

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова
Кафедра органической и биологической химии

**Г. А. Урванцева
Е. Л. Грачева**

Химические ОСНОВЫ ЖИЗНИ

Методические указания

*Рекомендовано
Научно-методическим советом университета для студентов,
обучающихся по специальности Прикладная информатика
в химии и направлению Химия*

Ярославль 2011

УДК 54
ББК Е 072я73
У 69

Рекомендовано
Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного издания. План 2010/2011 учебного года

Рецензент
кафедра органической и биологической химии
Ярославского государственного университета им. П. Г. Демидова

Урванцева, Г. А. Химические основы жизни : методические указания / Г. А. Урванцева, Е. Л. Грачева; Яросл. гос. ун-т им. П. Г. Демидова. – Ярославль : ЯрГУ, 2011. – 48 с.

Химические основы жизни – одна из ведущих, быстро развивающихся химических дисциплин. Эта наука изучает химический состав, строение, функции веществ, входящих в состав живых организмов, обмен веществ (метаболизм) и его регуляцию, энергообеспечение процессов жизнедеятельности. Методические указания необходимы для организации самостоятельной работы студентов.

Предназначены для студентов, обучающихся по направлению 020100.62 Химия и специальности 080801.65 Прикладная информатика в химии (дисциплина «Химические основы жизни», блоки ОПД, ФТД), очной формы обучения.

УДК 54
ББК Е 072я73

© Ярославский государственный
университет им. П. Г. Демидова,
2011

Справочные материалы

1. Аминокислоты

1.1. Формулы аминокислот, входящих в состав белков

1	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	Глицин	Гли
2	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Аланин	Ала
3	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$	Валин	Вал
4	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$	Лейцин	Лей
5	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \end{array}$	Изолейцин	Иле
6	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{SH} \end{array}$	Цистеин	Цис
7	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{SCH}_3 \end{array}$	Метионин	Мет
8	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	Серин	Сер
9	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{OH} \end{array}$	Треонин	Тре
10	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{COOH} \end{array}$	Аспартат	Асп

11	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_2-\text{COOH} \end{array}$	Глутамат	Глу
12	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	Аспарагин	Асп
13	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	Глутамин	Глн
14	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Лизин	Лиз
15	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{NH}=\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	Аргинин	Арг
16	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Фенилаланин	Фен
17	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Тирозин	Тир
18	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{N} \\ \quad \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \\ \text{NH} \end{array}$	Гистидин	Гис

19	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{Indole} \end{array}$	Триптофан	Три
20	$\begin{array}{c} \text{HN}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \quad \text{CH}_2 \end{array}$	Пролин	Про

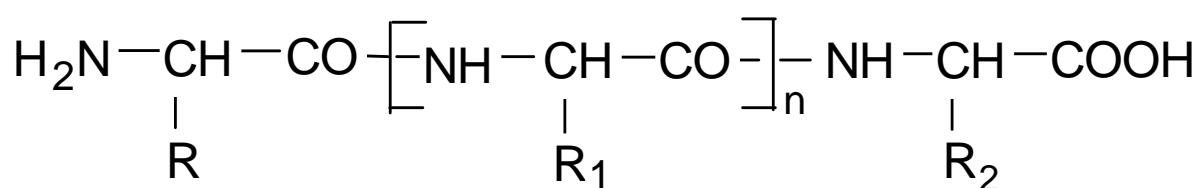
1.2. Классификация α -аминокислот

1. По характеру радикалов 20 аминокислот делятся на 9 групп.

2. По взаимодействию радикалов аминокислот с водой при $\text{pH}=7$ они делятся на гидрофобные (8 аминокислот: ала, вал, лей, иле, мет, про, три, фен) и гидрофильные – 12 аминокислот, которые подразделяются на положительно заряженные (арг, лиз, гис), отрицательно заряженные (асп, глу), полярные незаряженные (гли, сер, тре, асн, глн, цис, тир).

3. По способности синтезироваться в организме их делят на заменимые и незаменимые (у большинства животных незаменимыми являются вал, лей, иле, фен, три, мет, лиз, тре, гис).

1.3. Общая формула белка

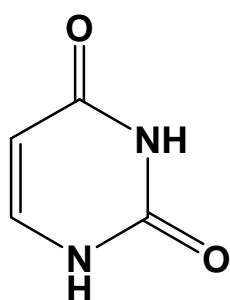


2. Нуклеиновые кислоты

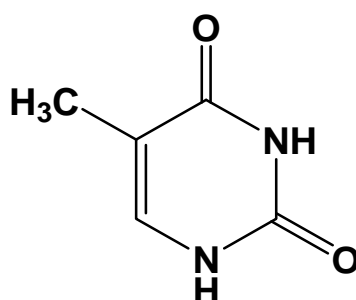
2.1. Компоненты: 1) азотистые основания (5),
2) углевод (рибоза или дезоксирибоза),
3) фосфорная кислота.

Азотистые основания

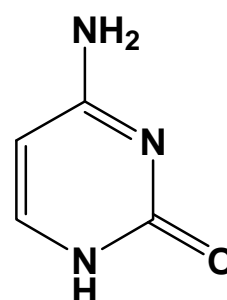
Пиримидиновые азотистые основания:



Урацил (У)

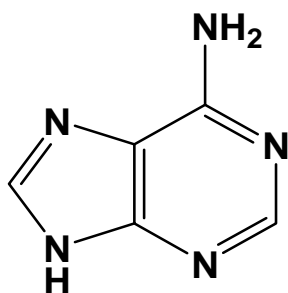


Тимин (Т)

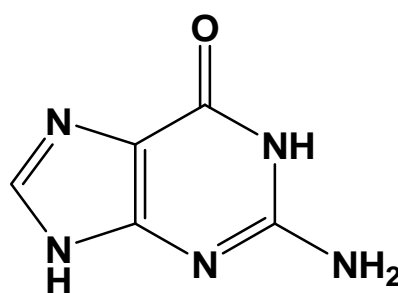


Цитозин (Ц)

Пуриновые азотистые основания:



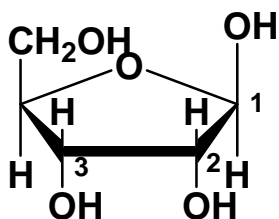
Аденин (А)



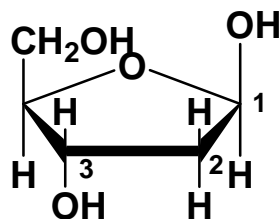
Гуанин (Г)

Для каждого из азотистых оснований (за исключением аденина) характерна лактим-лактаминная таутомерия. В состав нуклеозидов, нуклеотидов, нуклеиновых кислот они входят в лактаминной форме.

Углеводы (пентозы)



β-рибоза

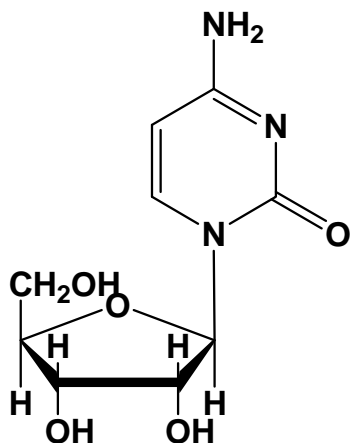


β-дезоксирибоза

Нуклеозид = азотистое основание + пентоза

Номенклатура нуклеотидов

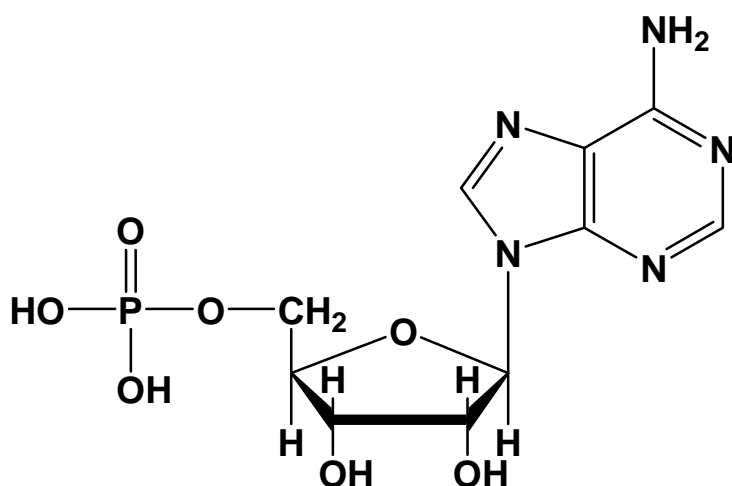
<i>Азотистое основание</i>	<i>Название нуклеотида</i>
Урацил	Уридин
Тимин	Тимидин
Цитозин	Цитидин
Аденин	Аденозин
Гуанин	Гуанозин



Цитидин

Приставка «дезокси» обозначает, что вместо рибозы в нуклеозиде (нуклеотиде) содержится дезоксирибоза (если в составе нуклеозида – тимин, приставка «дезокси» не требуется, поскольку с тимином всегда соединена дезоксирибоза).

Нуклеотид = азотистое основание + пентоза + фосфат

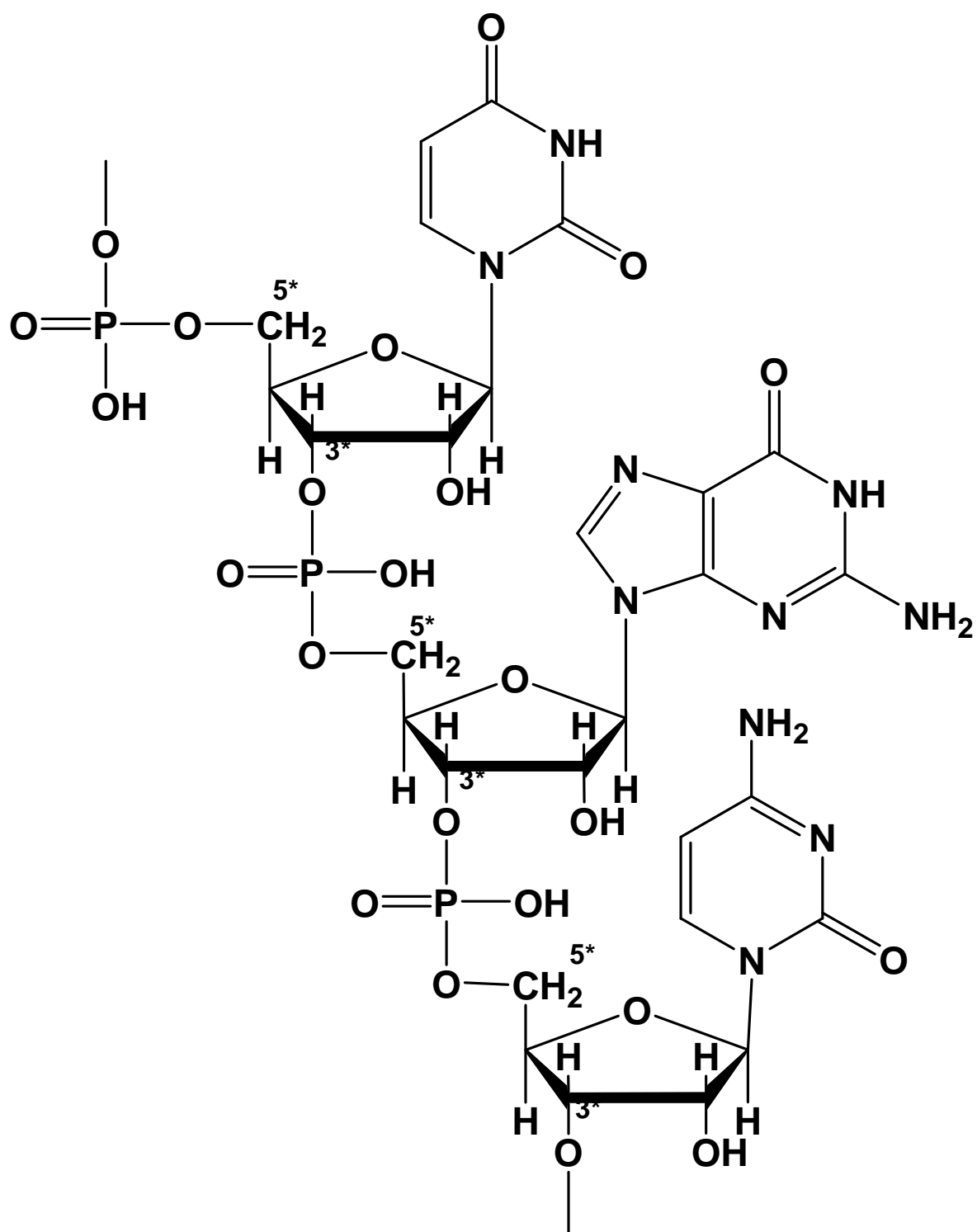


Аденозинмонофосфат (АМФ)

Состав нуклеиновых кислот

	<i>ДНК</i>	<i>РНК</i>
Азотистые основания	А, Г, Ц, Т	А, Г, Ц, У
Углевод (пентоза)	дезоксирибоза	рибоза
Фосфат	+	+

Нуклеиновые кислоты состоят из нуклеозидмонофосфатов, соединенных 3'-5'-фосфодиэфирными связями. Ниже представлена формула фрагмента РНК -У-Г-Ц-.



3. Ферменты

3.1. Определение ферментов

Ферменты – это биокатализаторы, имеют белковую природу, характеризуются исключительной специфичностью, обладают высокой каталитической активностью, универсальностью для биохимических реакций.

3.2. Химическая природа ферментов

Подавляющее число ферментов – белки. Это обычные глобулярные белки, молекулярная масса которых колеблется от 10–12 тысяч до 1 млн дальтон. Многие ферменты имеют четвертичную структуру, то есть состоят из нескольких субъединиц. По строению ферменты могут быть простыми белками (состоят только из аминокислот) и сложными белками, когда с белковой частью связаны низкомолекулярные соединения (добавочная группа или кофактор). При этом кофактор, прочно связанный с белком и не способный к самостоятельному существованию, называют простетической группой. Пример простетической группы – гем у цитохромов. Под коферментом понимают добавочную группу, легко отделимую от белка и способную к самостоятельному существованию. Коферментами могут быть витамины и их производные, металлы и металл-содержащие компоненты, липоевая кислота, глутатион и некоторые другие вещества.

3.3. Функциональные центры ферментов

Различают активный и аллостерический центры ферментов. Активный центр, в свою очередь, состоит из каталитического (например, кофермента) и субстратного центров. Субстратный центр является местом связывания субстрата. Аллостерический центр – это участок фермента, к которому присоединяются вещества, изменяющие его конформацию.

3.4. Механизм ферментативного катализа

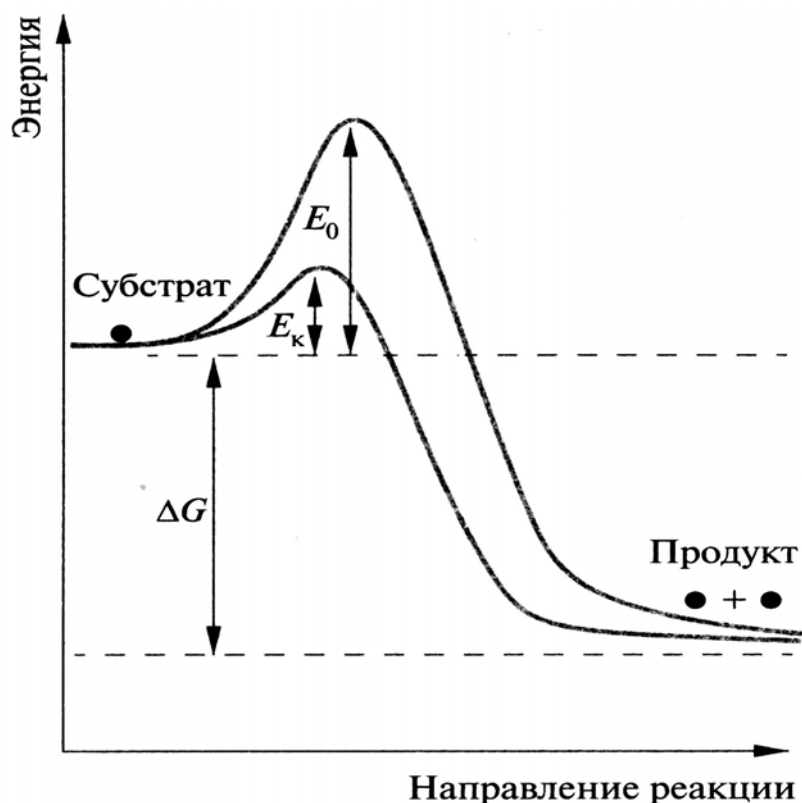


Рис. 1. Механизм ферментативного катализа:

E_0 – энергия активации реакции без катализатора,

E_k – энергия активации реакции в присутствии катализатора,

ΔG – разность свободной энергии реакции.

Верхняя точка кривой на графике соответствует переходному (реакционноспособному) состоянию

Энергия, необходимая для перехода реагирующих молекул в активированное (переходное) состояние, называется энергией активации. Фермент снижает энергию активации реакции за счет образования фермент-субстратного комплекса.

3.5. Общие принципы номенклатуры и классификации ферментов

В настоящее время известно около трех тысяч химических реакций, катализируемых ферментами. Чтобы ориентироваться в таком разнообразии, необходима систематизированная классификация и номенклатура, которой могли бы пользоваться био-

химики всех стран. Основные принципы международной классификации и номенклатуры ферментов были разработаны в 1964 году комиссией по ферментам, созданной при международном биохимическом союзе.

В основу классификации положен тип реакции, катализируемой ферментом. По этому принципу все ферменты разделены на 6 классов. Ферменты каждого класса делят на подклассы, объединяя в них ферменты, действующие на субстраты сходного строения. Подклассы разбивают на подподклассы, в которых уточняют структуру химических групп, отличающих субстраты друг от друга. Внутри подподклассов перечисляют относящиеся к ним ферменты. Таким образом, каждый фермент получает свой кодовый номер, состоящий из четырех чисел, разделенных точками. Например, глутаминаза (L-глутамин-амидогидролаза) имеет номер 3.5.1.2. Первое число обозначает класс, второе – подкласс, третье – подподкласс, четвертое – номер фермента в пределах подподкласса. Такой способ нумерации ферментов позволяет помещать вновь открытый фермент в конце соответствующего подподкласса без изменения нумерации других ферментов. Точно также при выделении новых подклассов и подподклассов их можно добавлять без нарушения порядка нумерации ранее установленных подразделений.

Ферменты имеют систематическое и рабочее название. Систематическое название состоит из двух частей. Первая часть содержит название субстрата или субстратов, вторая – с окончанием «аза» – указывает на природу катализируемой реакции. Дополнительная информация о реакции при необходимости приводится в скобках в конце названия. Систематическое название присваивается только ферментам, каталитическое действие которых полностью изучено.

Рабочее название фермента короче систематического, с минимальной детализацией. В ряде случаев в качестве рабочего может быть использовано тривиальное название фермента. В научных публикациях при первом упоминании о ферменте принято указывать его систематическое название и кодовый номер, а в дальнейшем пользоваться рабочим названием фермента.

Особенности номенклатуры отдельных классов ферментов приводятся в таблице 1.

Таблица 1

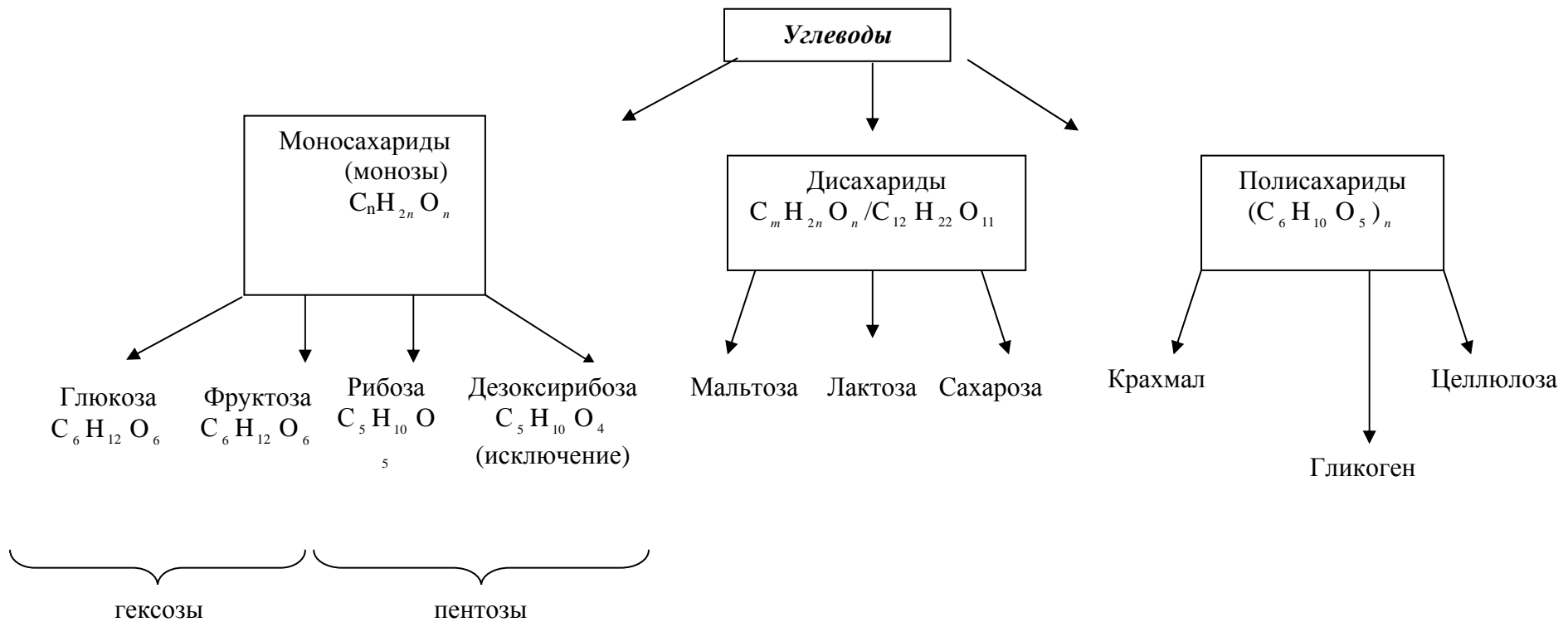
Номенклатура и классификация ферментов

№	Название класса	Тип реакции и ее схема	Систематическое название фермента	Пример реакции, название фермента
1	Оксидоредуктазы	Окислительно-восстановительная реакция $AH_2 + B = A + BH_2$ В – акцептор протонов, коферменты НАД ⁺ , ФАД и др.	Донор: акцептор – оксидоредуктаза	$H_3C-\overset{H_2}{\underset{OH}{C}} + NAD^+ \rightleftharpoons H_3C-\overset{O}{\underset{H}{C}} + NADH \cdot H^+$ <p>Этанол: НАД⁺-оксидоредуктаза</p> $\begin{array}{c} H_2C-COOH \\ \\ H_2C-COOH \end{array} + FAD \rightleftharpoons \begin{array}{c} HC-COOH \\ \\ HC-COOH \end{array} + FAD \cdot H_2$ <p>сукцинат: ФАД-оксидоредуктаза</p>
2	Гидролазы	Реакция гидролиза $A-B + H_2O = A-H + B-OH$	Субстрат: отщепляемая группа – гидролаза	$\begin{array}{c} H \\ \\ H_2N-C-COOH \\ \\ (CH_2)_2 \\ \\ C \\ / \quad \backslash \\ H_2N \quad O \end{array} + H_2O \longrightarrow \begin{array}{c} H \\ \\ H_2N-C-COOH \\ \\ (CH_2)_2 \\ \\ COOH \end{array} + NH_3$ <p>L-глутамат-амидогидролаза</p>
3	Изомеразы	Реакция изомеризации $A = A_1$	Субстрат: изомераза (либо указывают тип реакции изомеризации)	

				УДФ-гдюкозо-4-эпимераза
№	Название класса	Тип реакции и ее схема	Систематическое название фермента	Пример реакции, название фермента
4	Лиазы	Реакция распада $A-B=A+B$ с образованием или разрывом двойной связи	Субстрат: отщепляемая группа – лиаза	$ \begin{array}{ccc} \text{H}_2\text{C}-\text{COOH} & \rightleftharpoons & \text{HC}-\text{COOH} \\ & & \\ \text{HOHC}-\text{COOH} & & \text{HC}-\text{COOH} \end{array} + \text{H}_2\text{O} $ <p>L-малат – гидролиаза</p>
5	Лигаза	Реакция синтеза органических соединений за счет распада АТФ $A+B+ATP=A-B+ADP+P$ или $A+B+ATP=A-B+AMP+P-P$	Субстрат 1: субстрат 2 – лигаза (АДФ) или (АМФ)	$ \begin{array}{ccc} \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{COOH} & & \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{COOH} \\ & & \\ (\text{CH}_2)_2 & + \text{NH}_3 + \text{ATP} \longrightarrow & (\text{CH}_2)_2 \\ & & \\ \text{COOH} & & \text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{O} \end{array} + \text{ADP} $ <p>L-глутамат: NH_3 – лигаза (АДФ)</p>
6	Трансферазы	Реакция переноса функциональной группы от одного вещества к другому $AH+B=A+BX$ X – переносимая группа.	Донор: акцептор – переносимая группа- трансфераза	$ \begin{array}{ccccc} \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{COOH} & \text{O}=\text{C}-\text{COOH} & \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{COOH} & \text{O}=\text{C}-\text{COOH} \\ & & & \\ \text{CH}_2 & (\text{CH}_2)_2 & (\text{CH}_2)_2 & \text{CH}_2 \\ & & & \\ \text{COOH} & \text{COOH} & \text{COOH} & \text{COOH} \end{array} $ <p>L-аспарат: α-кетоглутарат – аминотрансфераза</p>

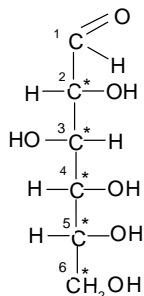
4. Углеводы

4.1. Классификация углеводов

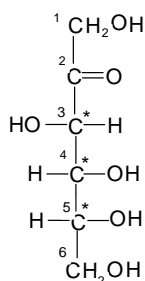


.2. Структура моносахаридов

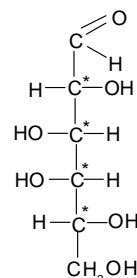
Формулы Фишера. Гексозы:



D-глюкоза
Многоатомный
альдегидоспирт
(альдоза)



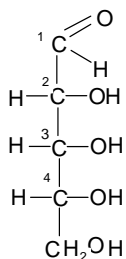
D-фруктоза
Многоатомный
кетоноспирт
(кетоза)



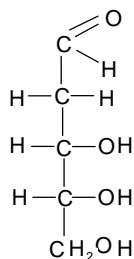
D-галактоза
Многоатомный
альдегидоспирт
(альдоза) оптический
изомер глюкозы
(диастереоизомер)

Структурные изомеры

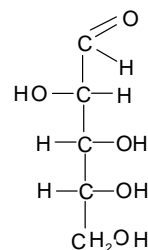
Пентозы:



D-рибоза

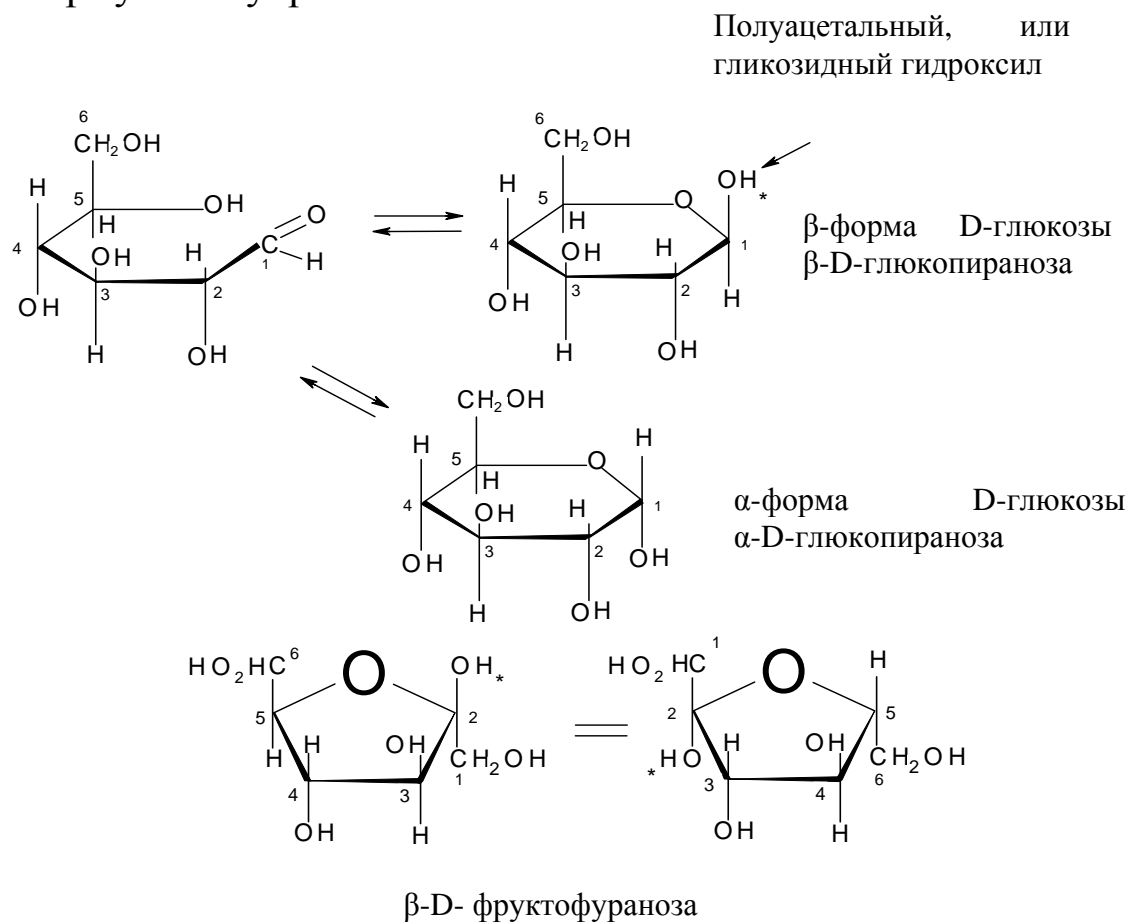


D-дезоксирибоза



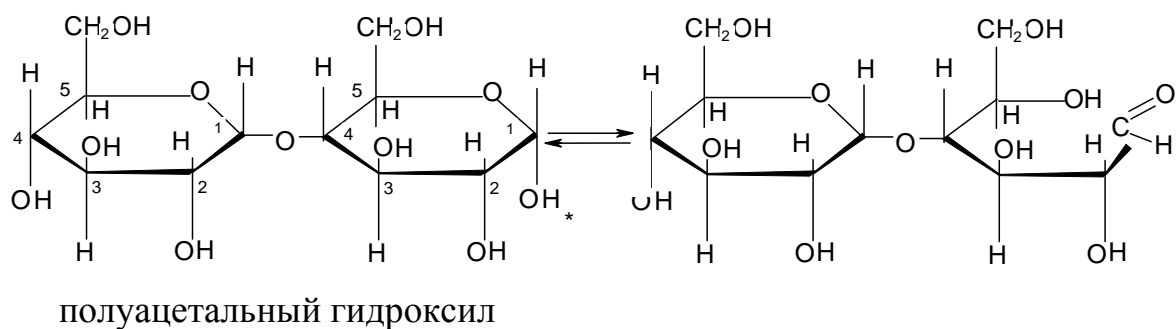
D-арабиноза

Формулы Хеуорса:



4.3. Дисахариды

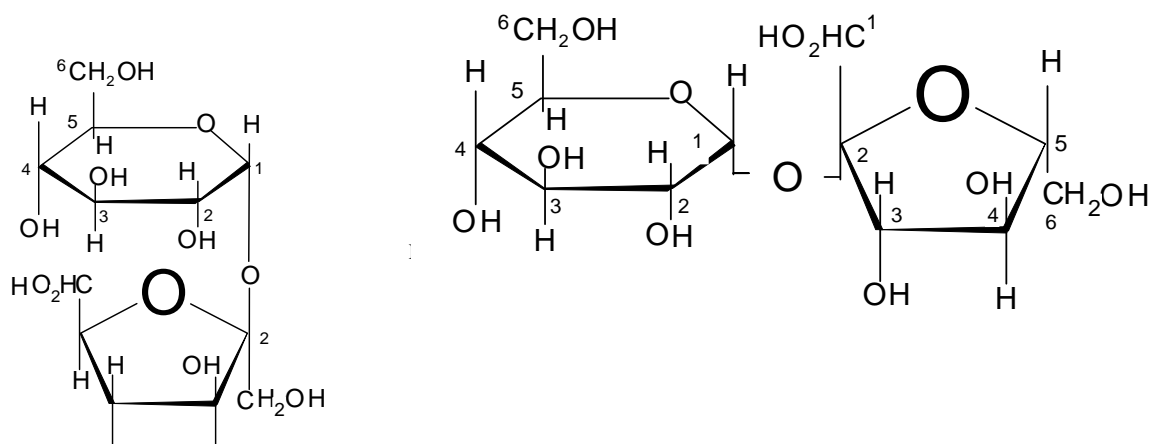
1. Мальтоза



Обладает восстанавливающими свойствами.

α -D-глюкопиранозил (1 \rightarrow 4)- α -D-глюкопираноза; α -1,4-гликозидная связь

2. Сахароза



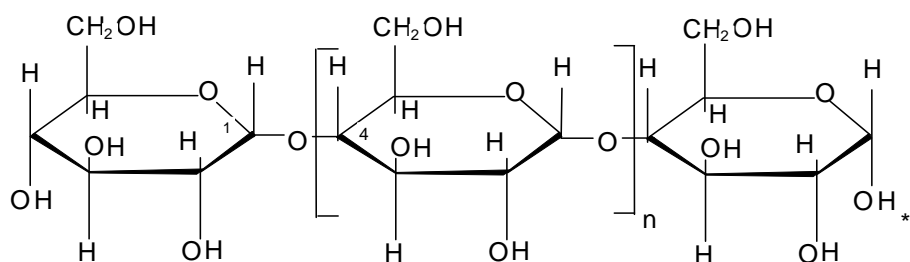
α -D-глюкопиранозил (1 \rightarrow 2)- β -D-фруктофуранозид; α -1,2-гликозидная связь

Не обладает восстанавливающими свойствами.

4.4. Полисахариды

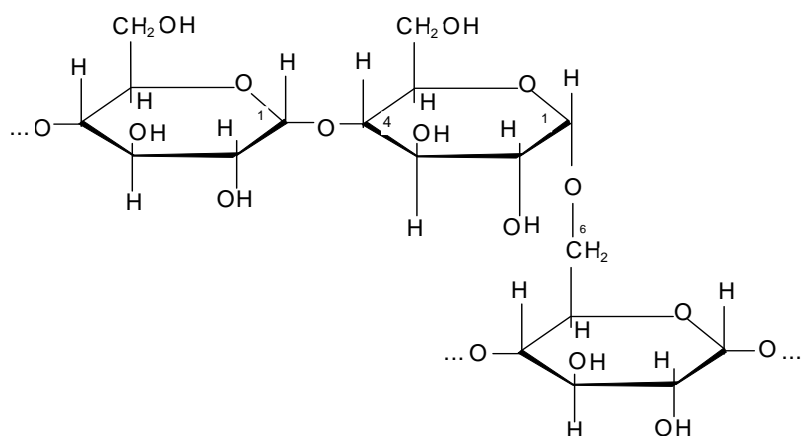
1. Крахмал. Построен из α -глюкозы. Состоит из полисахаридов двух типов: амилозы (имеет линейное строение), на ее долю приходится 10–20%; амилопектина (имеет разветвленное строение), на его долю приходится 80–90%.

Амилоза



Молекулы глюкозы соединены α -1,4-гликозидной связью. Растворима в теплой воде и не образует крахмального клейстера. С раствором йода дает синее окрашивание.

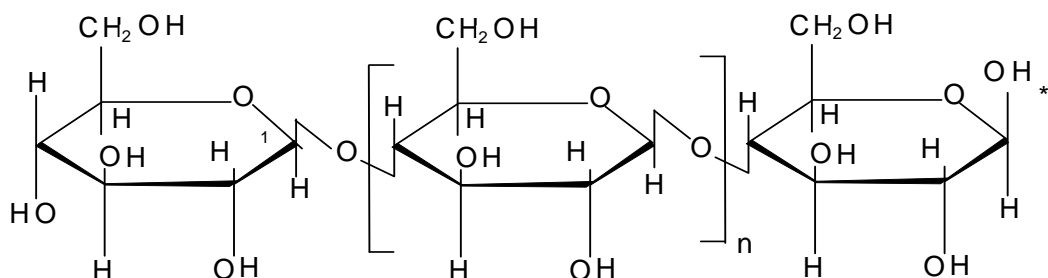
Амилопектин



Наряду с α -1,4-гликозидными связями в местах разветвления α -1,6-гликозидная связь. Между точками разветвления 20–25 глюкозных остатков. Йодом окрашивается в фиолетовый цвет.

2. Целлюлоза (клетчатка)

Построена из β -глюкозы.



Имеет линейное, нитевидное строение, с йодом не взаимодействует.

3. Гликоген

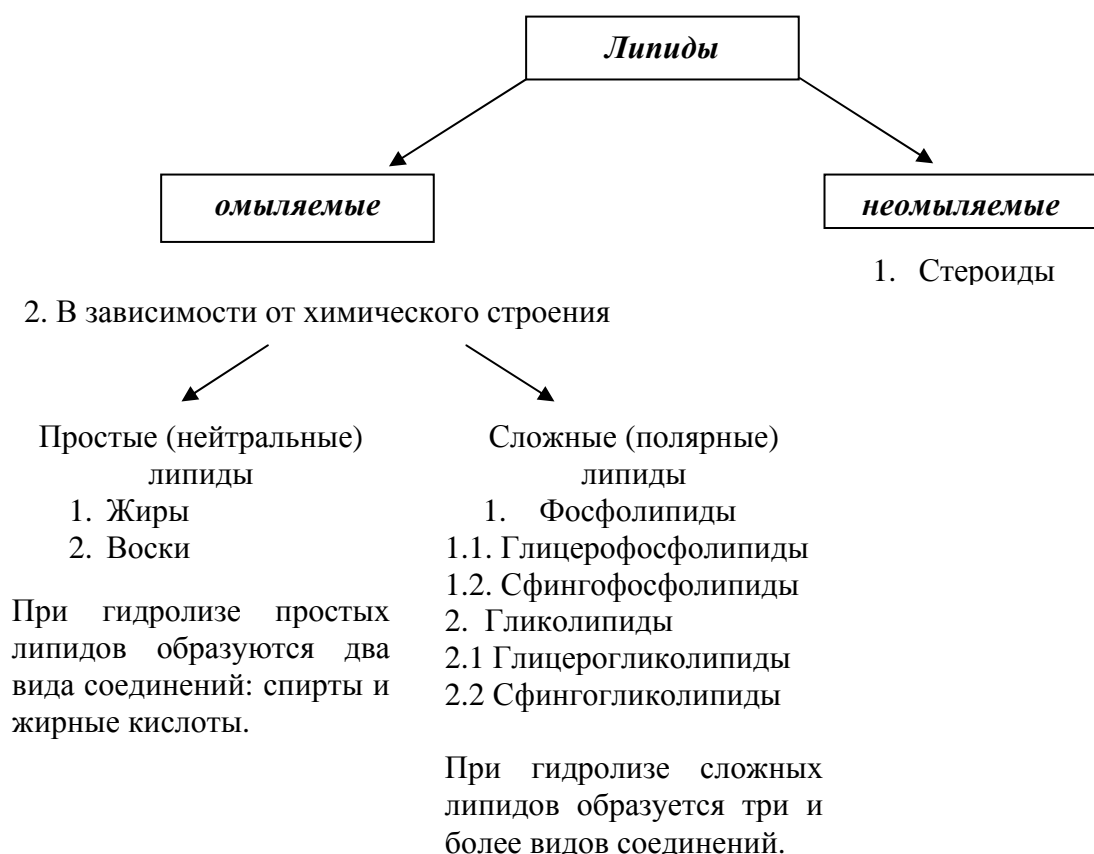
Является структурным и функциональным аналогом амилопектина крахмала, но в отличие от амилопектина имеет более разветвленные цепи. Между точками разветвления 8–10 остатков D-глюкозы. С раствором йода дает красно-фиолетовую окраску.

5. Липиды

Липиды – это сложные эфиры жирных кислот и какого-либо спирта (Н. Грин).

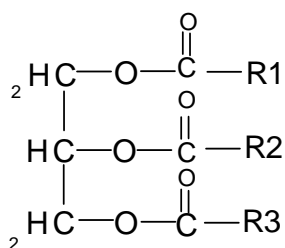
5.1. Классификация липидов

Четкой и однозначной классификации не существует. Их несколько. Приведем одну из них.



5.2. Простые омыляемые липиды

Это нейтральные жиры и воски. **Жиры** – наиболее распространенные в природе липиды. По химическому строению – это триацилглицерины (-олы) – сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и высших монокарбоновых (жирных) кислот:



R1, R2, R3 – радикалы высших жирных кислот

Во всех природных жирах один и тот же спирт – глицерин, а отличаются они остатками высших жирных кислот. Для обозначения структуры жирных кислот принято использовать упрощенные числовые символы. Первое число – это число углеродных атомов в молекуле жирной кислоты; число после двоеточия – это число двойных связей, а числа в скобках указывают на атомы углерода, при которых располагается двойная связь. Например, числовой код олеиновой кислоты ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$) – 18:1 (9) означает, что в ее состав входит 18 атомов углерода и имеется одна двойная связь, расположенная между 8 и 9-м атомами углерода.

Примеры насыщенных жирных кислот:

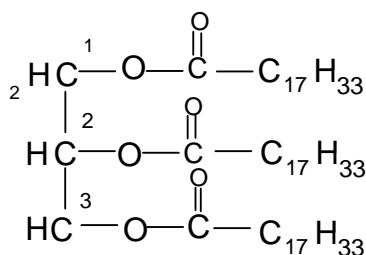
$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	пальмитиновая	16:0
$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	стеариновая	18:0
$\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{COOH}$	арахиновая	20:0

Примеры ненасыщенных жирных кислот:

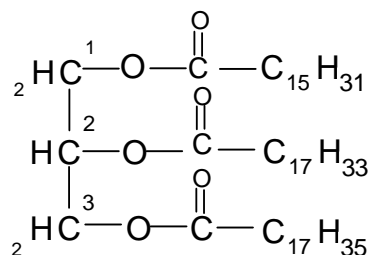
$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$	олеиновая	18:1 (9)
$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$	линолевая	18:2 (9,12)
$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{COOH}$	линоленовая	18:3 (9,12,15)
$\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{COOH}$	арахидоновая	20:4 (5,8,11,14)

В животных жирах преобладают насыщенные жирные кислоты, а в растительных – ненасыщенные.

Простые триацилглицерины содержат одинаковые остатки высших жирных кислот, а смешанные – разные. Например:

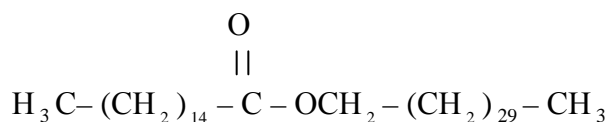


1,2,3-триоленоилглицерин
(триолеинглицерин)
простой



1-пальмитоил, 2-олеоил,
3-стеароилглицерин
(олеопальмитостеаринглицерин)
смешанный

Воски – сложные эфиры высших насыщенных и ненасыщенных монокарбоновых кислот и высших одно- или двухатомных спиртов. Спирты и кислоты содержат обычно четное число углеродных атомов (16–36). Например, пчелиный воск имеет формулу:

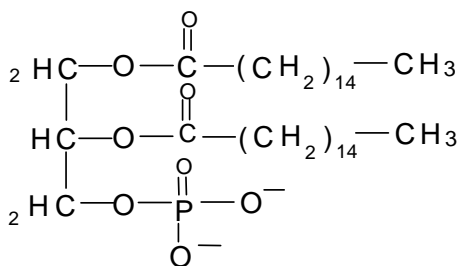


Мирицилпальмиат, мирициловый эфир пальмитиновой кислоты

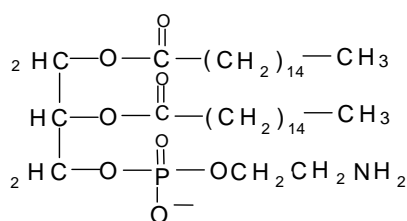
5.3. Сложные омыляемые липиды

Фосфолипиды → 1.1. Глицерофосфолипиды.
→ 1.2. Сфингофосфолипиды.

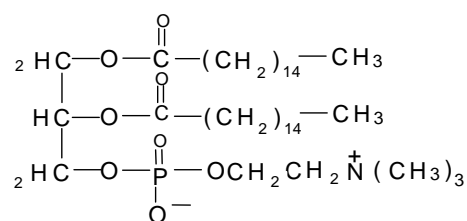
1.1. Глицерофосфолипиды. Общим структурным компонентом является фосфатидная кислота:



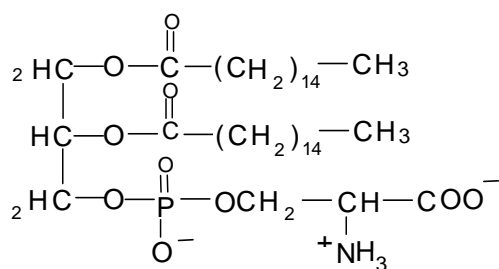
Примеры глицерофосфолипидов:



фосфатидилэтаноламин



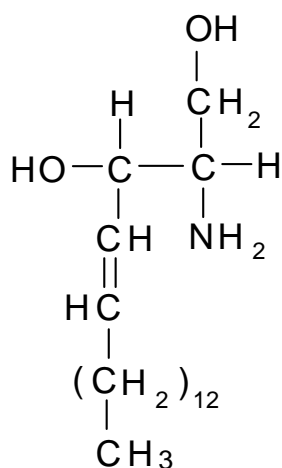
фосфатидилхолин



фосфатидилсерин

Фосфатидилэтаноламин и фосфатидилхолин – главные липидные компоненты мембран клеток. Фосфатидилсерин является предшественником в синтезе этих соединений. Фосфатидилинозит(ол) входит в состав клеточных мембран животных, высших растений, различных микроорганизмов; особенно велико его содержание в миелиновых оболочках нервных волокон.

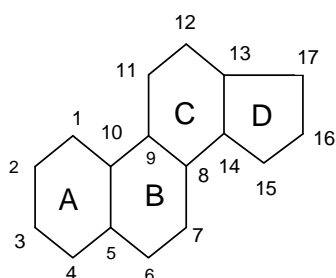
1.2. Сфингофосфолипиды. Они отличаются от глицерофосфолипидов тем, что содержат вместо глицерина ненасыщенный двухатомный спирт *сфингозин*:



Самыми распространенными сфингофосфолипидами являются **сфингомиелины**. Их характеризует наличие фосфохолина или фосфоэтаноламина в полярной голове. Сфингомиелины присутствуют в большинстве мембран животных клеток, особенно много их в миелиновых оболочках определенного типа.

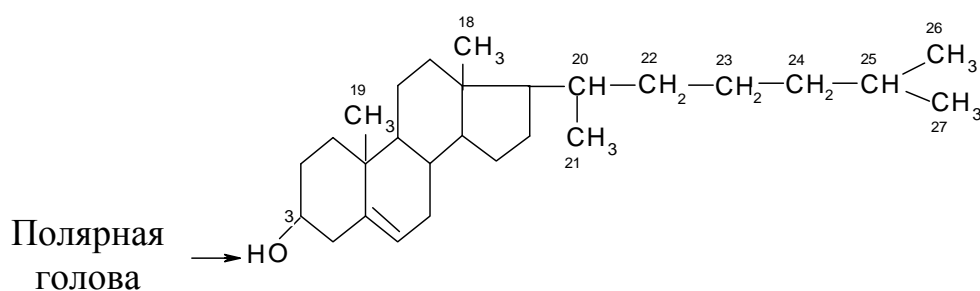
5.4. Неомыляемые липиды

Стероиды – жирорастворимые вещества, молекулы которых содержат 4 конденсированных кольца (стеран или циклопентанпергидрофенантрен):



А, В, С – конденсированные
циклогексановые кольца
(пергидрофенантрен),
D-циклопентан

Наиболее распространенными стероидами являются **стеролы**, т. е. стероидные спирты. Основной стерол в животных тканях – **холестерин(ол)**. ($C_{27}H_{46}O$):



Холестерин и его эфиры с высшими жирными кислотами являются важными компонентами наружных клеточных мембран животных организмов и липопротеинов плазмы крови.

В мембранах растений содержится **стигмастерин (ол)**, который отличается от холестерина 22 и 23 углеродными атомами.

6. Катаболизм нуклеиновых кислот

В живых организмах нуклеиновые кислоты деполимеризуются при помощи ферментов – нуклеаз (класс гидролазы). Они ускоряют реакции разрыва фосфоэфирных связей между нуклеотидами.

6.1. Классификация нуклеаз

1. По виду нуклеиновой кислоты, служащей субстратом. Различают рибонуклеазы (РНК-азы) и дезоксирибонуклеазы (ДНК-азы).

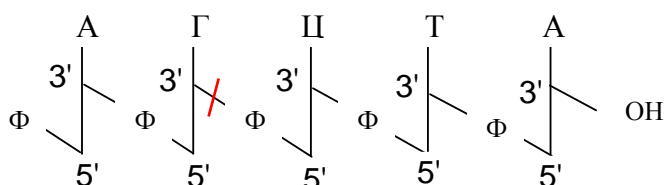
2. По тому, концевые (экзо-) или внутренние (эндо-) фосфоэфирные связи распадаются, выделяют экзо- и эндонуклеазы.

3. По тому, какая связь фосфорного остатка с пентозой атакуется – с 5'- или 3'-углеродными атомами.

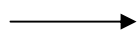
Примеры нуклеаз:

I. Эндонуклеазы.

1) ДНК-аза-I. Ускоряет гидролиз внутренних фосфоэфирных связей между остатком фосфата и 3'-углеродным атомом дезоксирибозы.



ДНК-аза- I

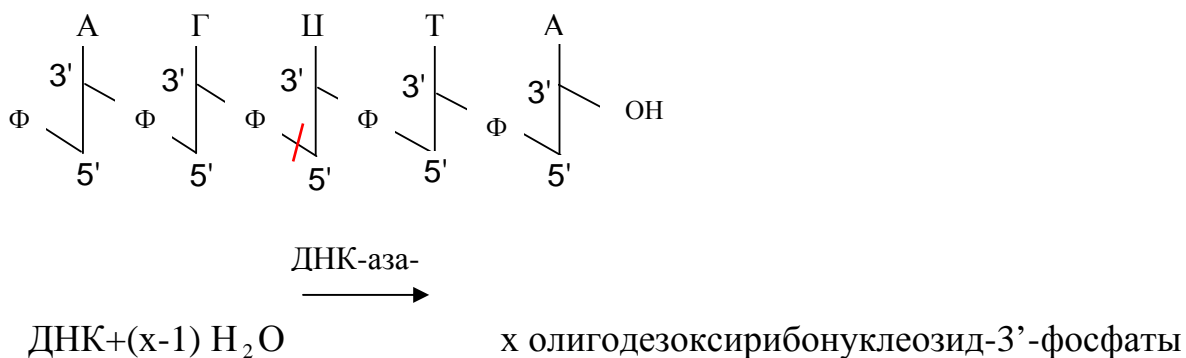


ДНК+(n-1)H₂O

n олигодезоксирибонуклеозид-5'-фосфаты

Примером может служить панкреатическая ДНК-аза. Фермент состоит из 257 аминокислот, Mr=31000. Образуются олигодезоксирибонуклеотиды, состоящие из четырех нуклеотидов.

2) ДНК-аза-II. Ускоряет гидролиз внутренних фосфоэфирных связей, но между остатком фосфата и 5'-углеродным атомом дезоксирибозы.



Примером может служить ДНК-аза-II селезенки. Фермент состоит из 348 аминокислот, Mr=38000, содержит углевод.

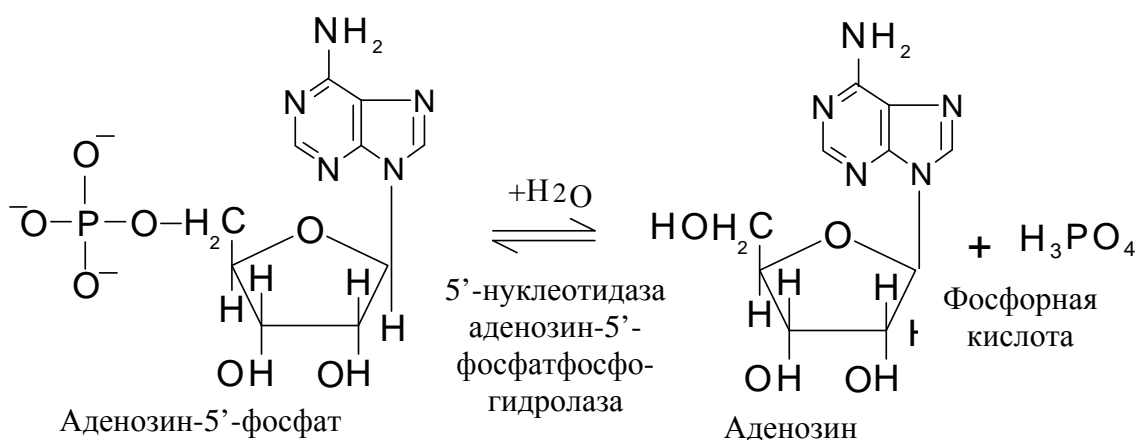
Деполимеризация идет путем парных разрывов фосфоэфирных связей в цепях ДНК. Образуются олигодезоксирибонуклеотиды, состоящие из 6 нуклеотидных звеньев. Возможно, ДНК-аза-II является димером.

II. Экзонуклеазы.

Они последовательно ускоряют гидролиз концевых фосфоэфирных связей с образованием нуклеотидов. Субстратами служат ДНК, РНК и олигонуклеотиды, полученные с помощью эндонуклеаз. Гидролиз идет либо по 3'-, либо по 5'-углеродным атомам пентоз. В результате совместного действия эндонуклеаз и экзонуклеаз нуклеиновые кислоты распадаются на свободные нуклеотиды: рибо- и дезоксирибонуклеозид-3' 5'-фосфаты.

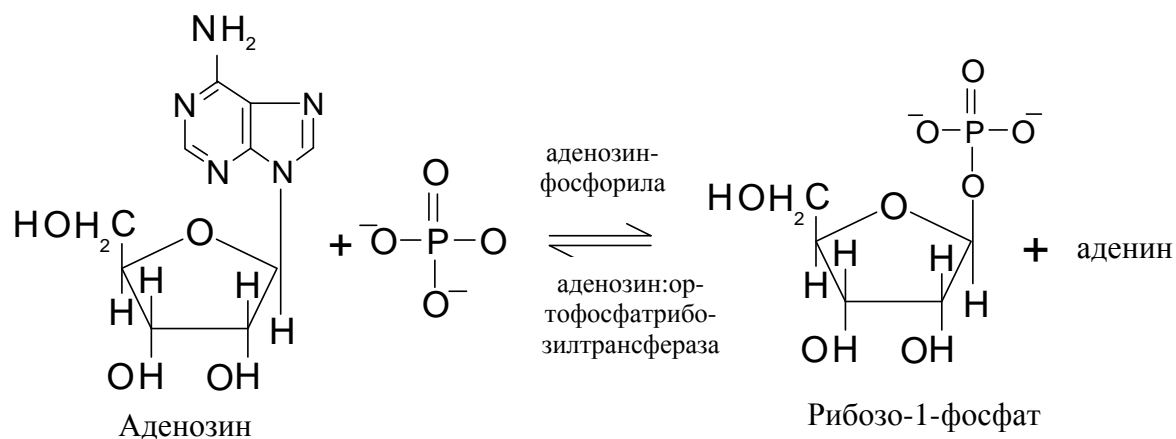
6.2. Распад нуклеотидов

Прежде всего от них отщепляется фосфат. Например:



Далее возможны два пути распада:

а) происходит перенос остатка рибозы от нуклеозида на фосфат:

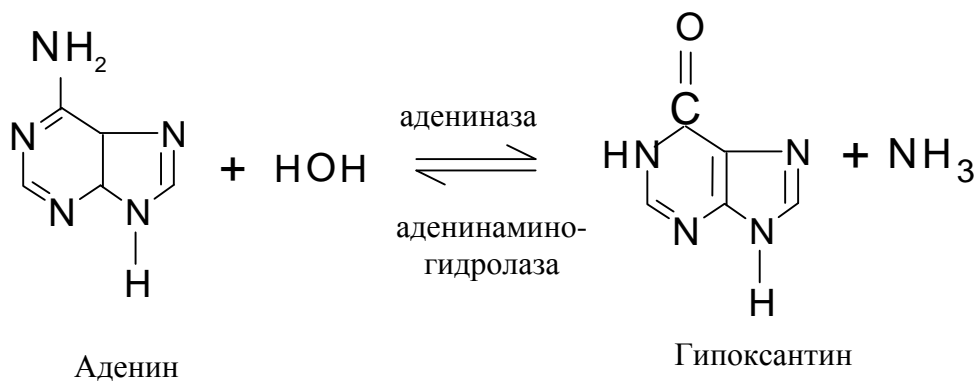


б) гидролиз нуклеозидов на азотистое основание и пентозу.

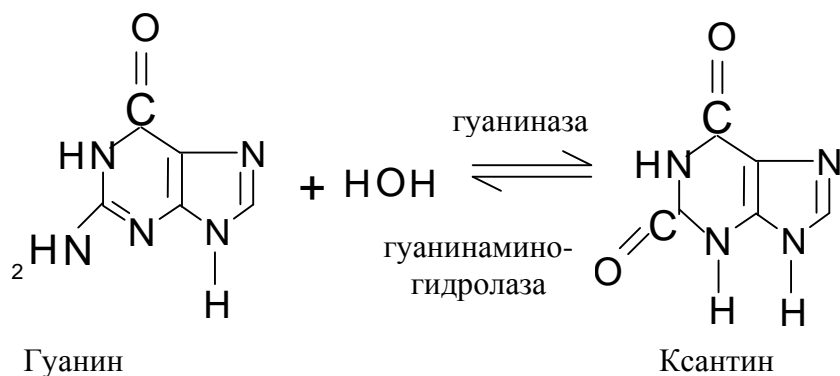
6.3. Распад пуриновых оснований

Прежде всего происходит дезаминирование азотистых оснований:

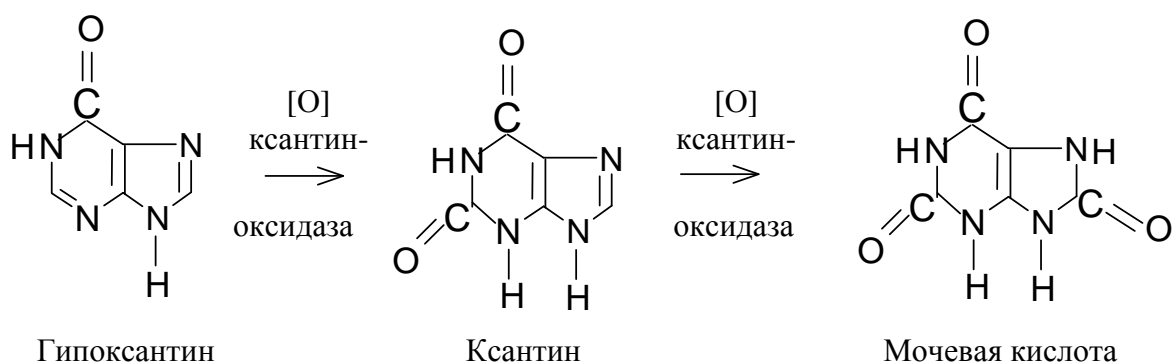
а) аденин превращается в гипоксантин



б) гуанин превращается в ксантин



Далее гипоксантин и ксантин окисляются до мочевой кислоты:

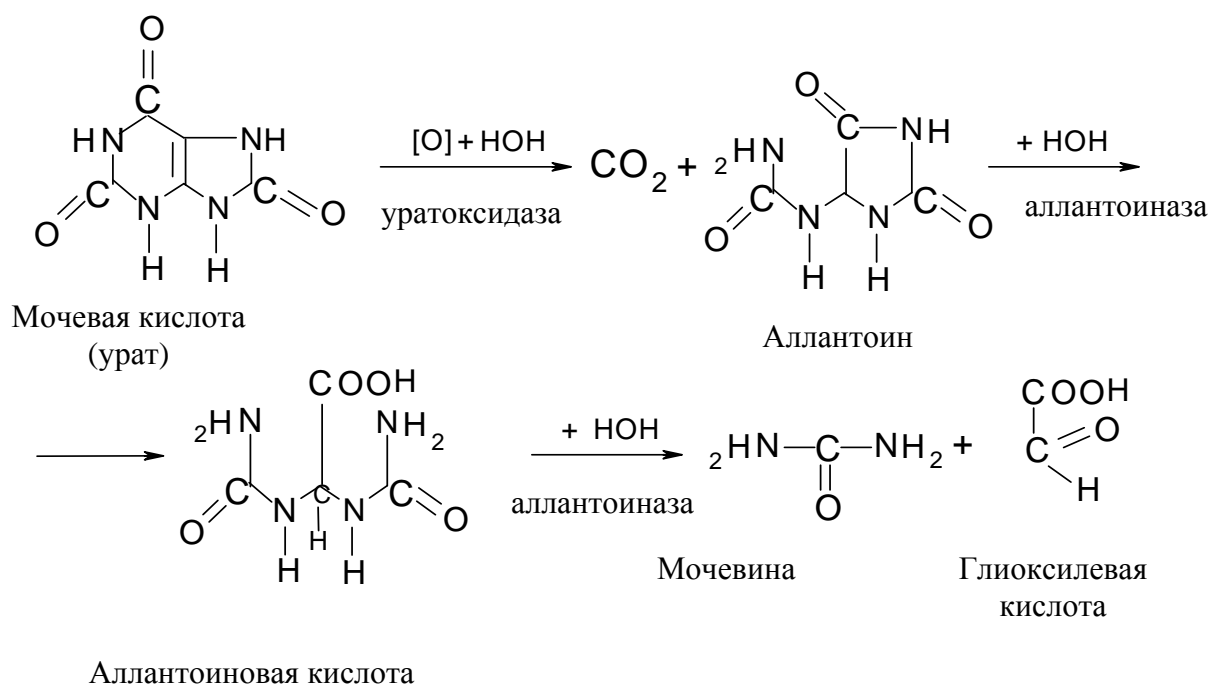


У человекообразных обезьян, птиц, рептилий и человека мочевая кислота является конечным продуктом распада пуриновых оснований и с мочой выводится из организма.

У большинства животных и растений мочевая кислота распадается дальше.

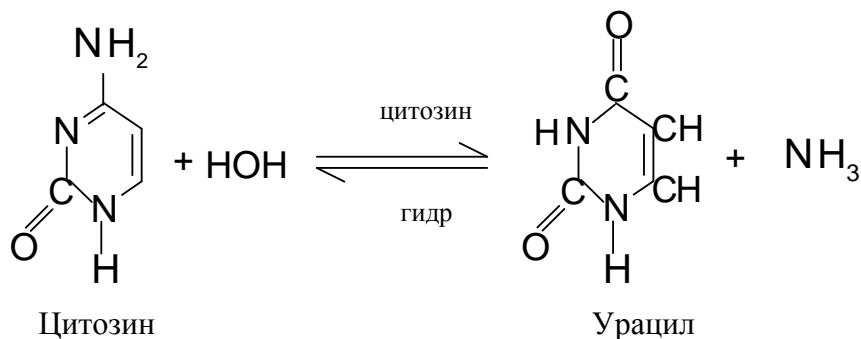
6.4. Распад мочевой кислоты

У млекопитающих и насекомых она окисляется в аллантоин, у костистых рыб аллантоин превращается в аллантоиновую кислоту, а у амфибий и большинства растений она распадается на мочевину и глиоксилевую кислоту:

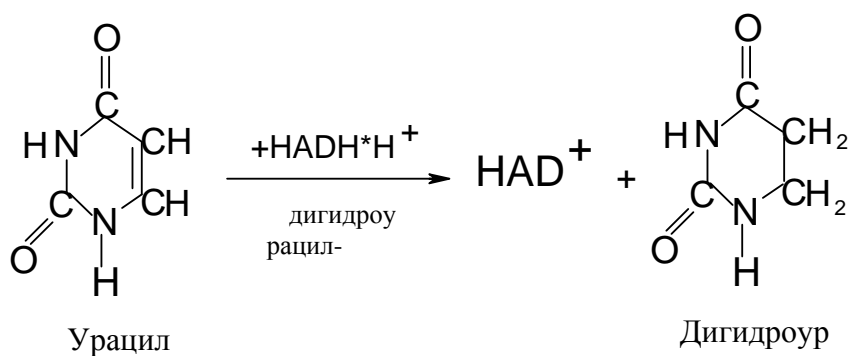


6.5. Распад пиримидиновых оснований

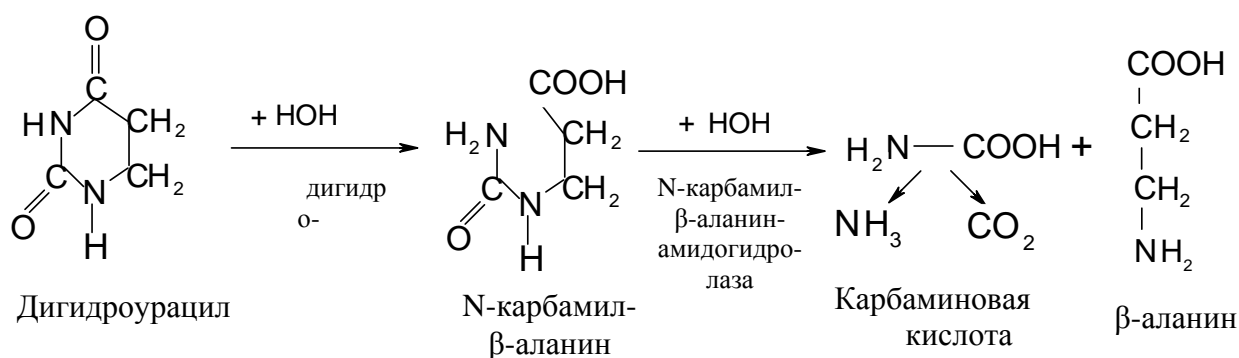
а) сначала дезаминирование у тех оснований, где есть NH_2 -группа:



б) затем происходит восстановление



в) затем происходит гидролиз дигидроурацила:



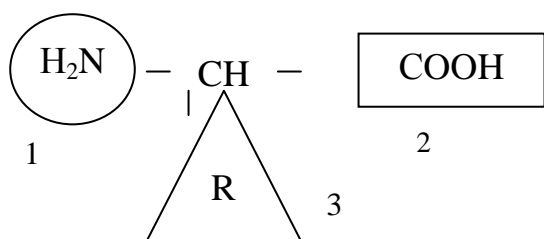
В случае тимина вместо β-аланина образуется β-аминоизомасляная кислота. CO_2 беспрепятственно выводится, NH_3 токсичен для животных, он обезвреживается в орнитиновом цикле.

7. Катаболизм белков

Главный путь распада белков в живых организмах – гидролиз (протеолиз) – осуществляется ферментами из класса гидролаз.

При совместном действии эндопептидаз (пепсин, трипсин, химотрипсин), экзопептидаз (карбоксипептидаза, лейцинаминопептидаза) и дипептидазы из белков образуются аминокислоты.

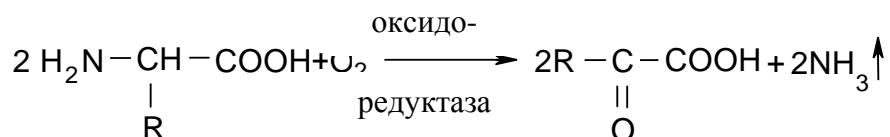
7.1. Распад аминокислот



1. Распад по аминокгруппе включает функционально связанные процессы: дезаминирование и переаминирование.

В живых организмах описаны 4 вида дезаминирования, но преобладающим является окислительное дезаминирование, локализованное в матриксе митохондрий клеток печени, почек, слабее – в мышцах.

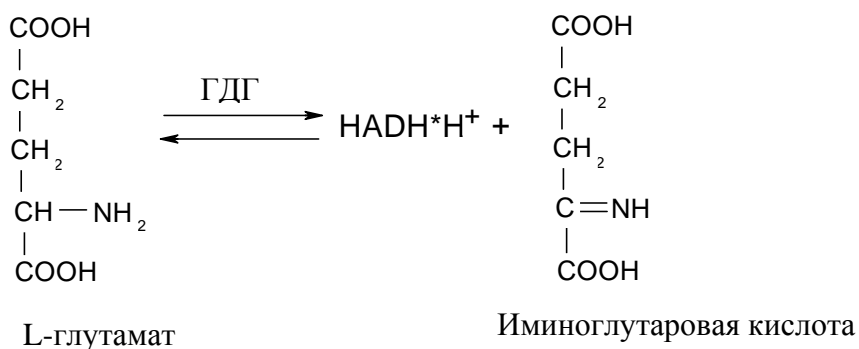
Схема:



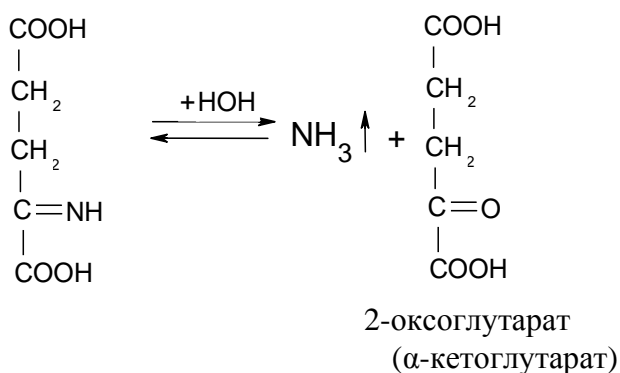
Реакция описана в 1935 г. Г. Кребсом.

Из оксидоредуктаз наибольшей активностью обладает глутаматдегидрогеназа, когда субстратом реакции является L-глутамат. Окислительное дезаминирование идет в 2 стадии.

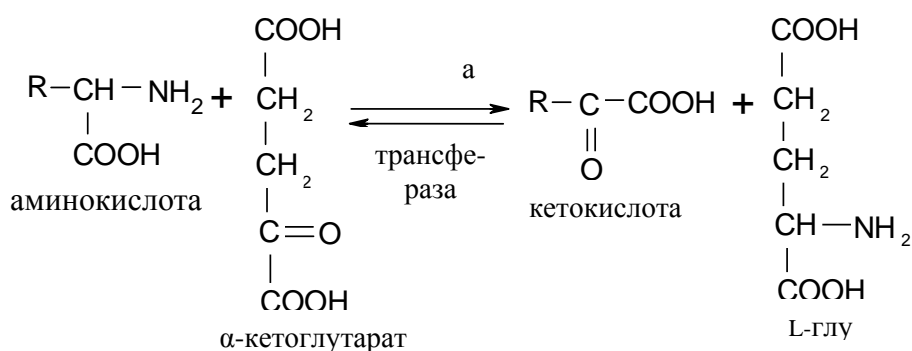
а)



б)



Итак, из всех природных аминокислот легко подвергается окислительному дезаминированию только L-глутамат; остальные аминокислоты сначала превращаются в L-глутамат путем реакции переаминирования с α -кетоглутаратом:

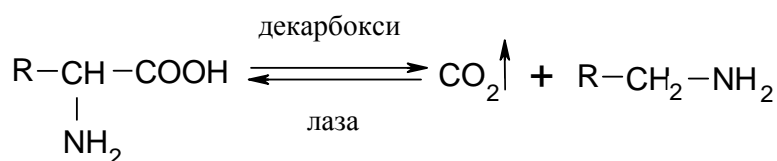


Поэтому смысл реакции переаминирования в ее коллекторной функции: аминогруппы большинства аминокислот собираются в единой форме – в виде L-глутамата, которая затем подвергается окислительному дезаминированию.

Реакция переаминирования открыта в 1937 году Браунштейном и Крицманом.

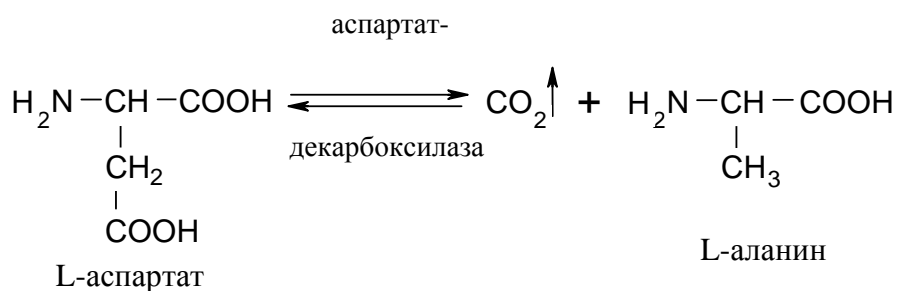
2. Распад по карбоксильной группе включает 2 пути:

а) декарбоксилирование



б) образование аминокислотаденилата (см. биосинтез белков).

3. Распад по радикалу. Реакции разнообразны. Например, одни аминокислоты превращаются в другие. Так, при β -декарбоксилировании L-аспартата образуется L-аланин:

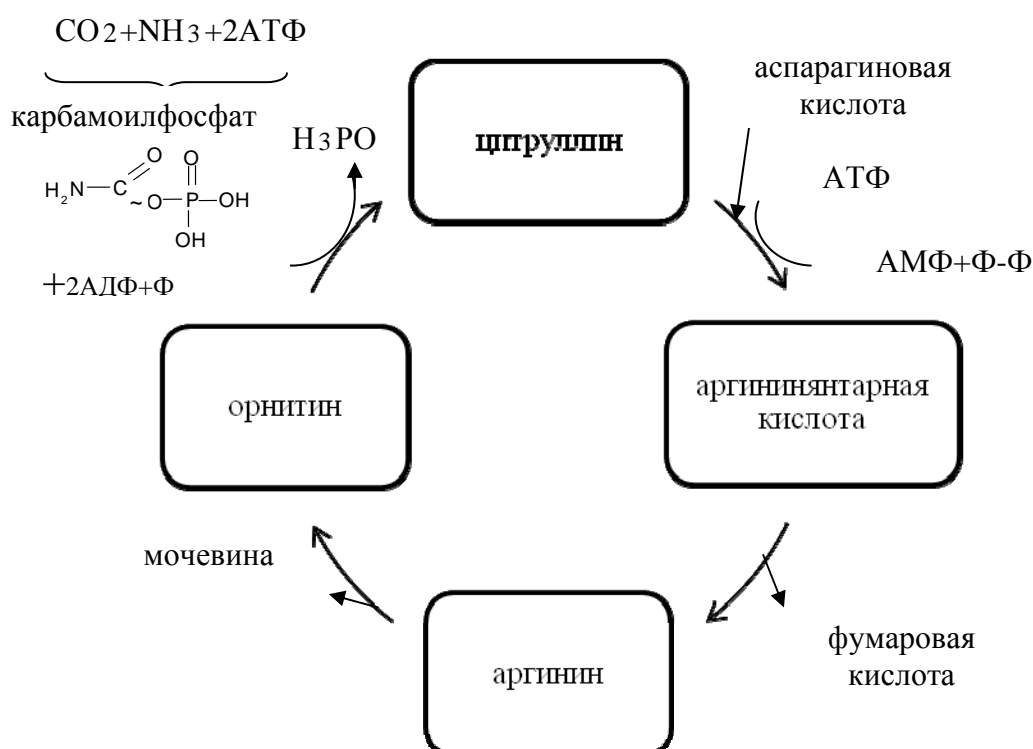


7.2. Конечные продукты распада аминокислот

Конечными продуктами являются CO_2 , NH_3 , кетокислоты и амины. Кетокислоты окисляются до CO_2 и H_2O ; амины дезаминируются, а затем окисляются до CO_2 и H_2O .

Итак, конечными продуктами распада аминокислот и белков являются NH_3 , CO_2 и H_2O . Вода поступает в метаболический фонд, CO_2 беспрепятственно выводится из организма. Аммиак токсичен для животных и человека, поэтому он обезвреживается в орнитиновом цикле, превращаясь в мочевины.

7.3. Орнитиновый цикл



8. Код белкового синтеза

Первая буква кодона	Вторая буква кодона				Третья буква кодона
	У	Ц	А	Г	
У	<i>фен</i>	<i>сер</i>	<i>тир</i>	<i>цис</i>	У
	<i>фен</i>	<i>сер</i>	<i>тир</i>	<i>цис</i>	Ц
	<i>лей</i>	<i>сер</i>	–	–	А
	<i>лей</i>	<i>сер</i>	–	<i>три</i>	Г
Ц	<i>Лей</i>	<i>про</i>	<i>гис</i>	<i>арг</i>	У
	<i>лей</i>	<i>про</i>	<i>гис</i>	<i>арг</i>	Ц
	<i>лей</i>	<i>про</i>	<i>гли</i>	<i>арг</i>	А
	<i>лей</i>	<i>про</i>	<i>гли</i>	<i>арг</i>	Г
А	<i>иле</i>	<i>тре</i>	<i>асн</i>	<i>сер</i>	У
	<i>иле</i>	<i>тре</i>	<i>асн</i>	<i>сер</i>	Ц
	<i>иле</i>	<i>тре</i>	<i>лиз</i>	<i>арг</i>	А
	<i>мет</i>	<i>тре</i>	<i>лиз</i>	<i>арг</i>	Г
Г	<i>вал</i>	<i>ала</i>	<i>асп</i>	<i>гли</i>	У
	<i>вал</i>	<i>ала</i>	<i>асп</i>	<i>гли</i>	Ц
	<i>вал</i>	<i>ала</i>	<i>глу</i>	<i>гли</i>	А
	<i>вал</i>	<i>ала</i>	<i>глу</i>	<i>гли</i>	Г

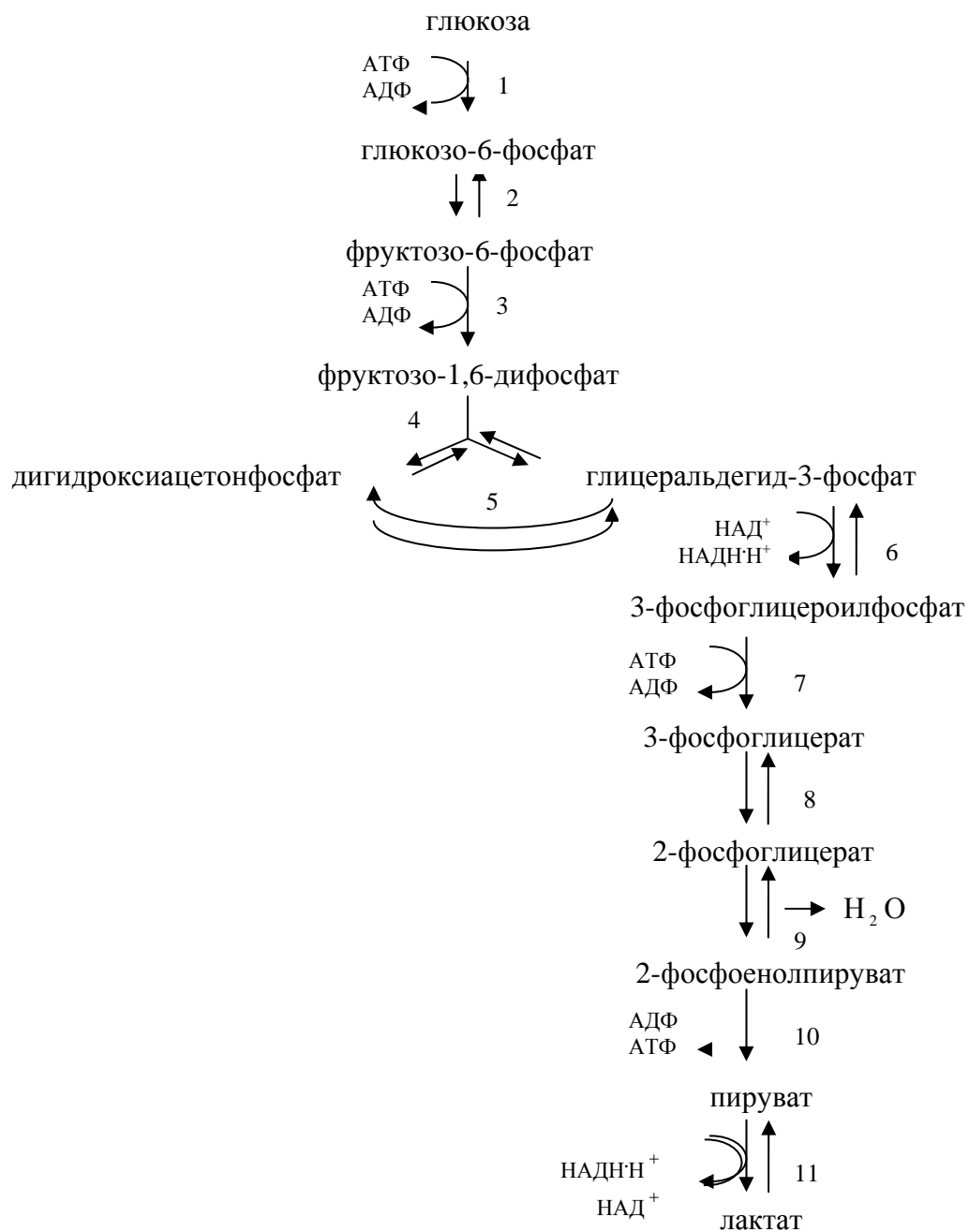
9. Катаболизм углеводов

9.1. Пути распада углеводов в живых организмах

Главный путь окисления углеводов в аэробных условиях – дыхание. Энергетический эффект окисления одной молекулы глюкозы в процессе дыхания составляет 38 АТФ.

Основным механизмом распада углеводов в анаэробных условиях является брожение (например, спиртовое, молочнокислое брожение). В клетках животных и растений происходит анаэробный гликолиз, молекулярный механизм которого совпадает с молочнокислым брожением. Энергетический эффект превращения одной молекулы глюкозы в этих процессах составляет 2 АТФ.

9.2. Анаэробный гликолиз



9.3. Основные анаэробные пути распада углеводов

	<i>Анаэробный гликолиз</i>	<i>Гликогенолиз</i>	<i>Спиртовое брожение</i>
Исходное вещество	Глюкоза	Гликоген	Глюкоза
Конечный продукт	Лактат	Лактат	этанол + CO ₂
Энергетический эффект	2 АТФ	3 АТФ	2 АТФ

10. Дыхание

Клеточное дыхание – это распад органических веществ в живых организмах, сопровождающийся потреблением кислорода и выделением углекислого газа и воды.

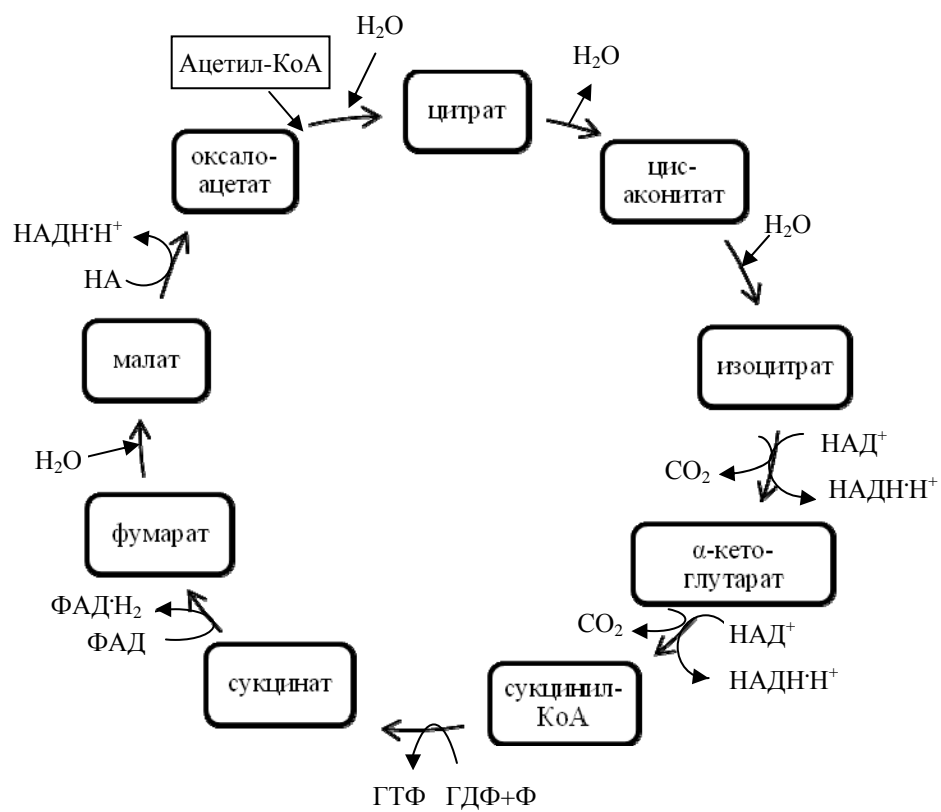
10.1. Функции дыхания

1. Запасание энергии в форме АТФ или протонного потенциала (на эти процессы затрачивается 90% поглощенного кислорода).
2. Рассеивание энергии в виде тепла.
3. Образование соединений, необходимых для обмена веществ клетки (синтез углеводов из жиров).
4. Изъятие «нежелательных» и вредных веществ (например, молочной кислоты).

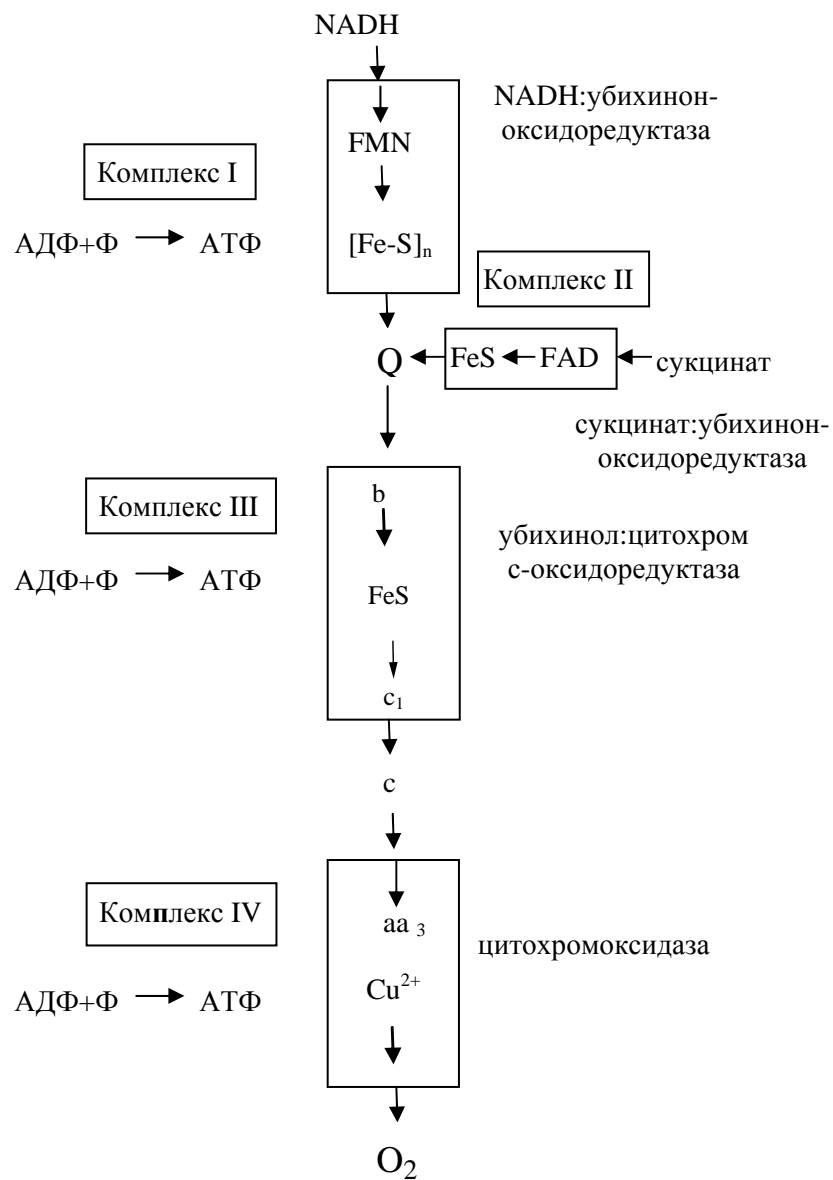
10.2. Этапы дыхания

1. Аэробный гликолиз.
2. Окислительное декарбоксилирование пирувата.
3. Цикл Кребса.
4. Дыхательная цепь ферментов.

10.3. Цикл Кребса



10.4. Дыхательная цепь ферментов



11. Биоэнергетика

Основные механизмы биосинтеза АТФ

<i>Субстратное фосфорилирование</i>	<i>Окислительное фосфорилирование</i>	<i>Фотосинтетическое фосфорилирование</i>
Синтез АТФ из АДФ и фосфата, при котором фосфат переносится на АДФ непосредственно с субстрата. Протекает преимущественно в анаэробных условиях, например, в окислительную стадию анаэробного гликолиза (в цитоплазме)	Синтез АТФ из АДФ и фосфата, протекающий сопряженно с транспортом протонов и электронов по дыхательной цепи ферментов (во внутренней мембране митохондрий)	Синтез АТФ из АДФ и фосфата на свету (в световую фазу фотосинтеза во внутренней мембране тилакоидов хлоропластов)

Список рекомендуемой литературы

1. Румянцев, Е. В. Химические основы жизни / Е. В. Румянцев, Е. В. Антипа, Ю. В. Чистяков. – М. : Химия, Колос С, 2007. – 560 с.
2. Комов, В. П. Биохимия / В. П. Комов, В. Н. Шведова. – М. : Дрофа, 2004. – 639 с.
3. Кнорре, Д. С. Биологическая химия / Д. С. Кнорре, С. Д. Мызина. – М. : Высш. шк., 2000. – 479 с.
4. Ленинджер, А. Основа биохимии: в 3 т. / А. Ленинджер. – М. : Мир, 1985. – 367 с. (переиздан в 2009 г.).

Приложение

Словарь терминов

Аденозинтрифосфат (АТФ) – нуклеотид, образованный аденозином и тремя остатками фосфорной кислоты; выполняет роль универсального аккумулятора биохимической энергии.

Активация ферментов – увеличение активности ферментов под действием активаторов (ионы металлов, коферменты, субстраты и др.).

Аллостерическая регуляция ферментативной активности – изменение конформации активного центра фермента в результате взаимодействия с активатором или ингибитором, усиливающим или затрудняющим превращение субстрата.

Альбумины – это белки, хорошо растворимые в воде и растворах солей. Они выпадают в осадок в насыщенном растворе сульфата аммония.

Анаэробные организмы – организмы, не использующие кислород в качестве акцептора электронов для окисления органических веществ.

Анаэробные превращения – процессы, идущие при недостатке или отсутствии кислорода.

Аэробные организмы – организмы, использующие в качестве акцептора электронов для окисления органических веществ молекулярный кислород.

Белки – природные высокомолекулярные органические соединения, состоящие из α -аминокислот, соединенных пептидными связями.

Биосинтез белков включает транскрипцию, активирование аминокислот и трансляцию, протекает на рибосоме.

Биохимия – наука о молекулярной логике живого. Изучает качественный состав, количественное содержание компонентов живого, обмен веществ (метаболизм), энергообеспечение процессов жизнедеятельности, регуляцию процессов метаболизма.

Биоэнергетика – это наука, изучающая механизмы энергообеспечения живых организмов (субстратное, окислительное, фотосинтетическое фосфорилирования).

Брожение – анаэробное образование энергии из углеводов.

Витамины – низкомолекулярные органические вещества, которые в очень низкой концентрации оказывают огромное и разнообразное биологическое действие. Главная функция витаминов состоит в том, что они входят в состав коферментов многих ферментов.

Вторичная структура белков – конформация отдельных (соседних) участков полипептидной цепи. Удерживается за счет водородных связей пептидных групп.

Вторичная структура нуклеиновых кислот – это конформация полинуклеотидных цепей (ДНК) или цепи (РНК). Удерживается за счет водородных и гидрофобных взаимодействий между комплементарными азотистыми основаниями.

Гемоглобин – сложный тетрамерный белок крови, простетической группой которого является гем; переносит кислород от органов дыхания к тканям и диоксид углерода от тканей к дыхательным органам.

Ген – участок молекулы ДНК, кодирующий структуру РНК и белков.

Генетический код (кодон) – триплет нуклеотидов, кодирующий одну аминокислоту в молекуле белка.

Геном – совокупность всех генов на всех хромосомах.

Гетеротрофы – организмы, использующие в качестве источника питания уже готовые органические соединения.

Гистоны – небольшие по размеру белки, они образуют сердцевину, на которую спирально наматывается ДНК в хроматине.

Глобулины – это белки, не растворимые в воде, но растворимые в растворах солей. Их можно осадить 50%-ым раствором сульфата аммония, в котором альбумины растворимы.

Денатурация – потеря белком (или ДНК) своих нативных свойств из-за нарушения упорядоченной пространственной структуры цепи.

ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота, в состав которой входят аденин, гуанин, цитозин, тимин, дезоксирибоза и фосфорная кислота. ДНК – главный носитель генетической информации.

Домен – это обособленная область белковой молекулы, обладающая структурной и функциональной автономией.

Дыхание – поглощение кислорода живыми клетками. Исходным веществом обычно является глюкоза. Продуктами дыхания являются углекислый газ и эндогенная вода.

Дыхательная цепь ферментов – направленный, упорядоченный поток протонов и электронов от восстановленного субстрата к кислороду. Локализована во внутренней мембране митохондрий. Конечным продуктом является эндогенная вода.

Жиры – это сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот. Они бывают простыми, если в их состав входят одинаковые высшие жирные кислоты, и смешанными, если они разные.

Изоэлектрическая точка белка – значение рН, при котором белок не имеет суммарного электрического заряда.

и-РНК (информационная РНК) – переносит генетическую информацию от ДНК на рибосому, к месту синтеза белка.

Классификация α – аминокислот: 1. По характеру радикалов 20 аминокислот делятся на 9 групп. 2. По взаимодействию радикалов аминокислот с водой при рН=7 они делятся на гидрофобные (8 аминокислот: ала, вал, лей, иле, мет, про, три, фен) и гидрофильные – 12 аминокислот, которые подразделяются на положительно заряженные (арг, лиз, гис), отрицательно заряженные (асп, глу), полярные незаряженные (гли, сер, тре, асн, глн, цис, тир). 3. По способности синтезироваться в организме их делят на заменимые и незаменимые (у большинства животных НК незаменимыми являются вал, лей, иле, фен, три, мет, лиз, тре, гис).

Кодон (триплет) – три нуклеотида ДНК или и-РНК, которые кодируют определенную аминокислоту в белке.

Комплементарные азотистые основания дополняют друг друга по структуре. А и Т (У) образуют друг с другом 2 водородные связи, а Г и Ц – 3 водородные связи. Принцип комплементарности обеспечивает хранение генетической информации, ее воспроизведение (репликацию) и реализацию (транскрипция и трансляция).

Липиды – это сложные эфиры жирных кислот и какого-либо спирта. Основными представителями липидов являются жиры.

Механизм действия ферментов состоит в снижении энергии активации реакции, которую они ускоряют.

Нуклеиновые кислоты – это природные высокомолекулярные органические соединения, состоящие из нуклеотидов. При полном гидролизе они распадаются на пуриновые и пиримидиновые азотистые основания, пентозу (рибозу или дезоксирибозу) и фосфорную кислоту.

Орнитиновый цикл – основной путь превращения аммиака в мочевины. Открыт Г. Кребсом и К. Хенселейтом в 1932 году.

Первичная структура белков – порядок чередования аминокислотных остатков в молекуле белка. Удерживается за счет прочных ковалентных пептидных связей.

Первичная структура нуклеиновых кислот – это порядок чередования нуклеотидов в полинуклеотидных цепях. Удерживается за счет прочных ковалентных сложноэфирных связей.

Праймер – небольшая цепь из рибонуклеотидов. Служит затравкой при инициации репликации ДНК.

Промотор – участок ДНК, который обычно предшествует гену и регулирует его активную работу.

Протеолиз – гидролиз белков. Может быть частичным (до пептидов) или полным (до аминокислот). Частичный гидролиз ускоряется пепсином, трипсином, химотрипсином, а полный – карбоксипептидазой, лейцинаминопептидазой.

Репликация ДНК – удвоение ДНК или синтез дочерних цепей на исходной матрице ДНК. Обеспечивает передачу генетической информации от материнской клетки дочерним.

Ренатурация – возвращение белку или ДНК их природных свойств.

Репрессия гена – подавление его активности, чаще всего на стадии транскрипции с помощью белка-репрессора.

Рестриктазы – ферменты класса гидролаз, обладающие высокой специфичностью. В генетической инженерии используются как «молекулярные ножницы», позволяющие вырезать определенный фрагмент ДНК.

Ретровирусы – РНК-содержащие вирусы. Имеют в своем составе фермент ревертазу для обратного синтеза ДНК на матрице РНК.

Рибосома – молекулярная машина для синтеза белка.

РНК – рибонуклеиновая кислота. Состоит из аденина, гуанина, цитозина, урацила, рибозы, фосфорной кислоты. В клетках живых организмов существует три вида РНК: транспортные (т-РНК), информационные (и-РНК) и рибосомальные (р-РНК).

р-РНК – рибосомальные РНК, основа структуры рибосом.

Сайт – небольшой участок ДНК (например, промотор).

Свойства ферментов: специфичность, наличие температурного оптимума и оптимума pH, а также влияние на ферменты активаторов и ингибиторов.

Специфичность ферментов. Различают специфичность ферментов по отношению к субстрату и специфичность действия.

Субстрат – это химическое соединение, на которое действует фермент.

Тканевое дыхание – окисление органических веществ кислородом. Основная функция – запасание энергии. Аэробные клетки получают большую часть энергии за счет дыхания. Включает 4 этапа: аэробный гликолиз, окислительное декарбоксилирование пирувата, цикл Кребса и дыхательную цепь ферментов.

Транскрипция – синтез РНК на матрице ДНК.

Т-РНК – транспортная РНК. Переносит аминокислоту к месту белкового синтеза и, имея антикодон, участвует в трансляции.

Трансляция – сборка полипептидной цепи на рибосоме.

Третичная структура белков – это конформация полипептидной цепи в трехмерном пространстве. Она обусловлена взаимодействием радикалов аминокислот с водой и друг с другом. Удерживается в основном за счет водородных, ионных связей и гидрофобных взаимодействий между радикалами аминокислот.

Третичная структура нуклеиновых кислот – это конформация в трехмерном пространстве цепей ДНК или цепи РНК.

Энергетический эффект: анаэробного гликолиза – 2 АТФ; гликогенолиза – 3 АТФ; спиртового брожения – 2 АТФ; дыха-

ния – 38 АТФ; цикла Кребса – 12 АТФ; окисления глицерина – 22 АТФ; одного акта β – окисления – 5 АТФ.

ФАГ – вирус бактерий. Как правило, содержит только одну нуклеиновую кислоту (ДНК или РНК), упакованную в белковую оболочку.

Ферменты – это биокатализаторы, имеют белковую природу, характеризуются исключительной специфичностью, обладают высокой каталитической активностью, универсальностью для биохимических реакций.

Ферменты, как и неорганические катализаторы, не создают реакции, а ускоряют существующие, возможные по термодинамическим законам. Ферменты одинаково ускоряют обратимые реакции в обоих направлениях, но не смещают равновесие. Добавление фермента ускоряет достижение равновесия

Фотосинтез – процесс, идущий с использованием световой энергии. Конечными продуктами фотосинтеза у высших растений являются крахмал, целлюлоза и сахароза. При фотосинтезе у растений выделяется кислород в космических масштабах, поглощается энергия солнца, на световой стадии образуется АТФ, а потом в темновой стадии она преобразуется в энергию химических связей углеводов.

Фосфорилирование – синтез АТФ из АДФ и Ф. Бывает: субстратное фосфорилирование (в основном в анаэробных условиях); окислительное фосфорилирование (в процессе дыхания); фотосинтетическое фосфорилирование (в процессе фотосинтеза).

Функции белков: каталитическая (белки-ферменты), транспортная (гемоглобин), регуляторная (гормон инсулин), защитная (иммуноглобулины), двигательная (актин и миозин обеспечивают работу мышц), структурная (кератины волос, ногтей), рецепторная (родопсин) и др.

Функции липидов: структурная (компоненты биологических мембран), энергетическая («клеточное топливо»), запасующая (жировая ткань), защитная (жир – термоизоляция, механическая защита, воск на листьях, плодах – защита от инфекций, потери влаги).

Функциональные центры ферментов. Различают активный и аллостерический центры ферментов. Активный центр, в свою

очередь, состоит из каталитического (например, кофермента) и субстратного центров. Субстратный центр является местом связывания субстрата. Аллостерический центр – это участок фермента, к которому присоединяются вещества, изменяющие его конформацию.

Химическая природа ферментов. Подавляющее число ферментов – белки. Это обычные глобулярные белки, молекулярная масса которых колеблется от 10–12 тысяч до 1 млн дальтон. Многие ферменты имеют четвертичную структуру, то есть состоят из нескольких субъединиц. По строению ферменты могут быть простыми белками (состоят только из аминокислот) и сложными белками, когда с белковой частью связаны низкомолекулярные соединения (добавочная группа или кофактор). При этом кофактор, прочно связанный с белком и не способный к самостоятельному существованию, называется простетической группой. Пример простетической группы – гем у цитохромов. Когда с белковой частью связана добавочная группа, способная к самостоятельному существованию, то ее называют коферментом. Коферментами могут быть витамины и их производные, металлы и металлосодержащие компоненты, липоевая кислота, глутатион и некоторые другие вещества.

Цикл Кребса – 8 ферментативных реакций, замкнутых в цикл. Локализован в матриксе митохондрий. Главная функция состоит в образовании двух молекул углекислого газа и четырех пар атомов водорода в виде 3 НАДН·Н⁺ и 1 ФАД·Н₂.

Четвертичная структура белков – это способ соединения и пространственной укладки относительно друг друга отдельных полипептидных цепей. Удерживается за счет слабых взаимодействий между радикалами аминокислот в контактных участках полипептидных цепей.

Экспрессия гена – активная работа гена, то есть реализация генетической информации. Состоит из двух процессов: транскрипции и трансляции.

Оглавление

Справочные материалы	3
1. Аминокислоты	3
2. Нуклеиновые кислоты	6
3. Ферменты	10
4. Углеводы	13
5. Липиды	20
6. Катаболизм нуклеиновых кислот	25
7. Катаболизм белков	30
8. Код белкового синтеза	33
9. Катаболизм углеводов	33
10. Дыхание.....	35
11. Биоэнергетика.....	38
Список рекомендуемой литературы.....	38
Приложение	39

Учебное издание

Урванцева Галина Александровна
Грачева Екатерина Леонидовна

Химические ОСНОВЫ ЖИЗНИ

Методические указания

Редактор, корректор И. В. Бунакова
Верстка Е. Л. Шелехова

Подписано в печать 12.05.11. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Бум. офсетная. Гарнитура "Times New Roman".
Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,06.
Тираж 30 экз. Заказ

Оригинал-макет подготовлен
в редакционно-издательском отделе
Ярославского государственного университета
им. П. Г. Демидова.

Отпечатано на ризографе.

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова.
150000, Ярославль, ул. Советская, 14.

Г. А. Урванцева
Е. Л. Грачева

Химические ОСНОВЫ ЖИЗНИ

