

НАГЛЯДНАЯ БИОХИМИЯ

COLOR ATLAS OF BIOCHEMISTRY

Jan Koolman, ScD
Professor
Philipps University Marburg
Institute of Physiological Chemistry
Marburg, Germany

Klaus-Heinrich Roehm, ScD
Professor (retired)
Philipps University Marburg
Institute of Physiological Chemistry
Marburg, Germany

Third edition, revised and updated

With 220 color plates prepared by Juergen Wirth



Tieme
Stuttgart • New York

Я. Кольман, К.-Г. Рём

НАГЛЯДНАЯ БИОХИМИЯ

6-е издание

Перевод с английского
канд. хим. наук
Т. П. Мосоловой



Москва
Лаборатория знаний

УДК 577.1
ББК 28.072
К62

Кольман Я.

К62 Наглядная биохимия / Я. Кольман, К.-Г. Рём ; пер. с англ. Т. П. Мосоловой. — 6-е изд. — М. : Лаборатория знаний, 2019. — 509 с. : ил.

ISBN 978-5-00101-217-7

Существенно переработанное и дополненное справочное издание в наглядной форме — в виде цветных схем — описывает все биохимические процессы. Рассмотрены биохимически важные соединения, их строение и свойства, основные процессы с их участием, а также механизмы и биохимия важнейших процессов в живой природе.

Для студентов и преподавателей химических, биологических и медицинских вузов, биохимиков, биологов, медиков, а также широкого круга читателей, интересующихся процессами, происходящими в живом организме.

УДК 577.1
ББК 28.072

Справочное издание

Кольман Ян
Рём Клаус-Генрих

НАГЛЯДНАЯ БИОХИМИЯ

Ведущий редактор канд. биол. наук *Н. Г. Иванова*. Художник *В. А. Прокудин*
Технический редактор *Т. Ю. Федорова*. Корректор *Е. В. Барановская*
Компьютерная верстка: *Т. Э. Внукова*

Подписано в печать 07.02.19. Формат 60×90/16.

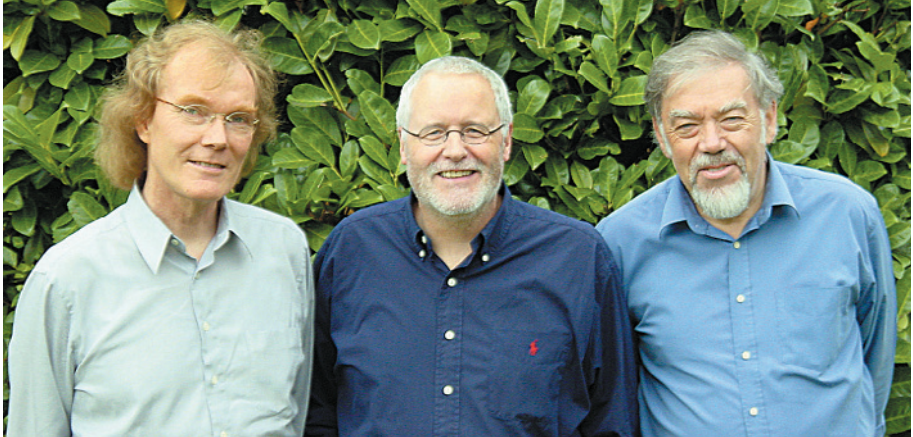
Усл. печ. л. 32,00. Заказ

Издательство «Лаборатория знаний»
125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3
Телефон: (499) 157-5272
e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>

Copyright © 2013 of the original English language edition by Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, Germany. Original title: "Color Atlas of Biochemistry", 3rd edition, by Jan Koolman, Klaus-Heinrich Roehm
© Лаборатория знаний, 2019

ISBN 978-5-00101-217-7

ОБ АВТОРАХ



Ян Кольман (слева) родился в Любеке (Германия) и рос на обдуваемых ветрами берегах Балтийского моря. Полученное Кольманом классическое образование отразилось на его мировоззрении. С 1963 по 1969 г. он изучал биохимию в университете Тюбингена. Диссертационную работу, посвященную биохимическим процессам в организме насекомых и других беспозвоночных, Кольман выполнял в университете Марбурга под руководством Петера Карлсона. Защитил докторскую диссертацию по медицине в 1977 г. и получил должность профессора в 1984 г. В 2010 г. вышел на пенсию. Область интересов охватывает биохимическую эндокринологию и методы преподавания биохимии. Кольман женат, его жена — преподаватель живописи.

Клаус-Генрих Рём (справа) родился в Штутгарте. Окончил Евангелическую теологическую семинарию в Урахе, где получил классическое образование, некоторое время посвятил занятиям физикой, а затем получил диплом биохимика в университете Тюбингена, где впервые встретился с Яном Кольманом. С 1970 г. также работал в Марбурге и выполнял диссертационную работу под руководством Фридрихельма

Шнейдера. Защитил докторскую диссертацию на Химическом факультете университета в 1980 г. С 1986 г. до выхода на пенсию в 2008 г. был профессором Медицинского факультета в Марбурге. Научные интересы Рёма лежат в области структуры и функций ферментов и создания лекарственных препаратов. Его жена — биолог, у них двое детей.

Юрген Вирт (в центре) учился в Берлине и Оффенбахе (Германия), специализируясь на свободной графике и иллюстрациях. С 1963 по 1977 г. участвовал в оформлении экспозиции Франкфуртского музея естествознания Шенкенберга и в это же время как внештатный сотрудник выполнял заказы нескольких издательств, иллюстрируя школьные учебники, научно-популярные и научные книги. За оформление книг награжден несколькими дипломами и премиями. С 1978 г. Вирт преподавал в Художественном училище в Швабиш-Гмюнде, а в 1986 г. получил должность профессора информационного дизайна в Художественном училище Дармштадта. Область интересов Вирта включает в себя научную и информационную графику и изобразительные методы.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Биохимия — динамичная, быстро развивающаяся область знаний, что и демонстрирует данная книга. Очень сложно точно определить границы между биохимией и смежными науками, такими как клеточная биология, анатомия, физиология, генетика или фармакология. По этой причине данное наглядное пособие является центральным среди целой серии подобных книг, выпущенных издательством Thieme.

Из-за недостатка места основное внимание в данной книге уделяется биохимии человека, хотя биохимия животных, растений и микроорганизмов не менее интересна. Обсуждаемые в книге вопросы в первую очередь интересны для студентов-медиков. Опять-таки из-за недостатка места невозможно отразить полностью весь объем имеющейся информации. Таким образом, необходимо подчеркнуть, что данная книга не может заменить хороший и полный учебник по биохимии.

Как и во всех других карманных справочниках, выпускаемых издательством Thieme, важнейшая роль в данной книге отводится цветным иллюстрациям. Авторы уделили большое внимание графическому представлению материала: текст следует рассматривать в качестве описания и дополнения к иллюстрациям. Как и в предыдущих изданиях, для облегчения восприятия используются цветные символы и коды, расшиф-

рованные на форзацах. Авторы старались строго придерживаться данной кодировки на всем протяжении книги.

При подготовке к четвертому изданию книга была значительно переработана и расширена с целью более полного соответствия интересам студентов медицинских специальностей. Удалена часть материала из области естественных наук, но при этом расширен объем информации, касающейся патологических нарушений биохимических процессов. При этом авторы постарались не изменить исходной концепции книги.

Авторы выражают благодарность издательству Thieme, особенно Анжелике Финдготт, Анни Холлинс и Софии Хенгст за помощь и поддержку. Мы также очень признательны многим нашим коллегам, соавторам и заинтересованным читателям за конструктивную критику, комментарии и рекомендации. Мы и в дальнейшем будем благодарны за любые комментарии и предложения, которые позволили бы улучшить книгу. Свои письма вы можете отправлять по адресу koolman@staff.uni-marburg.de или roehm@staff.uni-marburg.de.

*Ян Кольман,
Клаус-Генрих Рём,
Юрген Вирт*

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 |
| Изопреноиды | 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 |
| Алlostерическая 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 | Транспортные процессы..... | 220 |
| Глюконеогенез..... | 144 | Транспортные белки..... | 222 |
| Метаболизм гликогена..... | 146 | Эндоцитоз и экзоцитоз..... | 224 |
| Регуляция метаболизма углеводов I..... | 148 | ЭПР и аппарат Гольджи | |
| Регуляция метаболизма углеводов II..... | 150 | Структура и функции..... | 226 |
| Патологические нарушения..... | 152 | Сортировка белков..... | 228 |
| Метаболизм липидов | | Синтез белка в шероховатом эндоплазматическом ретикулуме..... | 230 |
| Общие сведения..... | 154 | Созревание белка..... | 232 |
| Расщепление жирных кислот: | | Лизосомы | |
| β-окисление..... | 156 | Лизосомы..... | 234 |
| Другие пути расщепления жирных кислот..... | 158 | Пероксисомы | |
| Биосинтез жирных кислот..... | 160 | Пероксисомы..... | 236 |
| Метаболизм жирных кислот: | | | |
| другие реакции..... | 162 | | |
| Биосинтез сложных липидов..... | 164 | | |
| Биосинтез холестерина..... | 166 | | |
| Патологические нарушения..... | 168 | | |
| Метаболизм белков | | Молекулярная генетика | 239 |
| Общие сведения..... | 170 | Общие сведения | |
| Протеолиз..... | 172 | Общие сведения..... | 240 |
| Метаболизм азота..... | 174 | Геном | |
| Трансаминирование и дезаминирование..... | 176 | Гены и геномы..... | 242 |
| Расщепление аминокислот I..... | 178 | Хроматин | |
| Расщепление аминокислот II..... | 180 | Хроматин..... | 244 |
| Цикл мочевины..... | 182 | Ферменты, модифицирующие нуклеиновые кислоты..... | 246 |
| Биосинтез аминокислот..... | 184 | Репликация..... | 248 |
| Патологические нарушения..... | 186 | Транскрипция..... | 250 |
| Метаболизм нуклеотидов | | Контроль транскрипции..... | 252 |
| Общие сведения..... | 188 | Созревание РНК..... | 254 |
| Расщепление нуклеотидов..... | 190 | Генетический код | |
| Биосинтез пуринов и пиримидинов..... | 192 | Генетический код..... | 256 |
| Биосинтез нуклеотидов..... | 194 | Трансляция I: инициация..... | 258 |
| Патологические нарушения..... | 196 | Трансляция II..... | 260 |
| Метаболизм порфиринов | | Антибиотики..... | 262 |
| Биосинтез гема..... | 198 | Мутации и репарация..... | 264 |
| Расщепление гема..... | 200 | Генная инженерия | |
| | | Клонирование ДНК..... | 266 |
| | | Секвенирование ДНК..... | 268 |
| | | Полимеразная цепная реакция (ПЦР)..... | 270 |
| | | Генная инженерия в медицине..... | 272 |
| Клеточные органеллы | 203 | | |
| Основные представления | | Ткани и органы | 275 |
| Структура клетки..... | 204 | Система пищеварения | |
| Клеточные компоненты и цитоплазма..... | 206 | Общая информация..... | 276 |
| Цитоскелет | | Пищеварительные железы и их секреты..... | 278 |
| Компоненты..... | 208 | Процесс пищеварения..... | 280 |
| Структура и функции..... | 210 | Всасывание I..... | 282 |
| Двигательные белки..... | 212 | Всасывание II..... | 284 |
| Ядро | | Патологические нарушения..... | 286 |
| Ядро..... | 214 | | |
| Митохондрии | | Кровь | |
| Структура и функции..... | 216 | Кровь: состав и функции..... | 288 |
| Мембраны | | Белки плазмы крови..... | 290 |
| Структура и компоненты мембран..... | 218 | Липопротеины I..... | 292 |

| | | | |
|---|-----|-------------------------------------|------------|
| Липопротеины II..... | 294 | Зрение..... | 378 |
| Гемоглобин и транспорт газов..... | 296 | Патологические нарушения..... | 380 |
| Реактивные формы кислорода..... | 298 | Интеграция метаболизма | |
| Эритроциты..... | 300 | Интеграция метаболизма I..... | 382 |
| Кислотно-основной баланс..... | 302 | Интеграция метаболизма II..... | 384 |
| Свертывание крови..... | 304 | Интеграция метаболизма III..... | 386 |
| Ингибирование свертывания крови. | | Интеграция метаболизма IV..... | 388 |
| Фибринолиз..... | 306 | | |
| Группы крови..... | 308 | | |
| Патологические нарушения..... | 310 | | |
| Иммунная система | | Питание | 391 |
| Иммунная система..... | 312 | Питательные вещества | |
| Специфический иммунный ответ..... | 314 | Органические соединения..... | 392 |
| Активация Т-клеток..... | 316 | Минеральные вещества | |
| Система комплемента..... | 318 | и следовые элементы..... | 394 |
| Антитела..... | 320 | Метаболизм кальция..... | 396 |
| Патологические нарушения..... | 322 | Метаболизм железа..... | 398 |
| Печень | | Патологические нарушения..... | 400 |
| Функции..... | 324 | Витамины | |
| Метаболизм углеводов..... | 326 | Витамины I..... | 402 |
| Метаболизм липидов..... | 328 | Витамины II..... | 404 |
| Желчные кислоты..... | 330 | | |
| Биотрансформация..... | 332 | Сигнальные системы | 407 |
| Система цитохрома P450..... | 334 | Механизмы передачи сигнала | |
| Метаболизм этилового спирта..... | 336 | Передача сигнала..... | 408 |
| Нарушения функции печени..... | 338 | Мембранные рецепторы..... | 410 |
| Жировая ткань | | Ионные каналы..... | 412 |
| Функции..... | 340 | ГТФ-связывающие белки..... | 414 |
| Патологические нарушения..... | 342 | Вторичные посредники I..... | 416 |
| Почки | | Вторичные посредники II..... | 418 |
| Функции..... | 344 | Протеинкиназы и фосфатазы..... | 420 |
| Возврат воды и электролитов..... | 346 | Сигнальные каскады..... | 422 |
| Метаболизм..... | 348 | Гормоны | |
| Мышцы | | Общие сведения..... | 424 |
| Сокращение мышц..... | 350 | Содержание в плазме и иерархия | |
| Регуляция мышечных сокращений..... | 352 | гормонов..... | 426 |
| Энергетический метаболизм | | Липофильные сигнальные | |
| мышечной ткани..... | 354 | вещества | |
| Патологические нарушения..... | 356 | Механизм действия..... | 428 |
| Соединительная ткань | | Кортикостероиды..... | 430 |
| Кости и зубы..... | 358 | Половые стероидные гормоны | |
| Коллагены..... | 360 | и менструальный цикл..... | 432 |
| Внеклеточный матрикс I..... | 362 | Метаболизм стероидных гормонов..... | 434 |
| Внеклеточный матрикс II..... | 364 | Гормоны щитовидной железы..... | 436 |
| Патологические нарушения..... | 366 | Гидрофильные сигнальные | |
| Головной мозг и органы восприятия | | вещества | |
| Передача сигнала в центральной | | Инсулин..... | 438 |
| нервной системе (ЦНС)..... | 368 | Сахарный диабет..... | 440 |
| Потенциал покоя и потенциал действия..... | 370 | Другие гормоны..... | 442 |
| Нейромедиаторы..... | 372 | Катехоламины..... | 444 |
| Рецепторы нейромедиаторов..... | 374 | Тканевые гормоны и медиаторы..... | 446 |
| Метаболические процессы | | Эйкозаноиды..... | 448 |
| в головном мозге..... | 376 | 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 сокращения..... | 470 |
| Физические величины 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** натрий (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 такие 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 атоме 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 орбиталам 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 Cl^- ($3s^2 3p^6$) и 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 | | | | | | | | | 18 | | |
| Период | 1 | 1,01 H 1 | Щелочно-земельные металлы | Группа бора | Группа азота | Галогены | 4,00 He 2 | | | 2 | 1s | | | | | | | | | |
| | 2 | 6,94 Li 3 | Be 4 | 10,81 B 5 | 12,01 C 6 | 14,01 N 7 | 16,00 O 8 | 19,00 F 9 | 20,18 Ne 10 | | | 2 | 2s | 2p | | | | | | |
| | 3 | 22,99 Na 11 | Mg 12 | 26,98 Al 13 | 28,09 Si 14 | 30,97 P 15 | 32,07 S 16 | 35,45 Cl 17 | 39,95 Ar 18 | | | 2 | 3s | 3p | | | | | | |
| | 4 | 39,10 K 19 | Ca 20 | 69,72 Ga 31 | 72,61 Ge 32 | 74,92 As 33 | 78,96 Se 34 | 79,90 Br 35 | 83,80 Kr 36 | | | 10 | 3d | 4s | 4p | | | | | |
| | 5 | Щелочные металлы | Группа углерода | | | | Группа кислорода | | | | 126,9 I 53 | Инертные газы | | | 10 | 4d | 5s | 5p | | |

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

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|---|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--|--|----|----|
| Период | 4 | 44,96 Sc 21 | 47,88 Ti 22 | 50,94 V 23 | 52,00 Cr 24 | 54,94 Mn 25 | 55,85 Fe 26 | 58,93 Co 27 | 58,69 Ni 28 | 63,55 Cu 29 | 65,39 Zn 30 | | | 3d | 4s |
| | 5 | | | | 95,94 Mo 42 | | | | | | | | | 4d | 5s |

| | | | | | | | | |
|-----------------------------|-------|------------------------------------|--------------------------|---|--------------|------------------|-----|--------|
| Относительная атомная масса | 30,97 | Ne | Электронная конфигурация | Незаменимый элемент: для большинства организмов | Макроэлемент | Следовой элемент | | |
| Символ элемента | P | 2 | | | | | 3 | Металл |
| Атомный номер | 15 | 022 | | | | | 022 | |
| | | Содержание в организме человека, % | | Неметалл | | | | |
| | | | | | Инертный газ | | | |
| | | | | | | ? | | |
| | | | | возможно, для некоторых организмов | | | | |

Б. Примеры электронных конфигураций

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

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). **Стереоизомерия** 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 β -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-

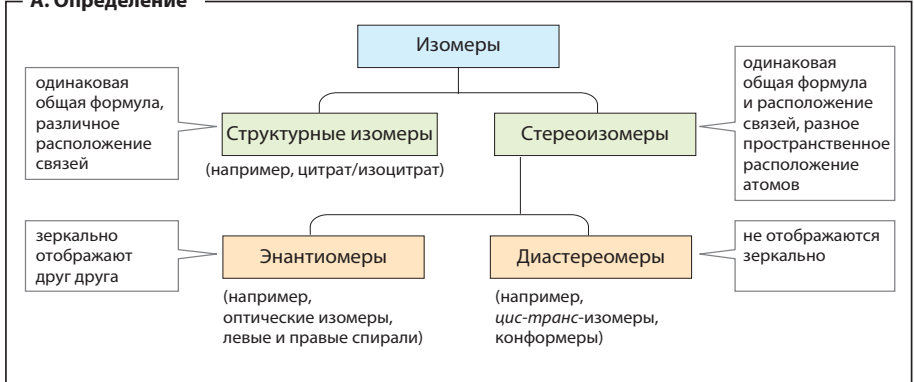
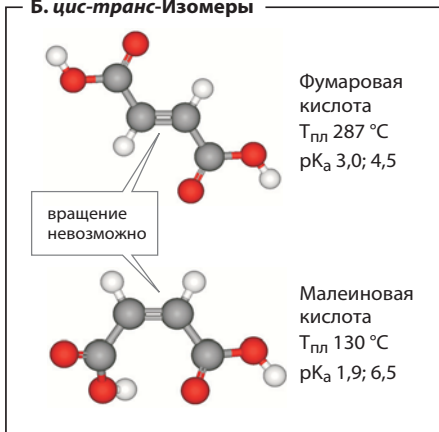
положены таким же образом, как в молекулах фумаровой и малеиновой кислот. В растворе существуют обе формы молекулы наряду со многими другими, однако конформация 1 (верхняя) энергетически более выгодна, что объясняется большим расстоянием между карбоксильными группами, и поэтому встречается чаще. Биологически 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

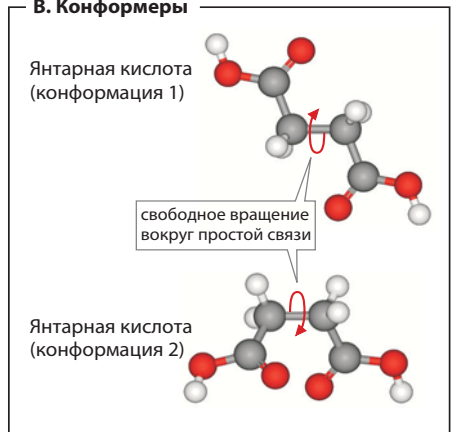
Еще один тип изомерии возникает в молекулах, имеющих **хиральный центр**, или в полностью хиральных молекулах. Хиральность (от греч. *chier* — рука) объясняет существование структур, которые нельзя наложить друг на друга, поскольку они различаются, как предмет и его зеркальное отражение (*зеркальные 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.

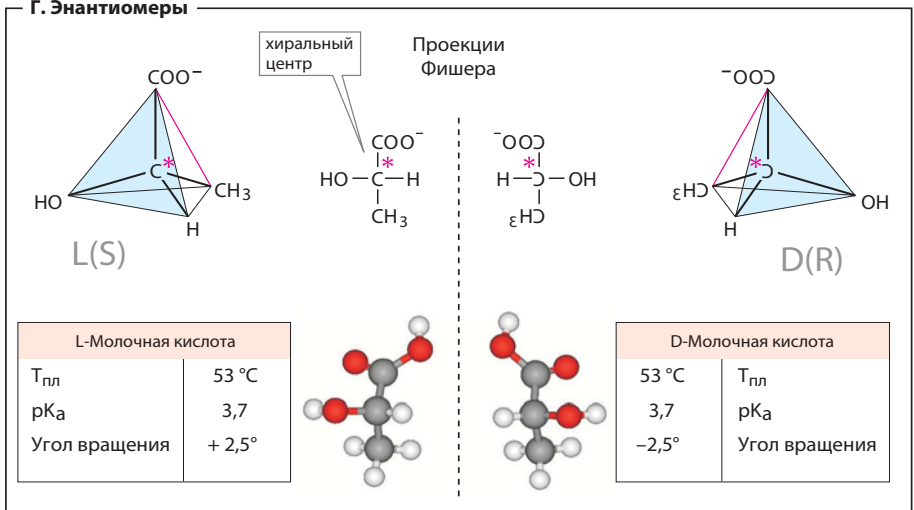
А. Определение

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** $R-N \begin{matrix} R' \\ | \\ R'' \end{matrix}$ — производными ами-

амина (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 получают 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 >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).

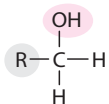
Фосфорная кислота H_3PO_4 является трехосновной кислотой, т. е. содержит три гидроксильные группы, способные отдавать ионы водорода. В нормальных физиологических условиях как минимум одна из этих групп находится в диссоциированном состоянии, а две другие могут взаимодействовать со спиртами. В результате таких взаимодействий образуются **монозамещенные и дизамещенные эфиры фосфорной кислоты** (соответственно $R-O-P(O)O-OH$ и $R-O-P(O)O-O-R'$). 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 (макроэргическим) клеточным метаболитам**.

А. Важные классы химических соединений

Соединения кислорода

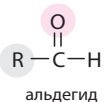


вода



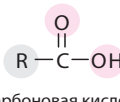
первичный спирт

окисление

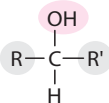


альдегид

окисление

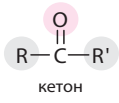


карбоновая кислота

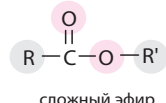


вторичный спирт

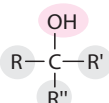
окисление



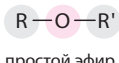
кетон



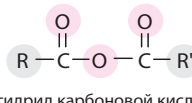
сложный эфир



третичный спирт



простой эфир



ангидрид карбоновой кислоты

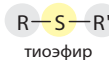
Соединения серы



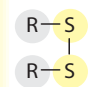
сероводород



тиоспирт

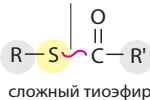


тиоэфир



дисульфид

макроэргическая связь

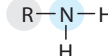


сложный тиоэфир

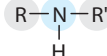
Соединения азота



аммиак



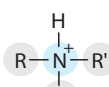
первичный амин



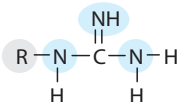
вторичный амин



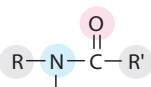
третичный амин



четвертичная соль аммония

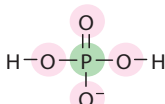


замещенный гуанидин

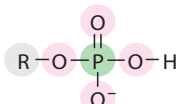


амид карбоновой кислоты

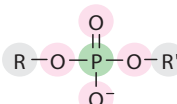
Соединения фосфора



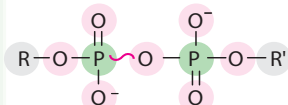
дигидрофосфат



моноэфир фосфорной кислоты



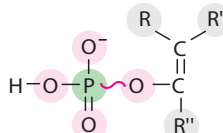
диэфир фосфорной кислоты



ангидрид фосфорной кислоты



смешанный ангидрид



енолфосфат

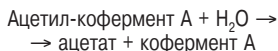
КЛАССЫ СОЕДИНЕНИЙ II

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 молекулы 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, СоА; 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 (ΔG) 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 (ΔG° ; с. 28) в ходе данной реакции составляет -32 кДж/моль, что сравнимо с ΔG° 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, **β -аланина**, через **пептидную связь**

(—CO—NH—). β -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 **пантовой 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*)-пантоинат. В организме человека это вещество не синтезируется, а поступает с пищей в виде витамина B_5 , **пантотеновой кислоты**, — соединения β -аланина и пантовой кислоты (с. 404).
- (4) Гидроксильная группа при атоме С4 пантоината 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'-фосфофантетеина) 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 С1 **рибозы** посредством **N-гликозидной связи** (с. 44, 74). Атом С1, как и атомы С2, С3 и С4 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 Н⁺**) без переноса электронов (с. 24). При диссоциации кислоты (здесь это соляная кислота **НСl**) вода выступает в роли акцептора протонов и превращается в ион гидроксония **Н₃O⁺**. В обратной реакции вода выполняет функцию кислоты и протонирует сопряженное основание **Сl⁻**. С водой взаимодействует основание **НН₃** (аммиак), а образуется гидроксид-ион (**ОН⁻**) и сопряженная кислота — ион аммония (**НН₄⁺**).

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

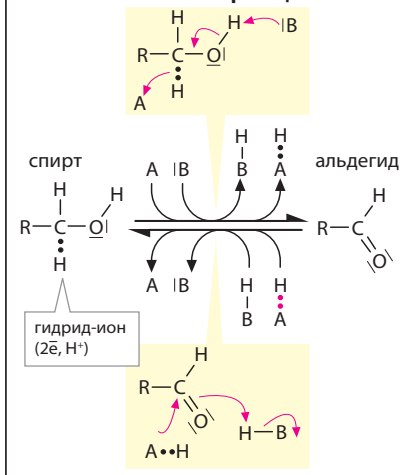
Реакция, в которой одна функциональная группа (с. 16) замещается на другую, называется **реакцией замещения**. Такие реакции могут протекать по механизму нуклеофильного или электрофильного замещения (см. учебник химии).

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

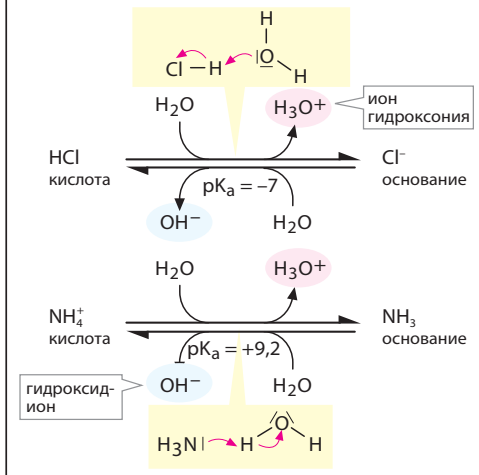
Гидролиз сложного эфира с образованием спирта и кислоты и этерификация (взаимодействие кислоты со спиртом) — примеры реакций, протекающих по механизму **S_N2**. Протекание той и другой реакций возможно благодаря полярности двойной связи **С=О**. При гидролизе эфира от молекулы воды протон отщепляется при участии основания **В**. Образующийся ион **ОН⁻** является сильным нуклеофильным агентом и атакует положительно заряженный карбонильный углерод в молекуле эфира (**1а**), что приводит к возникновению неустойчивого *переходного состояния* с **sp³**-гибридизацией. Далее возможно либо удаление молекулы воды (**2б**) с образованием эфира, либо удаление молекулы спирта (**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).

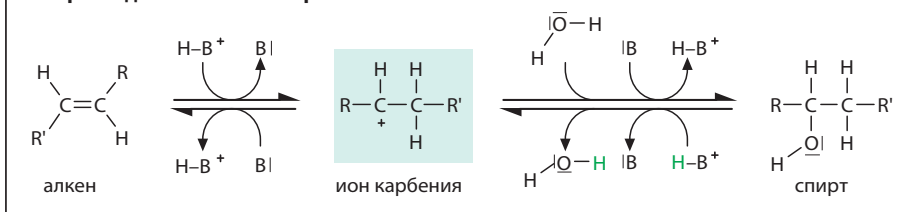
А. Окислительно-восстановительные реакции



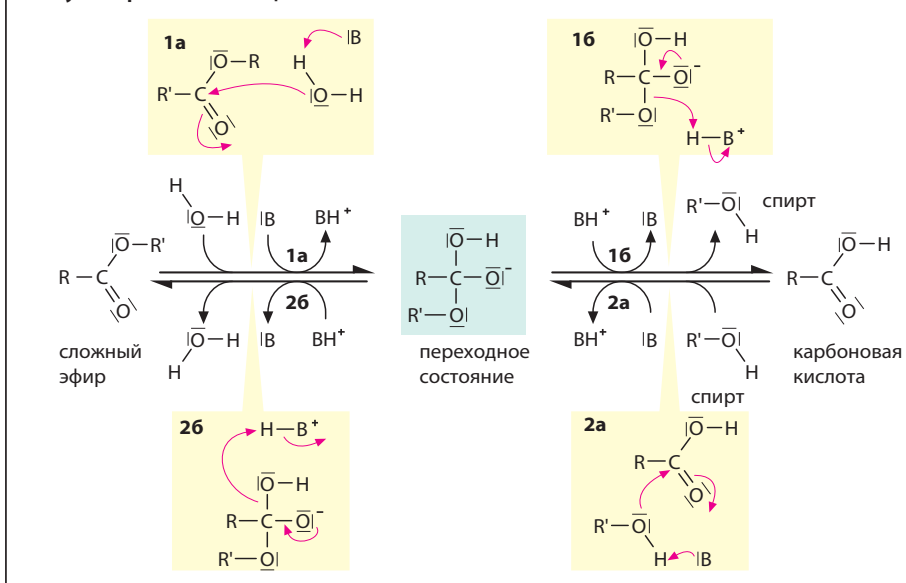
Б. Взаимодействия кислот и оснований



В. Присоединение/элиминирование



Г. Нуклеофильное замещение



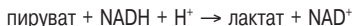
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

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 реакции 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 ($A_{\text{ок}}$ и $A_{\text{ред}}$) заключается в том, что они содержат разное число электронов. Компонент ($A_{\text{ред}}$) у которого больше электронов, называется **восстановленной формой** соединения, а другой компонент ($A_{\text{ок}}$) 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, $B_{\text{ред}}$**) передает электроны окисленной форме другого соединения (**окислитель, $A_{\text{ок}}$**). 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 H_2O^+ , 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.

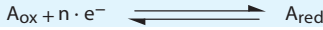
В некоторых кофакторах содержатся активные редокс-компоненты — **ионы металлов**. Реакция обычно сопровождается переносом одного электрона (e^-), при этом металл изменяет свою степень окисления. В этих реакциях часто образуются неспаренные электроны, но они локализованы на d-орбиталях (с. 12) и поэтому 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 2H^+ . 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 2H^+ , 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 NAD^+ и 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 H^- , возникает восстановленная форма NADH или NADPH без образования промежуточного радикала. Поскольку процесс сопровождается высвобождением иона H^+ , восстановленную форму пиридиннуклеотида правильно записывать как $\text{NAD(P)H} + \text{H}^+$, а не NAD(P)H_2 .

А. Окислительно-восстановительные реакции

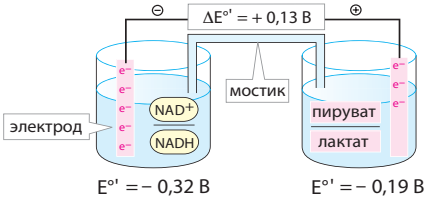


$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[A_{Ox}]}{[A_{Red}]}$$



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

n — число электронов; F — число Фарадея



Б. Стандартный потенциал

| Редокс-система | n | E°, B (pH 0) | E°', B (pH 7) |
|---|---|--------------|--------------------|
| Ферредоксин Fe ³⁺ /Fe ²⁺ | 1 | -0,43 | -0,43 |
| H ⁺ /½H ₂ | 1 | 0 | -0,41 |
| NAD(P)+/NAD(P)H + H ⁺ | 2 | +0,09 | -0,32 |
| Липоамид _{ox} + 2H ⁺ /липоамид _{red} | 2 | +0,21 | -0,23 |
| Пируват + 2H ⁺ /лактат | 2 | +0,24 | -0,19 |
| FAD(FMN)/FADH ₂ (FMNH ₂) | 2 | +0,22 | -0,13 ^a |
| GSSG/2GSH + 2H ⁺ | 2 | +0,31 | -0,10 |
| Фумарат/сукцинат + 2H ⁺ | 2 | +0,38 | -0,03 |
| Убихинон + 2H ⁺ /убихинол | 2 | +0,51 | +0,13 |
| Cyt c (Fe ³⁺)/Cyt c (Fe ²⁺) | 1 | +0,24 | +0,24 |
| ½O ₂ + 2H ⁺ /H ₂ O | 2 | +1,23 | +0,82 |

GSH — глутатион; GSSH — дисульфид глутатиона;
Cyt c — цитохром c
^aЗависит от белкового окружения

В. Биологические редокс-системы

| | | |
|------------------------------------|-----------------------|--|
| 1e ⁻ | Комплексы металлов | |
| 1e ⁻ 1H ⁺ | Дисульфид/ 2 тиола | |
| | Флавин | |
| | Хинон/ гидрохинон | |
| 1H ⁻ | NAD(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 HA отдает протон растворителю. В результате образуется анион кислоты A^- и протонированная молекула воды — **ион гидроксония** H_3O^+ , который обычно упрощенно обозначают H^+ . В свою очередь, основания принимают ионы H^+ от молекул воды, что приводит к образованию **гидроксид-ионов** 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 H_2O — очень сильное основание 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 H^+ и OH^- равны. $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л. Чистая вода имеет **нейтральную кислотность pH 7**. Водные растворы с более высоким содержанием ионов H^+ ($0 < \text{pH} < 7$) **кислые**, а с более низким ($7 < \text{pH} < 14$) — **щелочные**.

Г. Физиологические значения pH

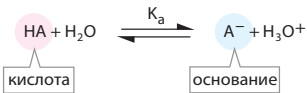
Значения pH в клетках и во внеклеточной жидкости варьируют лишь в узких пределах. В норме pH крови может изменяться от 7,35 до 7,45 (с. 302), при этом содержание протонов в крови изменится не более чем на 30%. В цитоплазме pH чуть ниже, чем pH крови (примерно 7,0–7,3). В лизосомах (pH 4,5–5,5; с. 234) 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 (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 A^- связывает значительное количество добавленных протонов H^+ , в результате чего образуются кислота HA и вода. Если в буферный раствор добавляют гидроксид-ионы (OH^-), они взаимодействуют с HA и образуют основание 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 (ΔpH) при соответствующем изменении концентрации (Δc) протонов или гидроксид-ионов. Другими словами, **буферная емкость** $\Delta\text{c}/\Delta\text{pH}$ данной системы максимальна вблизи значения $\text{p}K_a$.

А. Кислоты и основания: термины

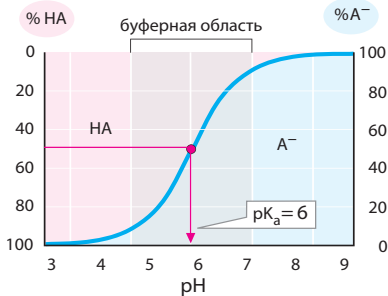


Закон действующих масс

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Уравнение Гендерсона-Хассельбаха

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



Б. Пары сопряженных кислот и оснований

| Кислота | Сопряженное основание | $\text{p}K_a$, моль/л | $\text{p}K_a$ |
|---------------------------|---------------------------|------------------------|---------------|
| HCl | Cl^- | $9,0 \cdot 10^6$ | -7 |
| H_3PO_4 | H_2PO_4^- | $7,0 \cdot 10^{-3}$ | 2,2 |
| CH_3COOH | CH_3COO^- | $1,7 \cdot 10^{-5}$ | 4,8 |
| H_2CO_3 | HCO_3^- | $4,3 \cdot 10^{-7}$ | 6,4 |
| H_2PO_4^- | HPO_4^{2-} | $6,3 \cdot 10^{-8}$ | 7,2 |
| NH_4^+ | NH_3 | $5,6 \cdot 10^{-10}$ | 9,2 |
| HCO_3^- | CO_3^{2-} | $5,6 \cdot 10^{-11}$ | 10,2 |
| HPO_4^{2-} | PO_4^{3-} | $2,2 \cdot 10^{-13}$ | 12,7 |
| H_2O | OH^- | $2,0 \cdot 10^{-16}$ | 15,7 |

В. Шкала pH

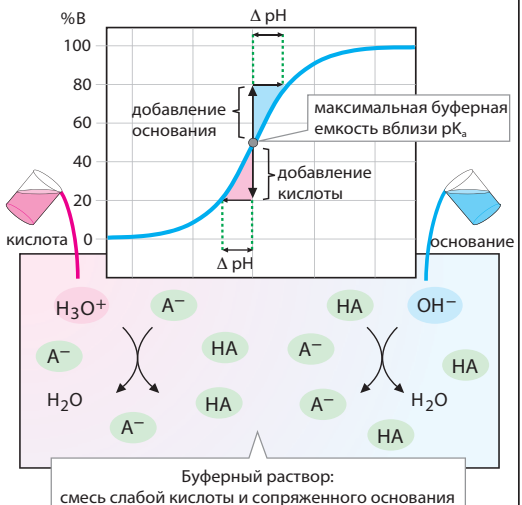


Г. Физиологические значения pH

pH 2 3 4 5 6 7 8 9



Д. Буферные растворы

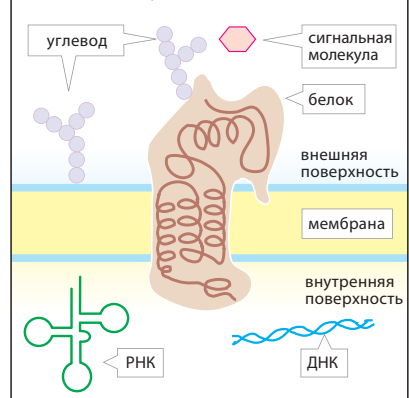


[. . .]

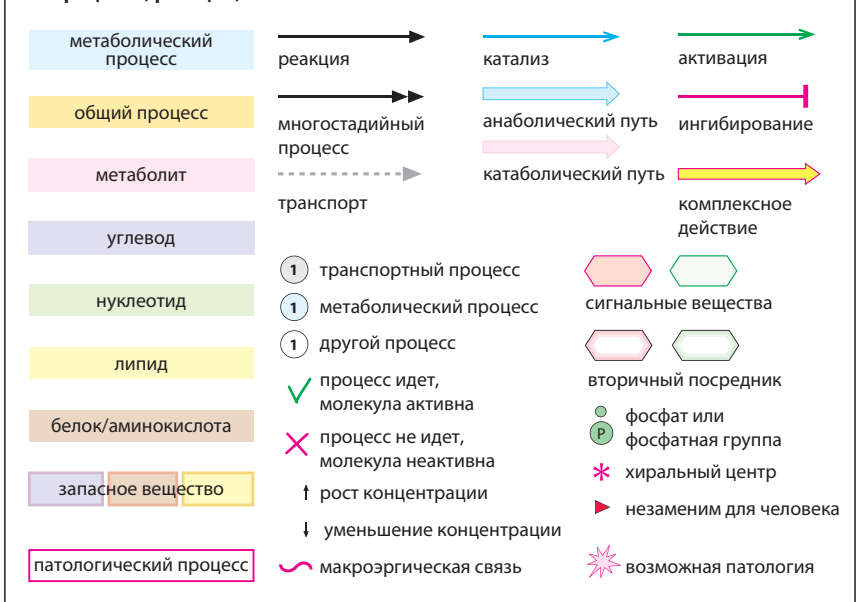
А. Важные элементы

| | Символ | Ван-дер-в. радиус, пм | Отн. мол. масса | Ковал. радиус, 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 | — | — | — |

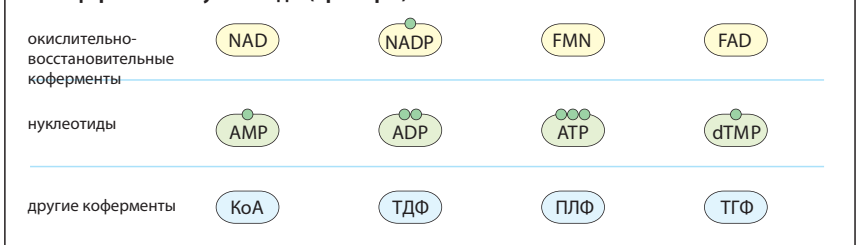
Б. Биомолекулы



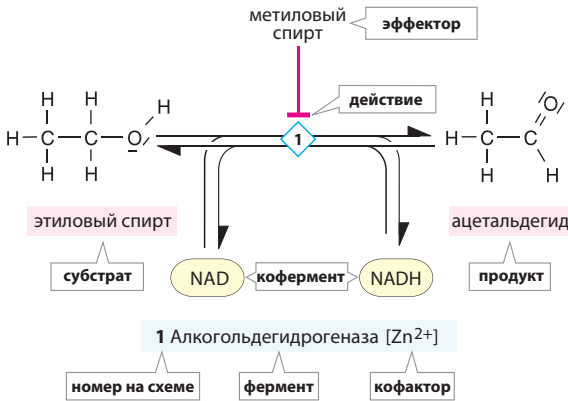
В. Процессы, реакции, метаболиты



Г. Коферменты и нуклеотиды (примеры)



А. Схема ферментативной реакции



- 1 фермент
- 1 протеинкиназа
- 1 протеинфосфатаза

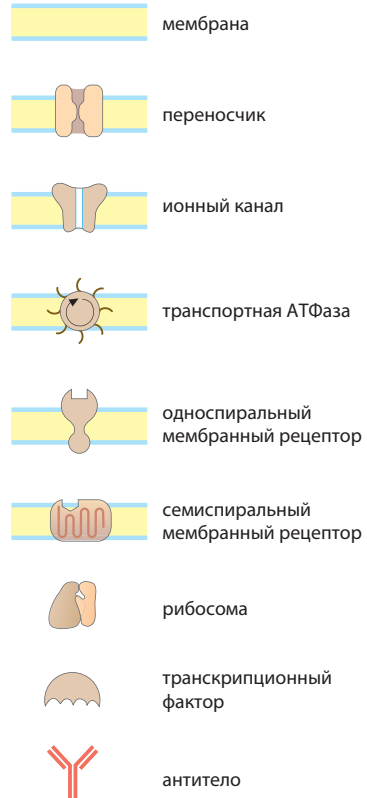
Классы ферментов:

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

Б. Ткани, органы, органыллы



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.