

Взаємний вплив атомів в органічних сполуках

Основні питання теми:

1. Індуктивний (індукційний) ефект.
2. Мезомерний ефект (ефект спряження)
3. Типи і механізми хімічних реакцій органічних сполук.
4. Хімічні перетворення як основа біохімічних процесів

Рекомендована література:

1. Бобрівник Л.Д. Органічна хімія: підручник для студентів вищих навчальних закладів / Л.Д. Бобрівник, В.М. Руденко, Г.О. Лезенко.- Київ: Ірпінь: „Перун”, 2005.- 544 с.
2. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія/ Губський Ю.І.- К.: Нова книга. 2004.
3. Ластухін Ю.О. Органічна хімія// Ластухін Ю.О., Воронов С.А. – Л., 2000.- 864с.
4. Стеценко О.В. Біоорганічна хімія / О.В.Стеценко, Р.П. Виноградова. –К.: Вища школа, 1992.

Питання та завдання для самостійного опрацювання:

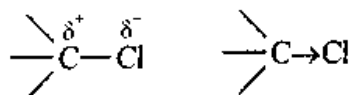
1. Охарактеризувати процеси симіляції і дисиміляції.
2. Зробити конспект питання: «Типи обміну речовин»
3. Підготувати реферативну доповідь на тему: «Обмін речовин як складова забезпечення процесів життєдіяльності».

Конспект лекції

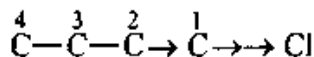
За необхідністю прогнозування перебігу і результатів будь-якої реакції використовують модельні уявлення про характер зв'язків і будову молекул реагуючих речовин. Узагальнення таких уявлень приводить до якісних співвідношень між будовою і реакційною здатністю речовин, які називаються різними ефектами. Здатність речовини реагувати швидше або повільніше називають реакційною здатністю. Виходячи з будови певних сполук, різні ефекти дають змогу оцінити їхню реакційну здатність і передбачити перебіг та результати запланованої реакції.

1. Індуктивний (індукційний) ефект

Унаслідок різної електронегативності елементів зв'язок sp^3 -гібризованого атома Карбону з іншими атомами може поляризуватися. Так, в алкілхлориді електронна густина дещо вища біля атома Хлору, ніж біля атома Карбону, оскільки Хлор більш електронегативний:



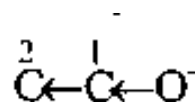
Якщо атом Карбону, сполучений із Хлором, сполучається ще й з іншими атомами Карбону, то такий ефект може передаватися по ланцюгу. Зміщення σ -електронної густини позначають стрілкою « \rightarrow »



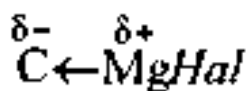
Часткове відтягування атомом Хлору електронів зв'язку Карбон — Хлор приводить до того, що атом C_1 стає електронодефіцитним; це, у свою чергу, зумовлює зміщення електронів, які утворюють зв'язок між атомами C_1 і C_2 і далі по ланцюгу. Проте вплив атома C_1 на C_2 менший, ніж вплив атома Cl на C_1 ; передавання цього впливу швидко згасає в насиченому ланцюгу і після C_2 стає таким незначним, що його важко виявити.

Більшість атомів і груп, сполучених з атомом Карбону, виявляють такий самий вплив і в тому самому напрямку, що й атом Хлору, тобто вони відтягують електрони від атома Карбону {акцептори електронів} внаслідок більшої, порівняно з ним, електронегативності.

Однак якщо біля одного з атомів Карбону зв'язку $\text{C}-\text{C}$ міститься атом із цілим або частковим негативним зарядом {донори електронів}, то електрони σ -зв'язку $\text{C}-\text{C}$ зміщуються в протилежному напрямку:



Атоми металів, наприклад у реактивах Гриньяра, також є донорами електронів, тобто атом Карбону стає негативно поляризованим



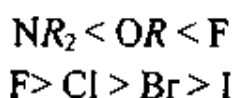
Такий вплив на розподіл електронів у σ -зв'язках відомий як індукційний ефект, зумовлений здатністю атома або групи атомів зміщувати σ -електрони. Група атомів (замісник), які відтягують на себе електронну густину, мають негативний індукційний ефект -I-ефект (електроноакцепторний індукційний ефект).

Коли атом або групи атомів (замісник) відштовхує електронну густину від себе, йдеться про позитивний індукційний ефект +I-ефект (електродонорний індукційний ефект).

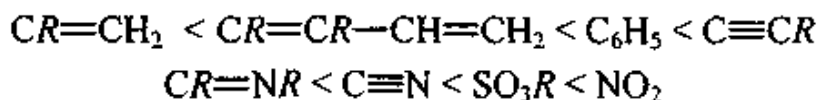
Переважає більшість атомів і атомних груп проявляють негативний індуктивний ефект: F, Cl, Br, I, -NO₂, -COH, -COOH, -OH, -NH₂. Наприклад, в хлороцтовій кислоті Cl-CH₂-C(O)-O-H негативний індуктивний ефект (-I) Хлору призводить до зменшення електронної густини на зв'язку O-H, що полегшує дисоціацію даної кислоти.

Існують певні правила для визначення знака і величини I-ефекту замісників.

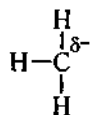
1. -I-Ефект тим сильніший, чим більша електронегативність відповідного атома:
2. Ненасичені замісники виявляють -I-ефект, який зростає зі збільшенням ступеня



ненасиченості замісника:



3. Алкільні групи виявляють +I-ефект унаслідок, хоч і невеликої, полярності зв'язку C-H



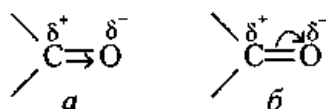
У цьому разі +I-ефект алкільних груп збільшується зі зростанням розгалуженості ланцюга алкілу CH₃ < CH₂CH₃ < CH(CH₃)₂ < C(CH₃)₃.

Хоч індукційний ефект у кількісному відношенні невеликий, він відповідає за певні властивості сполук і в деяких випадках пояснює реакційну здатність реагентів.

Індукційні ефекти зумовлюють полярність молекули і впливають на її фізичні характеристики, наприклад на дипольний момент.

2. Мезомерний ефект (ефект спряження)

Мезомерний ефект також є результатом перерозподілу електронної густини, однак він виникає в ненасичених і, особливо, в кон'югованих системах та здійснюється через π -електрони. Наприклад, у карбонільній групі внаслідок більшої електронегативності Оксигену порівняно з Карбоном можливий індукційний ефект, тобто Оксиген притягує σ -електронну густину до себе, як це показано у структурі а:



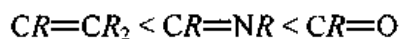
Однак цей I-ефект набагато менший, ніж мезомерний ефект (структура б), оскільки σ -електрони набагато менше поляризуються, тому вони менш рухливі, ніж π -електрони (зміщення π -електронів позначено вигнутою стрілкою).

Розрізняють позитивний (+M) і негативний (-M) мезомерні ефекти. Позитивний мезомерний ефект властивий електродонорним групам, здатним до часткової або повної передачі пари електронів у загальну спряжену систему. Наприклад, при наявності в

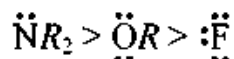
бензеновому ядрі замісників першого роду ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{R}$ тощо) внаслідок їх електроннодонорного характеру електронна густина підвищується у самому ядрі, що призводить до полегшення перебігу реакцій заміщення. При наявності в бензеновому ядрі замісників другого роду ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$) внаслідок їх електроноакцепторному характеру електронна густина в ядрі зменшується, що утруднює перебіг реакцій заміщення.

Існують правила, що визначають знак і відносну величину М-ефекту:

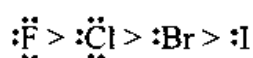
1. $-\text{M}$ -Ефект тим сильніший, чим більша електронегативність гетероеlementsа в заміснику:



2. $+\text{M}$ -Ефект замісника тим сильніший, чим менша електронегативність відповідного гетероеlementsа:



Винятком є галогени:



Мезомерний ефект, як і індукційний, зумовлює поляризацію молекул і тому впливає на фізичні властивості сполук.

Індуктивний та мезомерний ефекти відрізняються тим, що індуктивний ефект може діяти як у насичених, так і в ненасичених системах, тоді як мезомерний ефект спостерігається тільки в ненасичених і особливо в кон'югованих системах. Індуктивний ефект пов'язаний з електронами σ -зв'язків, а мезомерний — з π -електронами і неподіленими електронними парами. Індуктивний ефект передається тільки на відносно короткі відстані в насиченому ланцюгу, тоді як мезомерний — на значно більші відстані за наявності кон'югації.

3. Типи і механізми хімічних реакцій органічних сполук

Органічні сполуки реагують між собою і з мінеральними речовинами. При цьому відбувається перетворення однієї або декількох вихідних речовин (реагентів) в нові речовини, що відрізняються від перших за своїми фізичними і хімічними властивостями і, звичайно, будовою молекул (продукти реакції). Хімічні реакції йдуть спонтанно при змішуванні або фізичному контакті реагентів, нагріванні, участі каталізаторів, дії світла, електричного струму, йонізуючого випромінювання, механічної дії тощо. Перетворення частинок (атомів, радикалів, молекул) відбувається в тому випадку, коли вони мають енергію, достатню для подолання бар'єра, що поділяє вихідний і кінцевий стани — енергію активації.

Хімічні реакції зображують за допомогою хімічних рівнянь, які визначають кількісні співвідношення між реагентами і продуктами реакції і відповідають закону збереження маси. В органічній хімії на відміну від неорганічної знак рівності у Рівняннях реакції майже не ставлять із-за складності вихідних, проміжних і кінцевих речовин. Замість знака рівності пишуть одну або дві стрілки (\rightarrow , \leftarrow , \rightleftharpoons), які показують напрямок реакції утворення проміжних сполук і продуктів реакції.

Глибина перебігу хімічних реакцій визначається ступенем перетворення речовин (ступенем конверсії) — відношенням кількості речовини, що вступила в реакцію, до її вихідної кількості, або виходом реакції — відношенням кількості продукту, що одержують в результаті реакції, до вихідної кількості реагенту. В першому випадку ступінь перетворення речовини а визначається за формулою:

$$\alpha = N_{\text{вих}} / N_{\text{пр}}$$

де $N_{\text{вих}}$ і $N_{\text{пр}}$ — величини, що характеризують кількість речовини, що реагує до початку реакції і в продуктах реакції за момент часу t , моль.

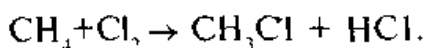
Важливими характеристиками хімічної реакції є рівноважна ступінь перетворення (максимально можлива в даних умовах), яку встановлюють на основі законів термодинаміки,

і швидкість.

Хімічні реакції класифікують за низкою ознак: назвою функціональних груп, які з'являються в молекулі реагентів або зникають в ході реакцій (наприклад, реакція нітрування і декарбоксілювання); характером змін структури вихідних молекул (ізомеризація і циклізація); основною хімічною дією (горіння, нейтралізація, гідроліз). Особливості перебігу зазначених реакцій будуть розглянуті при вивченні окремих класів органічних сполук.

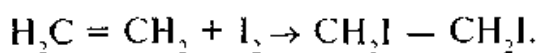
Для органічних сполук, як і для мінеральних, характерні чотири типи хімічних реакцій, частина з яких має спеціальні хімічні назви, індекси.

Реакції заміщення (символ S від лат. substitutio — заміщення). В молекулі одного з реагентів один атом або група атомів заміщується іншими атомом або групою атомів. Внаслідок хімічної реакції утворюються нові органічні сполуки:



метан хлористий
 метил

Реакції приєднання (символ Ad від лат. additio — одержаний шляхом додавання). З двох або більше речовин шляхом приєднання однією з них утворюється нова органічна речовина:



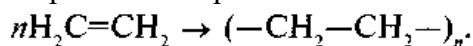
етилен дііодетан

Реакції відщеплення, або елімінування (символ E від лат. eliminare — виключить, віддалити). Від молекули органічної речовини відщеплюються атоми і утворюється нова органічна сполука, в молекулі якої є кратний зв'язок:



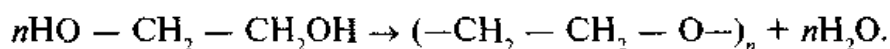
бромистий етил етилен

Реакції полімеризації (грец. polymeres — складається з багатьох частин) і конденсації (лат. condensatio — накопичення, згущення, ущільнення). Полімеризація — хімічна реакція з'єднання однакових молекул мономерів в полімер: $nM \rightarrow Mp$



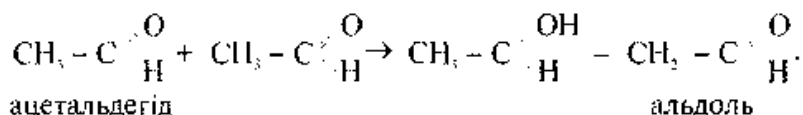
етилен поліетилен

Конденсація — хімічна реакція утворення великих молекул з молекул з меншою молекулярною масою, яка проходить з відщепленням або переміщенням атомів і атомних груп:



етиленгліколь поліетиленгліколь

Класичним прикладом може бути реакція альдольної конденсації за О. П. Бородіним (1872):



Хімічні реакції класифікують також за механізмом перебігу. Механізм хімічної реакції показує шлях і порядок, при яких у речовині відбувається розрив старих і утворення нових хімічних зв'язків. Розрізняють прості (елементарні) і складні хімічні реакції.

Для перебігу хімічної реакції необхідна енергія, яку система, як правило, одержує ззовні. Це ілюструє графік залежності

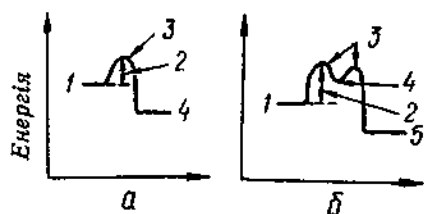
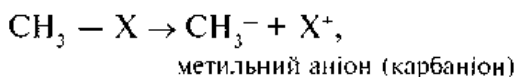
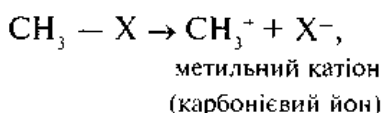
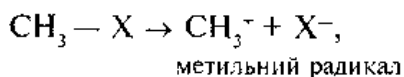


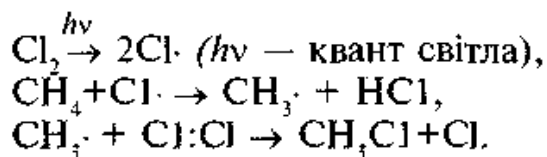
Рис. 1. Типові енергетичні діаграми для моно- (а) і двостадійних (б) реакцій: 1 — реагенти, 2 — енергія активації, 3 — перехідний (перехідні) стан (стани), 4 — інтермедіат, 5 — продукти реакцій

кількості енергії від деякого параметра, який називають координатою реакції. Енергетичний бар'єр, який необхідно подолати, називають енергією активації, вищу точку графіка — перехідним станом (рис. 1, а). Іноді хімічна реакція протікає з утворенням інтермедіату — проміжного продукту або проміжних продуктів. У даному випадку вона складається з двох різних стадій, а на графіку є «яма» і два перехідні стани (рис. 1, б). При двостадійних реакціях одну з стадій, яка, як правило, має високу енергію активації і протікає з більшою швидкістю, називають лімітуючою. В такій реакції інтермедіати не завжди можна виділити, оскільки час їх існування внаслідок низького енергетичного бар'єра на шляху перетворення в продукти реакції незначний. Найбільш виражені інтермедіати при утворенні карбонієвих (карбенієвих) йонів, карбаніонів і вільних радикалів:



В ході хімічних реакцій у молекулах відбувається розрив старих і формування нових хімічних зв'язків. Розглянемо реакцію заміщення. Така реакція супроводжується розривом а-зв'язків і утворенням нових із заміною однієї атомної групи іншою залежно від природи атакуючого агента, яким, як правило, є речовина з більш простою структурою, і природи зв'язків у реагуючій молекулі. Розрив ковалентного зв'язку проходить двома шляхами — гомо- і гетеролітичним.

Гемолітичні (радикальні) реакції ініціюються і протікають під впливом високоенергетичного випромінювання (видиме світло, УФ- і у-випромінювання тощо), високих температур (парова фаза), а також речовин, здатних розпадатися на радикали. Реакції легко протікають в неполярних розчинниках, уповільнюються і припиняються, якщо в реагуючих сумішах присутні домішки речовин, здатних легко вступати в реакцію з вільними радикалами. Механізм реакції заключається в тому, що зв'язуюча електронна пара ковалентного зв'язку роз'єднується і кожний утворений радикал і атом (або атомні групи) мають один неспарений електрон: $\text{AB} \rightarrow \text{A}^\cdot + \text{B}^\cdot$. Прикладом такої реакції заміщення є хлорування метану:

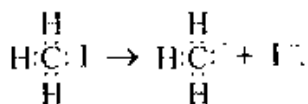
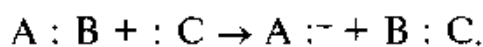


За радикальним механізмом, крім реакцій заміщення, можуть протікати за певних умов реакції приєднання або відщеплення. Реакції заміщення в даному випадку позначаються S_R , приєднання — A_R (або A_R), відщеплення, або елімінування — E_R .

Радикальному розриву найчастіше піддаються мало- або неполярні зв'язки (C—C, N—N, C—H).

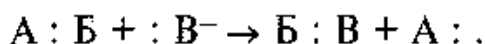
При гетеролітичних (йонних) реакціях розрив ковалентного зв'язку призводить до утворення катіонів і аніонів. Зв'язуюча електронна пара переходить до одного з атомів, після чого дана частка молекули дістає негативний заряд і перетворюється на катіон:

Прикладом може бути розрив ковалентного зв'язку в молекулі йодистого метилу:

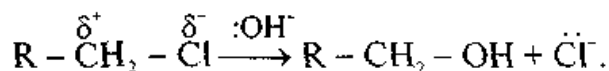


Гетеролітичні реакції каталізуються основами або кислотами. До них здатні органічні сполуки з сильно полярними і легко поляризованими зв'язками. Ці реакції по-різному протікають у паровій фазі і залежать від природи розчинників. Світлова енергія, наявність у реакційній суміші вільних радикалів та їх акцепторів на хід таких реакцій не впливають.

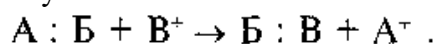
Залежно від дії реагенту та його природи гетеролітичні реакції ділять на дві групи — нуклеофільні (S_N) і електрофільні (S_E). При нуклеофільних (лат. *nucleos* — ядро і грец. *phileo* — люблю) хімічних реакціях реагент віддає свою електронну пару іншому атому або групі атомів молекули, що реагує:



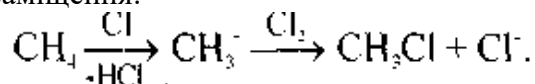
Реагенти, які віддають свою електронну пару молекулі реагуючої речовини (або її частинам) для утворення ковалентного зв'язку, називають нуклеофільними, або електроннодонорними. Вони беруть участь у нуклеофільному заміщенні, приєднанні або відщепленні. При цьому утворюються продукт реакції та аніон, який негайно вступає у взаємодію з реагентами. До них відносяться — OH^- , NH_3 , NH_2^- , CN^- , аніони кислот тощо:



При електрофільних реакціях в утворенні нового ковалентного зв'язку бере участь електронна пара реагуючої молекули:



До таких реагентів відносяться катіони H^+ , галогени або молекули з незаповненими валентними орбіталями (AlCl_3 , BF_3 , FeCl_3 тощо). Приклад реакції електрофільного заміщення:



4. Хімічні перетворення як основа біохімічних процесів.

Біохімічний склад усіх живих організмів знаходиться в стаціонарному стані, тобто в стані постійного оновлення всіх клітинних компонентів, яке забезпечується безперервним обміном речовинами та енергією з навколишнім середовищем (метаболізмом). В організмі постійно відбувається сукупність різноманітних за хімічною спрямованістю реакцій перетворення біомолекул.

Живі організми — відкриті системи, для існування яких необхідний постійний двосторонній зв'язок (обмін) з навколишнім середовищем. З навколишнього середовища вони одержують поживні речовини та енергію, перетворюють їх, видозмінюють, використовуючи утворені сполуки для власних потреб, та повертають в навколишнє середовище кінцеві продукти обміну. Вся сукупність процесів поглинання, засвоєння речовин з навколишнього середовища та утворення і виділення кінцевих продуктів — суть обміну речовин.

Припинення обміну речовин рівнозначне припиненню життя. Обмін речовин відбувається і в неживій природі, однак цей процес значно відрізняється від обміну в живих системах. Ця відмінність зумовлена насамперед тим, що обмін речовин у живих організмах забезпечує постійне самооновлення та самовідтворення його складових частин і здійснюється завдяки злагодженій дії численних систем та специфічних факторів, що забезпечують процеси життєдіяльності. У неживій природі обмін відбувається в одному напрямі, що призводить до видозміни, а часто і руйнування неживих тіл. Оскільки обмін речовин між організмом та навколишнім середовищем зумовлює всі прояви життєдіяльності, його можна розглядати як своєрідну норму реагування організму на зміну умов середовища, тобто в процесі еволюції в живих організмах виникли і вдосконалились специфічні функції, що забезпечили виживання та їх розвиток. Отже, обмін речовин в живих організмах має багато суттєвих ознак. Насамперед для обміну речовин у живих організмах характерним є скоординованість біохімічних перетворень у просторі і часі, завдяки чому різні процеси, інколи прямо протилежні, здійснюються одночасно, не заважаючи один одному. Це значною мірою забезпечується за рахунок кампартментизації — окремі біохімічні перетворення відбуваються на певних ділянках клітин чи в специфічних органелах клітин. Досить важливим є і те, що перебіг процесів проходить у суворо визначеній послідовності, при цьому кожна попередня реакція створює умови для здійснення наступної. В цьому важлива роль належить біологічним каталізаторам — ферментам, які мають багато специфічних властивостей і забезпечують складні біохімічні перетворення численних субстратів та спряженість цих перетворень на метаболічному та енергетичному рівнях. Це створює умови для забезпечення саморегуляції та підтримання гомеостазу — необхідної умови існування живих організмів.

Умовно обмін речовин поділяють на загальний, проміжний та внутрішньоклітинний. Загальний обмін включає процеси надходження поживних речовин в організм, їх перетворення і виділення продуктів обміну. Проміжний обмін — це перетворення речовин в організмі з моменту надходження їх до утворення кінцевих продуктів обміну. Внутрішньоклітинний обмін — це перетворення речовин після всмоктування. Оскільки, за винятком процесів перетравлювання і всмоктування, а також утворення деяких міжклітинних рідин і мінеральних речовин у кістковій тканині, всі інші процеси відбуваються в клітинах організму, то поняття проміжного і внутрішньоклітинного обміну майже співпадають. Загальний обмін складається з проміжного і внутрішньоклітинного. Специфічними функціями обміну речовин є вбирання (аккумуляція) енергії з навколишнього середовища, яка потрапляє у формі хімічних сполук або у вигляді енергії сонячного випромінювання і перетворення екзогенних сполук для синтезу біополімерів, властивих даному організму, та вилучення енергії. Енергія необхідна для процесів синтезу і виконання різних специфічних функцій, властивих живому, для росту, розвитку, руху, секреції, подразливості, скоротливості.

Обмін речовин складається з фізіологічних (травлення, всмоктування, виділення) і фізичних (сорбція, дифузія, осмос), хімічних (окислення, відновлення, гідроліз, фосфороліз) процесів, які здійснюються при проміжному та внутрішньоклітинному обміні. Особливе місце серед них належить хімічним перетворенням органічних сполук, різноманітність яких зводиться до двох основних реакцій — синтезу та розщеплення. Реакції синтезу відбуваються в напрямі ускладнення молекул, що приводить до перетворення простих сполук на складніші. Це так звані анаболічні реакції (від лат. *anabole* — синтез). Реакції розщеплення характеризуються протилежним процесом — розщепленням складних сполук з утворенням простіших. Це так звані катаболічні реакції (від лат. *katabole* — розклад), тобто обмін речовин можна розглядати як діалектичну єдність двох протилежних і взаємопов'язаних процесів — розщеплення і синтезу — асиміляції і дисиміляції.

Асиміляція — це частина загального обміну, що супроводжується поглинанням органічних сполук з навколишнього середовища, засвоєнням, перетворенням та синтезом за їх рахунок різних структур організму. Цей процес включає численні хімічні реакції та перетворення органічних сполук, які забезпечують використання організмом поживних речовин, що потрапляють з навколишнього середовища. За рахунок асиміляції

забезпечуються процеси росту, розвитку, самооновлення організму. Асиміляція супроводжується анаболічними реакціями, які забезпечують синтез складних органічних сполук. Основними анаболічними реакціями є реакції відновлюючого синтезу, які супроводжуються використанням енергії, тобто є ендергонічними.

Дисиміляція — це частина загального обміну, в процесі якого відбувається руйнування та розщеплення складних органічних сполук, які потрапляють з продуктами харчування, та тих, що входять до складу власних структур організму — білків, вуглеводів, ліпідів з утворенням простіших сполук та кінцевих продуктів обміну. Органічні сполуки, що потрапляють з продуктами харчування, перетворюються за участю численних ферментів до простіших сполук. Певна послідовність ферментативних перетворень називається метаболізмом. Речовини, що утворюються в процесі метаболізму, називаються метаболітами. Інколи поняття метаболізм ототожнюється з поняттям обміну, оскільки з хімічної точки зору метаболізм — це сукупність різноманітних ферментативних реакцій окислення, відновлення, гідролізу та ін.

Для дисиміляції характерні катаболічні реакції, які супроводжуються виділенням енергії, тобто є екзергонічними. Основними катаболічними реакціями, що здійснюються при дисиміляції, є гідроліз, фосфороліз та окислення. Гідроліз і фосфороліз складних органічних сполук до простіших здійснюються за участю певних ферментних систем. Реакції окислення характерні переважно для внутрішньоклітинного обміну і мають багато особливостей. В організмі процеси окислення відбуваються за рахунок таких процесів: приєднання атомів кисню до субстрату; відщеплення атомів водню з субстратів, що окислюються; віддачі електронів. Усі реакції каталізуються специфічними ферментними системами. Процеси асиміляції і дисиміляції в організмі відбуваються одночасно і є двома сторонами єдиного процесу обміну. Анаболічні реакції, що характерні для асиміляції, забезпечують утворення органічних сполук, необхідних для побудови структур організму, а катаболічні реакції, які характерні для дисиміляції, — виділення енергії, необхідної для синтезу складних органічних сполук та утворення кінцевих продуктів обміну.

Обмін речовин в організмі тісно пов'язаний з обміном енергії. Постійне надходження та використання енергії є необхідною умовою існування живих організмів як відкритих систем.

Обмін енергії — сукупність процесів, які забезпечують кругообіг енергії між організмом і навколишнім середовищем і супроводжуються нагромадженням, трансформацією та виділенням її в процесі життєдіяльності. Обмінні процеси в організмі супроводжуються постійним використанням та виділенням енергії завдяки тісному взаємозв'язку процесів анаболізму (реакції синтезу складних речовин) і катаболізму (реакції розщеплення речовин). Суть процесу обміну енергії полягає у виділенні її, нагромадженні та використанні для забезпечення процесів життєдіяльності.

Розрізняють два типи обміну речовин:

1. Аутотрофний – за даним типом організми синтезують складні органічні сполуки з неорганічних (CO_2 і H_2O) за рахунок енергії сонячного випромінювання. До аутотрофних належать зелені рослини, водорості, бактерії.

2. Гетеротрофний – за даним типом організми отримують вуглець, необхідний для побудови власних молекул, у вигляді складних біоорганічних сполук (вуглеводів, ліпідів, білків тощо), що містяться в продуктах харчування. До гетеротрофних належать організми людини, тварин і деякі мікроорганізми.

Біологічне окислення

Біологічне окислення – сукупність ферментативних реакцій окислення та відновлення, які відбуваються в клітинах організму під час внутрішньоклітинного обміну і відіграють важливу роль у забезпеченні організму енергією та метаболітами (сполуки, що утворюються в організмі при проміжному обміні), необхідними для нормального перебігу процесів життєдіяльності.

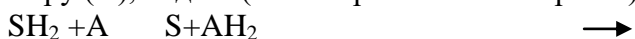
Окислення – це процес втрати атомом, молекулою, що окислюється (субстратом окислення), електронів та атомів водню (H_2).

Відновлення – реакція, зворотна окисленню, супроводжується приєднанням органічним субстратом електронів або атомів водню (гідрування субстрату).

В окислювально-відновлювальному процесі завжди беруть участь два типи речовин: окисник (сполука, що приймає електрон) та відновник (сполука, що віддає електрони окиснику).

Типи реакцій біологічного окислення

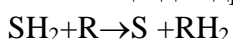
1. Реакції, пов'язані з передаванням субстратом, що окислюється (SH_2), певному акцептору (A), водню (тобто протонів і електронів)



Реакції такого типу називаються реакціями дегідрування, а ферменти, що їх каналізують – дегідрогеназами.

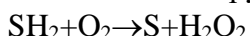
Залежно від хімічної природи акцептора, з яким взаємодіють дегідрогенази, реакції дегідрування поділяються на такі класи:

1.1 Реакції дегідрування, в яких акцептором є хімічна сполука (R), відмінна від кисню:



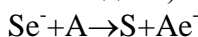
Ферменти, що каналізують такі реакції, – анаеробні дегідрогенази.

1.2 Реакції дегідрування, в яких як акцептор використовують кисень:



Ферменти, що каналізують ці реакції, – аеродні дегідрогенази, або оксидази; в результаті їх дії утворюється перекис водню.

2. Реакції, що відбуваються з передаванням від субстрату до акцептора електронів (одного або двох):



Реакції такого типу каналізуються цитохромами дихального ланцюга мітохондрій.

3. Реакції, що полягають у безпосередньому приєднанні до субстрату, який окислюється, одного або двох атомів кисню.

Такі реакції називаються оксигеназними, а відповідні ферменти, що їх каталізують, – оксигенази. Залежно від кількості атомів кисню, що взаємодіють із субстратом, оксигеназні реакції поділяють на:



Процеси окислення субстратів – це цілий ланцюг послідовних реакцій, які починаються з дегідрування субстратів і закінчуються перенесенням електронів на кисень та взаємодію його з протонами водню з утворенням води. Оскільки при такому окисленні постійно має місце поглинання кисню, то його ще називають *тканинним диханням*.

Крім біологічного існує також окислювальне фосфорилування.

Окислювальне фосфорилування – процес синтезу АТФ (аденозинтрифосфат) з АДФ (аденозиндифосфат) та неорганічного фосфату, який здійснюється за допомогою енергії окислення різних субстратів під час перенесення протонів і електронів по системі дихального ланцюга. Встановлено, що процеси аеробного окислення, які є джерелом енергії для синтезу АТФ, локалізовані в прокариот на цитоплазматичній мембрані, а в еукариот – на внутрішній мембрані мітохондрій, яка В.П. Скулачовим була названа спряжуючою.

Ферментні системи, що каталізують транспорт протонів і електронів, створюють на цих мембранах складні поліферментні комплекси, кожний з яких є самостійною функціонуючою системою, яка містить усі необхідні компоненти дихального ланцюга, що каталізують реакції певних етапів транспорту. На частку цих функціональних комплексів дихального ланцюга припадає до 25 % маси мітохондріальних білків. В одній мітохондрії їх може міститися від 17 до 50 тис. Компоненти, що утворюють дихальний ланцюг, розміщуються в суворій послідовності так, що кожний з них знаходиться між своїм відновником та окислювачем, які відрізняються за величиною редокс-потенціалів, внаслідок чого створюються умови для потоку протонів і електронів від субстрату до кінцевого акцептора. Перенесення протонів і електронів здійснюється завжди від меншого потенціалу до більшого, тобто від менш негативного до більш позитивного.

Для в'яснення механізмів енергетичного спряження – трансформації енергії транспорту електронів і протонів в енергію хімічних зв'язків АТФ було запропоновано ряд гіпотез – хімічних, конформаційних та ін. В основу всіх хімічних гіпотез покладено

уявлення про те, що окислення субстратів сприяє утворенню макроергічних зв'язків між неорганічним фосфатом та певними органічними речовинами, з яких він переноситься на АДФ. Конформаційні гіпотези пояснюють синтез АТФ з АДФ і неорганічного фосфату внаслідок конформаційних переходів, які утворюються під час окислення. Ці гіпотези не знайшли експериментального підтвердження, хоч окремі їх моменти були використані П. Мітчеллом при розробці хеміосмотичної концепції спряження процесів окислення і фосфорилування на рівні електронно-транспортного ланцюга, яка нині є загальноприйнятою.