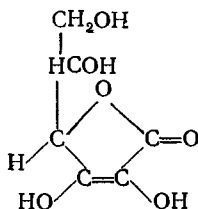


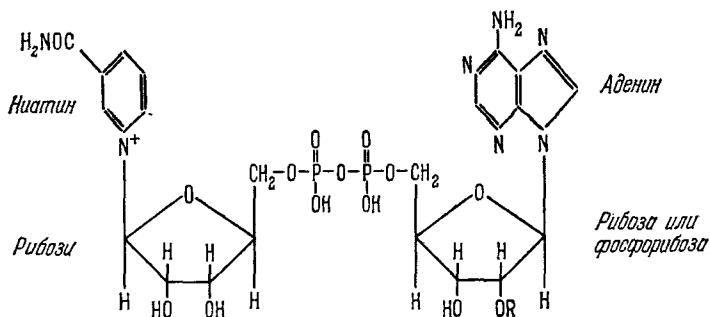
Липоевая кислота участвует в ферментативном карбоксилировании пировиноградной кислоты (см. ниже стр. 106). Глутатион служит коферментом в ряде реакций — в превращениях глиокселей и α -оксикислоты, в *цис-транс*-изомеризации и т. д.

Необходимым участником ряда окислительно-восстановительных процессов является аскорбиновая кислота, или витамин С:



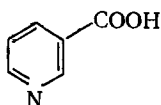
Витамины необходимы организму именно потому, что они служат коферментами или преобразуются в них. Они нужны в малых количествах, так как осуществляют каталитическую функцию.

Большая часть важнейших коферментов — π -электронные сопряженные системы, содержащие гетероциклы или ароматические циклы. Как мы видели, к той же группе органических соединений относятся азотистые основания, нуклеозиды и нуклеотиды, из которых строятся цепи нуклеиновых кислот. Низкомолекулярные нуклеозиды и нуклеотиды и их производные в ряде случаев являются коферментами. Вероятно, важнейшим из них следует считать *аденозинтрифосфат* (АТФ). Сюда же относятся основные участники окислительно-восстановительных процессов — *никотинамидные коферменты* НАД и НАДФ и *флавиновые коферменты* ФАД и ФМН. Напишем структурную формулу первых двух соединений:

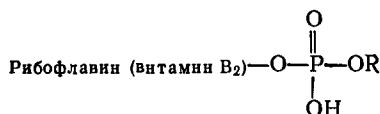
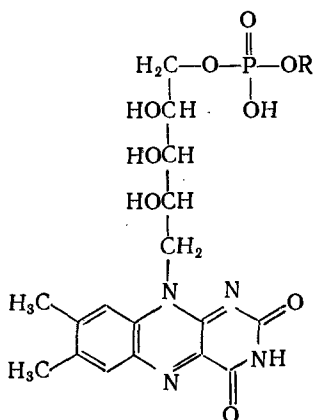


В НАД — никотинамидадениндинуклеотиде — радикалом R служит Н, в НАДФ — никотинамидадениндинуклеотидфосфате —

PO_3H_2 . Функциональная группа ниатин, входящая в состав НАД и НАДФ, — важный витамин, антипеллагрический фактор, представляющий собой амид никотиновой кислоты

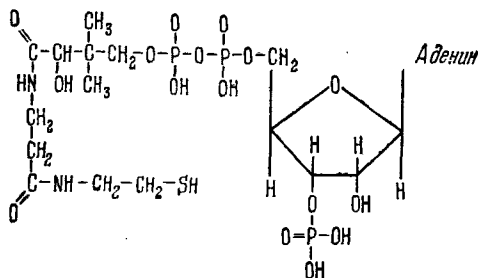


Структурные формулы флавиномононуклеотида ФМН и флавиноаденидинуклеотида ФАД имеют вид

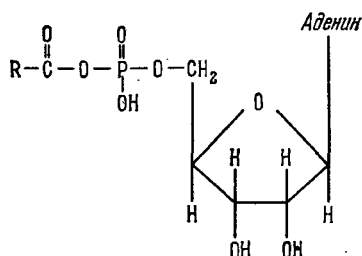


В ФМН группой R является водород, в ФАД — нуклеотид аденин. Флавиновые коферменты окрашены, они имеют желто-оранжевый цвет, так как рибофлавин, содержащий сопряженную трехкольцевую систему, поглощает свет в видимой области спектра.

Та же адениновая группа входит в состав кофермента А (см. стр. 105)



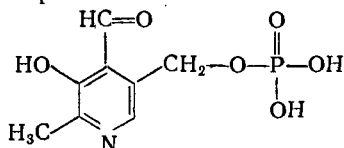
и ряда ациладенилатов



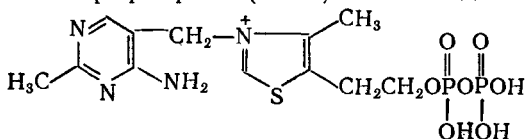
где $R-C(=O)-O-$ — остаток одной из α -аминокислот, уксусной кислоты, β -аланина и т. д. Ациладенилаты участвуют в активировании и переносе ацильных остатков. Аденин входит в состав *S*-аденозилметионина и кобамидных коферментов, связанных с кобаламином или витамином B_{12} и содержащих атом кобальта в центре тетрапиррольного кольца.

Нуклеотиды фигурируют также в гуанозиндифосфатах, в уридиндифосфатах, аминасахарах, глюкуроновых кислотах, в цитидиндифосфатспиртах и аминспиртах.

Другие гетероциклы являются составными частями нескольких важных коферментов. Пиридоксальфосфат (ПАЛФ) — производное пиридина — участвует в превращениях аминокислот, в реакциях трансаминирования

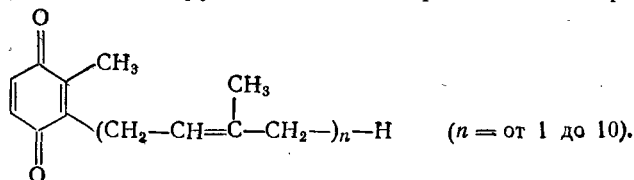


Формула тиаминпирофосфата (ТПФ) имеет вид



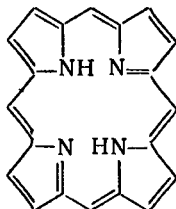
Тиамин (витамин B_1) необходим для жизни, его отсутствие вызывает тяжелый авитаминоз (болезнь бери-бери).

Наконец, в убихинонах (коферменты *Q*) фигурирует ароматическая, хинонная группа и углеводородные цепи различной длины



Убихиноны участвуют в окислительно-восстановительных превращениях.

Важнейшее значение для основных жизненных процессов, начиная с фотосинтеза, имеют π -электронные сопряженные системы порфириновых соединений — производные порфирина



Этот тетрапиррольный цикл фигурирует в уже упомянутых кобамидных ферментах и в кобаламине, в простетических группах ряда важнейших белков и в хлорофилле.

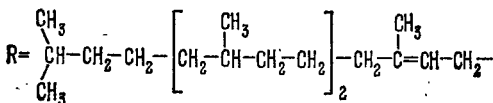
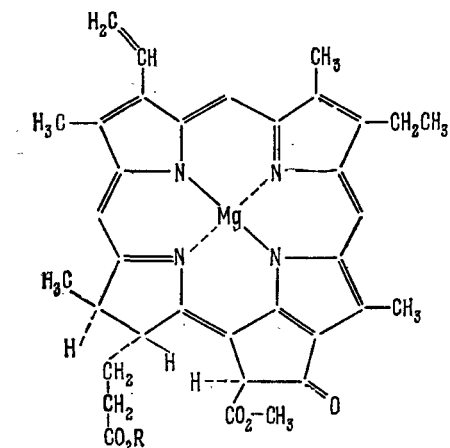


Рис. 2.14. Хлорофилл.

Структура хлорофилла, ответственного за поглощение света — первичный процесс фотосинтеза, показана на рис. 2.14. Хлорофилл — координационное соединение магния, атом которого занимает центральное положение в плоском порфириновом цикле.

Порфириновые комплексы железа служат простетическими группами белков, являющихся необходимыми участниками процесса дыхания. Эти белки — *миоглобин*, в котором запасается молекулярный кислород (см. гл. 7), *гемоглобин* — переносчик молекулярного кислорода (см. гл. 7), *цитохромы* — ферменты, служащие переносчиками электронов в процессе окислительного фосфорилирования (см. § 2.10). Железопорфириновую группировку содержат также окислительно-восстановительные ферменты каталаза и пероксидазы.

В состав гемоглобина и миоглобина входит *гем* (протогем IX) — порфириновый комплекс двухвалентного железа, т. е.

ферропорфирин (рис. 2.15). В свободном состоянии гем быстро окисляется кислородом воздуха, превращаясь в гемин — комплекс трехвалентного железа, т. е. феррипорфирин. В щелочной среде феррипорфирин присоединяет к железу ион OH^- и образует гематин. Для всех этих соединений характерна способность взаимодействовать с рядом низкомолекулярных веществ (см. гл. 7). Группа гема содержится и в некоторых других важных белках, например в леглобине — белке клубеньковых бактерий, участвующем в фиксации атмосферного азота, в эритрокуруинах — дыхательных белках беспозвоночных.

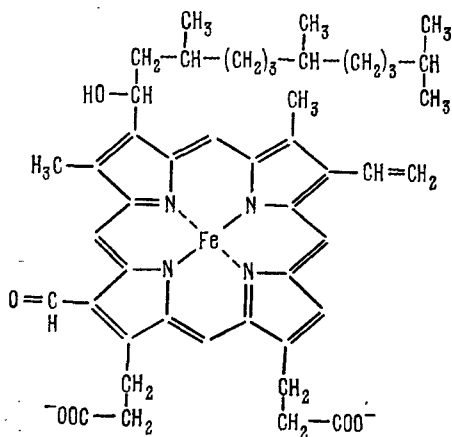


Рис. 2.15. Гем (протогем IX).

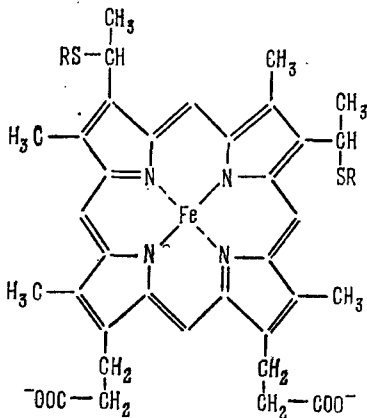


Рис. 2.16. Гем цитохрома с (железомезопорфирин).

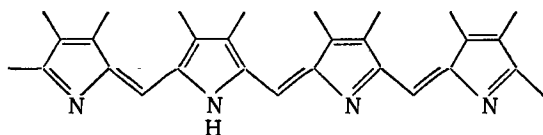
В железопорфириновых ферментах фигурируют гемы с другими боковыми группами. На рис. 2.16 изображен гем цитохрома с — железомезопорфирин. Классификация железопорфириновых соединений и их химические и физические свойства описаны в [31, 32].

Родственные порфиринам соединения функциональны во многих организмах. Так, в крови оболочников (асцидий) находится дипиррольный комплекс ванадия.

Порфирины в биологических системах всегда представляют собой комплексы с металлом. В связи с этим нужно подчеркнуть существенную роль ионов металлов в биологических процессах. Помимо ионов, содержащихся в организмах в больших количествах (Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++}), важное значение имеют ионы металлов — кофакторы множества ферментов, прежде всего Zn^{++} и Cu^{++} . Для некоторых процессов необходим Mn^{++} , в фиксации азота участвует молибден. В кобальдных ферментах

присутствует Co^{++} . Ионы щелочных и щелочно-земельных металлов необходимы для поддержания определенной ионной силы растворов, для биологического функционирования белков и нуклеиновых кислот. С их ролью неразрывно связаны такие явления, как нервная проводимость и мышечное сокращение.

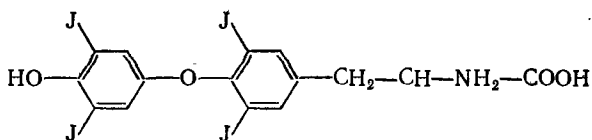
Возвращаясь к коферментам и простетическим группам, к нуклеотидам и порфиринам, мы должны отметить то, что их объединяет — биологическое значение сопряженных гетероциклических систем, содержащих преимущественно азот. В биологии мы встречаемся с производными пиридина, пиримидина и пурина, с пиррольными соединениями. К последним относятся, в частности, и желчные пигменты, основная структура которых подобна раскрытому порфириновому кольцу



Действительно, есть основания считать, что желчные пигменты образуются в результате деструкции гемоглобина. К азотсодержащим гетероциклам относятся и такие аминокислоты, как триптофан и гистидин (см. стр. 56). Многие природные соединения — алкалоиды и др. — также являются гетероциклами.

Сигнальные, регуляторные вещества в сложных организмах — *гормоны* — можно разделить на две основные группы соединений. К первой принадлежат *белковые*, полипептидные гормоны. Перечислим важнейшие из них.

Белок щитовидной железы — тиреоглобулин, содержащий подирированную аминокислоту тироксин



Инсулин (см. рис. 2.4, Б) — гормон, синтезируемый в островках Лангерганса поджелудочной железы и регулирующий уровень сахара в крови.

Окситоцин и вазопрессин — гормоны задней доли гипофиза. Первый из них вызывает сокращение матки, второй — повышает кровяное давление.

Меланоцитстимулирующий гормон (МСГ), вырабатываемый промежуточной долей гипофиза, вызывает увеличение пигментации, например, в коже лягушек. В сущности МСГ состоит

из двух полипептидов; у свиньи они имеют следующую структуру:

α -МСГ Ацетил — Сер — Тир — Сер — Мет — Глу — Гис — Фен — Арг —
— Три — Гли — Лиз — Про — Вал.

β -МСГ Асп — Сер — Гли — Про — Тир — Лиз — Мет — Глу — Гис —
— Фен — Арг — Три — Гли — Сер — Про — Про — Лиз — Асп.

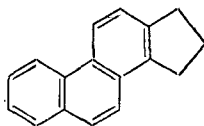
Адренкортикотропный гормон (АКТГ), или кортикотропин — гормон передней доли гипофиза, важный для борьбы с артритом. β -АКТГ свиньи имеет строение, показанное на рис. 2.4, А.

Другие гормоны передней доли гипофиза — тиреотропный гормон, пролактин, гормон роста (соматотропин), гонадотропин и т. д. — также являются белковыми. Поджелудочная железа вырабатывает белковый гормон глюкагон, стимулирующий превращение гликогена в глюкозу. Назовем еще брадикинин, стимулирующий сокращение гладких мышц, со структурой

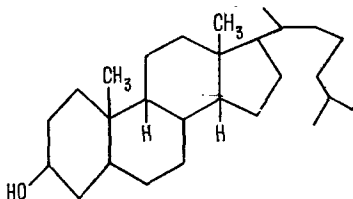
Арг — Про — Про — Гли — Фен — Сер — Про — Фен — Арг.

Этим перечень белковых гормонов далеко не исчерпывается.

Вторая группа гормонов — *стероидные* гормоны. *Стероиды* — соединения, содержащие углеродный скелет гидрированного циклопентанофенантрена



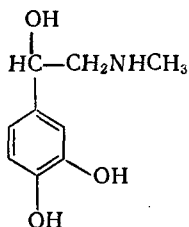
К стероидам наряду с гормонами принадлежат и такие существенные для физиологии вещества, как холестерин



и эргостерин, дающий при ультрафиолетовом облучении антирахитический фактор — витамин D_2 .

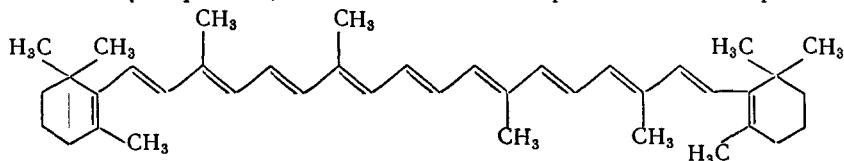
Важнейшие стероидные гормоны — половые гормоны — эстрон, прогестерон, тестостерон, андростерон и гормон коры надпочечников — кортизон. Укажем еще на гормон надпочечников, повышающий артериальное давление и стимулирующий

сердечную деятельность, — адреналин со сравнительно простой структурой

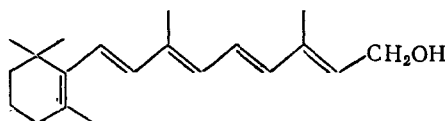


Гормональная активность определяется химической функциональностью немногочисленных атомных групп. Химические различия тестостерона и кортизона малы, но их физиологические функции совершенно различны. Структура и свойства гормонов отчетливо демонстрируют биологическое значение индивидуальных молекулярных структур.

В заключение приведем структуру нециклической сопряженной цепи β -каротина, ответственного за красный цвет моркови:



В организме каротин в результате окисления превращается в витамин А, участвующий в первичном акте зрительного восприятия,



Естественно, что здесь нельзя изложить подробности, относящиеся к структуре и свойствам громадного числа природных и физиологически активных соединений. Биологическая роль многих из них весьма существенна. Витамины, гормоны, кофакторы можно объединить общим термином *биорегуляторы*. Эти вещества регулируют биохимические процессы в клетке и в организме. Подробные сведения о биорегуляторах приведены в современных курсах биохимии, например в [33].

§ 2.10. ВАЖНЕЙШИЕ БИОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Основные биохимические процессы, определяющие функционирование клетки, организма как открытых систем, — это прежде всего биоэнергетические процессы. Свободная энергия, необходимая для работы клетки, т. е. для биосинтеза биополимеров