

Т. Г. Безъязыкова, Т. Ю. Ковалева, В. А. Сенчёнок, Г. В. Харлова

Лекции по биохимии

Учебное пособие по курсу лекций

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО СВЯЗИ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ТЕЛЕКОММУНИКАЦИЙ
им. проф. М. А. БОНЧ-БРУЕВИЧА»

Т. Г. Безъязыкова, Т. Ю. Ковалева, В. А. Сенчёнок, Г. В. Харлова

Лекции по биохимии

Учебное пособие по курсу лекций

СПб ГУТ)))

Введение

Биологическая химия – наука , изучающая химический состав и структуру молекул, входящих в состав живой материи; превращение молекул в живой системе, т.е. наука о химических основах процессов жизнедеятельности. Структурной единицей живой материи является **клетка**.

Признаки живой материи:

1. Высокий уровень структурной организации (упорядоченность).
2. Способность к эффективному преобразованию и использованию энергии.
3. Постоянный обмен веществ с окружающей внешней средой (живая система – открытая система с т.зрения термодинамики).
4. Самовоспроизведение и передача наследственных свойств.

Задачи биохимии человека:

1. Изучение строения и функций биомолекул, входящих в состав тканей организма.
2. Изучение механизмов поступления пластических и биологически активных веществ во внутреннюю среду организма.
3. Изучение механизмов превращения поступивших мономеров в биополимеры, специфичные для данного организма.
4. Изучение механизмов высвобождения, накопления и использования энергии в клетке.
5. Изучение механизмов образования и выведения конечных продуктов распада веществ в организме.

Материальные основы живой системы-организма человека

Макромолекулы	Низкомолекулярные биологически активные вещества	Неорганические вещества
Высокомолекулярные соединения (ВМС): белки – 17%	Витамины Простагландины Биогенные амины	Вода – 65% Минеральные вещества -4-6%

Липиды – 10 – 12%	Пептиды, свободные нуклеотиды. Промежуточные вещества распада ВМС	
Углеводы – 1,5 -2%		
Нуклеиновые кислоты - 2%		

Живая система от неживой отличается обменом вещества и энергии. Обмен веществ и энергии называют **метаболизмом**. Метаболизм – это совокупность химических процессов, которым подвергаются различные соединения с момента их поступления в организм до момента их выделения из организма. В результате метаболизма организм получает пластические вещества для построения специфических биополимеров клеточных структур и расщепляя биополимеры, выполнившие свою функцию в организме, получает энергию, необходимую как для биосинтеза, так и для выполнения различных видов работ в клетке (ионные насосы, мышечное сокращение и др.) В метаболизме различают анаболизм и катаболизм, и по гребню этих процессов, связанных с энергией, протекает процесс жизнедеятельности.

В метаболизме выделяют четыре стадии:

- 1. Переваривание** – происходит в желудочно-кишечном тракте, в ходе которого чужеродные биополимеры лишаются своей тканевой и видовой специфичностью, распадаясь до мономеров.
- 2. Всасывание** – прохождение мономеров через слизистую желудочно-кишечного тракта во внутреннюю среду организма.
- 3. Промежуточный обмен** – ферментативно обусловленные и регулируемые гормонально и аллостерически внутриклеточные процессы синтеза и распада.
- 4. Выделение конечных продуктов обмена.**

Принципы метаболизма: унификация и конвергенция.

Унификация: постоянное уменьшение числа участников обменного процесса в организме человека. В результате 1 стадии – переваривания-образуется лишь 35 участников обмена (метаболитов).

Конвергенция: объединение различных метаболических процессов в клетке, характерных для отдельных видов веществ, в единый процесс – терминальное окисление, протекающее в митохондриях клетки, ведущее к

образованию энергии для организма и конечных продуктов распада. В клетке одновременно протекает около 2000 химических реакций.

В результате метаболизма в биологические среды организма поступает большое количество метаболитов, содержание которых у здорового человека варьирует незначительно и составляет гомеостаз внутренних сред организма. **Гомеостаз**- это относительное динамическое постоянство состава и свойств внутренней среды организма, обуславливающее устойчивость его физиологических функций.

Основы кинетики биохимических реакций.

Химические и биохимические реакции - это химическая форма движения материи, которая проявляется в превращении одного вещества в другие. Термодинамика предсказывает только возможность этих превращений с позиции их энергетики. В то же время необходимо знать, как быстро протекают эти превращения, т.е. механизм и скорость химических реакций. Так процесс передачи нервного импульса совершается в сотые доли секунды, процессы усвоения пищи требуют несколько часов, а процессы старения могут длиться десятилетиями.

Сбалансированность скоростей множества химических реакций позволяет живым системам регулировать метаболизм и поддерживать состояние гомеостаза. Нарушение сбалансированности скоростей отдельных процессов вызывает различные патологии.

Реакции с органическими соединениями подчиняются тем же законам, что и реакции в неорганической химии, хотя и имеют некоторые специфические особенности. В неорганической химии в реакциях обычно участвуют ионы, поэтому они протекают быстро, а иногда мгновенно. В биохимических реакциях обычно участвуют молекулы, при которых разрываются одни ковалентные связи и образуются новые. Эти реакции протекают значительно медленнее, чем ионные, и для их успешного завершения часто необходимы жесткие условия: повышенное давление и катализаторы. В отличие от неорганических, органические реакции редко приводят к высокому выходу продукта (более 60%), так как обычно протекает не одна, а несколько реакций. Поэтому в биохимии используются не химические уравнения, а схемы реакций, в которых обычно не приводятся стехиометрические соотношения, но указываются условия проведения реакции. В ходе большинства биохимических реакций изменению подвергается не вся молекула органического соединения, а только ее часть, которая называется реакционным центром. Реакционные центры в зависимости от природы и структуры имеют разную степень сродства к атакующим частицам, и их можно подразделять в зависимости от типа биохимической реакции.

Большинство биохимических реакций проходят в присутствии ферментов - вещества белковой природы, обеспечивающие специфический высокоскоростной катализ биохимических реакций.

Механизм биохимической ферментативной реакции можно представить упрощенно в общем виде:



E- фермент

S- субстрат

ES – фермент-субстратный комплекс

P – продукты реакции

K_{+1} , K_{-1} и K_{+2} - константы скоростей прямых и обратной реакций.

K_m – константа Михаэлиса –Ментен характеризует константу диссоциации фермент-субстратного комплекса и численно равна концентрации субстрата (в моль/л), при которой скорость данной реакции составляет $\frac{1}{2}$ от максимальной. Она характерна для каждой пары фермент-субстратного комплекса.

Уравнение Михаэлиса –Ментен выражает зависимость скорости биохимической ферментативной реакции от концентрации субстрата:

$$V_{\text{биохимр}} = V_{\text{max}}$$

Где: $V_{\text{биохимр}}$ - скорость данной биохимической реакции

V_{max} - максимальная скорость биохимической реакции.

S - субстрат

K_m - константа Михаэлиса-Ментен

Основы химической термодинамики и биоэнергетики

Основные понятия термодинамики.

Термодинамика изучает законы, которые описывают энергетические превращения, сопровождающие физические, химические и биохимические процессы.

Системой называют тело или группу взаимодействующих тел, фактически или мысленно выделяемых из окружающей среды.

Гомогенная система- это однородная система, в которой нет частей, различающихся по свойствам и разделенных поверхностями раздела.

Гомогенными системами являются: воздух, вода, истинные растворы.

Гетерогенные системы- это разнородная система, состоящая из двух или более частей (фаз), отличающиеся по свойствам, между которыми существует поверхность раздела, где свойства системы резко меняются.

Гетерогенными системами являются: молоко, цельная кровь, смеси воды и льда, воды и масла. В молоке имеются три фазы: водная фаза, представляющая собой водный раствор солей, углеводов, белков и других веществ, в которой распределены две другие фазы : мелкие капельки жидких жиров и маленькие частицы твердых жиров.

Существующие на Земле живые организмы – гетерогенны. Они всегда отделены от окружающей среды оболочкой, и ,кроме того, внутри каждой живой клетки имеется множество различных мембран – границ между ее частями.

В зависимости от характера взаимодействия с окружающей средой различают системы: изолированные, закрытые и открытые.

Изолированная система характеризуется отсутствием обмена энергией и веществом с окружающей средой.

Закрытая система обменивается с окружающей средой энергией, а обмен веществом исключен.

Открытая система- обменивается с окружающей средой энергией и веществом, а следовательно, и информацией.

Живой организм представляет собой открытую систему, жизнедеятельность которой невозможна без постоянного обмена веществом, энергией и информацией с окружающей средой.

В термодинамике принято различать три состояния системы: равновесное, стационарное и переходное.

Термодинамическое равновесное состояние системы характеризуется постоянством всех свойств во времени в любой точке системы и отсутствием потоков вещества и энергии в системе. Это устойчивое состояние системы. Для выведения системы из этого состояния необходим обмен энергией или веществом между системой и окружающей средой.

Стационарное состояние системы характеризуется постоянством всех свойств во времени в любой точке системы, которое поддерживается за счет непрерывного обмена веществом, энергией и информацией между системой и окружающей средой.

Для живого организма характерно стационарное состояние, а не равновесное, **означающее для него смерть**, так как прекращаются потоки вещества, энергии и информации между организмом и окружающей средой, обеспечивающие его жизнедеятельность.

Когда система переходит из одного равновесного или стационарного состояния в другое, то она находится в переходном состоянии.

Переходное состояние характеризуется изменением свойств системы во времени.

Состояние системы характеризуется определенной совокупностью физических и химических свойств, которые называются параметрами системы. Параметрами являются: масса, количество вещества (число молей), объем, температура, давление, концентрация.

Параметры могут быть экстенсивными (значения которых пропорциональны числу частиц в системе)- это масса, объем, и количество вещества.

и интенсивными (значения которых не зависят от числа частиц в системе)- это температура, давление, концентрация.

Значения экстенсивных и интенсивных параметров четко проявляется при взаимодействии систем: значения экстенсивных параметров суммируются, а интенсивных – усредняются.

Для хар-ки состояния системы используют *функции состояния* – всегда экстенсивные величины. Значения параметров и функций состояния системы определяются только состоянием системы. Поэтому при переходе системы из одного состояния в другое изменение этих величин не зависит от пути перехода, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы.

Переход системы из одного состояния в другое является процессом.

Процесс- это переход системы из одного состояния в другое, сопровождающийся необратимым или обратимым изменением хотя бы одного параметра, характеризующего данную систему.

Жизнедеятельность человека протекает при постоянстве температуры и давления, т.е. в изобарно-изотермических условиях.

Для описания движения материи в живых организмах необходимо знать три величины: **энергию, энтропию и информацию.**

Энергия (E) – количественная мера интенсивности различных форм перемещения и взаимодействия частиц в системе, включая перемещение системы в целом и ее взаимодействие с окружающей средой. В зависимости от формы движения различают тепловую, электрическую, химическую ядерную и другие виды энергии.

Для описания энергетического состояния системы используется ее функция состояния – внутренняя энергия(v , кДж/моль).

Внутренняя энергия представляет собой полную энергию системы, которая равна сумме потенциальной и кинетической энергий всех частиц системы, в том числе на молекулярном, атомном и субатомном уровнях. Определяется только изменение внутренней энергии при взаимодействии системы с окружающей средой. При этом взаимодействии обмен энергией может осуществляться в виде **работы (A) и теплоты(Q)**.

Теплота и работа не являются свойствами системы, а имеют значения только в процессе, поэтому их величины зависят от пути и способа проведения процесса.

Энтропия(S) - термодинамическая функция, характеризующая меру неупорядоченности системы, т.е. неоднородности расположения и движения частиц.

Для полной характеристики движения частиц в системе наряду с энергией и энтропией необходимо учитывать еще одну функцию состояния – информацию.

Информация (I) – мера организованности системы, т.е. упорядоченности расположения и движения ее частиц.

Информация выражается в битах, причем 1 бит информации эквивалентен 10^{-23} Дж/моль, т.е. является очень малой термодинамической величиной. Энтропия и информация являются статистическими характеристиками движения, описывающими его с противоположных сторон.

$$S = k \ln W$$

$$I = -k \ln w = k \ln 1/w$$

Где W – термодинамическая вероятность, равная числу возможных состояний системы при заданных значениях энергии, объема и числа частиц. (W - очень большая величина); w – математическая вероятность данного информационного состояния системы. (w – очень малая величина). k – постоянная Больцмана.

Для самоорганизующихся систем наряду с законами сохранения массы, электрического заряда, энергии имеет место еще один закон сохранения:

$$S + I = \text{const}$$

Обе величины должны измеряться в одинаковых единицах, а значение их суммы зависит от типа системы. Это соотношение означает, что энтропия есть мера недостатка информации. При возрастании I убывает S и наоборот. Физический смысл этого закона: за полученную информацию система платит уменьшением своей энтропии, поэтому получение системой любой информации всегда связано с возрастанием энтропии в окружающей среде. Живые организмы – это высокоупорядоченные системы, содержащие колоссальное количество информации и, соответственно, обедненные энтропией. Понятие «информация системы» тесно связано с ее структурой, поэтому целесообразно для характеристики соответствующих систем (нуклеиновые кислоты, белки, водные системы) использовать термин «структурно-информационные свойства».

Лекция: Электрохимия. Электрическая проводимость растворов электролитов.

-Жизнедеятельность любых живых организмов обязательно включает наряду с химическими различные электрические явления. Электрохимические явления лежат в основе важнейших биохимических процессов:

-возникновения биопотенциалов и переноса вещества через мембраны;

- передача нервных импульсов;

- превращения химической энергии питательных веществ в электрическую, которая используется для синтеза молекул АТФ – аккумуляторов энергии в организме.

Поэтому для понимания процессов жизнедеятельности необходимо знать основные положения электрохимии.

Электрохимия изучает свойства систем, содержащих подвижные ионы (растворов, расплавов, твердых электролитов) и явления, возникающие на границе раздела фаз вследствие переноса заряженных частиц. Электрохимия рассматривает с одной стороны, влияние электрического поля на движение заряженных частиц и протекание химических реакций в таких системах. **(Электрическая энергия превращается в химическую)**. С другой – возникновение на границе раздела фаз электрического поля в результате движения через нее заряженных частиц или протекания на ней окислительно-восстановительных реакций. **(Химическая энергия превращается в электрическую)**.

Для организма важную роль играет перемещение ионов в электрическом поле, обуславливающее электрическую проводимость растворов электролитов, биологических жидкостей и тканей организма.

Рассмотрим этот важный аспект биоэлектрохимии.

Электрическое поле вызывает направленное движение заряженных частиц. В проводниках 1 рода- это движение электронов, а в проводниках 2 рода – (это растворы и расплавы электролитов) - движение положительных (катионов) и отрицательных (анионов) ионов. В отсутствии внешнего электрического поля ионы электролитов находятся в состоянии хаотического

теплового движения. При наложении электрического поля возрастает число перемещений ионов в единицу времени вдоль силовых линий поля. Следствием этого является возникновение направленных потоков катионов и анионов, движущихся в сторону соответствующих полюсов, т.е. прохождение электрического тока через систему. Катионы всегда движутся к катоду, а анионы к аноду. **Способность проводить ток у растворов электролитов неодинакова и зависит от многих факторов, в частности от количества ионов и их подвижности.**

Электрическая подвижность ионов в растворе.

Скорость направленного движения иона, т.е. путь, пройденный ионом в растворе под действием электрического поля в направлении к электроду за единицу времени, зависит от действующей на ион силы – от напряженности электрического поля: $v = uE$, где: v - скорость движения иона, м/сек; E – напряженность поля, В/м; u – коэф-т пропорциональности, называемый электрической подвижностью иона $\text{м}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$.

Подвижность иона характеризует его способность преодолевать сопротивление среды при направленном движении в электрическом поле. На подвижность иона влияют:

- **заряд и радиус иона, т.е. его природа.** Влияние этих характеристик иона взаимосвязано, но неоднозначно: чем больше заряд иона и чем меньше радиус иона, тем сильнее гидратируется ион, тем толще его гидратная оболочка и, следовательно, тем ниже подвижность иона в растворе. Поэтому в ряду однозарядных ионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , который характеризуется последовательным возрастанием ионного радиуса, радиус гидротированного иона, наоборот, уменьшается, а определенная подвижность ионов возрастает от лития к цезию. Отсутствие резких различий в подвижности многозарядных и однозарядных ионов объясняется большей гидратацией многозарядных ионов, что увеличивает размер и снижает их подвижность в электрическом поле несмотря на большой заряд.

- **природа растворителя,** его диэлектрическая проницаемость и вязкость. Чем полярнее растворитель, тем лучше сольватируется ион, тем больше размеры гидротированного иона, и следовательно, меньше его подвижность. Вязкость растворителя обуславливает сопротивление среды движущемуся иону: чем больше вязкость, тем меньше подвижность иона.

- **температура раствора.** При повышении температуры уменьшается вязкость растворителя и толщина сольватных оболочек ионов, а также к снижению межионного взаимодействия. Все это приводит к увеличению подвижности ионов.

- **Ионная сила раствора.** Чем больше ионная сила раствора, тем сильнее межионное взаимодействие и создаваемые им тормозящие эффекты.

-**Концентрация ионов.** Чем больше концентрация ионов в растворе, тем сильнее электростатическое взаимодействие ионов, снижающее их подвижность. Концентрация ионов зависит от силы электролита и его концентрации в растворе. При разбавлении растворов сильных электролитов подвижность соответствующих ионов растет, так как уменьшается их концентрация и снижается межионное взаимодействие в растворе. В растворах слабых электролитов подвижность ионов практически не зависит от разбавления, так как концентрация ионов в этих растворах всегда невелика.

Для характеристики свойств ионов используются значения предельной электрической подвижности ионов в данном растворе при данной температуре:

Предельной подвижностью иона называется средняя скорость его направленного движения, приобретаемая им в бесконечно разбавленном растворе в однородном электрическом поле напряженностью 1 В/м.

Различают предельные подвижности катионов и анионов, так как эти частицы движутся в противоположных направлениях, причем эти подвижности в данном растворителе зависят только от природы иона и температуры.

Электрическая проводимость биологических объектов в норме и патологии.

Живой организм с точки зрения электрохимии можно рассматривать как систему, состоящую из клеток и межклеточного пространства, заполненных растворами электролитов. В общую электропроводность вносят вклад неорганические ионы: калия, натрия, хлора, карбонатов, фосфатов, а также ионы органических кислот, белков и других органических соединений. В соответствии с законами электрической проводимости лучше проводят ток

биожидкости и ткани небольшой плотности, содержащие много воды и высокоподвижных ионов. Это **кровь, лимфа, желудочный сок, моча, спинномозговая жидкость, мышцы, подкожная клетчатка**. Низкая электрическая проводимость у нервной ткани, жира, кожи и костной ткани.

Изучение электропроводящих свойств тканей и органов живых организмов имеет большое значение для понимания особенностей их строения и функционирования в норме и патологии. Удельная электрическая проводимость мочи в норме лежит в пределах 1,6-2,3 См/м. При заболеваниях почек (нефрит, нефросклероз, гломерулонефрит) она уменьшается до 0,9-1,4 См/м, что связано с уменьшением концентрации NaCl и увеличением содержания белка.

При диабете электрическая проводимость мочи также понижена до 0,9-1,4См/м из-за повышенного содержания сахара, являющегося неэлектролитом.

Электрическая проводимость желудочного сока зависит от содержания в нем свободной соляной кислоты. В норме проводимость составляет 1,0-1,25См/м. Значение свыше 1,25 СМ/м указывает на гиперкислотность, в пределах 0,8-1,0 – на гипокислотность, а менее 0,8 – свидетельствует о бескислотности.

При воспалительных процессах электрическая проводимость клеток сначала уменьшается из-за набухания клеток и увеличения клеточного объема, затем увеличивается в связи с постом проницаемости мембран. Электрическая проводимость крови изменяется в процессе свертывания. При появлении в крови фибрина и затем кровяного сгустка электрическая проводимость падает до тех пор, пока не начинаются ретракция и фибринолиз, сопровождающиеся выделением сыворотки из сгустка, его растворения и некоторым увеличением электрической проводимости крови. На определении электрической проводимости крови основано изучение кровенаполнения органов и сосудов. Электрическая проводимость цельной крови меньше, чем других клеточных жидкостей, поэтому при наполнении сосудов кровью их электрическое сопротивление повышается. Метод изучения кровообращения в печени, сердце, почках, кровотока в сосудах на основе кондуктометрических измерений получил название реографии.

Определение электрической проводимости тканей широко используется в диагностике. Электрическая проводимость большинства тканей и сред организма лежит в основе таких физикотерапевтических методов лечения, (ионофорез, электростимуляция, диаметрия, ультравысокочастотная терапия и т.д.) При ионофорезе лекарственные вещества вводятся в организм через неповрежденную кожу, сквозь поры потовых желез с помощью постоянного тока; в местах приложения электродов образуются кожные депо ионов, откуда лекарственный препарат постепенно перемещается к очагу поражения. В зависимости от заряда ионов лекарственных препаратов они вводятся с положительного или отрицательного электродов.

Измерение электрического сопротивления кожи имеет большое практическое значение для клинической рефлексологии, так как позволяет объективно определить местоположение биологически активных (акупунктурных) точек на нашем теле. В области акупунктуры (1-3 мм²) кожа имеет низкое электросопротивление (1-3кОм), тогда как остальные участки кожи имеют электросопротивление 20-100кОм. В совокупности акупунктурные точки составляют систему прямой и обратной связи наших органов с окружающей средой.

Лекция: **ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ И ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ.**

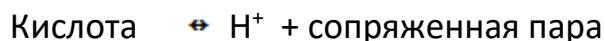
Понятия «кислота» и «основание» применяют по отношению к двум группам соединений, обладающих совокупностью двух диаметрально противоположных свойств. В 1923 г. И.Бренстед и Т.Лоури предложили общую протолитическую теорию кислот и оснований. Согласно этой теории понятиям кислота и основание отвечают следующие определения.

Кислота – молекула или ион, способные отдавать катион водорода (протон). Кислота – донор протонов.

Основание-молекула или ион, способные присоединять катион водорода (протон). Основание – акцептор протонов.

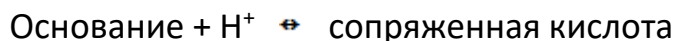


Кислота, отдавая протон, превращается в частицу, стремящуюся его принять, которая называется сопряженным основанием.



Сопряженная кислотно-основная пара

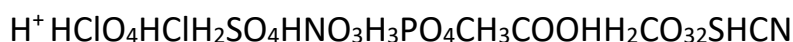
Основание, присоединяя протон, превращается в частицу, стремящуюся его отдать, которая называется сопряженной кислотой.



Сопряженная кислотно-основная пара

Сопряженные кислотно-основные пары – это совокупность кислоты и ее сопряженного основания или основания и его сопряженной кислоты.

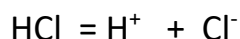
Сила кислоты определяется ее способностью отдавать протон, т.е. сильная кислота – активный донор протона. Сила кислот в водных растворах уменьшается в ряду:



Сила основания определяется его способностью присоединять протон, т.е. сильное основание – активный акцептор. Сила оснований в водных растворах, т.е. их сродство к протону, уменьшается в ряду:

$\text{OH}^- < \text{KOH} < \text{NaOH} < \text{LiOH} < \text{Ca}(\text{OH})_2 < [(\text{CH}_3)_2\text{NH} < \text{NH}_3 < \text{C}_5\text{H}_5\text{N} < \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

Сильные кислоты легко отдавая протон превращаются в сопряженные основания, которые плохо присоединяют протон. Поэтому диссоциация этих кислот протекает практически необратимо:



Слабые кислоты, трудно отдавая протон, превращаются в сопряженные основания, которые активно принимают протон, что делает диссоциацию слабых кислот обратимым процессом, причем равновесие смещено в сторону недиссоциированной формы.

Аналогично ведут себя сильные и слабые основания, превращаясь в результате реакции в соответствующие сопряженные кислоты. Некоторые вещества способны выступать в одних реакциях в роли донора протона, отдавая его соединениям, а в других – в роли акцептора протона, отнимая его у соединений с меньшим сродством к протону. **Такие вещества называются амфолитами.**

Амфолиты – молекулы или ионы, способные как отдавать, так и присоединять протон, а следовательно, вступать в реакции, характерные как для кислот, так и для оснований.

Амфолит проявляет свойства кислоты или основания в зависимости от того, с какими веществами он взаимодействует. Типичным амфолитом является вода, так как в результате ее электролитической диссоциации образуются одновременно сильная кислота и сильное основание.

Вода взаимодействует и с кислотами, выступая основанием, и с основаниями, проявляя свойства кислоты.

Амфолитами являются также соединения, молекулы которых содержат две различные кислотно-основные группы, например важные в биологическом отношении α -аминокислоты. Молекула α -аминокислоты в результате переноса протона от карбоксильной группы на аминогруппу из таутомера, не содержащего заряженные группы, в таутомер, имеющий биполярно- ионную структуру. (Таутомеры – структурные изомеры, способные к быстрому самопроизвольному взаимопревращению. При этом между ними наблюдается динамическое равновесие - таутомерия). В кристаллическом

состоянии и в водных растворах это равновесие для α-аминокислот полностью смещено в сторону таутомера с биполярной структурой. Так для глицина в водном растворе содержание таутомера с биполярной структурой в 223000 раз больше, чем другого таутомера.



Основание кислота

Таутомер, не содержащий

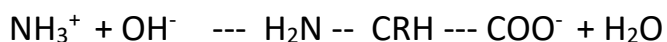
Заряженных групп



кислота основание

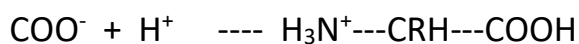
Таутомер с биполярно-ионной структурой

Из-за этой особенности строения молекулы α-аминокислот проявляются кислотные свойства за счет аммонийной группы (- NH₃⁺), а основные – за счет ионизированной карбоксильной группы (-COO⁻), выступая амфолитами:



анион

RCH



молекула

Катион

Как и все амфолиты, α-аминокислоты являются слабыми электролитами.

Кислотно-основное равновесие (протолитическое) устанавливается в результате конкуренции за протон (H⁺) между основаниями взаимодействующих сопряженных кислотно-основных пар (HA, A⁻ и BH⁺, B). Протолитическое равновесие всегда смещается в сторону образования слабой кислоты. Переход протона всегда происходит от сильной кислоты к аниону слабой кислоты, что сопровождается вытеснением слабой кислоты из ее соли под действием более сильной кислоты.

Протолитическая теория позволяет рассматривать с единой позиции не только ионизацию кислот и оснований, но и многие другие химические процессы, протекающие в водных системах живых организмов окружающей среды. Прежде всего это относится к гидролизу солей и реакциям нейтрализации.

При растворении некоторых солей в воде самопроизвольно протекают не только диссоциация их на ионы, но и процесс гидролиза солей.

Гидролиз солей – это протолитический процесс взаимодействия ионов солей с молекулами воды, в результате которого образуются малодиссоциирующие молекулы или ионы.

Гидролизу подвергаются только те соли, которые содержат ионы, соответствующие слабым кислотам или слабым основаниям. Соли образованные сильным основанием и сильной кислотой гидролизу не подвергаются, так при взаимодействии с водой не образуются слабые электролиты. Возможны три варианта гидролиза ионов солей:

1. Гидролиз по аниону-соли, содержащие катион сильного основания и слабой кислоты (рН – кислая)
2. Гидролиз по катиону-соли, содержащие катион слабого основания и сильной кислоты (рН – щелочная)
3. Гидролиз и по катиону и по аниону-соли, содержащие катион слабого основания и слабой кислоты.

Таким образом, при гидролизе в зависимости от природы иона вода выступает либо как кислота, либо как основание, а ионы соли при этом являются соответственно сопряженным основанием или сопряженной кислотой. Глубина протекания гидролиза солей в значительной степени зависит и от внешних факторов – температуры и концентрации раствора. При кипячении растворов гидролиз протекает значительно глубже, а также и в разбавленных растворах.

Реакцией нейтрализации называется протолитическое взаимодействие кислоты и основания, в результате которого образуется соль и вода.

Характерными особенностями реакции нейтрализации сильной кислоты щелочью и наоборот являются: -необратимость; экзотермичность ($H^0 = -57,6 \text{ кДж/моль}$); очень большая скорость, т.к. взаимодействуют только подвижные ионы H^+ и OH^- ; точка эквивалентности при $pH = 7$.

Общая, активная и потенциальная кислотность растворов.

Содержание кислот как в физиологических жидкостях, так и в окружающей организм среде относится к факторам, влияющим на функционирование

клеток, органов и организма в целом. Поэтому определение кислотности желудочного сока, крови, мочи относятся к числу анализов, выполняемых в целях диагностики заболевания. Решение многих проблем, связанных с охраной окружающей среды, требует знаний о содержании кислотных и основных веществ в природных источниках, дождевой воде и промышленных стоках предприятий до и после их очистки.

Общая кислотность – это концентрация всех катионов H^+ (свободных и связанных), имеющих в растворе.

Общая кислотность равна сумме молярных концентраций эквивалентов всех кислот (сильных и слабых), находящихся в растворе.

Активная кислотность- это концентрация свободных катионов H^+ , имеющих в растворе при данных условиях.

Мерой активной кислотности является рН раствора.

Для учета содержания в растворе связанных катионов водорода, содержащихся в молекулярных формах слабых кислот, используют еще одну величину – потенциальную (или связанную) кислотность.

Потенциальная кислотность – это концентрация катионов водорода H^+ , связанных в молекулы или ионы слабых кислот, имеющих в растворе.

Потенциальная кислотность равна разности между общей и активной кислотностями раствора:

$$[H^+]_{\text{пот}} = [H^+]_{\text{общ}} - [H^+]_{\text{акт}}$$

Протолитический баланс. Буферные растворы и их свойства.

Одним из важнейших факторов общего гомеостаза живых организмов является поддержание кислотно-щелочного баланса на нужном уровне. Это выражается в достаточно постоянных значениях рН биологических сред и в способности восстанавливать рН при поступлении в эти среды кислот и оснований. В результате жизнедеятельности в организме образуется большое количество кислот. Больше всего при метаболизме возникает углекислоты (до 13 моль ежедневно), которая в основном выводится из организма при дыхании в виде оксида углерода (CO_2). Помимо угольной

кислоты в организме образуются нелетучие кислоты (серная, фосфорная, молочная и т.д.) в количествах 0,03 – 0,05 моль/сут. При вегетарианском питании кислот образуется меньше, а при употреблении продуктов животного происхождения – больше. От кислот организм освобождается благодаря физиологическим процессам: дыханию – от летучей кислоты CO_2 и мочевыделению – в основном от нелетучих кислот.

Роль оснований в организме обычно выполняют различные азотистые основания, включая аммиак, которые образуются при метаболизме аминокислот и белков. Эти основания или используются в процессах дальнейшего метаболизма или выводятся из организма через почки. С помощью физиологических процессов кислоты и основания выводятся из организма медленно, а быстрая их нейтрализация и поддержание pH жидких сред на необходимом уровне осуществляется за счет физико-химических процессов, среди которых прежде всего следует отметить протолитическое равновесие в буферных системах.

Буферные растворы. Большинство биожидкостей организма способно сохранять значение pH при незначительных внешних воздействиях, так как они являются буферными растворами.

Буферный раствор – это раствор, содержащий протолитическую равновесную систему, способную поддерживать практически постоянное значение pH при разбавлении или добавлении небольших количеств кислот или щелочей.