гидрид-иона* (двух электронов и одного протона; см. с. 22) от молекулы спирта к окислителю А. Лишний протон связывается с основанием В, которое выступает в роли катализатора. В реакции восстановления альдегида соединение А—Н играет роль восстановителя, а Н—В служит катализатором.

### Б. Взаимодействия кислот и оснований

В отличие от окислительно-восстановительных реакций, при взаимодействии кислот и оснований происходит только перенос протонов (**ионов  $H^+$** ) без переноса электронов (с. 24). При диссоциации кислоты (здесь это соляная кислота  $HCl$ ) вода выступает в роли акцептора протонов и превращается в ион гидроксония  $H_3O^+$ . В обратной реакции вода выполняет функцию кислоты и протонирует сопряженное основание  $Cl^-$ . С водой взаимодействует основание  $NH_3$  (аммиак), а образуется гидроксид-ион ( $OH^-$ ) и сопряженная кислота — ион аммония ( $NH_4^+$ ).

### В. Присоединение/элиминирование

Реакции, в которых атомы или молекулы присоединяются к другим молекулам по кратным связям, называются **реакциями присоединения**. Обратный процесс — удаление группы атомов с образованием кратной связи — называют **элиминированием**.

При присоединении воды к алкенам сначала происходит атака иона водорода по двойной связи алкена. Образуется нестабильный *ион карбения*, или *карбокатион*, который притягивает молекулу воды, а в результате отщепления протона образуется спирт. Обратная реакция *дегидратации* (отщепление молекулы воды от молекулы спирта) также катализируется кислотой и протекает с образованием того же промежуточного соединения.

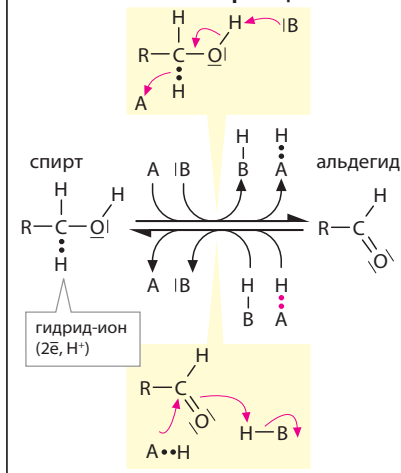
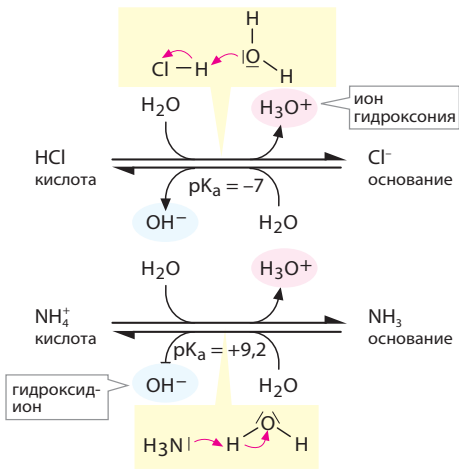
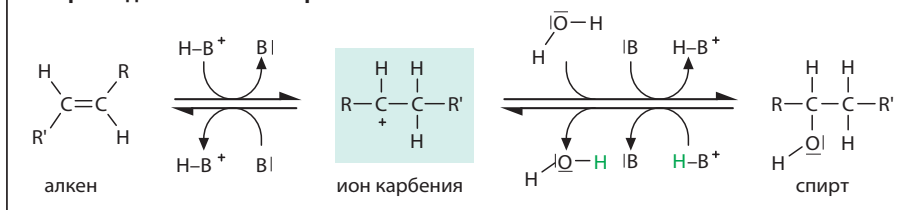
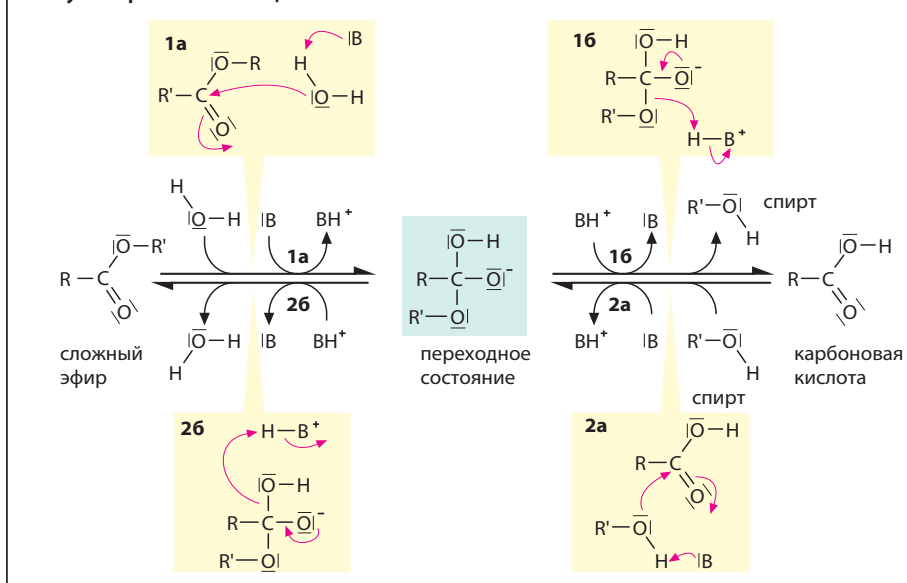
### Г. Нуклеофильное замещение

Реакция, в которой одна функциональная группа (с. 16) замещается на другую, называется **реакцией замещения**. Такие реакции могут протекать по механизму нуклеофильного или электрофильного замещения (см. учебник химии).

При нуклеофильном замещении ( $S_N2$ ) происходит присоединение одной молекулы к другой, а затем отщепление *уходящей группы*.

Гидролиз сложного эфира с образованием спирта и кислоты и этерификация (взаимодействие кислоты со спиртом) — примеры реакций, протекающих по механизму  $S_N2$ . Протекание той и другой реакций возможно благодаря полярности двойной связи  $C=O$ . При гидролизе эфира от молекулы воды протон отщепляется при участии основания В. Образующийся ион  $OH^-$  является сильным нуклеофильным агентом и атакует положительно заряженный карбонильный углерод в молекуле эфира (**1а**), что приводит к возникновению неустойчивого *переходного состояния* с  $sp^3$ -гибридизацией. Далее возможно либо удаление молекулы воды (**2б**) с образованием эфира, либо удаление молекулы спирта ( $ROH$ ) (**1б**) с образованием свободной кислоты. Реакция этерификации (2) протекает через те же стадии, но в обратном направлении.

При **перегруппировке**, или изомеризации (на схеме не показано), группы атомов (функциональных групп) переносятся внутри одной и той же молекулы. Из биохимических процессов к этим реакциям относятся изомеризация сахарофосфатов (с. 138) и изомеризация метилмалонил-КоА в сукцинил-КоА (с. 180).

**А. Окислительно-восстановительные реакции****Б. Взаимодействия кислот и оснований****В. Присоединение/элиминирование****Г. Нуклеофильное замещение**

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

### А. Окислительно-восстановительные реакции

Окислительно-восстановительными реакциями, или редокс-реакциями, называют реакции, в которых происходит перенос электронов между реагирующими веществами (с. 20). Как и при реакциях между кислотой и основанием, редокс-реакции тоже всегда проходят между двумя соединениями, которые в данном случае называются редокс-парой. Главное различие между двумя компонентами редокс-пары ( $A_{ox}$  и  $A_{red}$ ) заключается в том, что они содержат разное число электронов. Компонент ( $A_{red}$ ) у которого больше электронов, называется **восстановленной формой** соединения, а другой компонент ( $A_{ox}$ ) называется **окисленной формой**.

**Окислительно-восстановительный потенциал (редокс-потенциал, E)** системы — это способность компонентов этой системы принимать и отдавать электроны. Уравнение Нернста связывает потенциал редокс-системы E со стандартным потенциалом  $E^0$  (постоянная, которая определяется экспериментально) компонентов и с концентрациями обоих компонентов системы. Редокс-потенциал измеряется в вольтах (В) и может быть положительным или отрицательным.

В окислительно-восстановительных реакциях восстановленная форма одного соединения (**восстановитель,  $B_{red}$** ) передает электроны окисленной форме другого соединения (**окислитель,  $A_{ox}$** ). В результате восстановитель окисляется, а окислитель восстанавливается. Каждый восстановитель способен проявлять активность только в определенных окислительно-восстановительных реакциях. Разность потенциалов между двумя редокс-системами можно определить с помощью **гальванической ячейки**. На рисунке это показано на примере следующей реакции:



В нормальных условиях система  $\text{NAD}^+/\text{NADH} + \text{H}^+$  обладает более высоким отрицательным потенциалом. По этой причине обратная реакция ( $\text{лактат} + \text{NAD}^+ \rightarrow \text{пируват} + \text{NADH} + \text{H}^+$ ) протекать не может. В соответствии со значением восстановительных потенциалов все редокс-пары можно расположить в **ряд**. Спонтанный перенос электронов (например, в дыхательной цепи, с. 130) возможен только в том случае, если редокс-потенциал донора *более отрицателен*, чем потенциал акцептора.

### Б. Стандартный потенциал

В таблице представлены значения стандартных потенциалов важных биологических систем. Условились, что для редокс-пары  $2\text{H}^+/\text{H}_2$  в стандартных условиях (когда концентрации всех компонентов системы, включая концентрацию  $\text{H}_2\text{O}^+$ , равны 1 моль/л) стандартный потенциал имеет нулевое значение,  $E^0(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$ . В биохимии обычно считают, что при pH 7  $E^0(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$ .

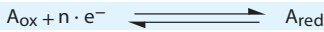
### В. Биологические редокс-системы

Большинство окислительно-восстановительных процессов в клетке протекает при участии ферментов и растворимых или связанных кофакторов.

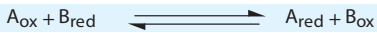
В некоторых кофакторах содержатся активные редокс-компоненты — **ионы металлов**. Реакция обычно сопровождается переносом одного электрона ( $e^-$ ), при этом металл изменяет свою степень окисления. В этих реакциях часто образуются неспаренные электроны, но они локализованы на d-орбиталях (с. 12) и поэтому менее опасны, чем неспаренные электроны в атомах неметаллов («свободные радикалы», см. ниже). Среди других редокс-систем важное значение имеют **дисульфиды** ( $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$ ) и соответствующие им **тиоспирты**, или **тиолы** ( $\text{R}-\text{SH}$ ). Для восстановления дисульфида требуются  $2e^-$  и  $2\text{H}^+$ . Реакция протекает в две стадии с образованием очень активного тиорадикала в качестве промежуточного соединения. В клетках существуют специальные защитные системы, предназначенные для обезвреживания свободных радикалов (с. 298). Для полного восстановления **флавинов** (FMN и FAD, с. 96) требуются  $2e^-$  и  $2\text{H}^+$ , промежуточный продукт реакции — **флавиновый радикал**.

В окислительно-восстановительных реакциях **хинонов и хинолов** также образуются свободные радикалы, например **семихиноновый радикал**, но они менее реакционноспособны, чем флавиновые радикалы.

**Пиридиннуклеотиды  $\text{NAD}^+$  и  $\text{NADP}^+$**  (с. 96) всегда действуют в растворимой форме. Окисленные коферменты содержат ароматическое никотинамидное кольцо, в котором делокализован положительный заряд. На схеме справа представлена **резонансная структура**, в которой обедненный электронами положительно заряженный атом углерода находится в **пара-положении** к атому азота. Если к этой структуре присоединяется гидрид-ион  $\text{H}^-$ , возникает восстановленная форма NADH или NADPH без образования промежуточного радикала. Поскольку процесс сопровождается высвобождением иона  $\text{H}^+$ , восстановленную форму пиридиннуклеотида правильно записывать как  $\text{NAD(P)H} + \text{H}^+$ , а не  $\text{NAD(P)H}_2$ .

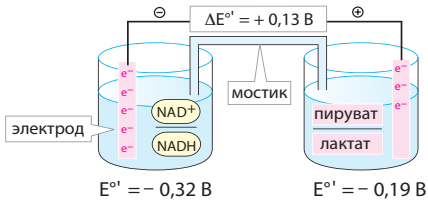
**А. Окислительно-восстановительные реакции**

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]}$$



$$\Delta E = E_{\text{акцептора}} - E_{\text{донора}} \quad \Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$$

$n$  — число электронов;  $F$  — число Фарадея

**Б. Стандартный потенциал**

| Редокс-система                                 | n | $E^\circ$ , В (рН 0) | $E^\circ$ , В (рН 7) |
|------------------------------------------------|---|----------------------|----------------------|
| Ферредоксин $Fe^{3+}/Fe^{2+}$                  | 1 | -0,43                | -0,43                |
| $H^+ / \frac{1}{2}H_2$                         | 1 | 0                    | -0,41                |
| $NAD(P)^+ / NAD(P)H + H^+$                     | 2 | +0,09                | -0,32                |
| $Липоамид_{ox} + 2H^+ / \text{липоамид}_{red}$ | 2 | +0,21                | -0,23                |
| $Пирuvat + 2H^+ / \text{лактат}$               | 2 | +0,24                | -0,19                |
| $FAD(FMN) / FADH_2(FMNH_2)$                    | 2 | +0,22                | -0,13 <sup>a</sup>   |
| $GSSG / 2GSH + 2H^+$                           | 2 | +0,31                | -0,10                |
| $Фумарат / \text{сукцинат} + 2H^+$             | 2 | +0,38                | -0,03                |
| $Убихинон + 2H^+ / \text{убихинол}$            | 2 | +0,51                | +0,13                |
| $Cyt\ c (Fe^{3+}) / Cyt\ c (Fe^{2+})$          | 1 | +0,24                | +0,24                |
| $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ / H_2O$                 | 2 | +1,23                | +0,82                |

GSH — глутатион; GSSH — дисульфид глутатиона;  
Cyt c — цитохром c  
<sup>a</sup>Зависит от белкового окружения

**В. Биологические редокс-системы**

|                     |                       |                                                                        |
|---------------------|-----------------------|------------------------------------------------------------------------|
| $1e^-$              | Комплексы металлов    | <p>окисленный → восстановленный</p>                                    |
| $\frac{1e^-}{1H^+}$ | Дисульфид/<br>2 тиола | <p>дисульфид → тиол → тиоловый радикал → 2 тиола</p>                   |
|                     | Флавин                | <p>окисленный флавин → флавиновый радикал → восстановленный флавин</p> |
|                     | Хинон/<br>гидрохинон  | <p>n-бензохинон → семихинонный радикал → гидрохинон</p>                |
| $1H^-$              | NAD(P) +              | <p>NAD(P) + (резонансные структуры) → NAD(P)H + H<sup>+</sup></p>      |

## КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

### А. Кислоты и основания: термины

В соответствии с определением Брёнстеда **кислотами** называют вещества, способные отдавать ионы водорода (протоны), а **основаниями** называют вещества, способные принимать протоны.

Вода усиливает кислотно-основные свойства растворенных веществ, поскольку сама может выступать в роли кислоты или основания. В водных растворах кислота  $\text{HA}$  отдает протон растворителю. В результате образуется анион кислоты  $\text{A}^-$  и протонированная молекула воды — **ион гидроксония**  $\text{H}_3\text{O}^+$ , который обычно упрощенно обозначают  $\text{H}^+$ . В свою очередь, основания принимают ионы  $\text{H}^+$  от молекул воды, что приводит к образованию **гидроксид-ионов**  $\text{OH}^-$  и протонированных оснований (на схеме не показано; с. 20).

Если для реакции с участием кислот и оснований записать закон действующих масс, это равновесие удобно характеризовать **константой кислотной диссоциации**  $K_a$ . Если вместо концентрации протонов и  $K_a$  использовать натуральные логарифмы этих величин, получим **уравнение Гендерсона–Хассельбаха**. Это уравнение описывает уровень диссоциации кислоты в зависимости от pH. Если построить график соответствующей зависимости, можно получить **кривую диссоциации** кислоты (нижний рисунок). pH в точке перегиба будет соответствовать  $\text{p}K_a$  системы.

### Б. Пары сопряженных кислот и оснований

В результате реакции между кислотой и основанием всегда образуются **сопряженные** с ними соответственно **основание** и **кислота**. Силу кислоты характеризует ее константа кислотной диссоциации  $K_a$ . Чем **меньше**  $\text{p}K_a$ , тем **сильнее** кислота. Сильным кислотам соответствуют слабые сопряженные основания, и наоборот. Например, очень сильной соляной кислоте соответствует слабое основание хлорид-ион, а слабой кислоте  $\text{H}_2\text{O}$  — очень сильное основание  $\text{OH}^-$ .

### В. Шкала pH

Для воды  $\text{p}K_a$  равно 15,7 (**Б**), а произведение  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$  называется **ионным произведением воды**.  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ ; это величина постоянная, не изменяется даже при растворении в воде других кислот или оснований. Это означает, что в чистой воде при 25 °C концентрации

ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  равны.  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  моль/л. Чистая вода имеет **нейтральную кислотность pH 7**. Водные растворы с более высоким содержанием ионов  $\text{H}^+$  ( $0 < \text{pH} < 7$ ) **кислые**, а с более низким ( $7 < \text{pH} < 14$ ) — **щелочные**.

### Г. Физиологические значения pH

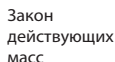
Значения pH в клетках и во внеклеточной жидкости варьируют лишь в узких пределах. В норме pH крови может изменяться от 7,35 до 7,45 (с. 302), при этом содержание протонов в крови изменяется не более чем на 30%. В цитоплазме pH чуть ниже, чем pH крови (примерно 7,0–7,3). В лизосомах (pH 4,5–5,5; с. 234) концентрация протонов в сотни раз выше, чем в цитоплазме. Экстремальные значения кислотности характерны для желудка (pH 2) и тонкой кишки (pH > 8). Поскольку почки способны выводить как кислоты, так и основания (с. 346), pH мочи может изменяться в широком интервале значений (от 4,8 до 7,5).

### Д. Буферные растворы

Краткосрочные изменения кислотности в организме сглаживаются благодаря действию **буферных систем** (с. 302). Буферный раствор представляет собой смесь слабой кислоты (HA) и сопряженного с ней основания ( $\text{A}^-$ ) или слабого основания с сопряженной кислотой. В буферной системе нейтрализуется влияние как протонов, так и гидроксид-ионов.

В первом случае (слева на схеме) основание  $\text{A}^-$  связывает значительное количество добавленных протонов  $\text{H}^+$ , в результате чего образуются кислота HA и вода. Если в буферный раствор добавляют гидроксид-ионы ( $\text{OH}^-$ ), они взаимодействуют с HA и образуют основание  $\text{A}^-$  и воду (справа). В обоих случаях отношение  $[\text{HA}]/[\text{A}^-]$  изменяется, тогда как pH изменяется очень мало. Как показывает **кривая диссоциации** (вверху), буферные системы наиболее эффективно действуют в диапазоне pH, близком к  $\text{p}K_a$  кислоты. Именно в этой области кривая поднимается наиболее резко, что соответствует наименьшему изменению pH ( $\Delta\text{pH}$ ) при соответствующем изменении концентрации ( $\Delta\text{c}$ ) протонов или гидроксид-ионов. Другими словами, **буферная емкость**  $\Delta\text{c}/\Delta\text{pH}$  данной системы максимальна вблизи значения  $\text{p}K_a$ .

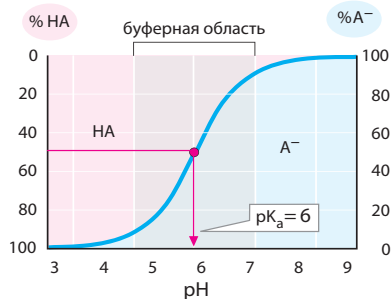
### Б. Пары сопряженных кислот и оснований



$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA] \cdot [H_2O]}$$

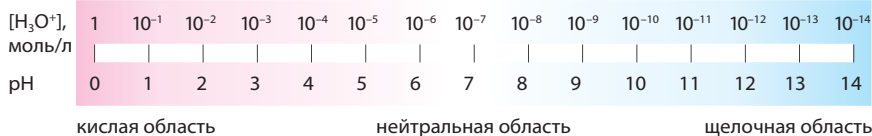
Уравнение  
Гендерсона-  
Хассельбаха

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$



| Кислота                                     | Сопряженное основание                       | $pK_a$ , моль/л      | $pK_s$ |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------|--------|
| HCl                                         | Cl <sup>-</sup>                             | $9,0 \cdot 10^{-6}$  | -7     |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>              | H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | $7,0 \cdot 10^{-3}$  | 2,2    |
| CH <sub>3</sub> COOH                        | CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>            | $1,7 \cdot 10^{-5}$  | 4,8    |
| H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>              | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>               | $4,3 \cdot 10^{-7}$  | 6,4    |
| H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>              | $6,3 \cdot 10^{-8}$  | 7,2    |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                | NH <sub>3</sub>                             | $5,6 \cdot 10^{-10}$ | 9,2    |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>               | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>               | $5,6 \cdot 10^{-11}$ | 10,2   |
| HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>              | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>               | $2,2 \cdot 10^{-13}$ | 12,7   |
| H <sub>2</sub> O                            | OH <sup>-</sup>                             | $2,0 \cdot 10^{-16}$ | 15,7   |

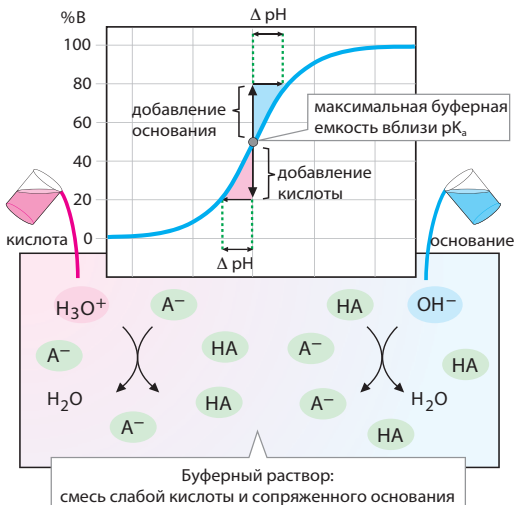
### В. Шкала рН



### Г. Физиологические значения рН



### Д. Буферные растворы

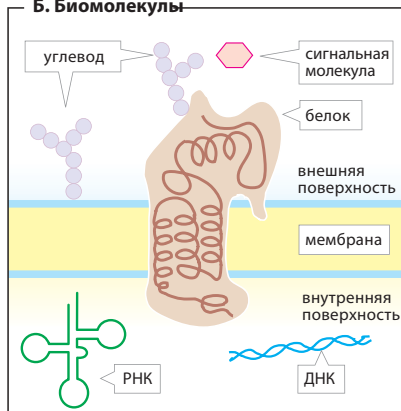


[...]

## А. Важные элементы

|            | Символ | Ван-дер-в.<br>радиус,<br>пм | Отн.<br>мол.<br>масса | Ковал.<br>радиус,<br>пм |
|------------|--------|-----------------------------|-----------------------|-------------------------|
| ○ Водород  | H      | 100                         | 1,008                 | 37                      |
| ● Углерод  | C      | 170                         | 12,011                | 77                      |
| ● Азот     | N      | 150                         | 14,007                | 70                      |
| ● Кислород | O      | 140                         | 15,999                | 66                      |
| ● Фосфор   | P      | 190                         | 30,974                | 110                     |
| ● Сера     | S      | 180                         | 32,060                | 104                     |
| ● Металлы  | Me     | —                           | —                     | —                       |

## Б. Биомолекулы



## В. Процессы, реакции, метаболиты



## Г. Коферменты и нуклеотиды (примеры)

окислительно-восстановительные коферменты

NAD

NADP

FMN

FAD

нуклеотиды

AMP

ADP

ATP

dTMP

другие коферменты

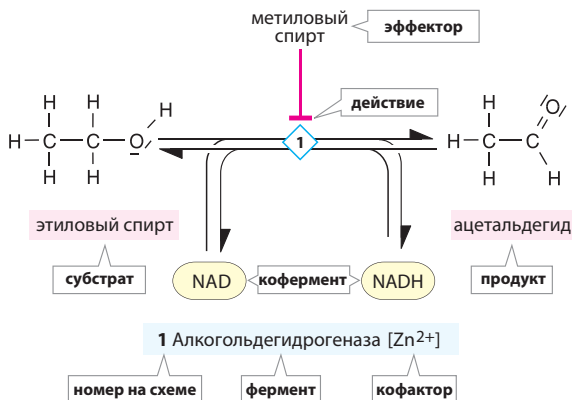
KoA

ТДФ

ПлФ

ТГФ

## А. Схема ферментативной реакции



- 1 фермент
- 1 протеинкиназа
- 1 протеинфосфатаза

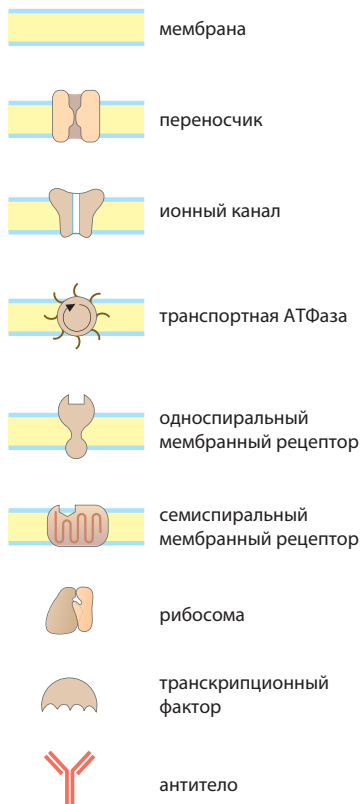
### Классы ферментов:

- 1 Оксидоредуктазы
- 2 Трансферазы
- 3 Гидролазы
- 4 Лиазы
- 5 Изомеразы
- 6 Лиазы

## Б. Ткани, органы, органыеллы



## В. Клеточные структуры и сложные молекулы



Эта книга переведена на 15 языков и получила признание во всем мире. Авторы Ян Кольман и Клаус-Г. Рём дополняют и перерабатывают каждое новое издание.

### **Чем так хорош и привлекателен атлас «Наглядная биохимия»?**

Этот содержательный справочник позволяет получить информацию оперативно и в наглядной форме. Сведения по биохимии представлены в объеме университетского курса. Каждая тема занимает разворот, где цветные схемы сопровождают текст, который раскрывает основные понятия, закономерности и биохимическое «содержание» жизненных процессов. Такая компактная форма подачи материала удобна при подготовке к экзаменам и олимпиадам, а также для систематизации и конкретизации знаний.

#### **Настоящее издание атласа**

- ♦ отражает современное состояние биохимической науки
- ♦ содержит переработанные и дополненные главы по биохимии иммунной и пищеварительной систем
- ♦ дополнено современными сведениями о моторных белках, процессах транспорта, свертывании крови и фибринолизе, биохимии жировой ткани, метаболической интеграции, медиаторах и рецепторах, трансдукции сигналов и т. д.
- ♦ дает представление о молекулярной 3D-графике
- ♦ снабжено цветной навигацией разделов, при этом быстрая идентификация атомов, биомолекул и коферментов облегчается их цветовой «кодировкой».

**Для студентов и аспирантов профильных высших учебных заведений, биохимиков, медиков и специалистов в смежных областях знаний.**