

ЛЕКЦИЯ № 5

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ БИООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

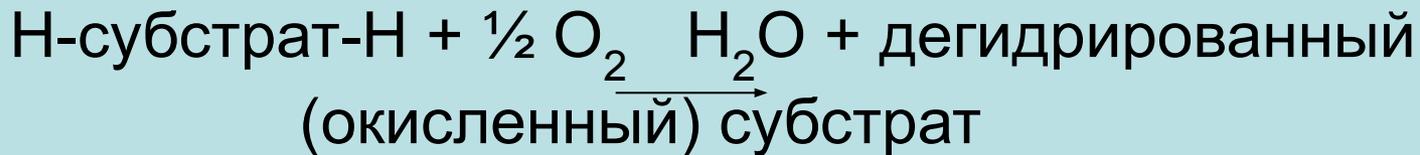
Кислород в атмосфере Земли появился около 600 млн. лет назад, что потребовало перестройки механизмов функционирования живых существ.

Наряду с **анаэробными** организмами появились **аэробные**, метаболизм которых протекает с участием кислорода.

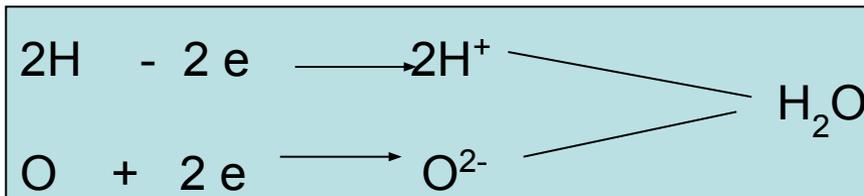
Потребление O_2 человеком в покое составляет

250 мл/мин (360 литров в сутки),

при физической работе может возрасти в десятки раз



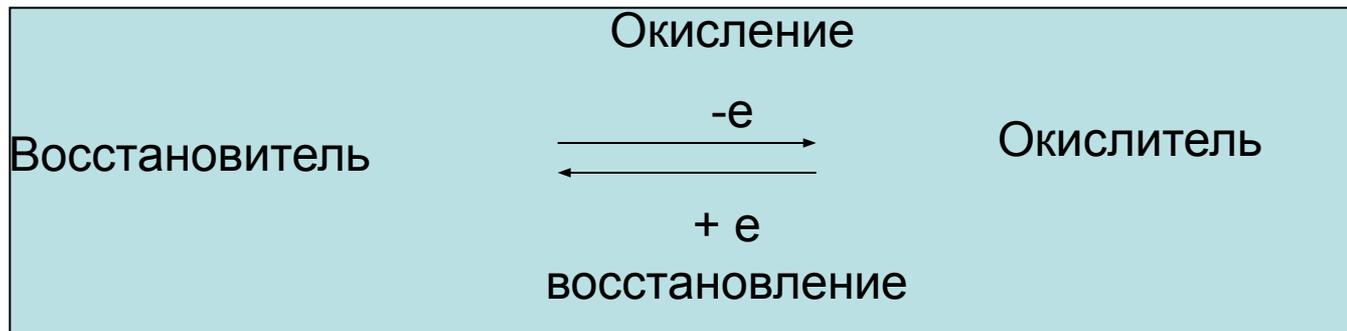
Окисление органических субстратов – процесс аналогичный горению



$\Delta G^0 = - 100$ кДж/моль
протонов - экзергонический процесс

Окислительно-восстановительными называются реакции, которые сопровождаются переносом электронов от одной молекулы к другой.

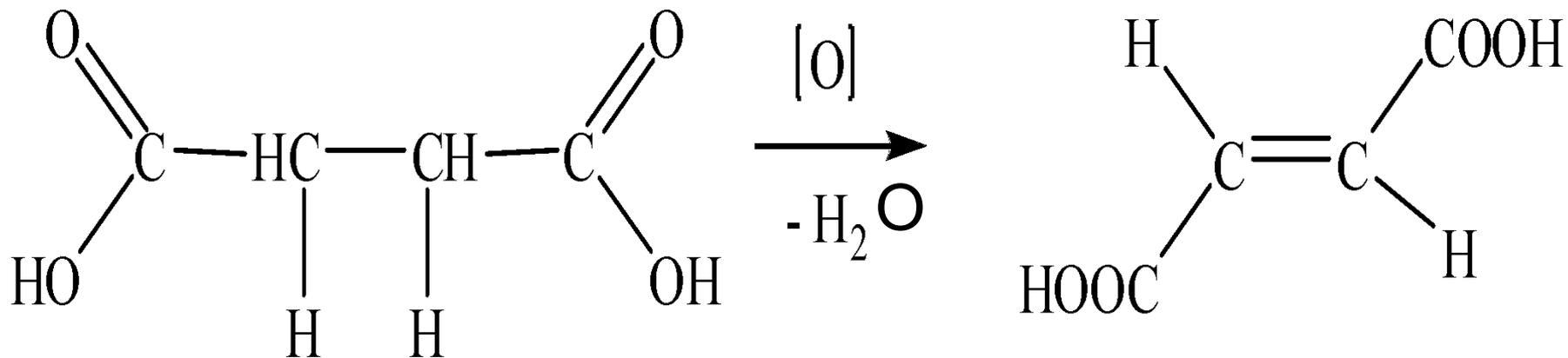
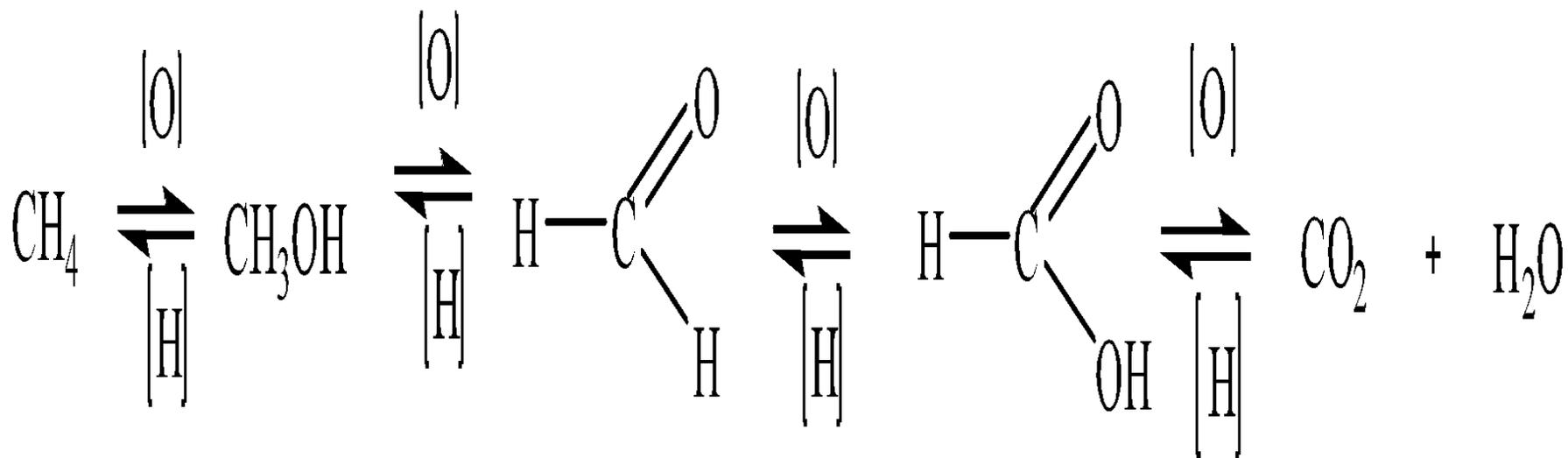
- Окисление – процесс отдачи электронов, восстановление – процесс присоединения электронов.
- Восстановители – доноры электронов, окислители – акцепторы электронов



Значение реакций окисления-восстановления в организме

- 1. Окисление питательных веществ (процессы катаболизма), при которых выделяется энергия, запасаемая в виде АТФ и используемая в процессах анаболизма (биосинтеза).
- 2. Основа клеточного дыхания (окислительное фосфорилирование)
- 3. Процессы свободнорадикального окисления липидов биологических мембран, белков, нуклеиновых кислот
- 4. Процессы детоксикации ксенобиотиков

В органической химии под окислением в широком смысле понимают реакции, связанные с удалением атомов H

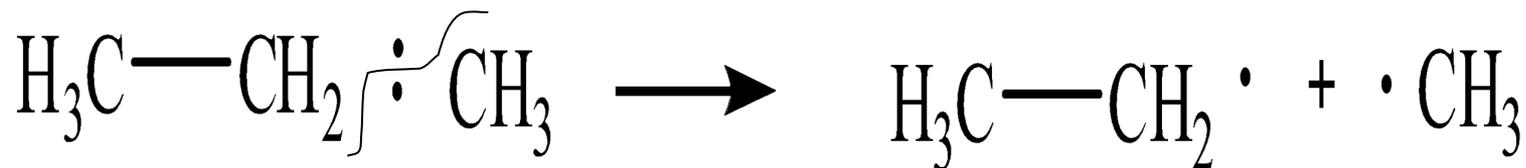


Механизмы окисления и восстановления

1. Прямой перенос электронов



2. Перенос атома водорода (гомолитический разрыв связей) – свободнорадикальные процессы



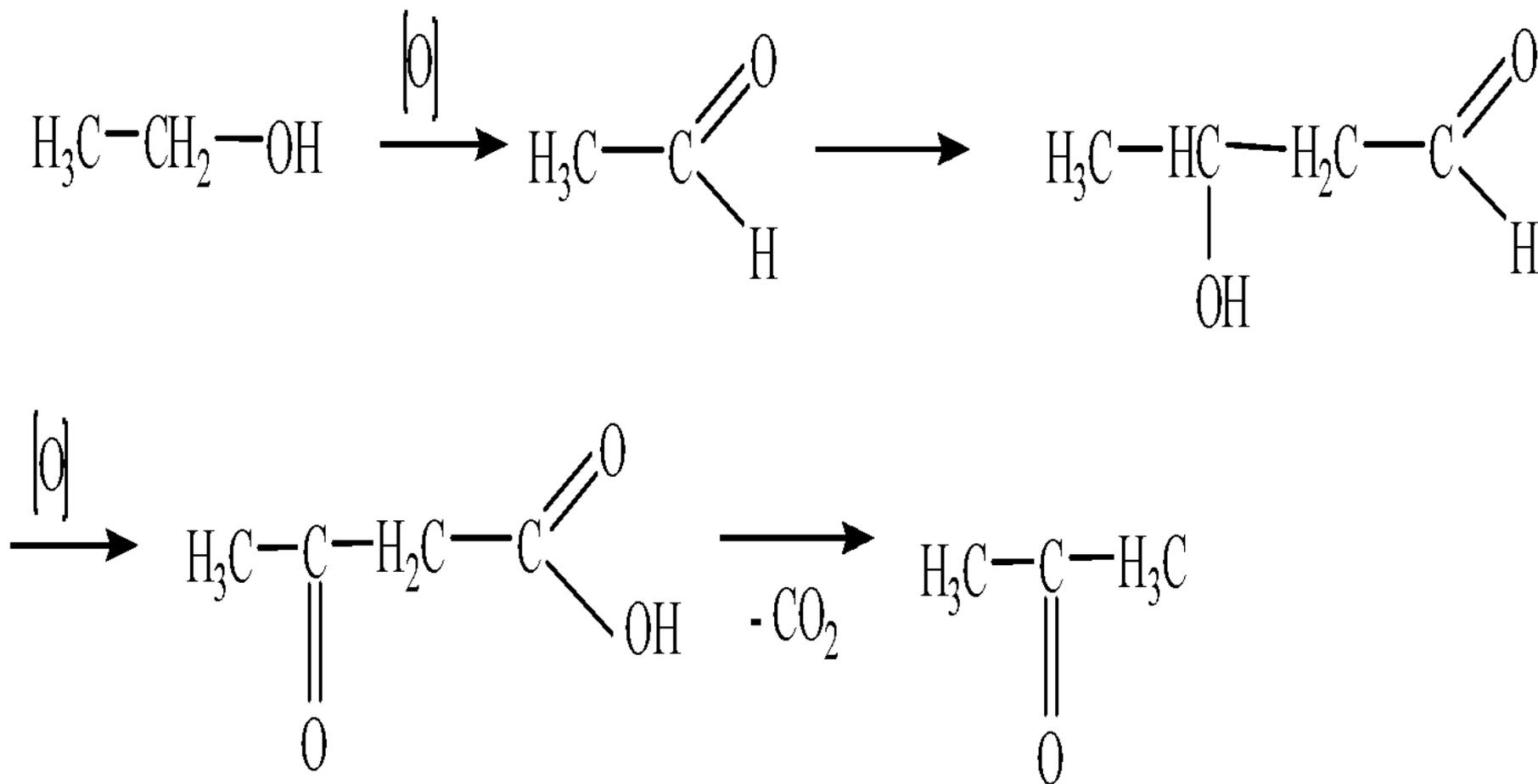
3. Перенос электронов в виде гидрид-ионов H^-

4. Перенос электронов путем прямого взаимодействия соединений в восстановленной форме с кислородом

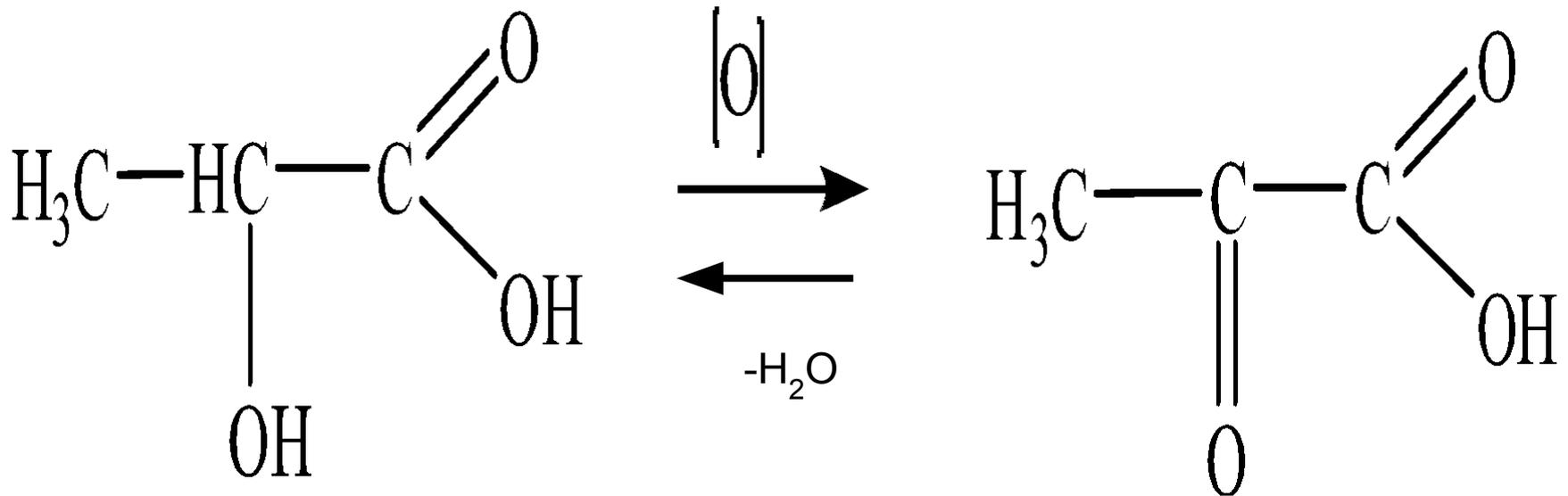


Примеры реакций окисления в организме

Окисление этилового спирта с участием алкогольдегидрогеназы



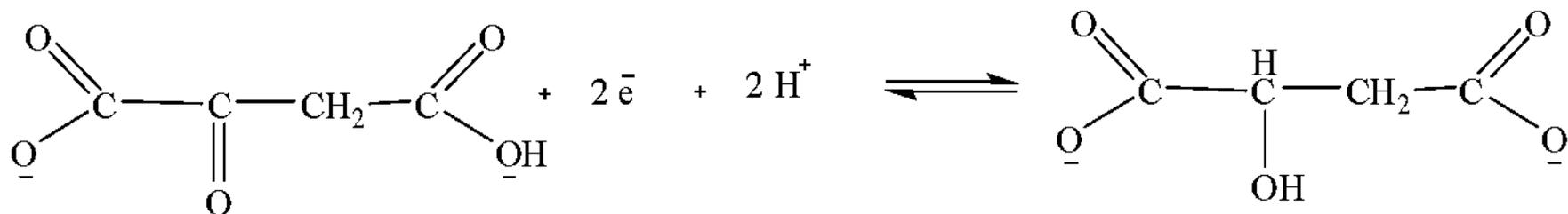
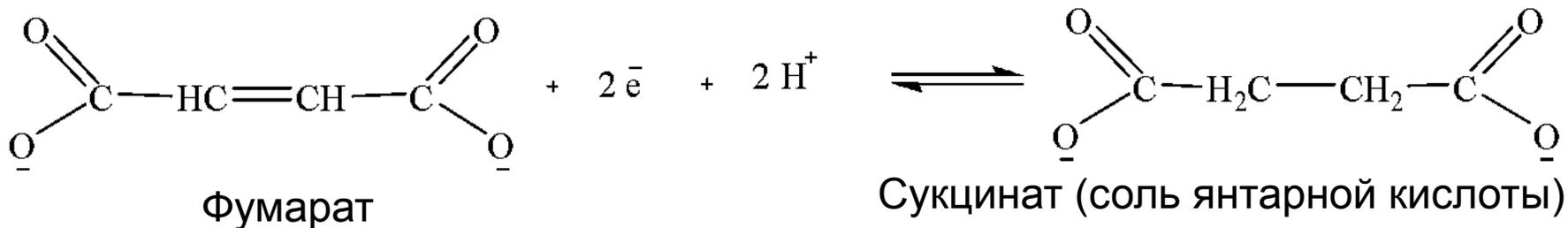
Окисление молочной кислоты до пировиноградной кислоты



Указанные реакции катализируются ферментами дегидрогеназами с участием коферментов НАД (Ф), являющихся важными редокс-системами

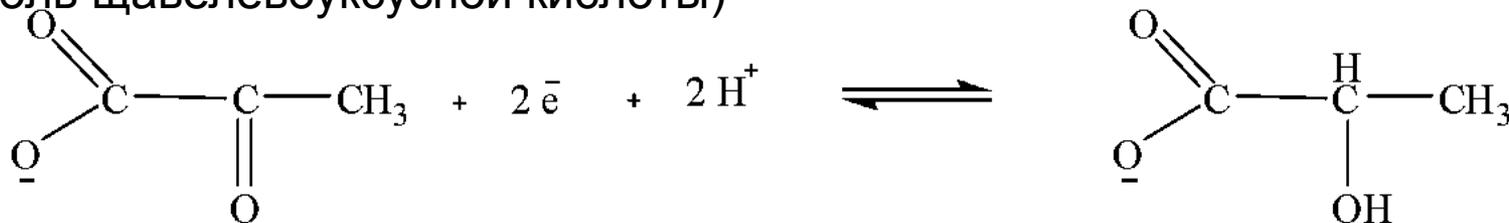
Редокс – системы

Взаимопревращения органических кислот



Оксалоацетат
(соль щавелевоуксусной кислоты)

Малат (соль яблочной кислоты)

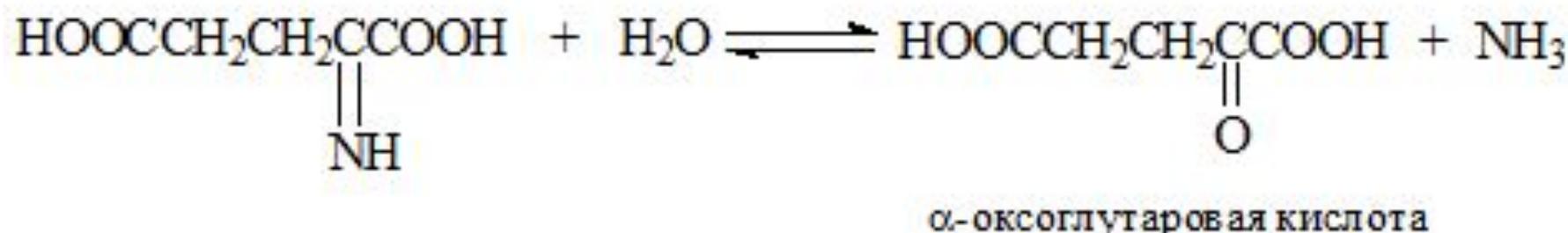
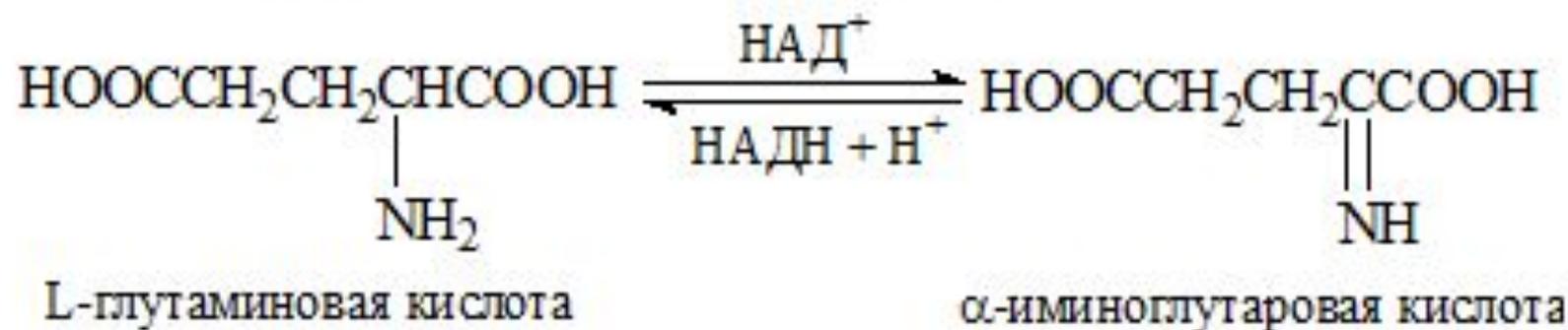


Пируват
(соль пировиноградной кислоты)

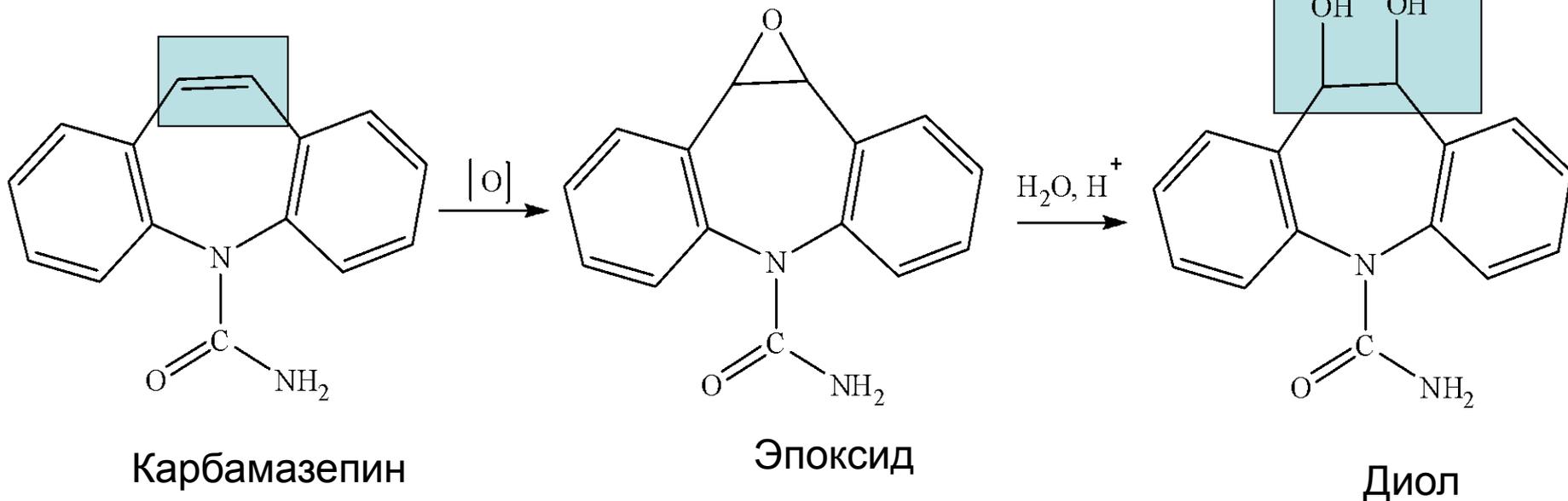
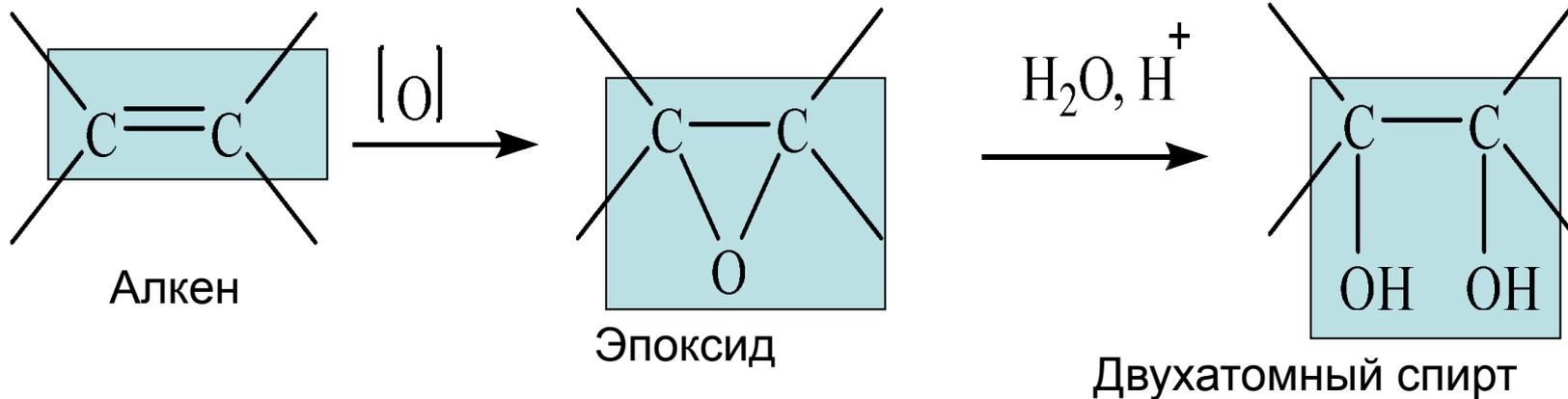
Лактат (соль молочной кислоты)

Биологически важные химические реакции

Окислительное дезаминирование

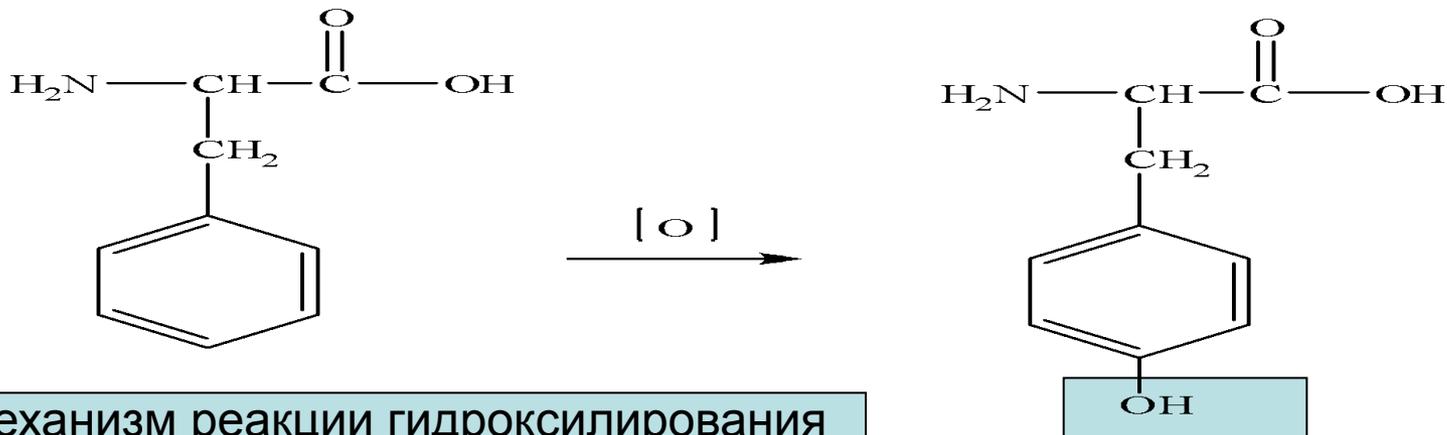


Окисление непредельных соединений

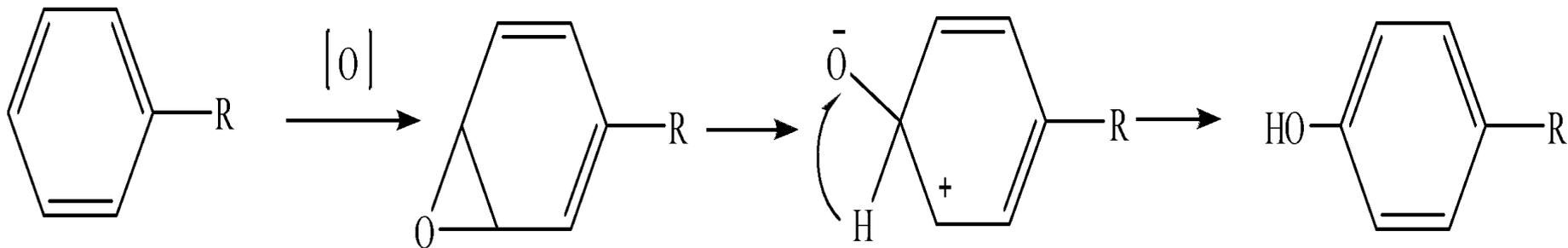


Окисление ароматических соединений

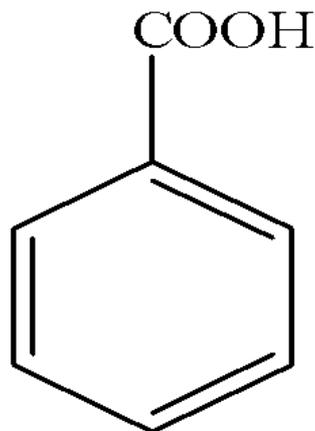
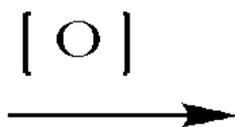
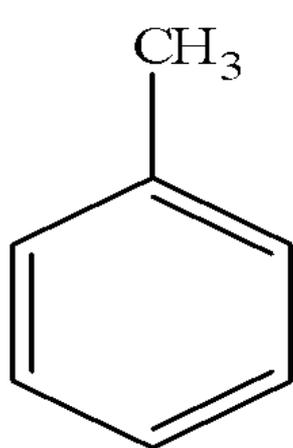
Реакция гидроксирования



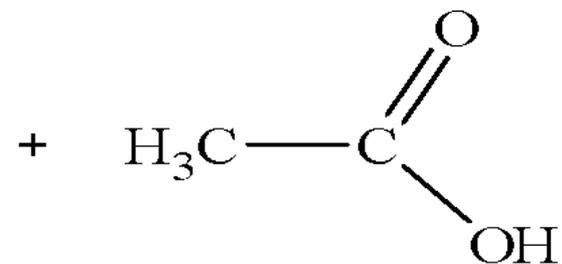
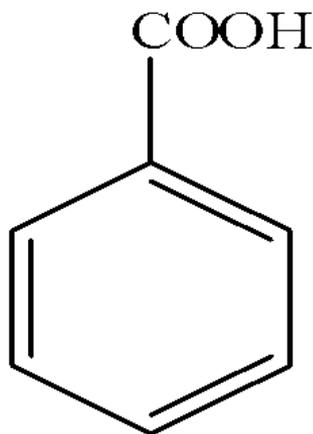
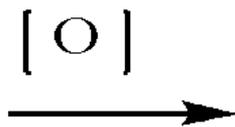
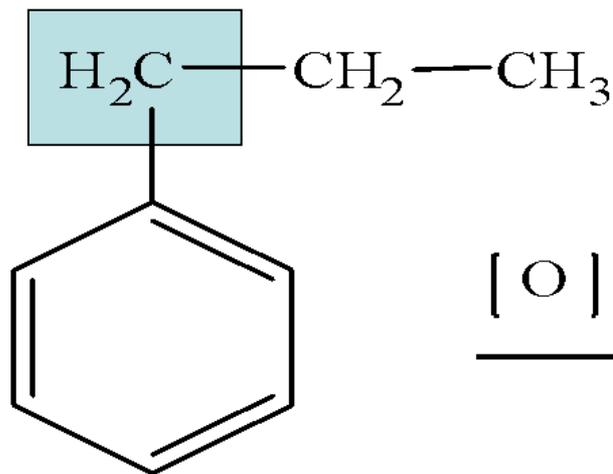
Механизм реакции гидроксирования



У ароматических углеводородов окислению подвергаются боковые цепи, поскольку бензольное кольцо чрезвычайно термодинамически устойчиво



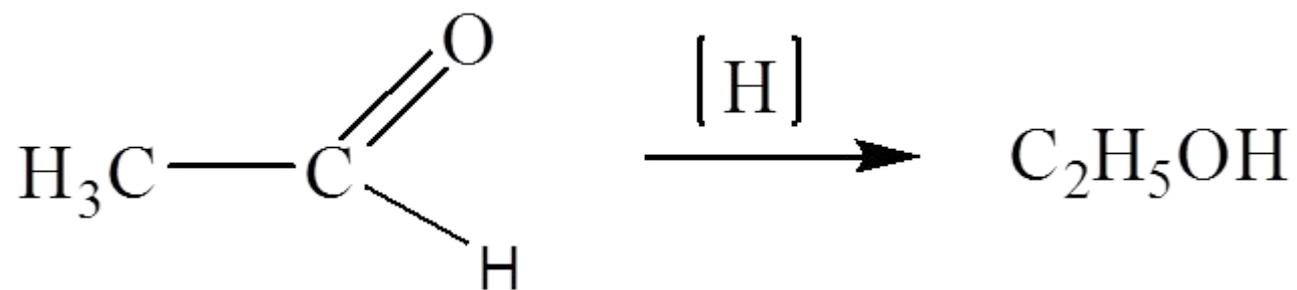
Бензойная кислота



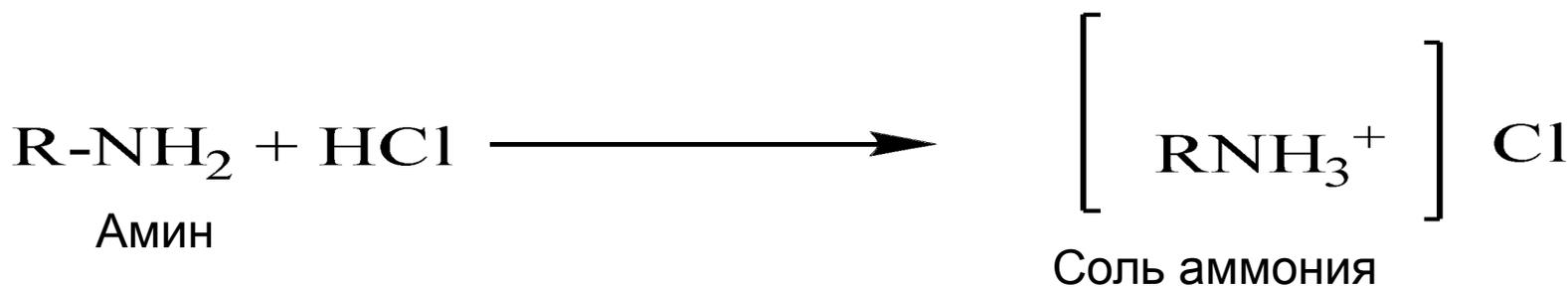
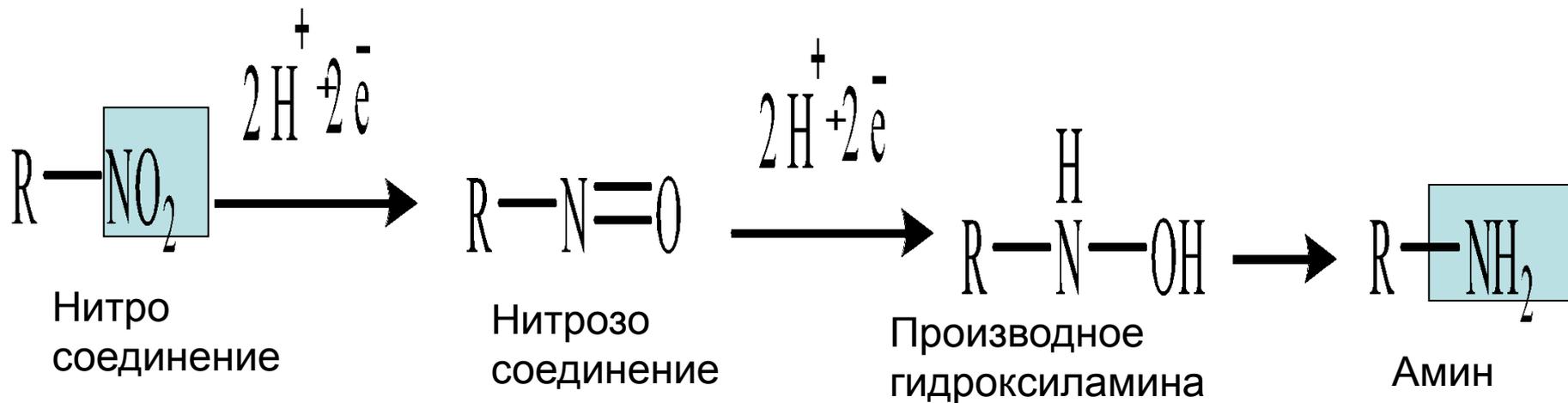
Уксусная кислота

Пропилбензол

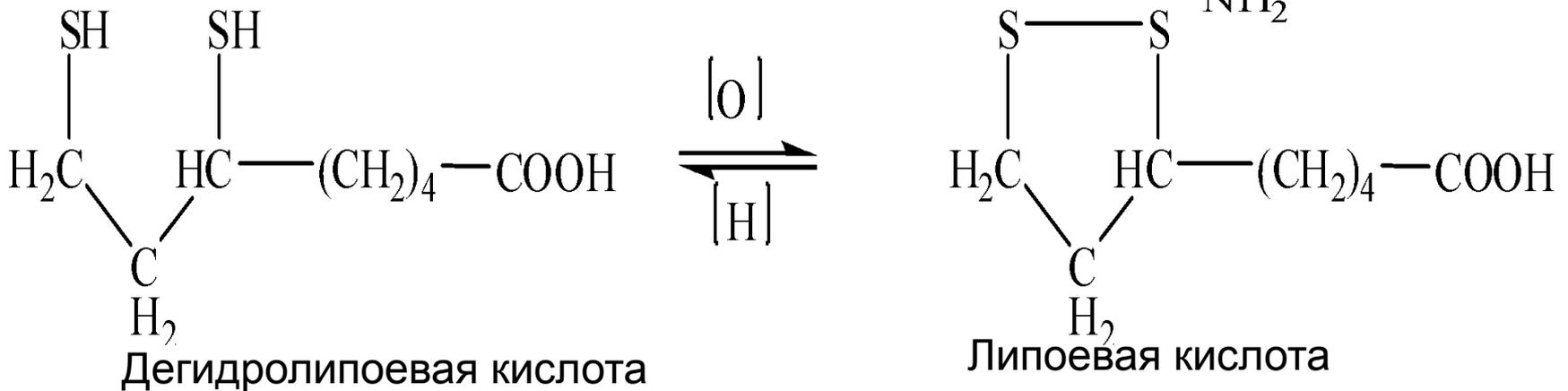
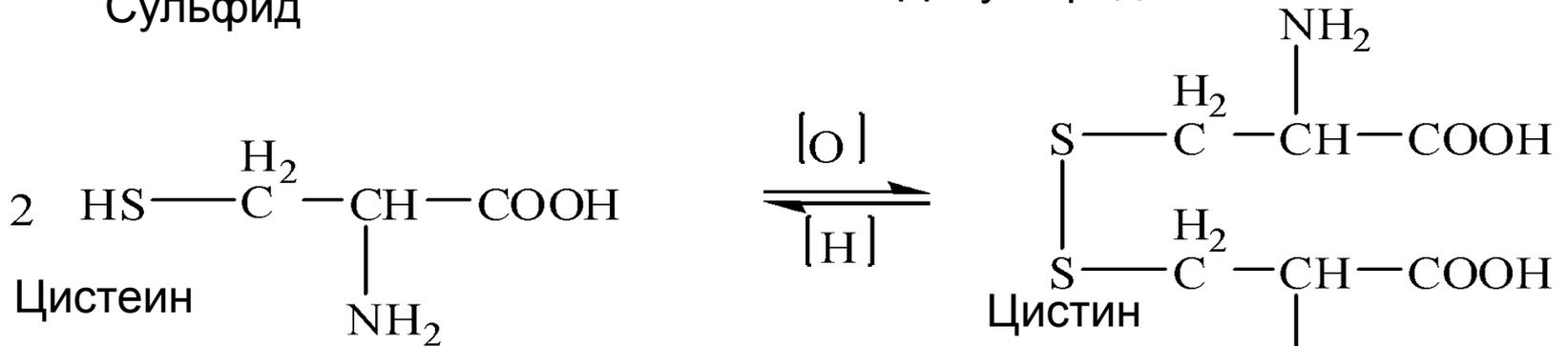
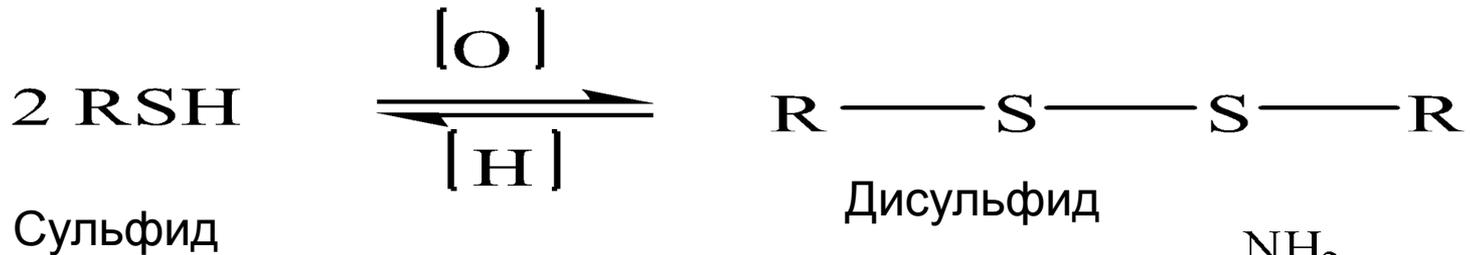
Реакции восстановления



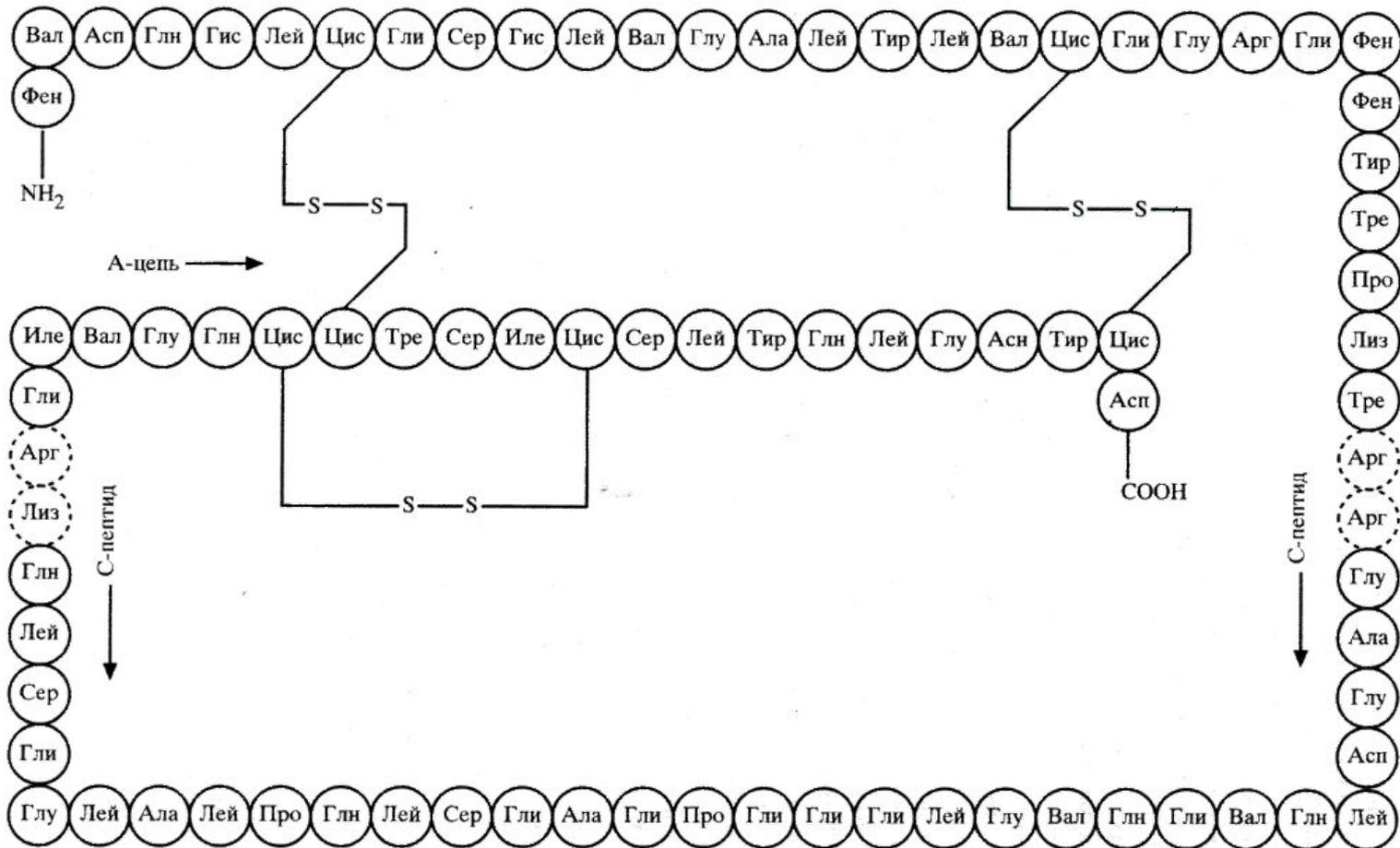
Восстановление нитросоединений до аминов (фурациллин, 5-НОК)



Обратимое окисление-восстановление тиолов

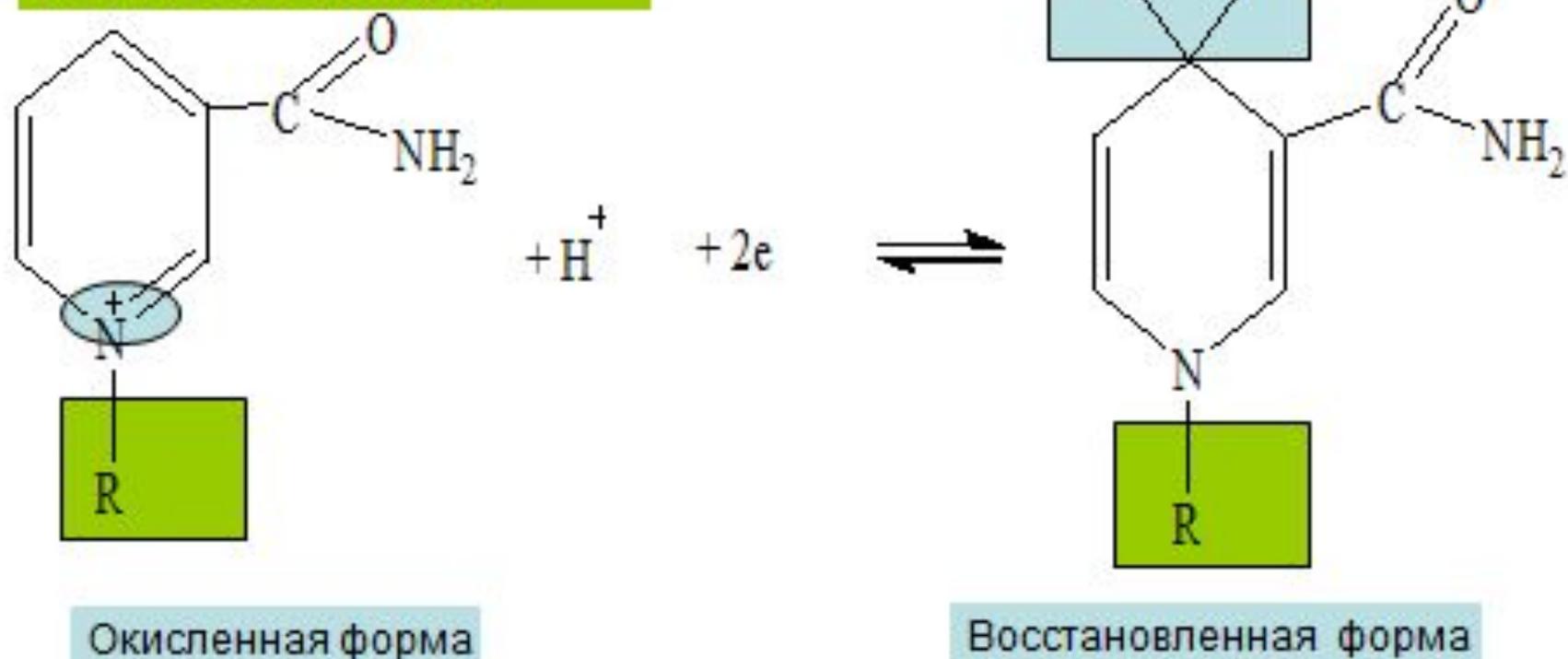


Дисульфидные мостики в структуре инсулина

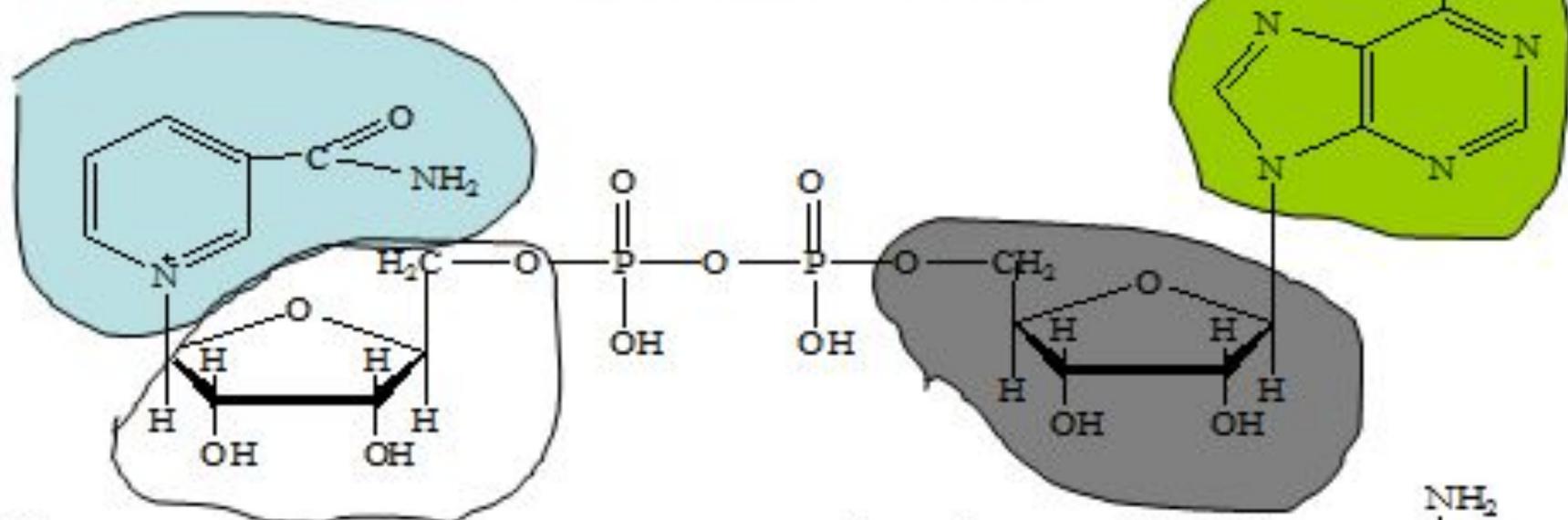


Биологически важные редокс-системы

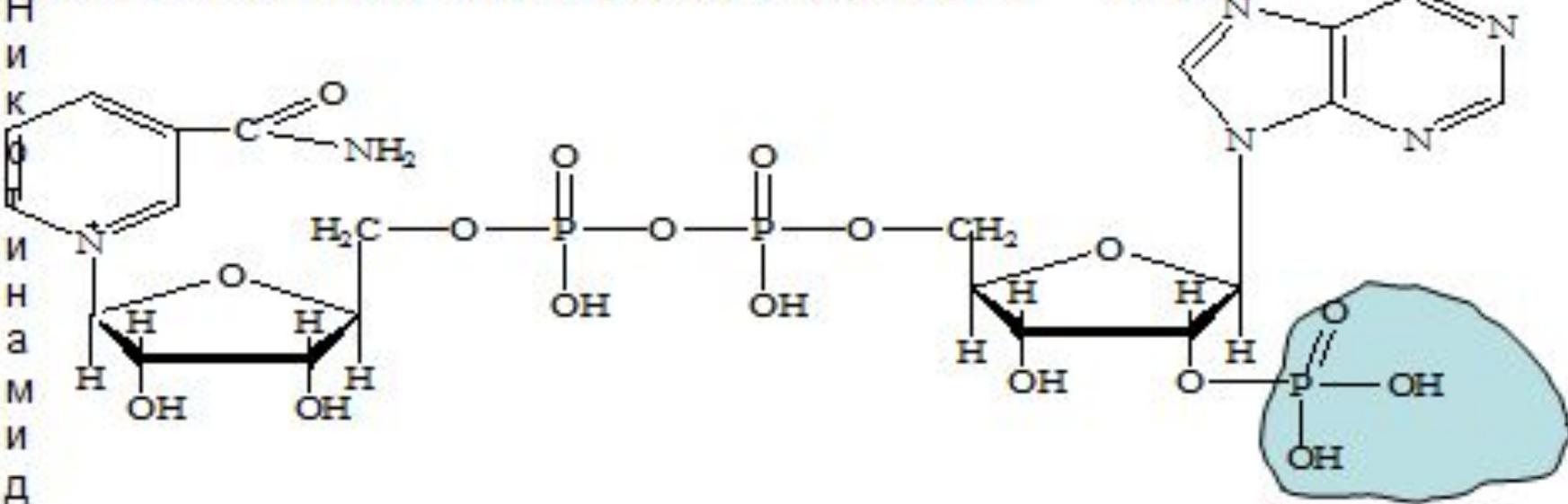
1. Производные никотинамида



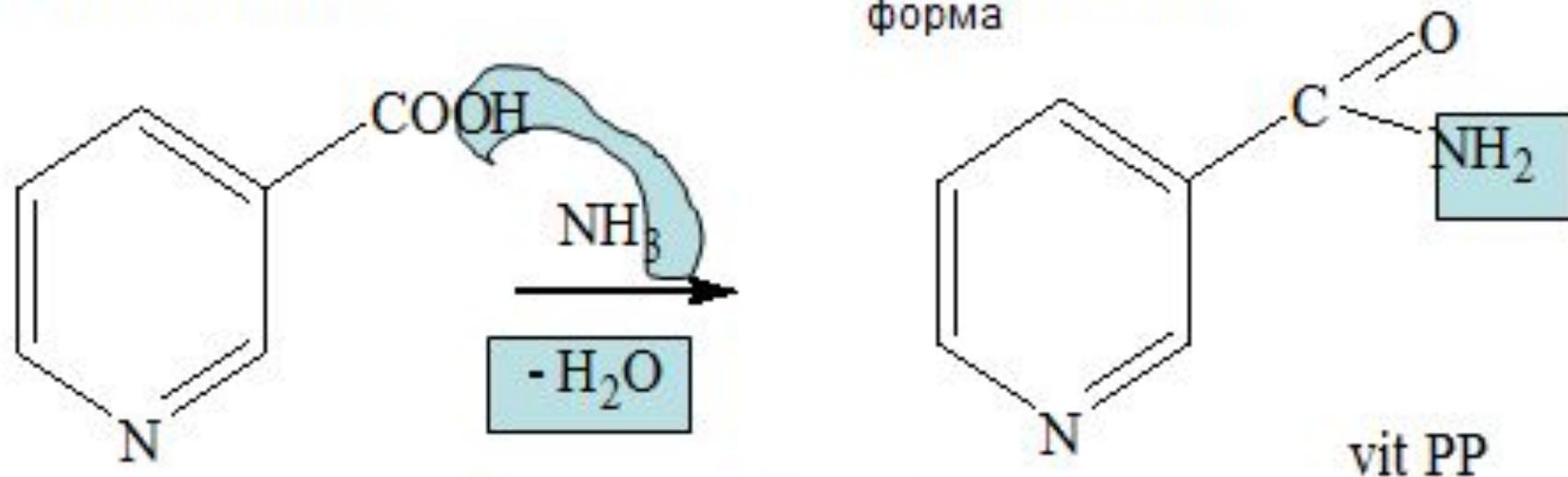
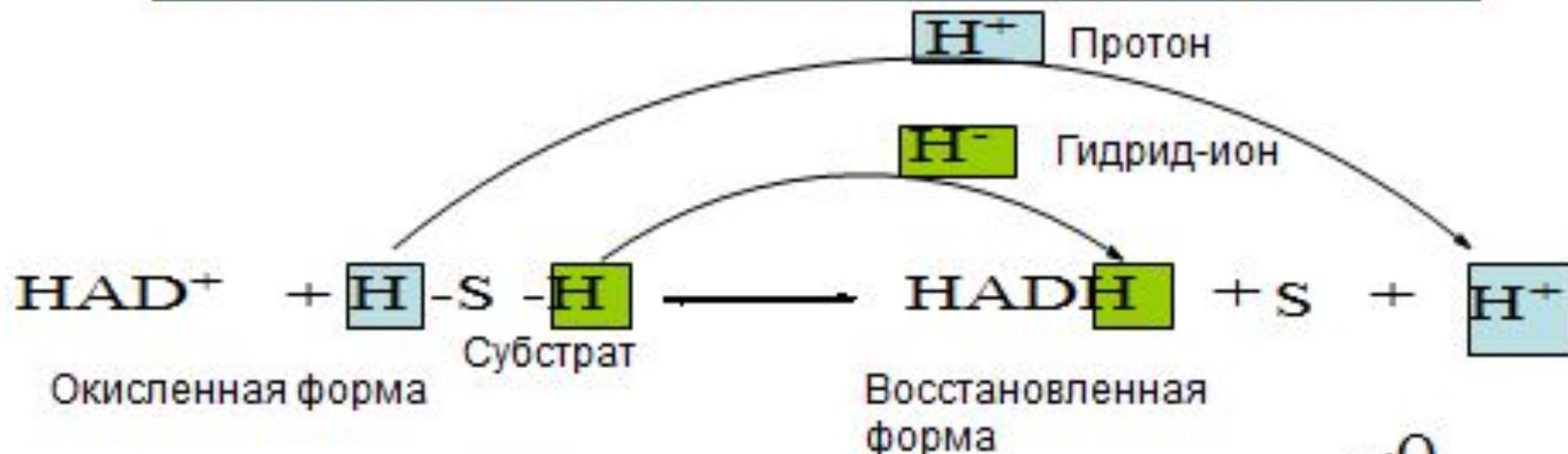
Никотинамидадениндинуклеотид – НАД⁺



Никотинамидадениндинуклеотидфосфат – НАДФ⁺



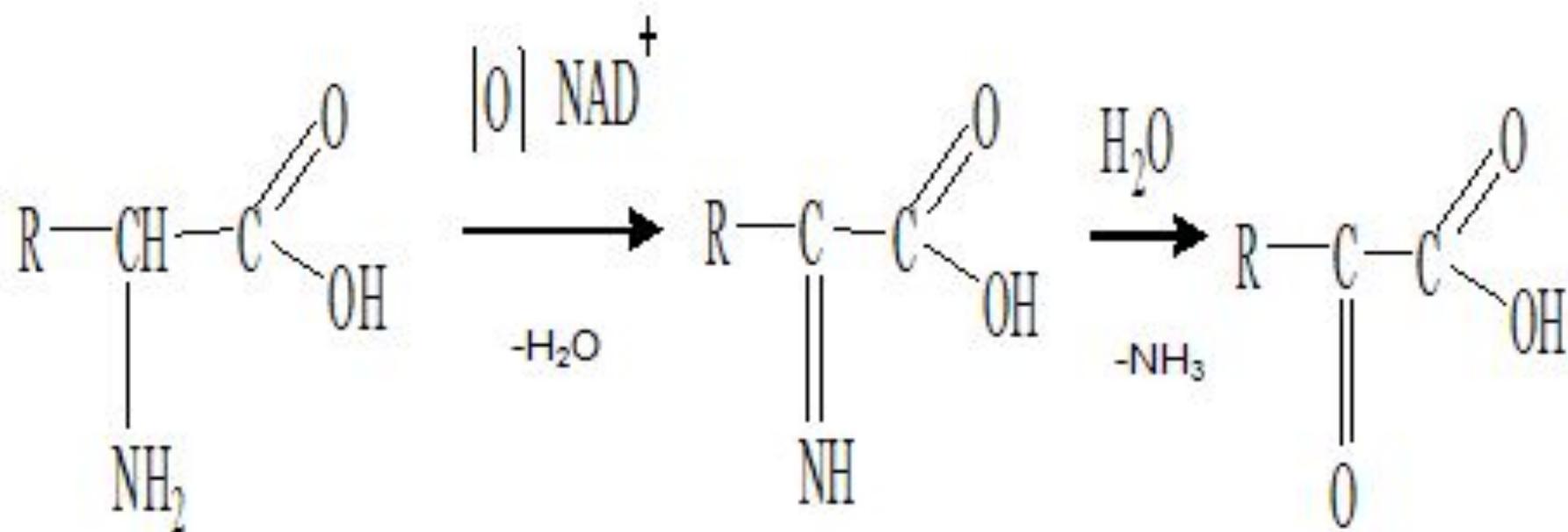
Перенос электронов в виде гидрид-иона



Никотиновая кислота Суточная потребность 25 мг

Никотинамид

Окислительное дезаминирование с участием НАД⁺-зависимых оксидаз

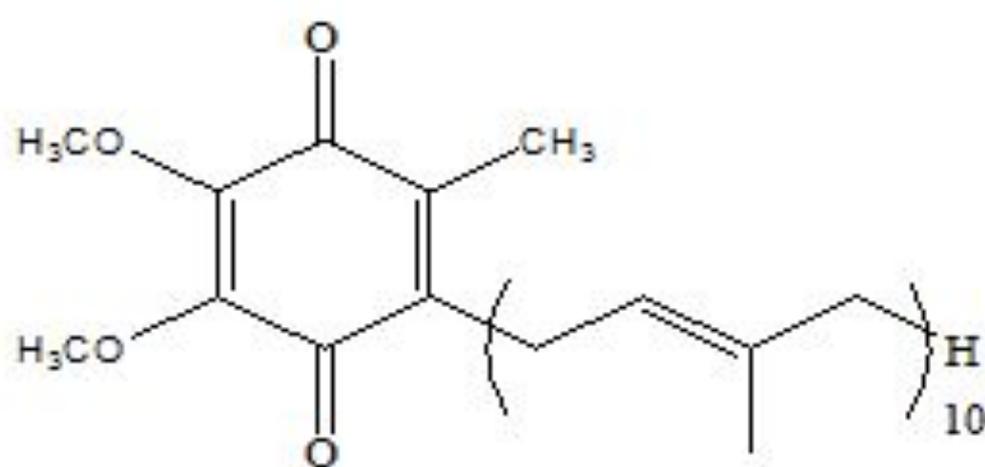
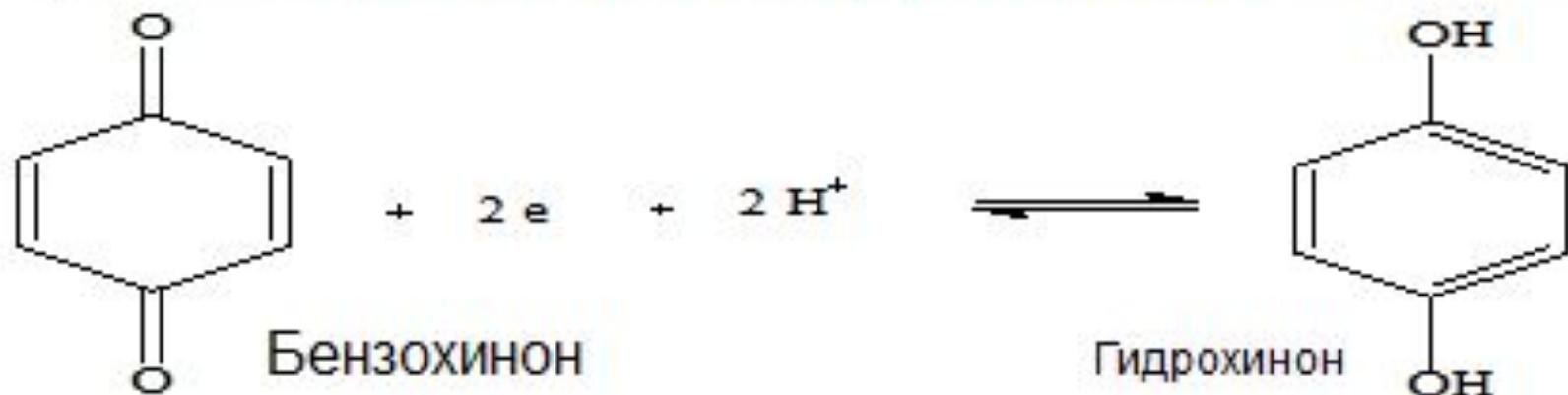


Аминокислота

Иминокислота

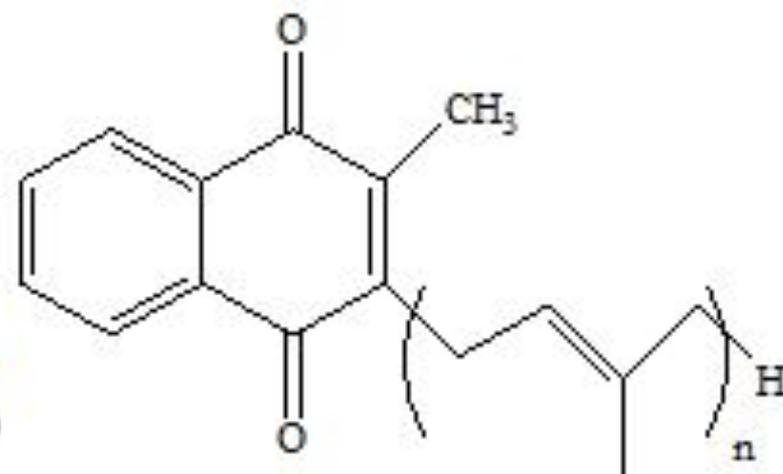
Кетокислота

2. Редокс-системы, содержащие хиноновый фрагмент



Коэнзим Q₁₀

Производное бензохинона

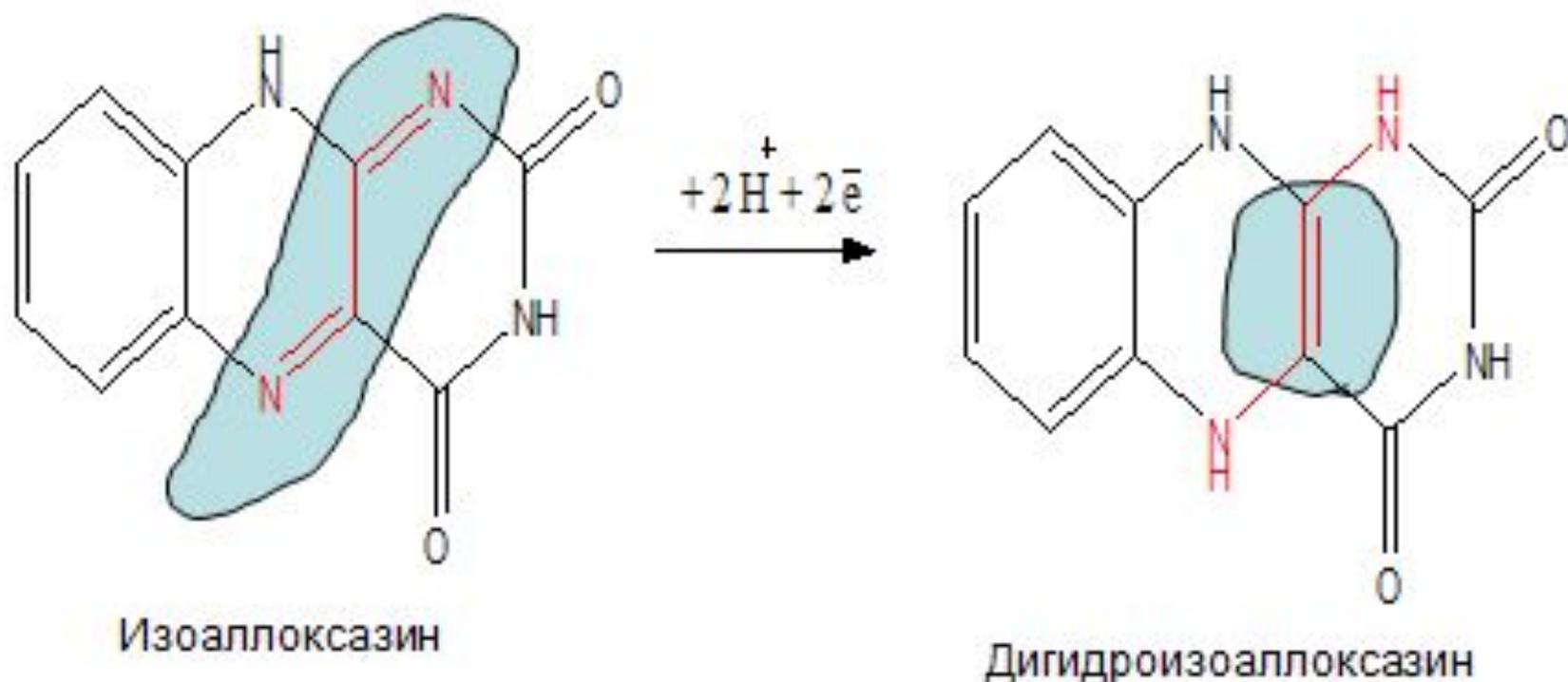


Менахинон – витамин K₂ у животных

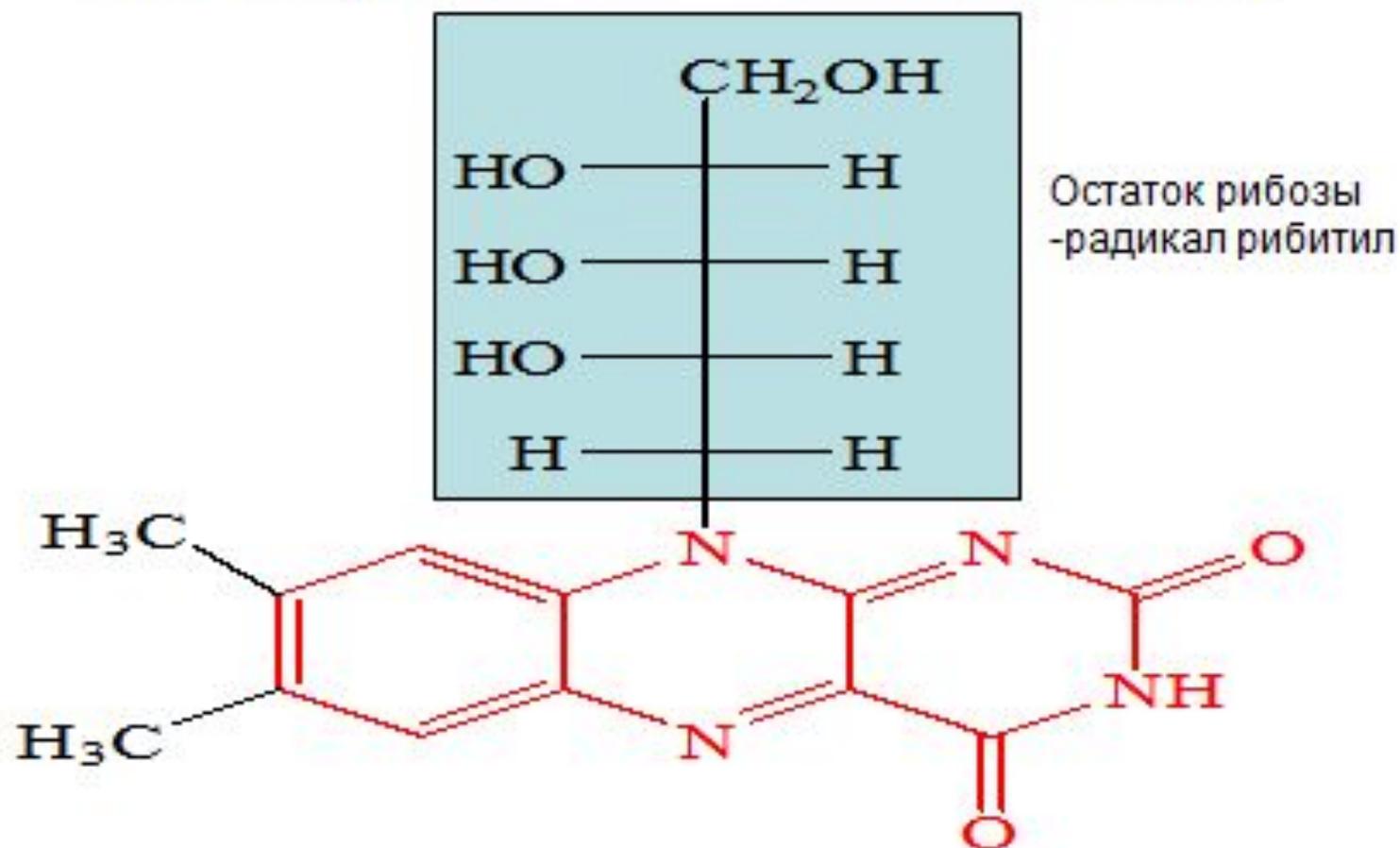
Производное нафтохинона

3. Флавиновые редокс-системы

Флавины – соединения, содержащие изоаллоксазиновый фрагмент – способны обратимо восстанавливаться

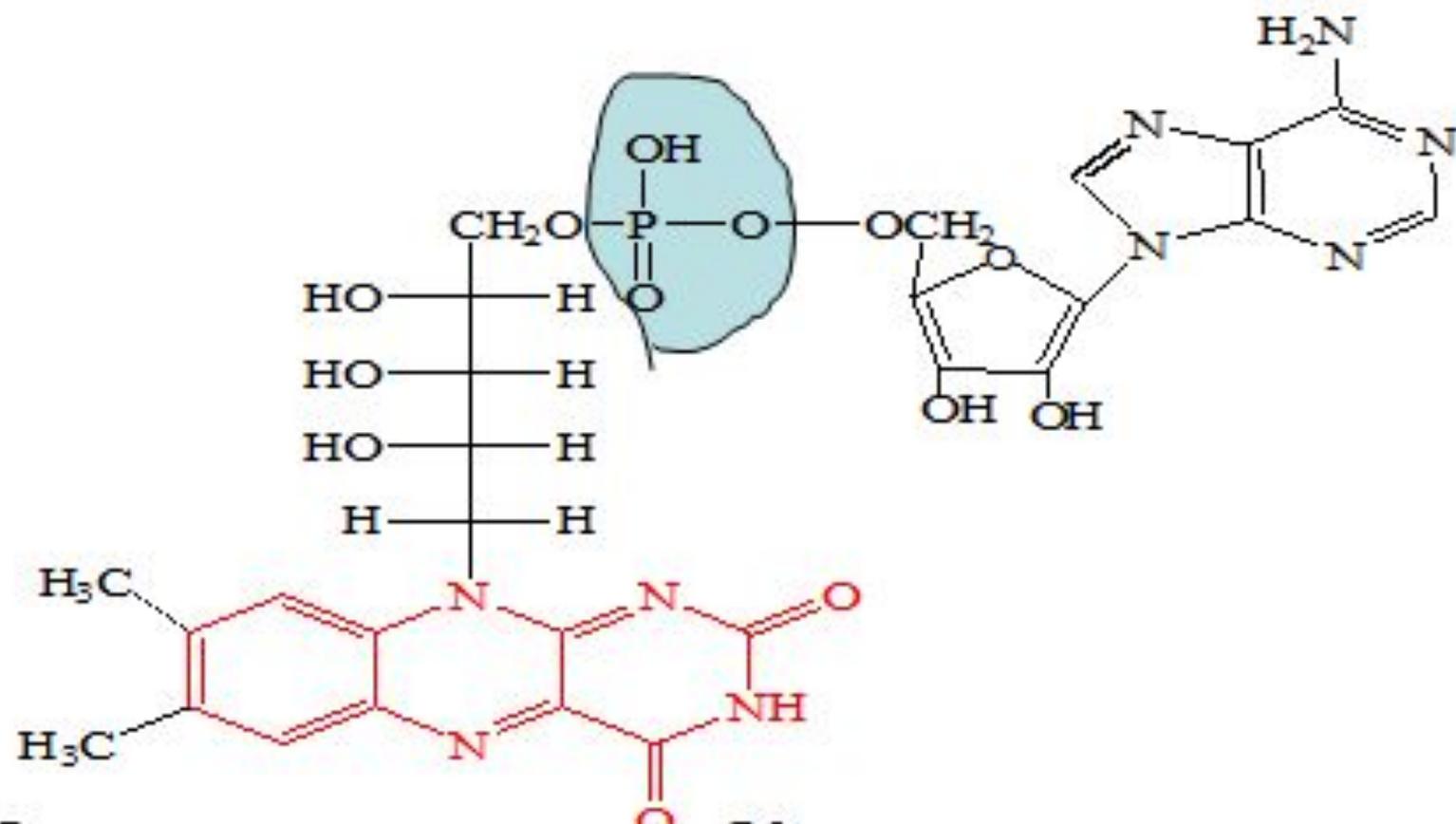


Рибофлавин – витамин В₂



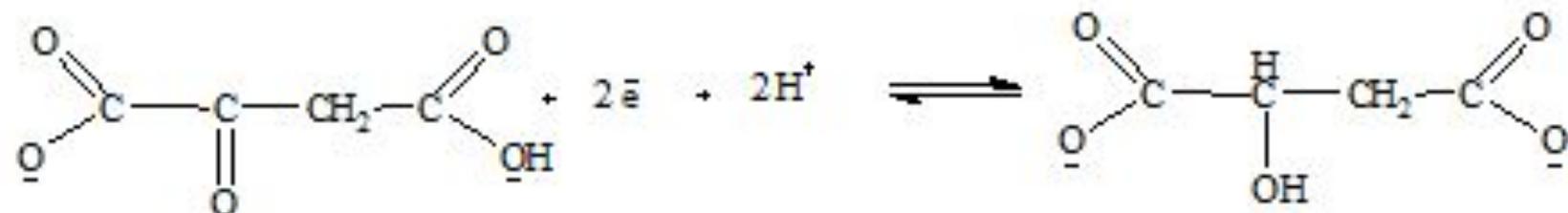
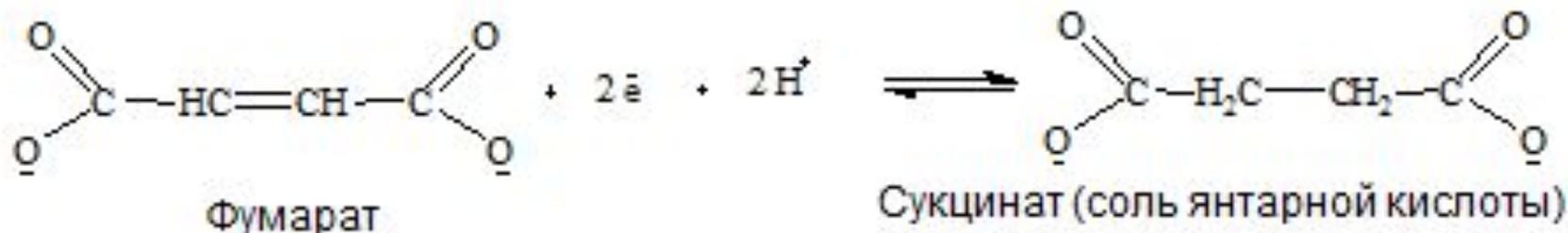
Рибофлавин выделен из молока в 1935 году,
суточная потребность – 1-3 мг/сутки

ФМН – флавинаденинмононуклеотид



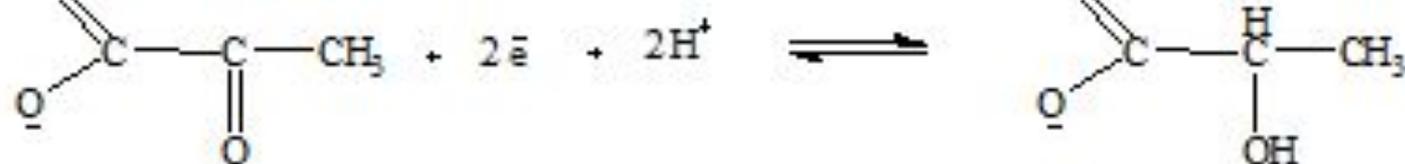
Биологически активны производные 7,8-диметилаллоксазина

4 Редокс – система. Органические кислоты



Оксалоацетат
(соль щавелевоуксусной кислоты)

Малат (соль яблочной кислоты)



Пируват
(соль пировиноградной кислоты)

Лактат (соль молочной кислоты)

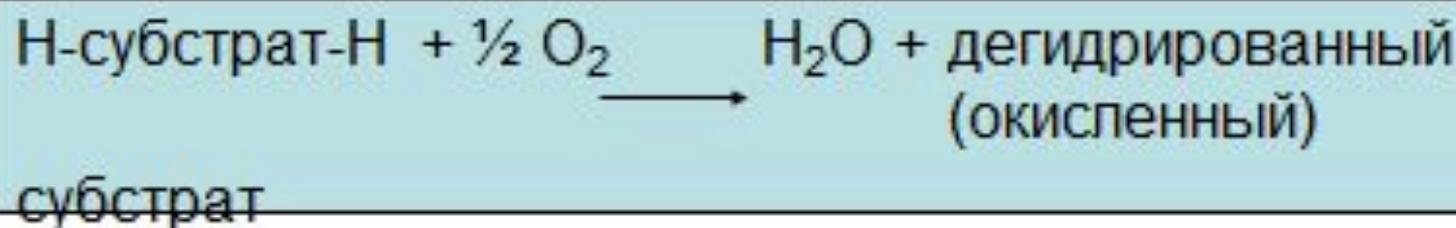
Кислород в атмосфере Земли появился около 600 млн. лет назад, что потребовало перестройки механизмов функционирования живых существ.

Наряду с **анаэробными** организмами появились **аэробные**, метаболизм которых протекает с участием кислорода.

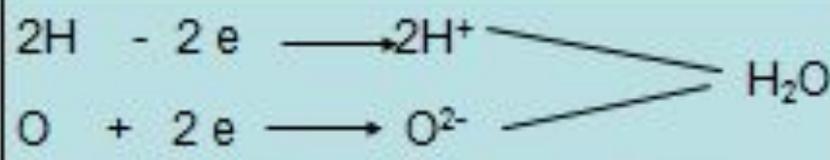
Потребление O_2 человеком в покое составляет

250 мл/мин (360 литров в сутки),

при физической работе может возрасти в десятки раз



Окисление органических субстратов – процесс аналогичный горению



$\Delta G^0 = -100$ кДж/моль
протонов - экзергонический процесс

Питер Деннис Митчелл

1920-1992 гг.

Автор хемиосмотической теории, лауреат Нобелевской премии 1978 г.

