



Биохимия витаминов и коферментов

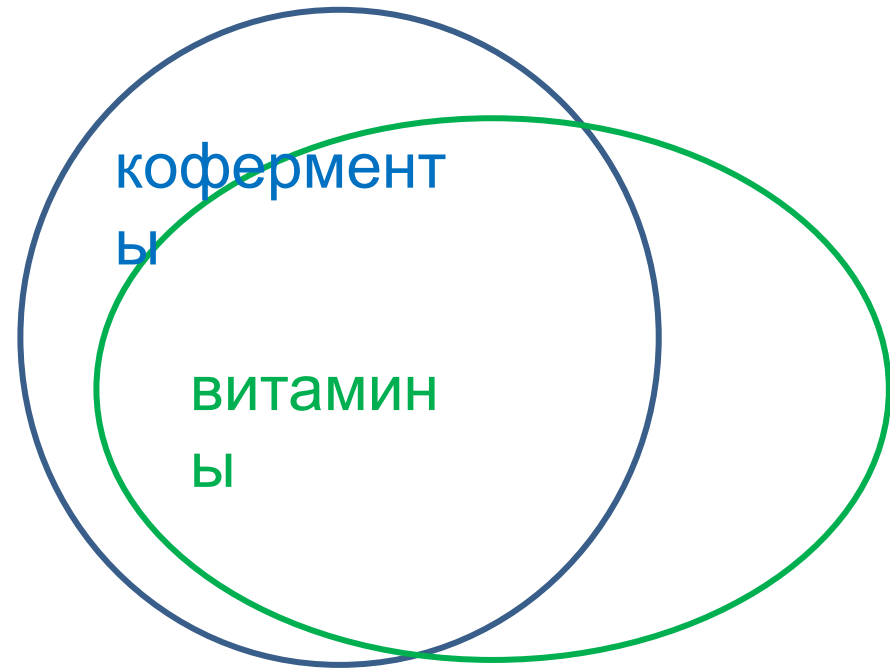
*Бизяев Никита, каф. биохимии
МГУ имени М.В. Ломоносова*

Киров, 2018 год

версия 1 от
29.01.18

Витамины (sensu Kolman, Rohm, 2005) – основные органические компоненты, которые животный организм не способен синтезировать и которые вынужден потреблять в небольших количествах для использования в метаболизме.

Кофермент (sensu википедия) – малые молекулы небелковой природы, специфически соединяющиеся с соответствующими белками, называемыми апоферментами, и играющие

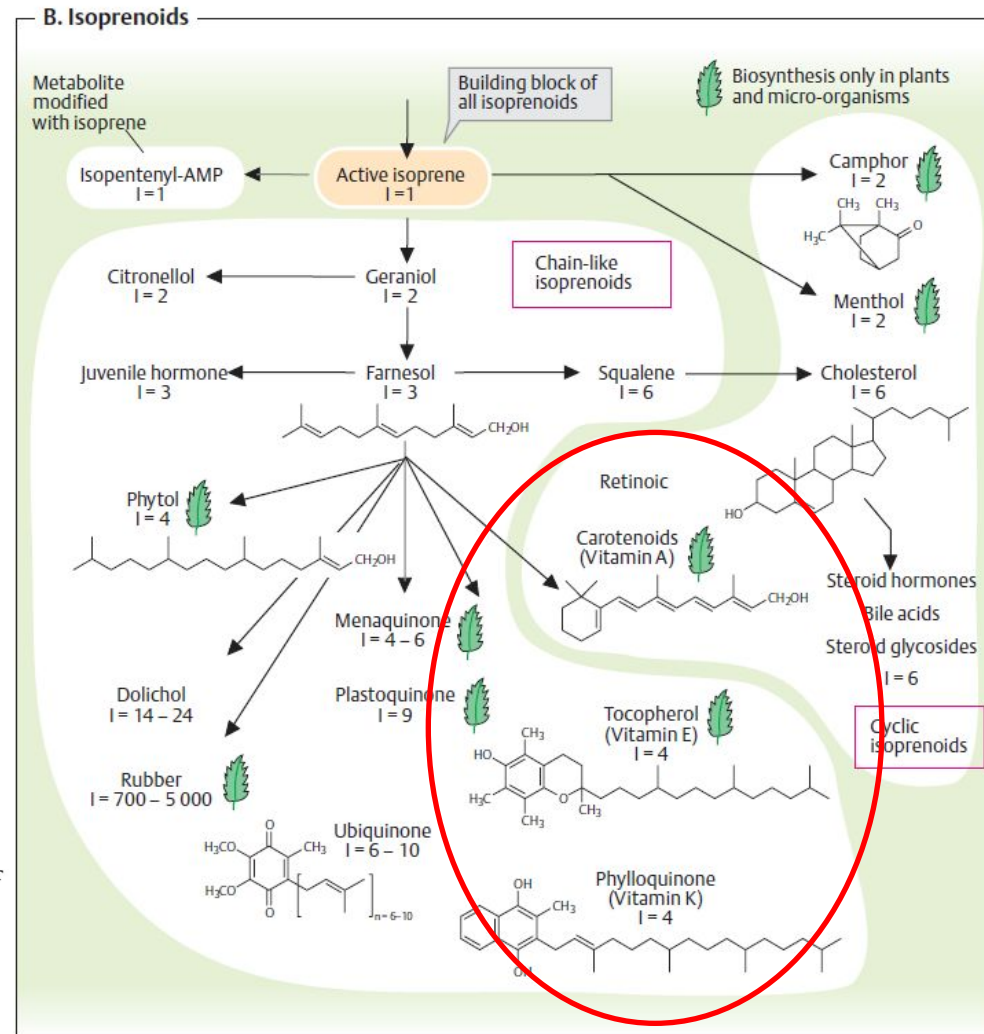
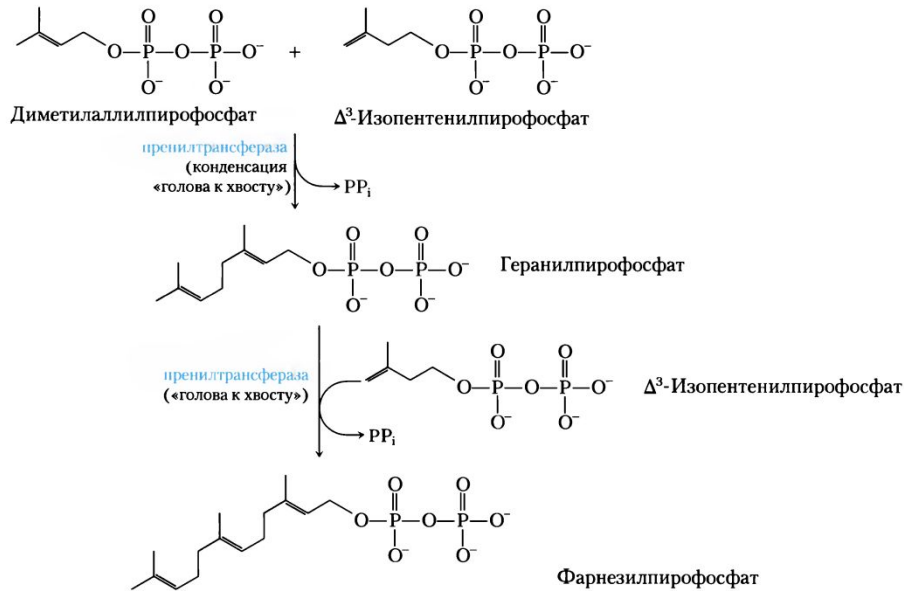
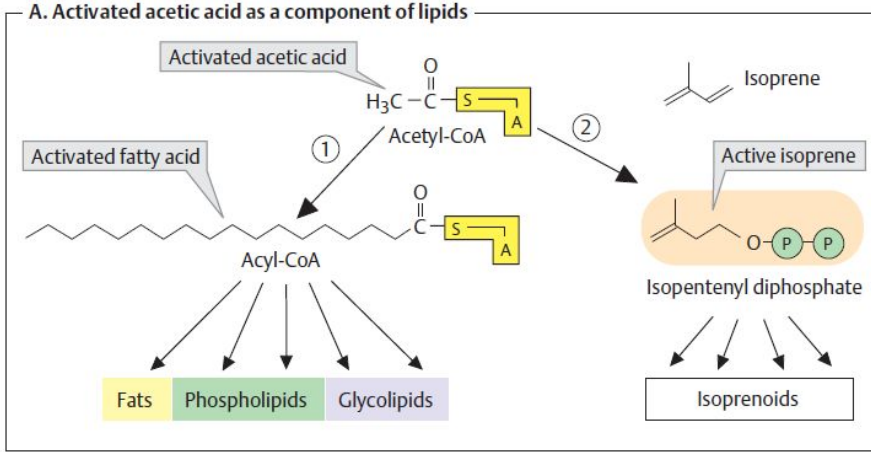


Хронология наименований ВИТАМИНОВ

- 1840, George Budd предположил, что бери-бери связана с недостатком химического вещества
- 1893, С. Eijkman: лечение паралича с помощью экстракта из риса
- 1912, Casimir Funk: «витаминная теория»: бери-бери, пеллагра, рахит и цинга вызваны недостатком витаминов
- 1915, E. V. McCollum and M. Davis:
 - Vitamine («амин жизни») А – жирорастворимый
 - Vitamine В - водорастворимый
- Vitamine оказались не аминами, переименовали в vitamin
- Выделили другие водорастворимые витамины, ставшие «витаминами группы В»
- Витамин С – противцинговый фактор
- Далее жирорастворимые витамины получали свои буквы, водорастворимые – входили в группу В.
- Некоторые витамины оказались не витаминами

Изопреноиды

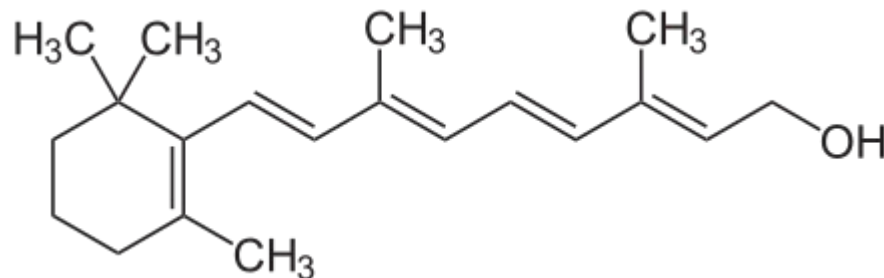
(Kolman, Rohm, 2005)



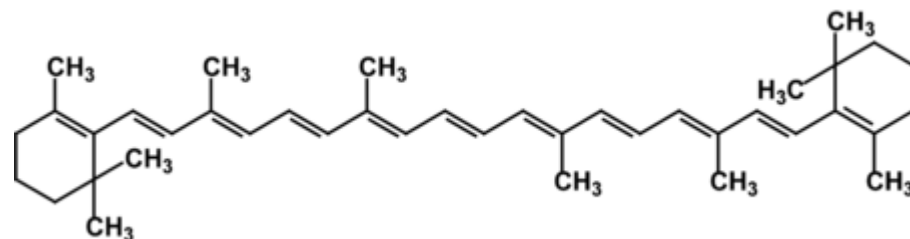
(Ленинджер,

Ретинол (витамин А₁)

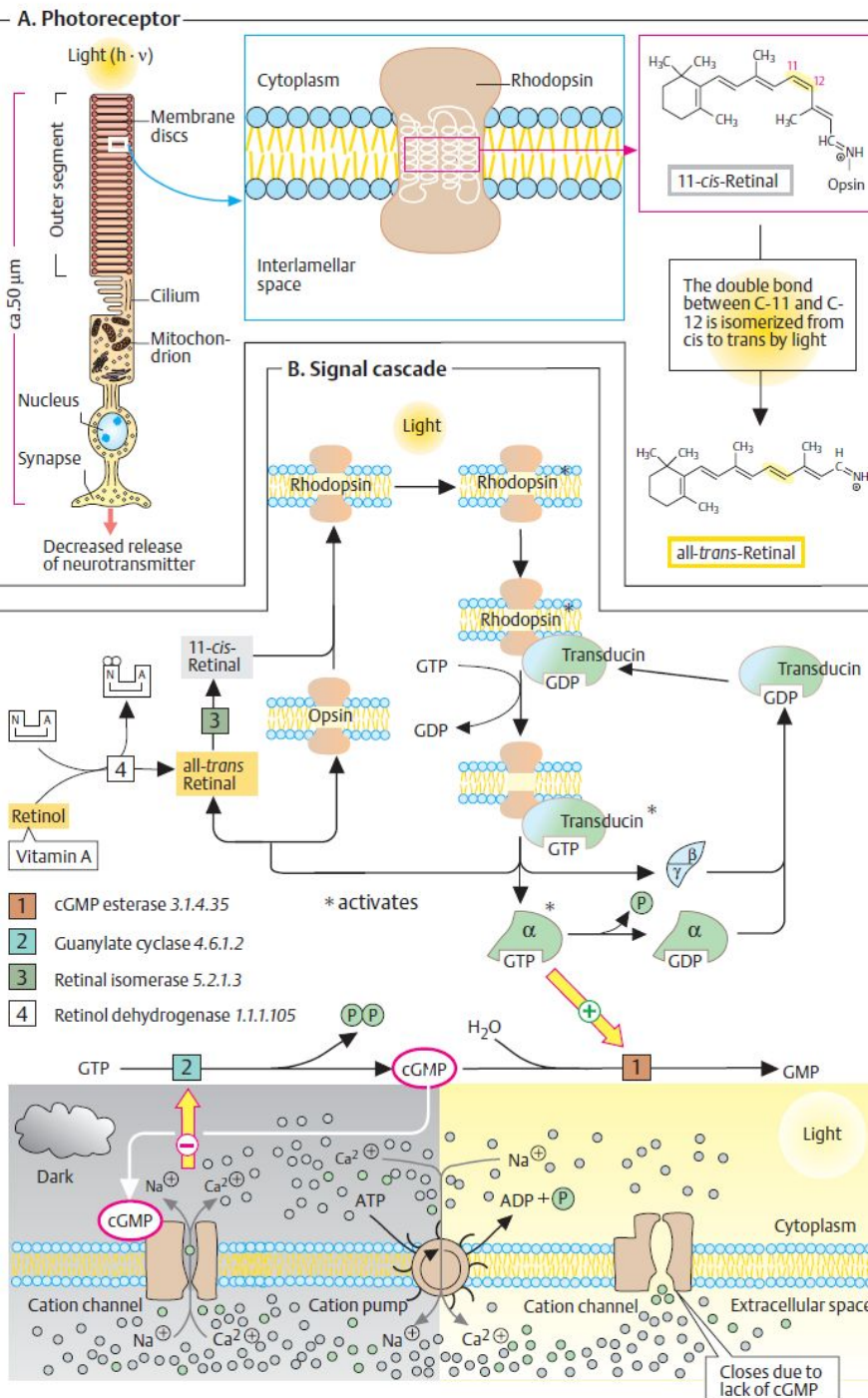
- Образуется при окислении β-каротина (изопреноид)
- ретиналь (А) - кофактор родопсина (зрение)
- антиоксидант
- ростовой фактор крови и эпителия
- иммунные реакции
- кислота – транскрипционный фактор
- Жирорастворимый
- Хорошо аккумулируется печенью, можно отравиться, является тератогеном
- Гиповитаминоз: куриная слепота
- пигмент птиц (фламинго), рыб и беспозвоночных



ретинол
(C₂₀)



β-каротин
(C₄₀)

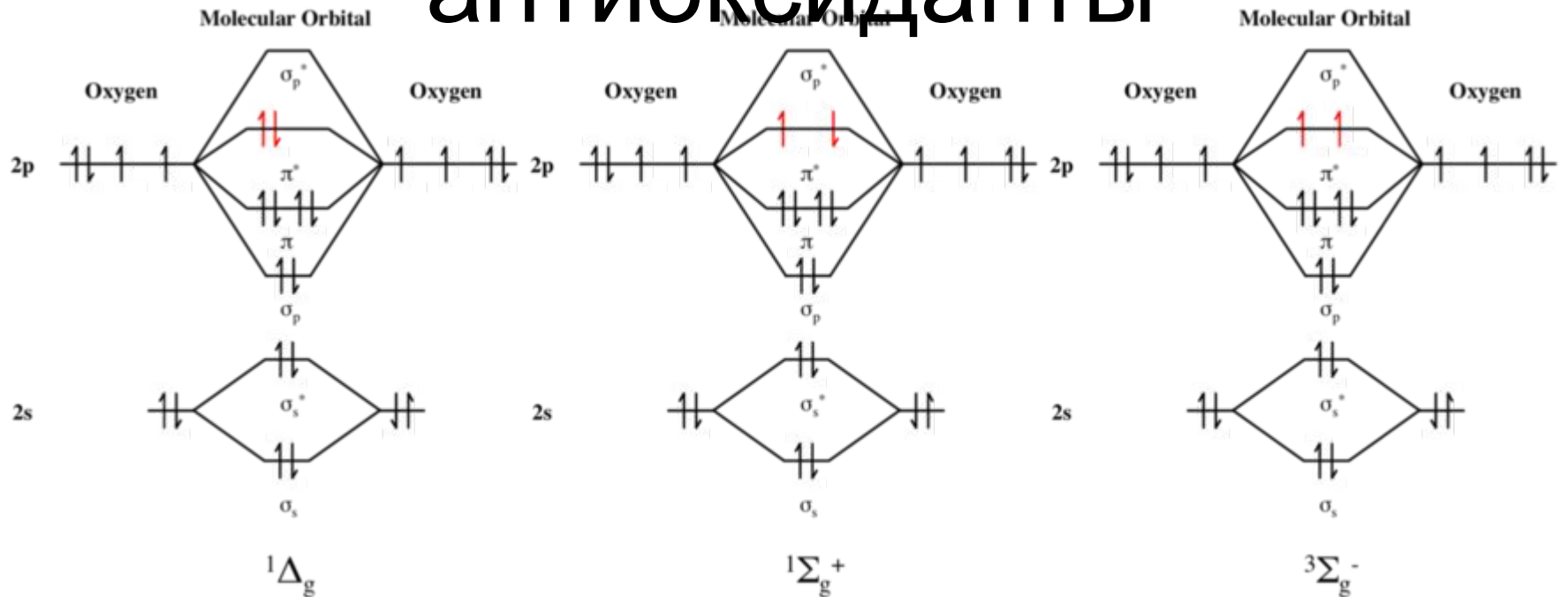


(Kolman, Rohm, 2005)

ОПСИНЫ

- Палочки (сумеречное зрение): родопсин
- Колбочки (цветное зрение): йодопсины
- Кофактор – ретиналь
- Соединен с белком Шиффовым ОСНОВНЫМ

Каротиноиды как антиоксиданты

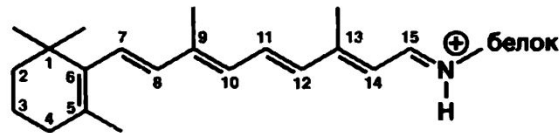
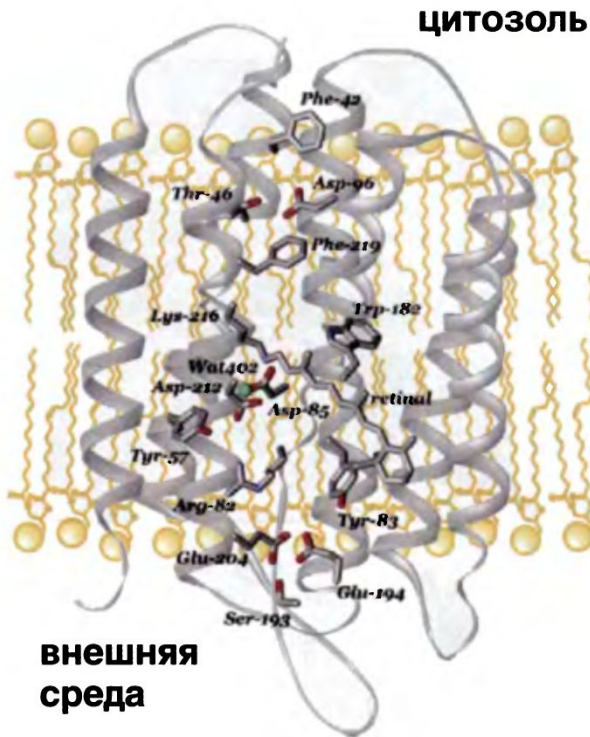


синглетный кислород
(АФК)

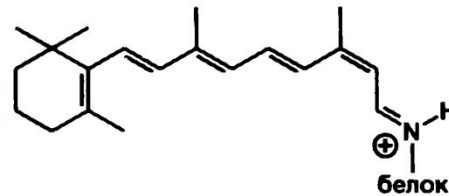
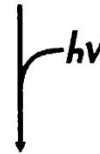
триплетный
кислород
(<https://upload.wikimedia.org>)

каротиноиды рассеивают энергию в тепло
(безопасно)

Бактериородопсины



Полностью трансизомер



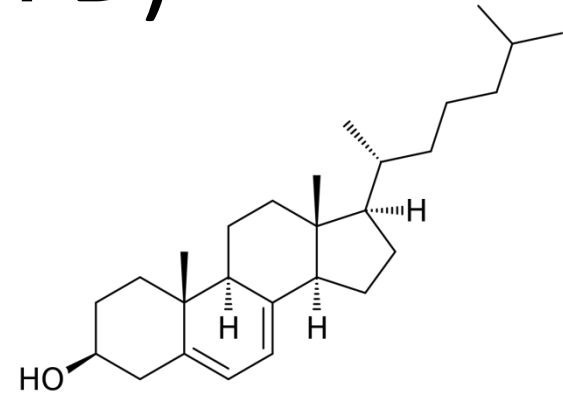
13-Цисизомер

(Скулачев и др.,
2010)

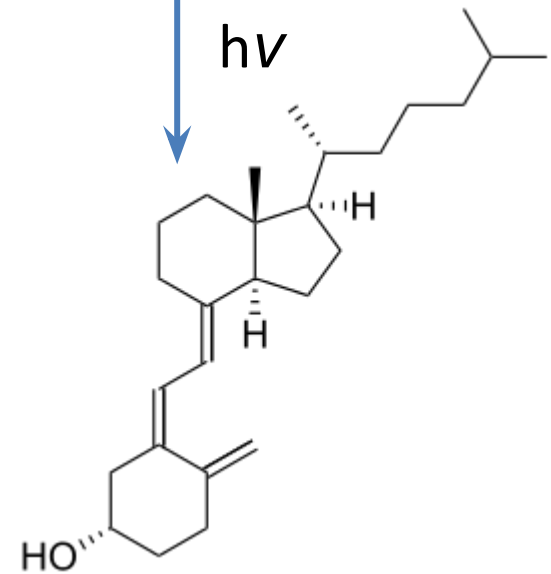
- работа за счет кванта света
- Активный транспорт H^+ , Na^+ или Cl^-
- бактерии, археи (Na/Cl особенно у галоархей)

Кальциферол (витамин D)

- Образуется из холестерина под действием УФ (изопреноид)
- Формы по радикалам D кольца (D_1 - D_5)
- регулирует метаболизм кальция и фосфата:
 - усиливает его сорбцию в почках и кишечнике
 - перестройки и минерализация костей
 - стимулирует синтез Ca-связывающих белков
- мембранные и цитоплазматические рецепторы
- Жирорастворим
- 10-кратный избыток от нормы сильно токсичен
- Гиповитаминоз: рахит



7-
оксихолестерол

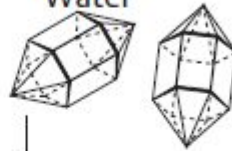


кальциферо
л

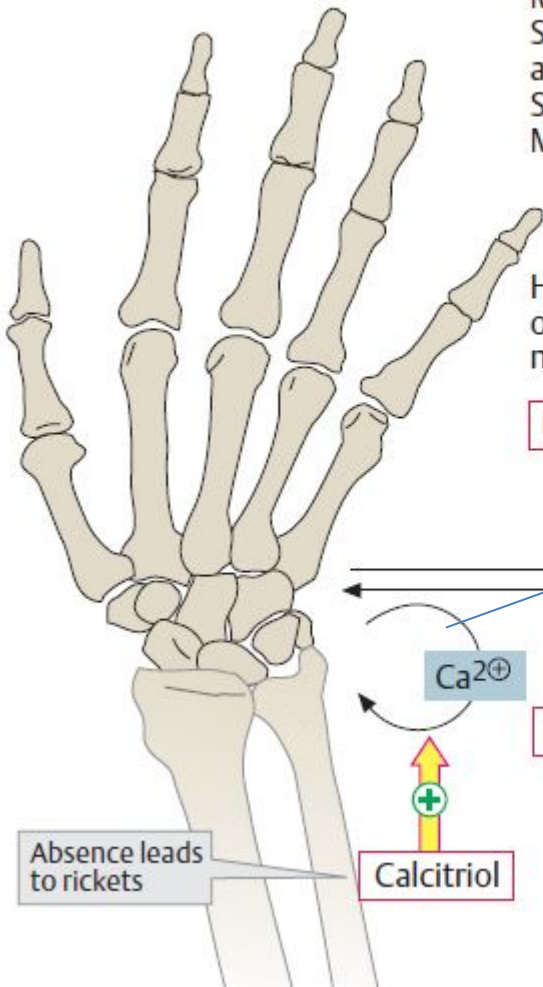
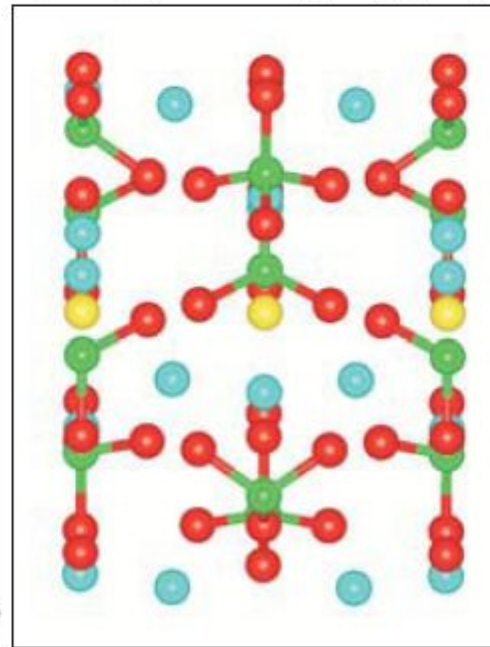
A. Bone

Functions:
 Mechanical support
 Storage for Ca^{2+}
 and phosphate
 Synthesis of blood cells
 Maturation of B cells

Composition:
 Inorganic
 Apatite
 Carbonate
 Water
 Organic
 Type I collagen
 Proteoglycans
 Phosphatases



Hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$



Hormones
 of the calcium
 metabolism

Parathyroid hormone



Ca^{2+}
 in plasma

Calcitonin

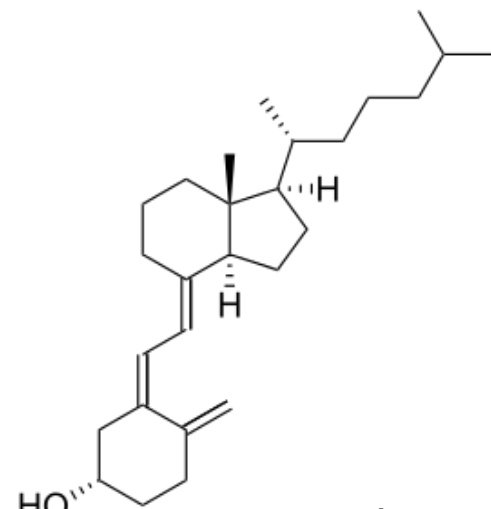


Ca^{2+}

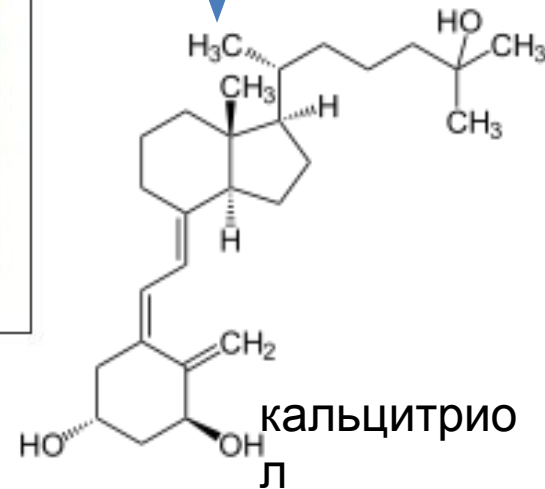
Calcitriol



Absence leads
 to rickets



кальциферо
 л

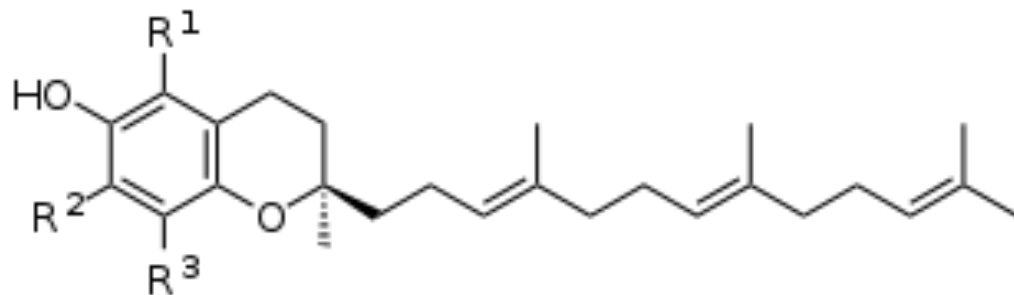


кальцитрио
 л

Гидроксيليруется цитохромом P450 в почках и печени до кальцитриола

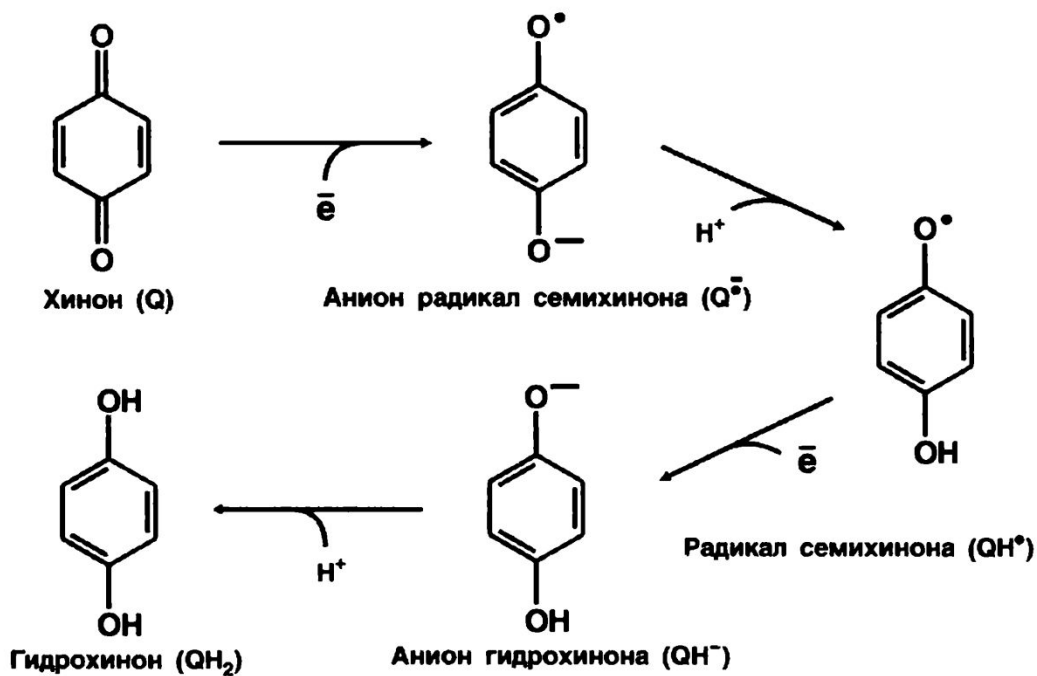
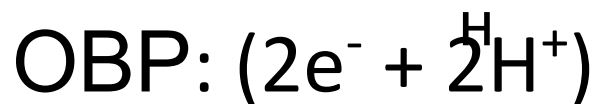
Хиноны

Жирорастворимы



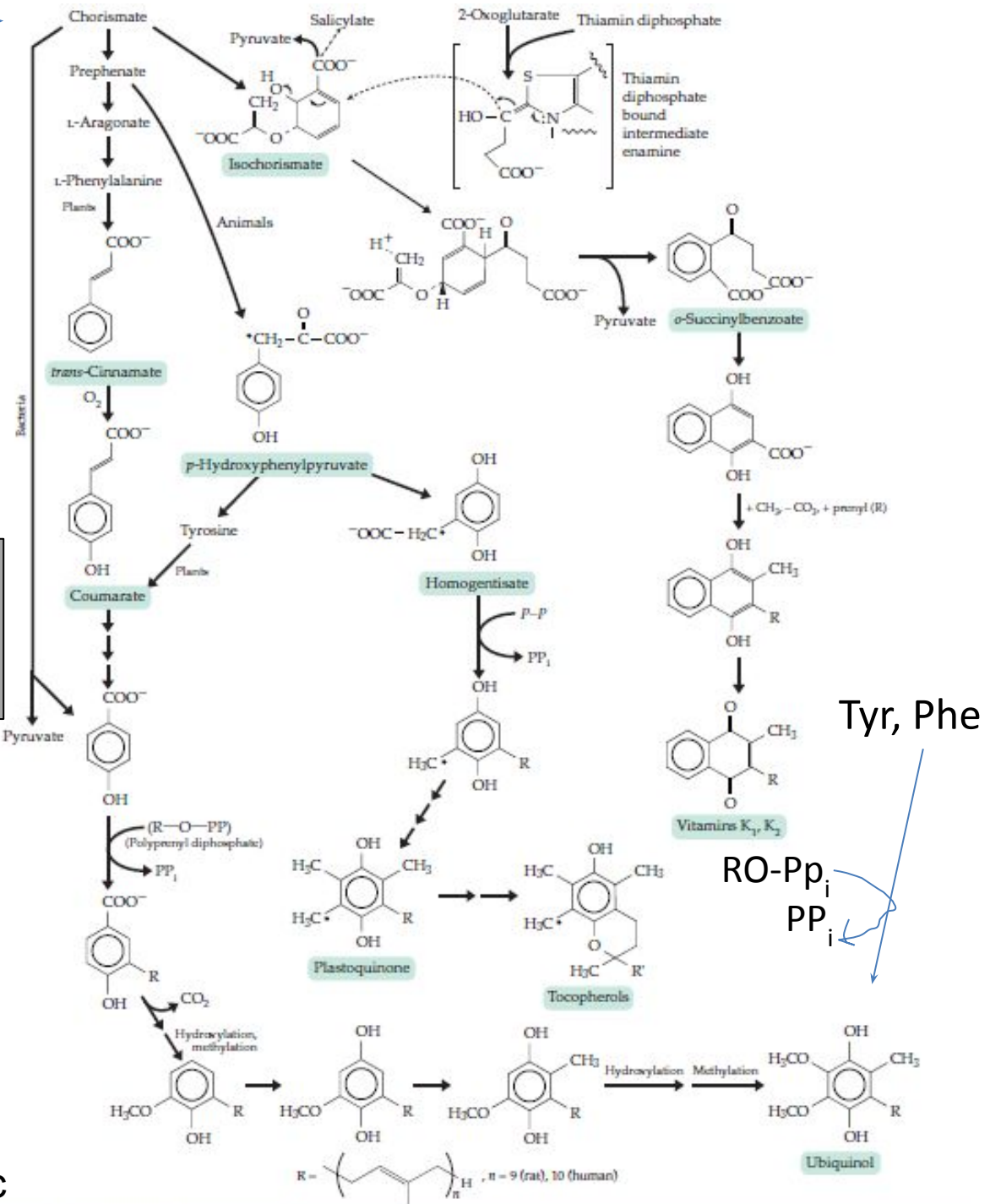
ХИНО

изопреноидный
ХВОСТ

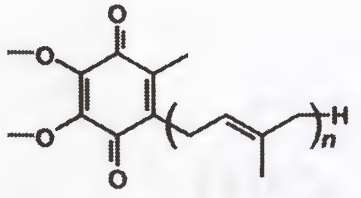
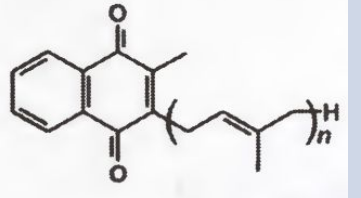
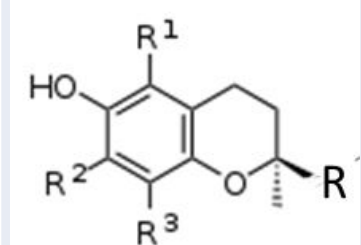
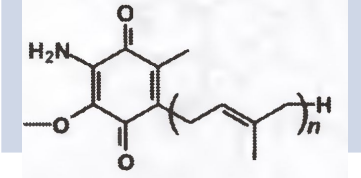


(Скулачев и др., 2010)

ШИКИМАТ
 Рибулозо-4-фосфат
 ФЕП
 пентозофосфатный путь
 глюкоза
 У ЖИВОТНЫХ
 нет
 шикиматного
 пути
 ацетил-соА
 R –
 изопреноидный
 остаток



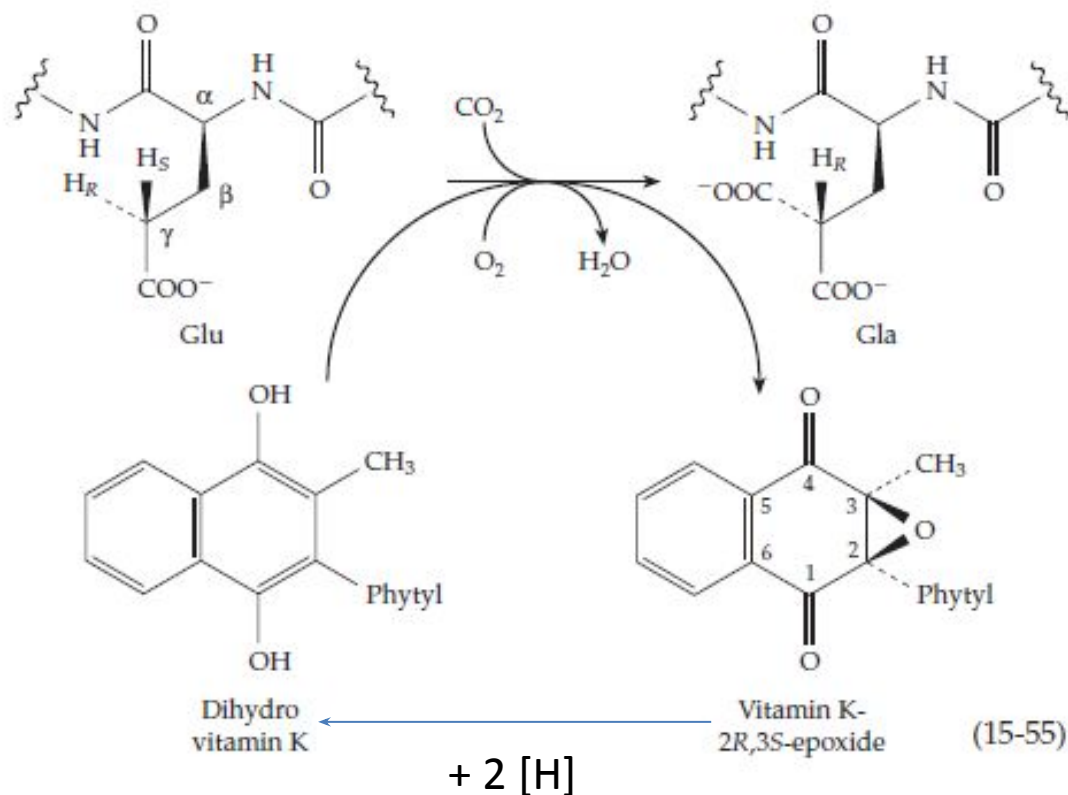
(Metzler, 2003, c)

формула	название	функция
	Убихион (UQ), кофермент Q (CoQ) n = 10	<ul style="list-style-type: none"> • ЭТЦ митохондрий, фотосистем • Синтезируется в митохондриях из ароматических аминокислот и AcCoA
	Пластохинон (PQ)	<ul style="list-style-type: none"> • ЭТЦ хлоропластов
	Филлохинон, или витамин K ₁ Менахинон (MQ), Витамин K ₂	<ul style="list-style-type: none"> • Синтез γ-карбоксиглутамата (Gla) • Свертываемость крови • MQ: Фумаратное дыхание бактерий кишечника
MQ		
	Токоферолы, Витамин E	<ul style="list-style-type: none"> • Антиоксидант фосфолипидов мембран, Se-содержащих белков • ЭТЦ бактерии <i>Butyrovibrio fibrisolvens</i> в рубце
	Родохинон	Фумаратное дыхание у имаго аскарид в анаэробных условиях

(Формулы: Скулачев и др., 2010,

<https://doi.org/10.26907/2542-0395.2010.1.10-15>)

Витамин К: синтез Gla

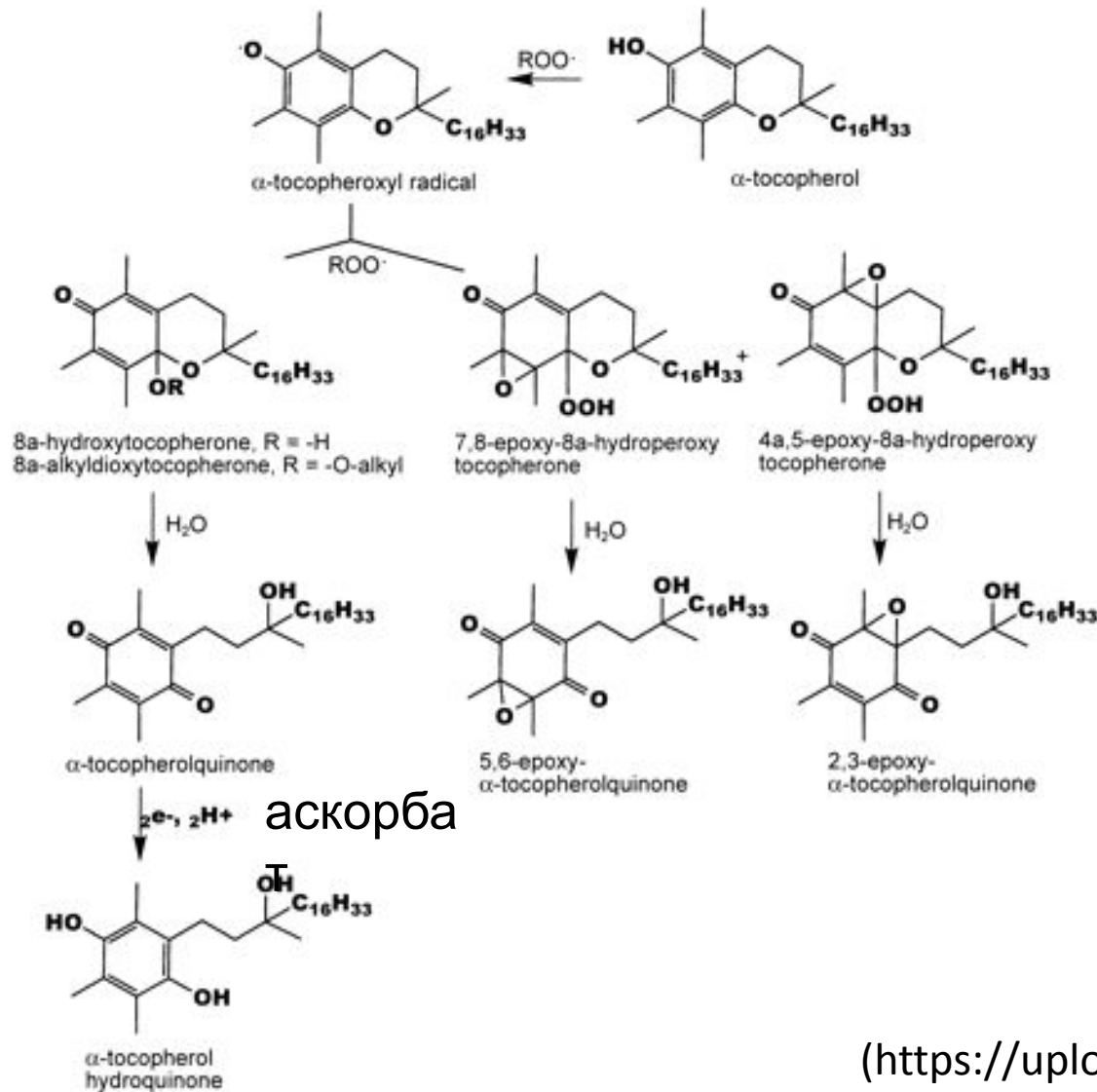


(Metzler, 2003, с доп.)

- антигеморрагический фактор
- Gla-белки:
 - протромбин, факторы свертывания крови VII, IX, X, белкт С, S, Z
 - остеокальцин, матричный Gla-белок
- Блокаторы: дикумарол из клевера, антикоагулянт и мышинный яд варфарин

(15-55)

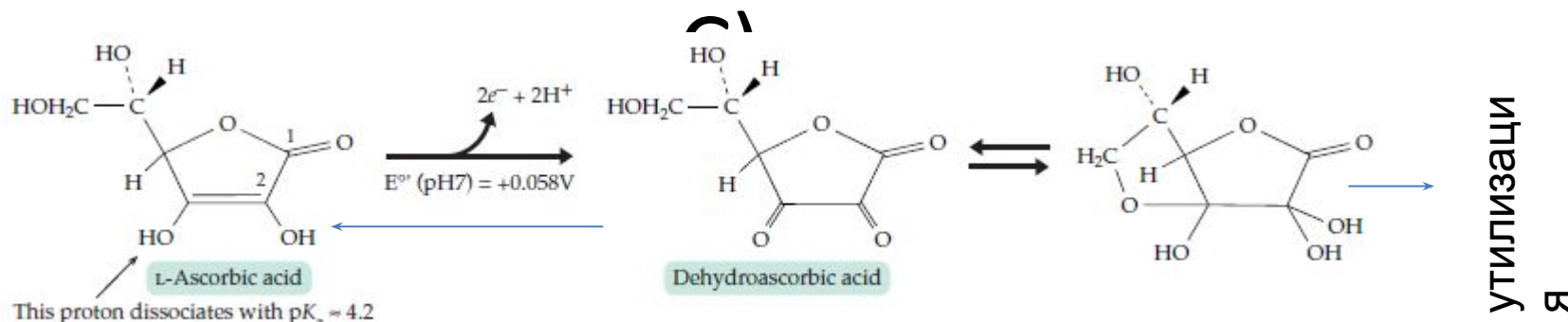
Витамин Е: антиоксидант



(<https://upload.wikimedia.org>)

(Metzler, 2003 с доп.)

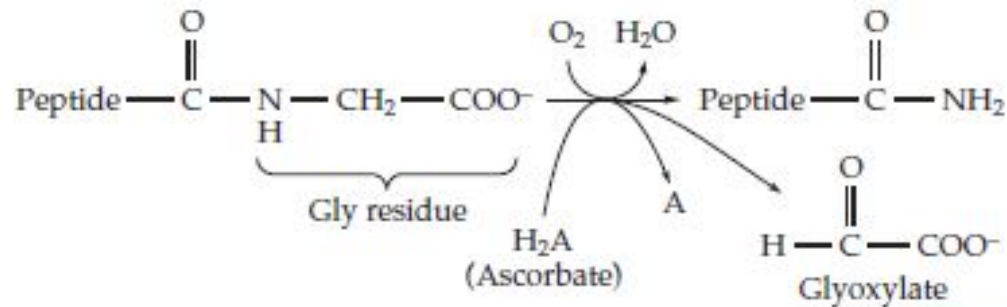
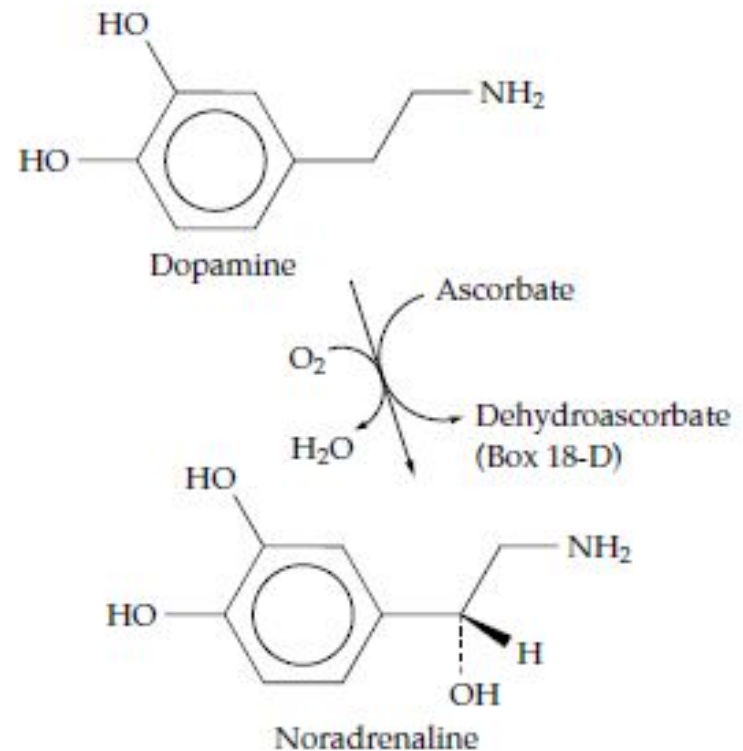
L-Аскорбиновая кислота (Витамин



- Синтезируется из глюкозы. У человека, приматов, морских свинок нет гулонолактон-оксидазы
- Восстановитель (ОВР: $2e^- + 2H^+$)
- антиоксидант (ОВР с глутатионом, токоферолом, липоевой кислотой, липопротеинами, радикалами)
- Восстановление железа $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ (в том числе в 4-пролилгидроксилазе и лизилгидроксилазе, формирующие коллаген)
- регуляция обмена железа, коллагена, инсулина
- Реакции гидроксирования
- Гиповитаминоз: цинга
- Гипервитаминоз спорный, данные об образовании свободных радикалов, катаракты

Аскорбат в реакциях гидроксирования

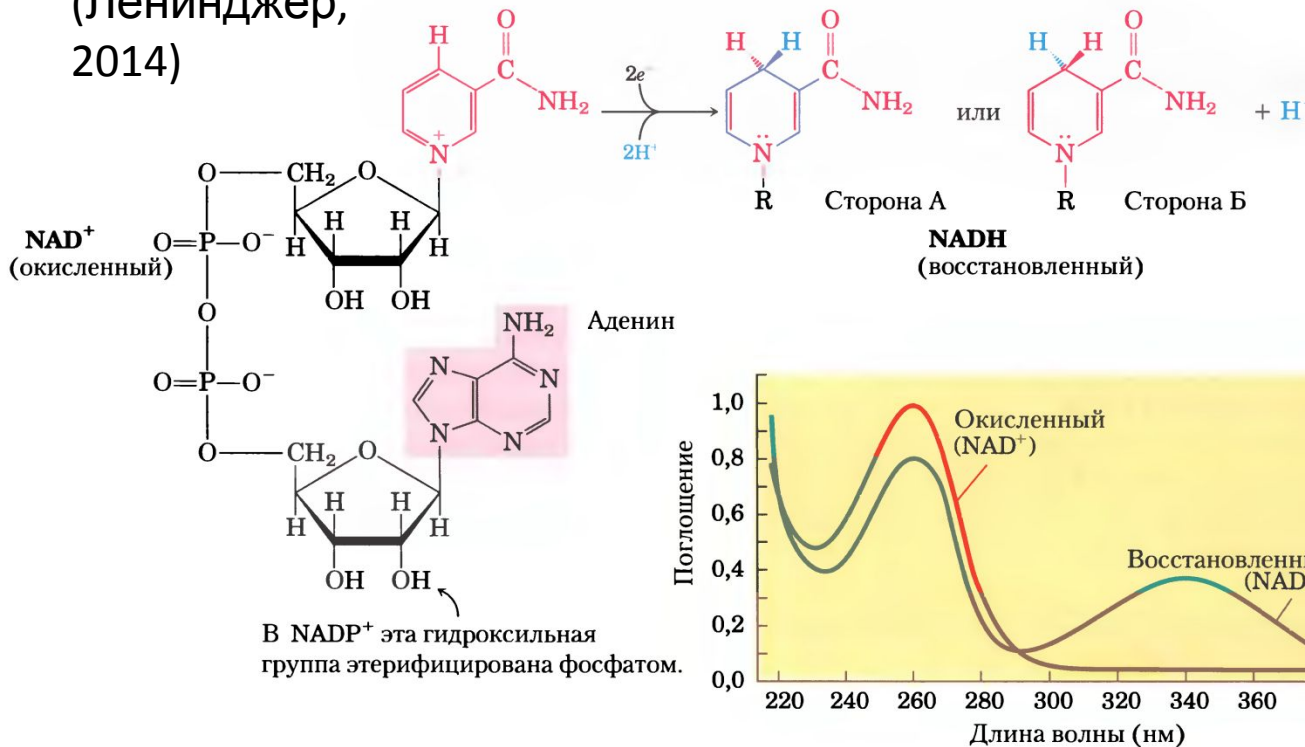
- деградация тирозина
- синтез норадреналина (β-дофамингидроксилаза)
- синтез желчных кислот
- синтез ароматики (Phe → Tyr)



(Metzler, 2003, c

NAD⁺ и NADP⁺

(Ленинджер,
2014)

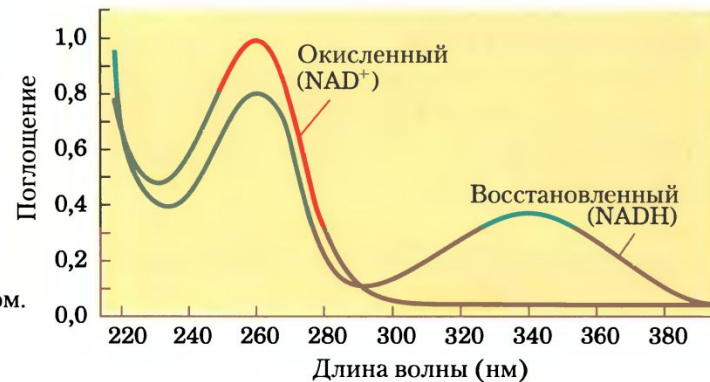


$\text{NAD}^+/\text{NADH} > 1$

катаболизм

$\text{NADP}^+/\text{NADHP} < 1$

анаболизм



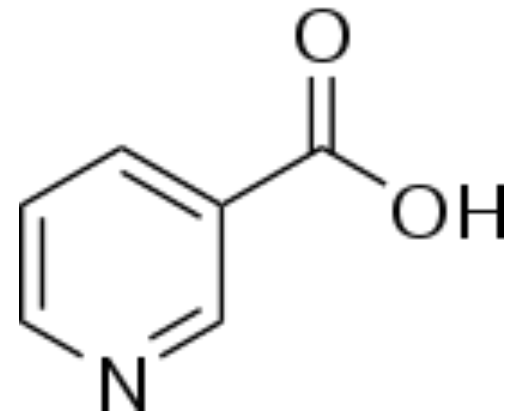
а

б

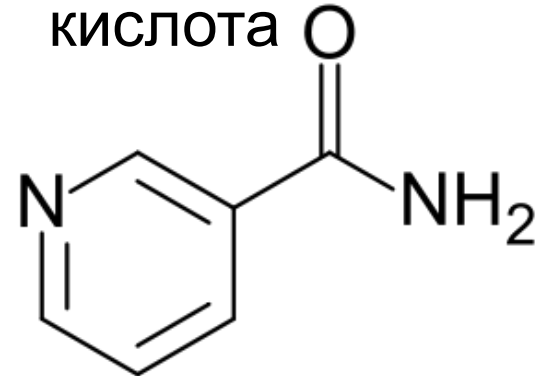
- никотинамидадениндинуклеотид(фосфат)
- ОВР: Перенос H⁻ (2e⁻ + 1 H⁺)
- Кофермент оксидоредуктаз
- Сигналинг
- Водорастворим
- Недостаток: пеллагра

Синтез NAD(P)⁺

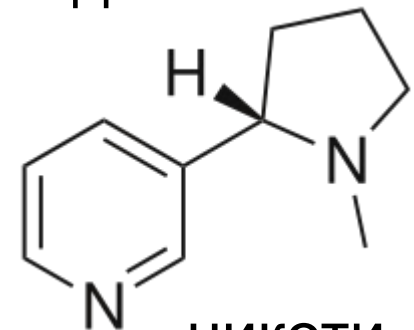
- Из триптофана (Trp) (мало у животных)
 - Из витамина В₃ (PP) – алкалоида из Trp:
 - Из никотиновой кислоты (ниацина)
 - Из никотинамида
- Не из никотина



НИКОТИНОВАЯ
КИСЛОТА

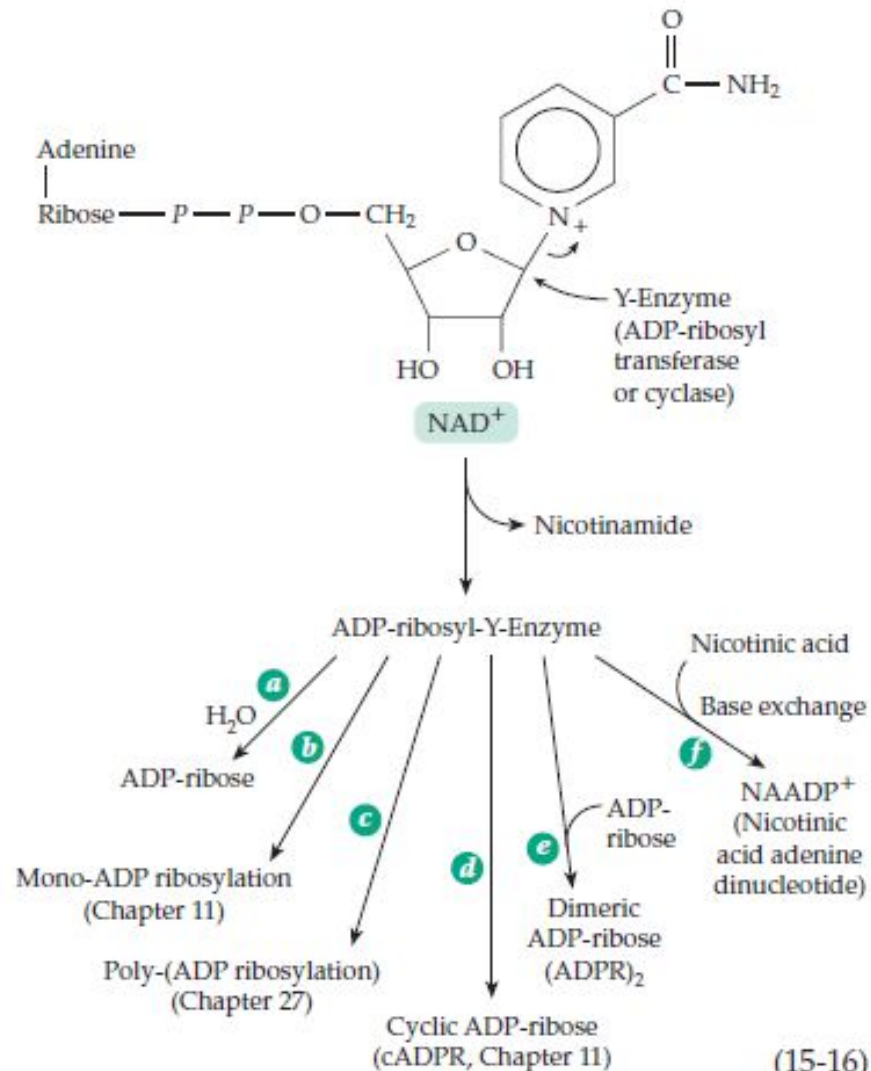


НИКОТИНАМИ
Д



НИКОТИ

NAD(P)⁺ СИГНАЛИНГ

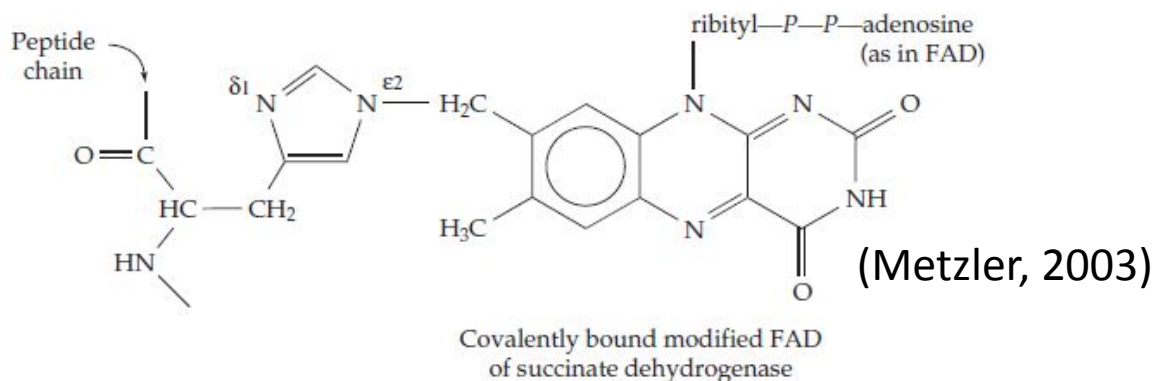
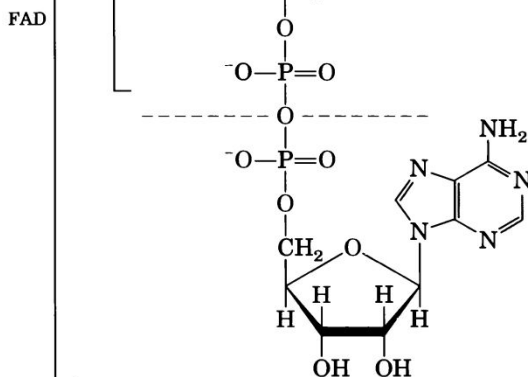
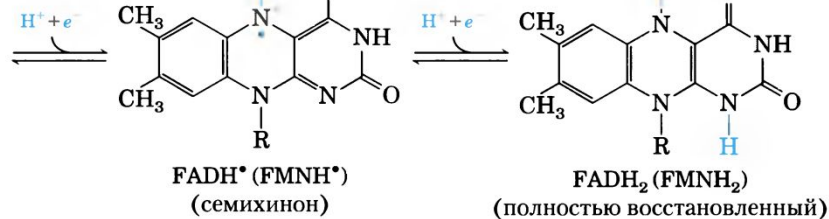
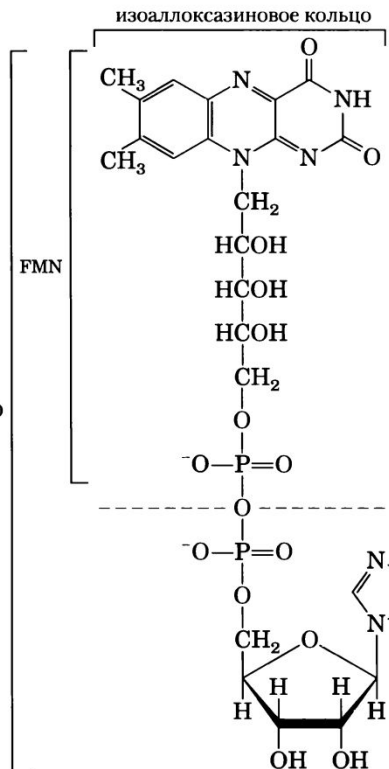


(15-16)

(Metzler, 2003)

FAD и FMN

(Ленинджер, 2014)

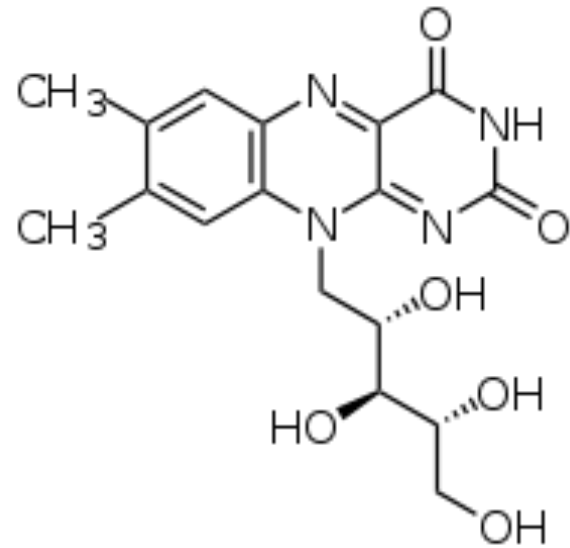


ковалентная связь с белком в
сукцинатдегидрогеназе

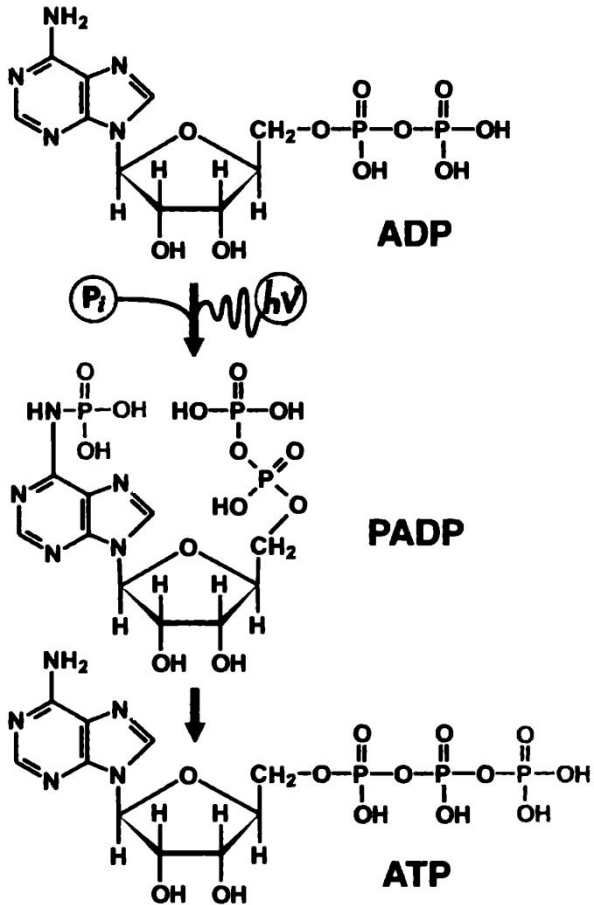
- флавинамидадениндинуклеотид (FAD), флавинаденинмононуклеотид (FMN)
- ОВР: Перенос $2\text{e}^- + 2\text{H}^+$
- кофермент оксидоредуктаз, ДНК-

Рибофлавин (витамин В₂)

- У растений и бактерий синтезируется из ГМФ
- Производные:
 - FAD
 - FMN
 - Криптохромы
 - ДНК фотолиаза
 - кофермент F₄₂₀ метаногенов
 - розеофлавин – антибиотик
Streptomyces davawensis



Адениновая ручка



ковалентно связанные
кофакторы рибозимов РНК-
мира?

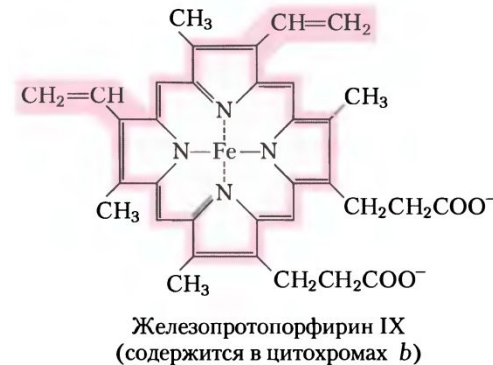
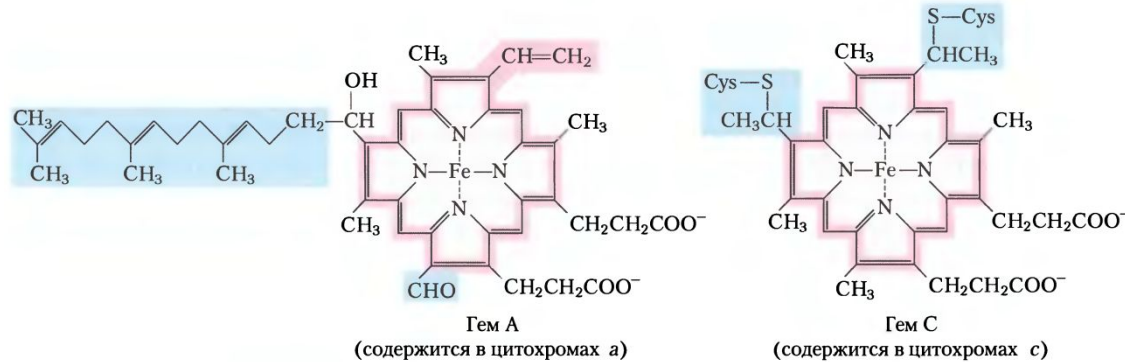
(Скулачев и др.,
2010)

гипотеза

аденинового фотосинтеза:
передача энергии кванта?

Цитохромы

- белок+ гем + Fe^{2+}
 - ОВР: $1 e^-$
 - cyt P450:
гидроксилирование
- ## НЕ ВИТАМИН



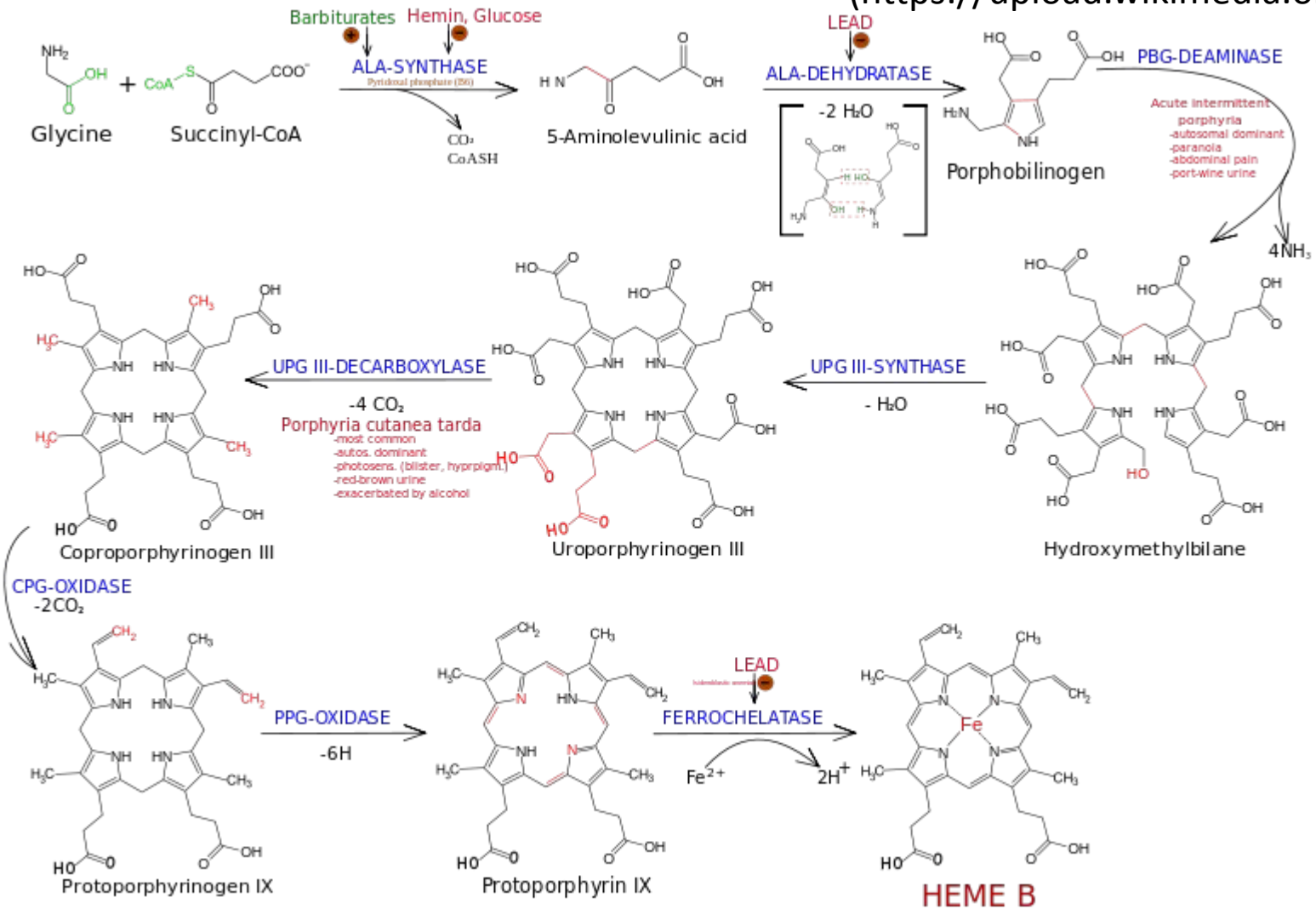
(Ленинджер,
2014)

гем синтезируется из:

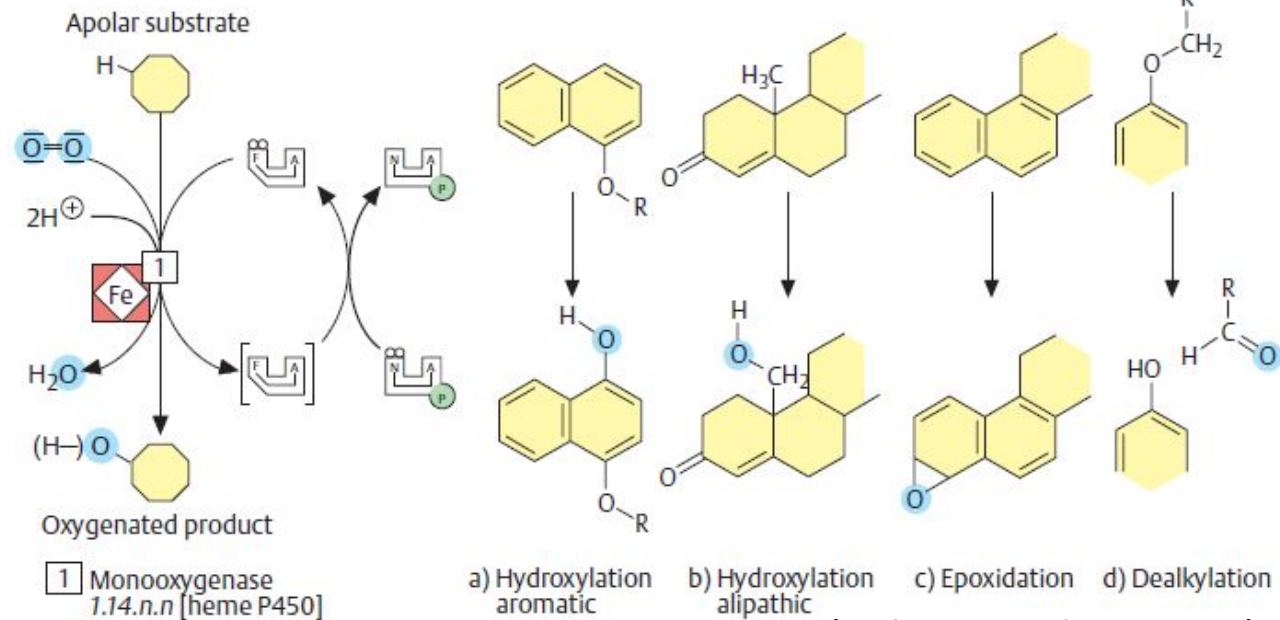
- глицин и SucCoA
(животные, дрожжи,
бактерии)
- глутамил-тРНК
(пластиды,
цианобактерии,
бактерии)

Синтез гема

(<https://upload.wikimedia.org>)

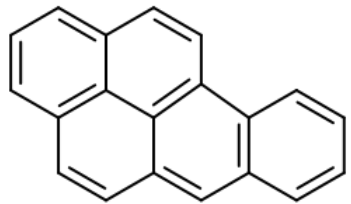


Цитохром P 450

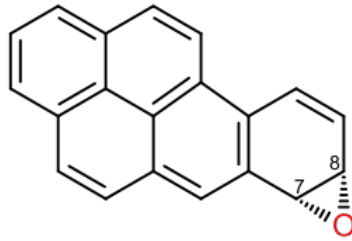
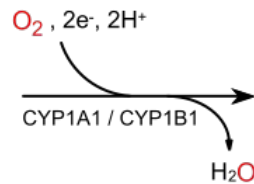


- Поглощает квант света с длиной волны 450 нм
- Моноксигеназа (оксидоредуктаза)
- 700 изоформ
- Кофакторы: cyt b, FAD, NADPH, иногда еще FMN
- Повышение гидрофильности неполярных соединений (легче работать и выводить)
- Биосинтез стероидов, желчных кислот, эйкозаноидов, витамина D, лигнина и гидроксильных жирных кислот (у растений)
- Деградация этанола, ксенобиотиков, лекарств
- Находится в митохондриях/микросомах в печени и стероид-синтезирующих клеток

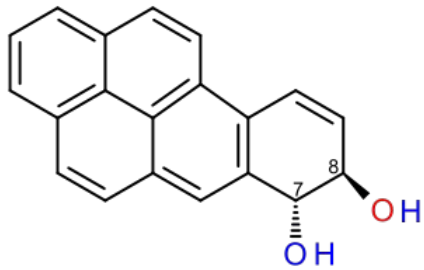
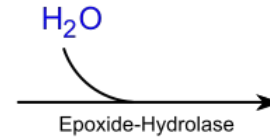
Цитохром Р 450 делает канцероген



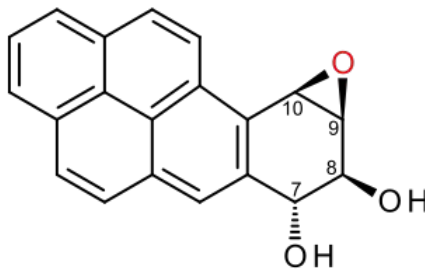
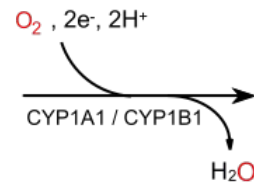
benzo[a]pyrene



(+)benzo[a]pyrene-7,8-epoxide

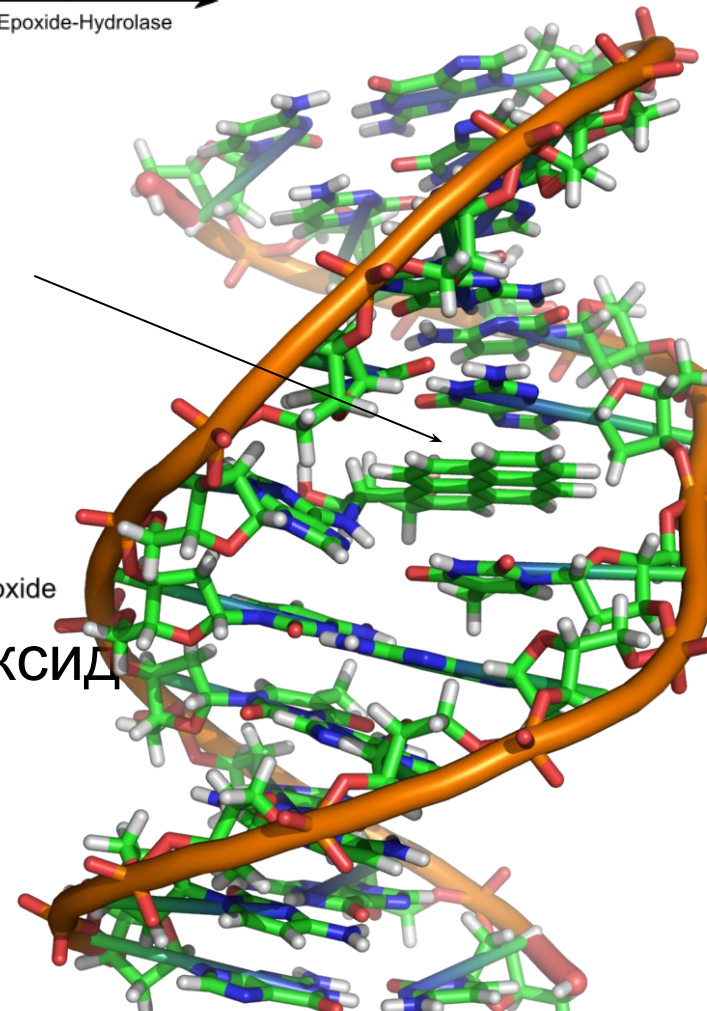


(-)benzo[a]pyrene-7,8-dihydrodiol

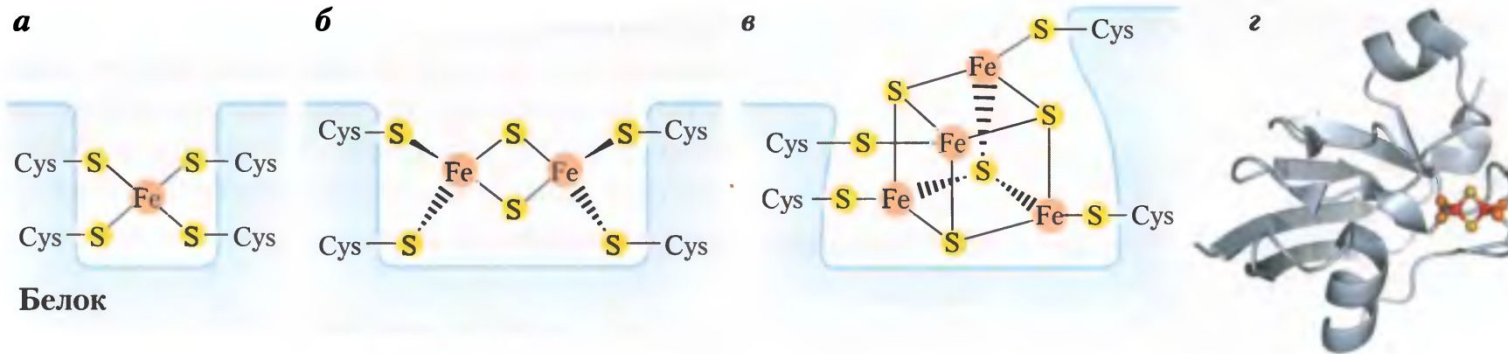


(+)benzo[a]pyrene-7,8-dihydrodiol-9,10-epoxide

канцерогенный эпоксид
бензо(а)пирена



FeS кластеры



Белок

(Ленинджер,
2014)

- обычно собираются сами
- Могут быть и другие металлы (Cu, Ni, Co ...)
- ОВР: $1 e^-$

НЕ ВИТАМИН

(Ленинджер,
2014)

ОВР

Окисление: $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^{-}$

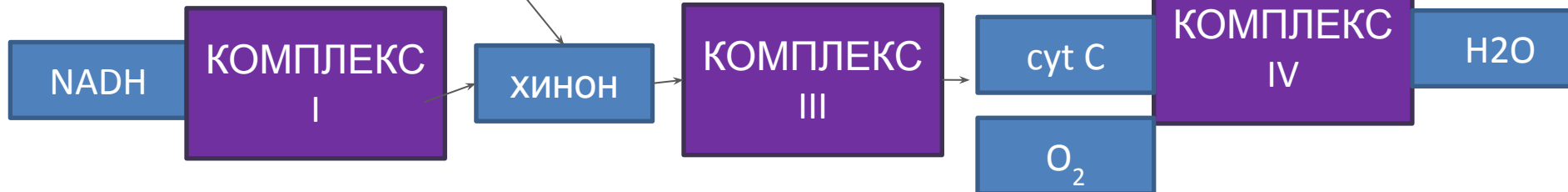
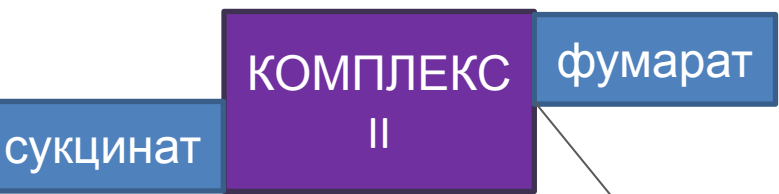
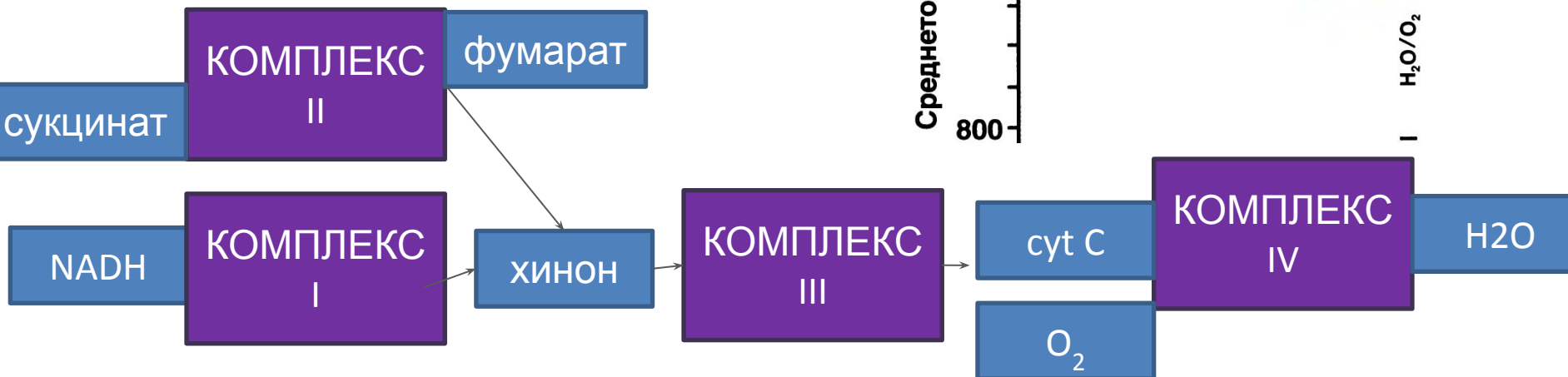
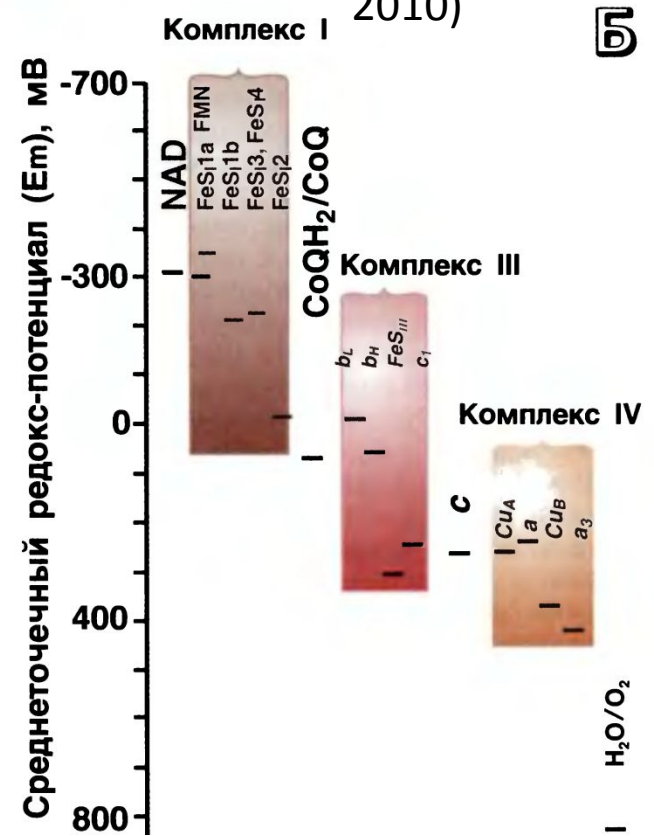
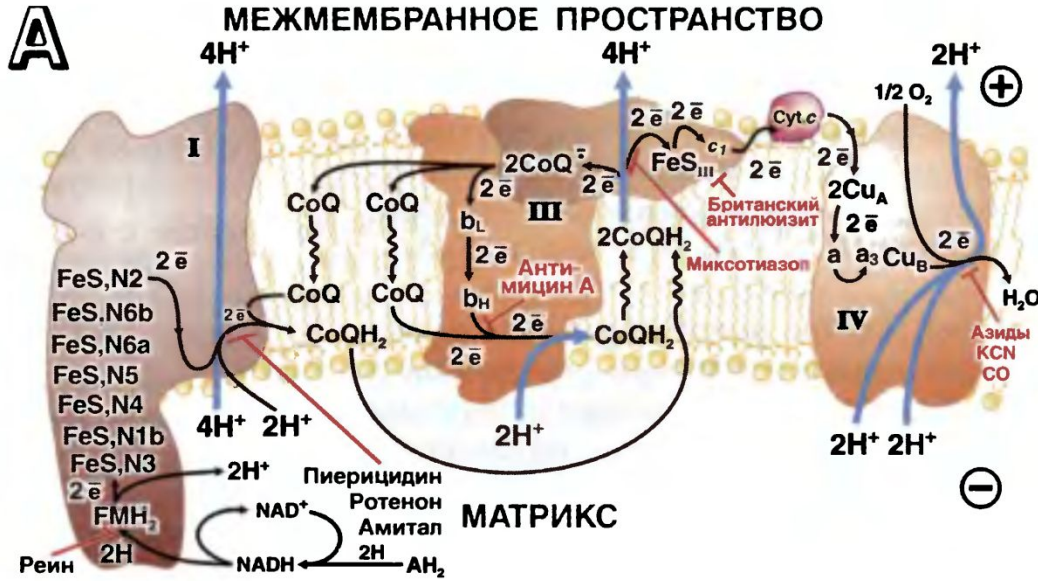
Восстановление: $\text{Cu}^{2+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+}$

- Любое вещество может и принять, и отдать электрон.
- Но в паре одно из веществ более склонно отдать, а другое – принять (разница восстановительных потенциалов, dE).
- За счет разницы потенциалов можно

Полуреакция	E° , В
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	0,816
$\text{Fe}^{3+} + e^{-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{NO}_3^{-} + 2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow \text{NO}_2^{-} + \text{H}_2\text{O}$	0,421
Цитохром <i>f</i> (Fe^{3+}) + $e^{-} \rightarrow$ цитохром <i>f</i> (Fe^{2+})	0,365
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (феррицианид) + $e^{-} \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,36
Цитохром <i>a</i> ₃ (Fe^{3+}) + $e^{-} \rightarrow$ цитохром <i>a</i> ₃ (Fe^{2+})	0,35
$\text{O}_2 + 2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0,295
Цитохром <i>a</i> (Fe^{3+}) + $e^{-} \rightarrow$ цитохром <i>a</i> (Fe^{2+})	0,29
Цитохром <i>c</i> (Fe^{3+}) + $e^{-} \rightarrow$ цитохром <i>c</i> (Fe^{2+})	0,254
Цитохром <i>c</i> ₁ (Fe^{3+}) + $e^{-} \rightarrow$ цитохром <i>c</i> ₁ (Fe^{2+})	0,22
Цитохром <i>b</i> (Fe^{3+}) + $e^{-} \rightarrow$ цитохром <i>b</i> (Fe^{2+})	0,077
Убихинон + $2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow$ убихинол + H_2	0,045
Фумарат ²⁻ + $2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow$ сукцинат ²⁻	0,031
$2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_2$ (при стандартных условиях, pH 0)	0,000
Кротонил-СоА + $2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow$ бутирил-СоА	-0,015
Оксалоацетат ²⁻ + $2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow$ малат ²⁻	-0,166
Пируват ⁻ + $2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow$ лактат ⁻	-0,185
Ацетальдегид + $2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow$ этанол	-0,197
$\text{FAD} + 2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow \text{FADH}_2$	-0,219 ^a
Глутатион + $2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow$ $\rightarrow 2$ восстановленных глутатиона	-0,23
$\text{S} + 2\text{H}^{+} + 2e^{-} = \text{H}_2\text{S}$	-0,243
Липоевая кислота + $2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow$ \rightarrow дигидролипоевая кислота	-0,29
$\text{NAD}^{+} + \text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow \text{NADH}$	-0,320
$\text{NADP}^{+} + \text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow \text{NADPH}$	-0,324
Ацетоацетат + $2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow$ β -гидроксibuтират	-0,346
α -Кетоглутарат + $\text{CO}_2 + 2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow$ изоцитрат	-0,38
$2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_2$ (при pH 7)	-0,414
Ферредоксин (Fe^{3+}) + $e^{-} \rightarrow$ ферредоксин (Fe^{2+})	-0,432

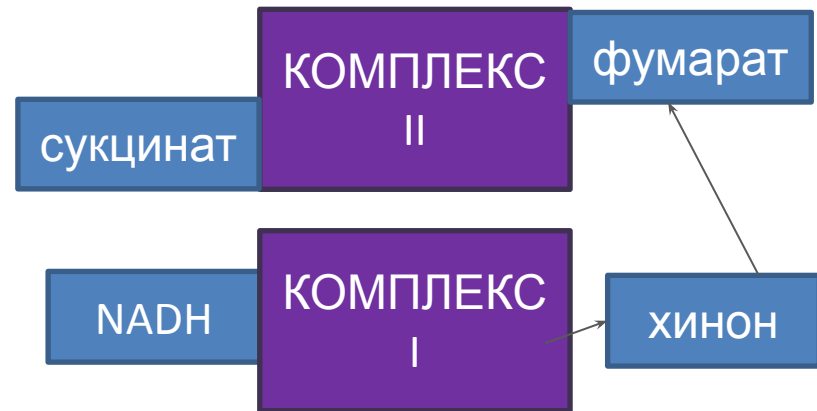
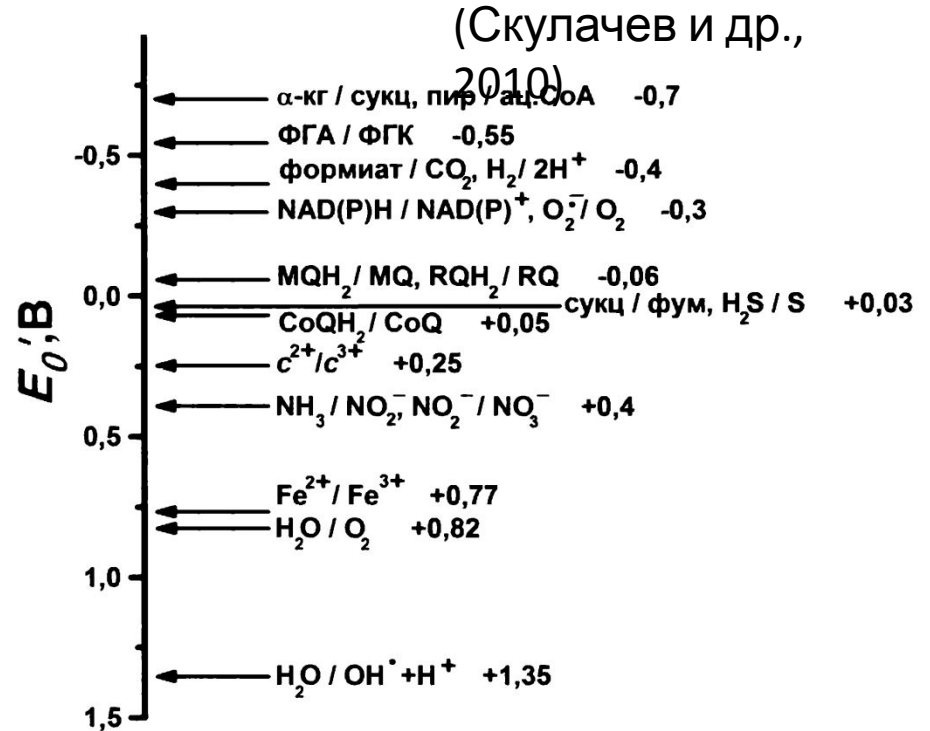
ЭТЦ митохондрий

(Скулачев и др., 2010)



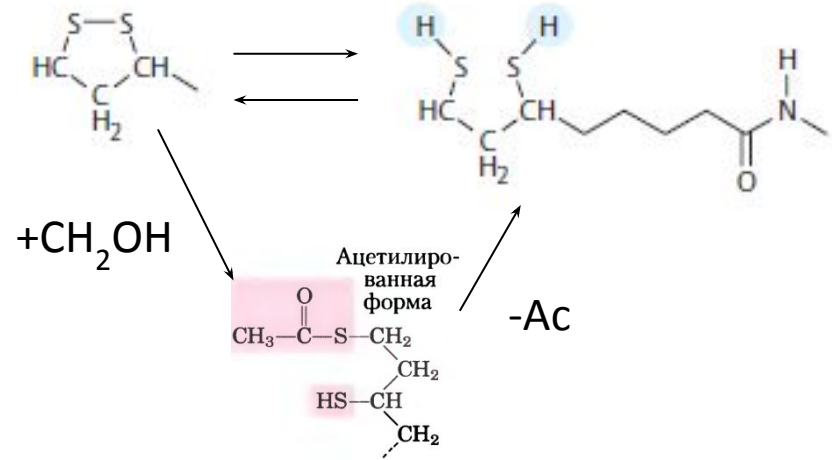
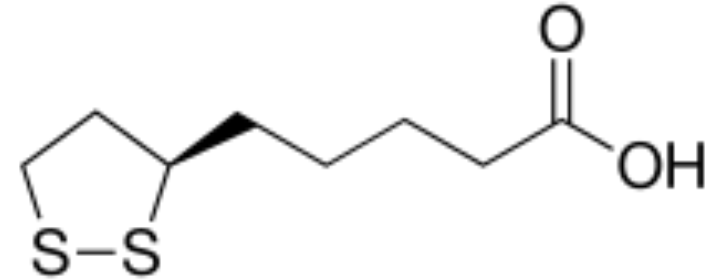
Фумаратное дыхание

- Анаэробное дыхание
- Бактерии, имаго аскарид (с хорошо развитыми митохондриями)
- MQ вместо RQ
- Конечный акцептор электронов – фумарат через комплекс II



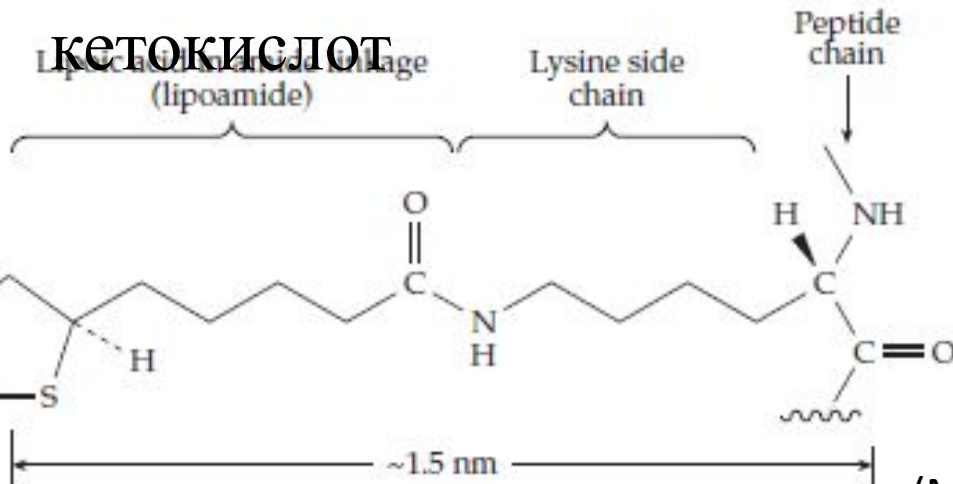
Липоевая кислота

- Мы можем синтезировать из октановой (капроновой) кислоты и SAM
- бывший «Витамин N»
- ОВР в дегидрогеназных комплексах α -кетокислот

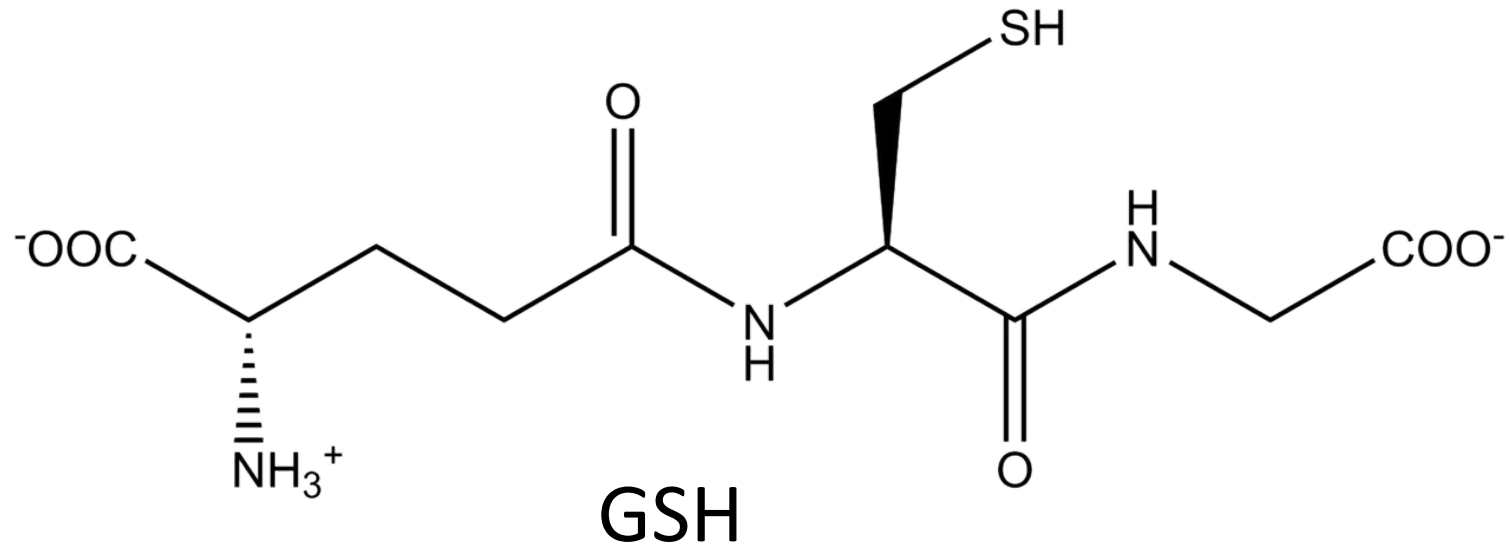


(Metzler, 2003, Ленинджер, 2014)

(Metzler, 2003)

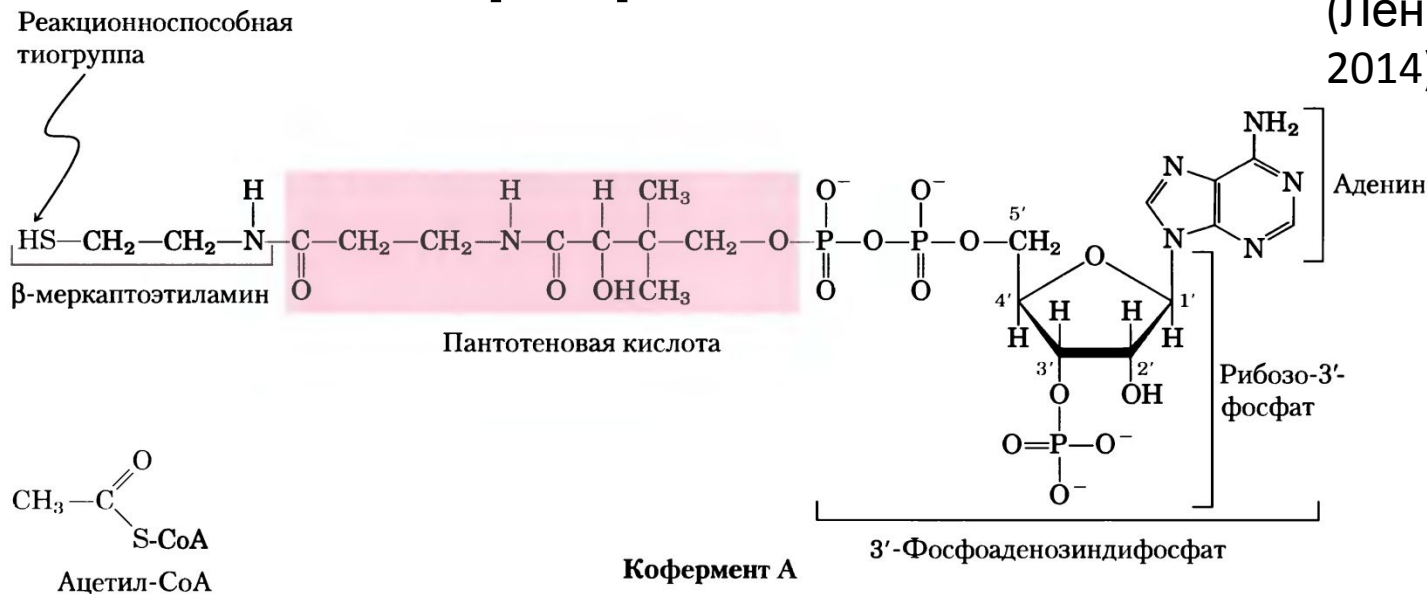


Глутатион похож на липоевую кислоту



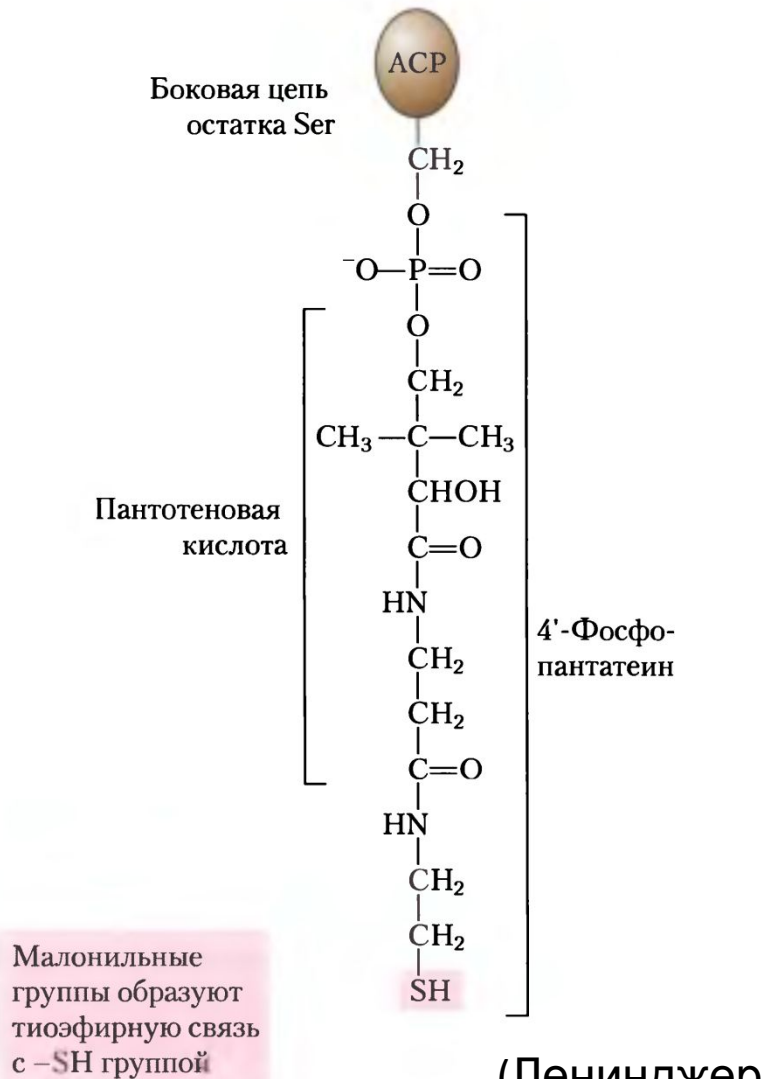
Кофермент А (CoA)

(Ленинджер,
2014)



- Перенос активированных остатков кислот
- Синтез: Cys+ АТР+ Пантотеновая кислота (Витамин В₃): пантотеновая кислота (из Val) + β -Ala (из урацила)
- кофермент 4% всех известных ферментов

Ацилпереносящий белок (АСР)

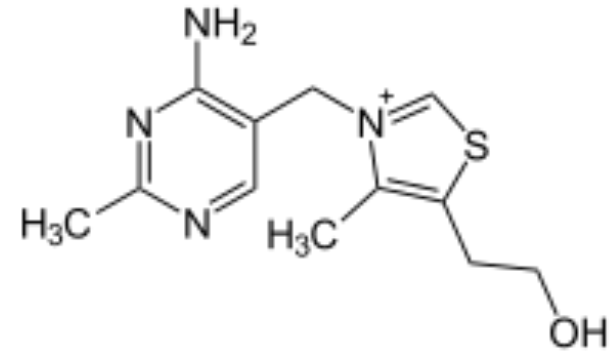


- Тоже содержит пантотеновую кислоту
- выполняет функции переноса остатков кислот в синтезе жирных кислот

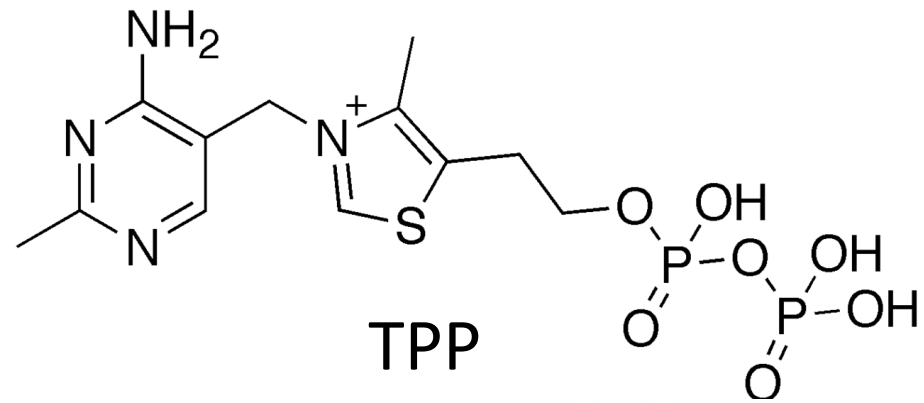
(Ленинджер, 2014)

Тиамин (Витамин В₁)

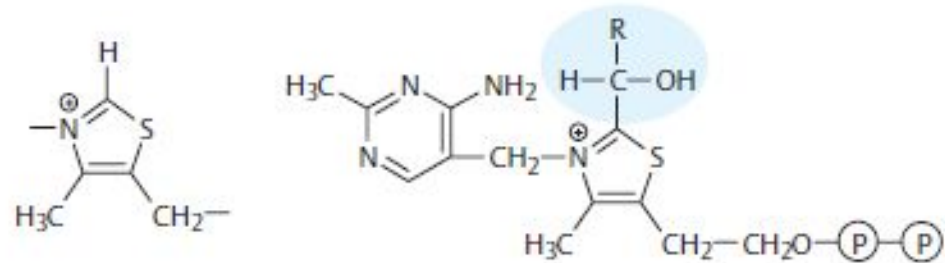
- Тиаминопирофосфат (TPP, TDP)
- Синтезируется у растений, бактерий из интермедиантов немеволанатного пути биосинтеза изопреноидов (из 3-ФГА) и IMP
- переносе гидроксильных групп ("активированных альдегидов"),
- Гиповитаминоз: бери-бери



тиами
H



TPP



(Kolman, Rohm, 2005)

Ферменты,

содержащие ТРР

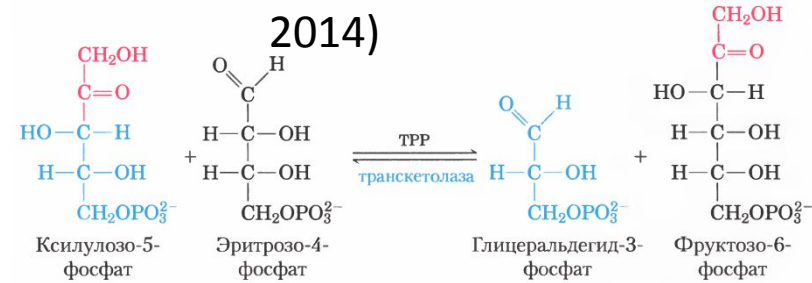
1. Неокислительные:

- Транскетолаза (метаболизм пентоз в ПФШ, фотосинтезе)
- Пируват декарбоксилаза (спиртовое брожение)
- Индолпируват декарбоксилаза (синтез ИУК)
- Бензилформиат декарбоксилаза (утилизация бензоата у бактерий)
- Глиоксилат карболиаза (конденсация глиоксилатов)
- Ацетолакатат синтаза (синтез Val, Leu)
- 1-дезоксид-D-ксилулозо 5-фосфат синтаза (мевалонат-независимый путь синтеза изопреноидов)
- Фосфокетолаза (формирование высокоэнергетического ацетилфосфата)

2. Окислительное декарбоксилирование:

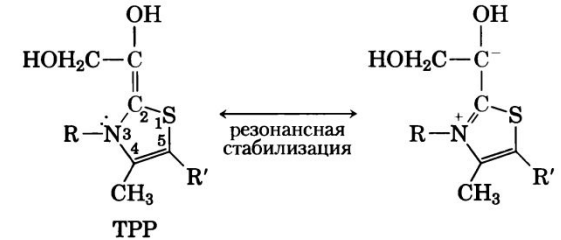
- Дегидрогеназные комплексы α-кетокислот
- Пируват оксидаза (брожение бактерий)
- Пируват:ферридоксин оксидоредуктаза
- Индолпируват:ферридоксин оксидоредуктаза

(Ленинджер, 2014)



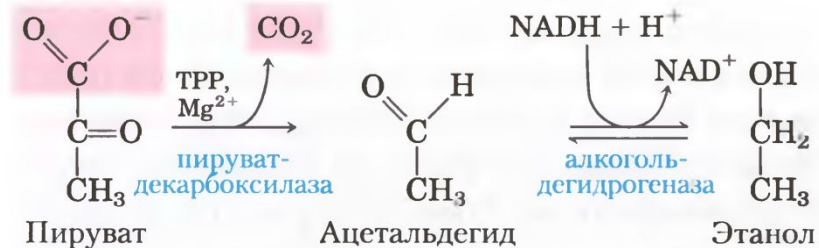
a

Транскетолаза



транскетола

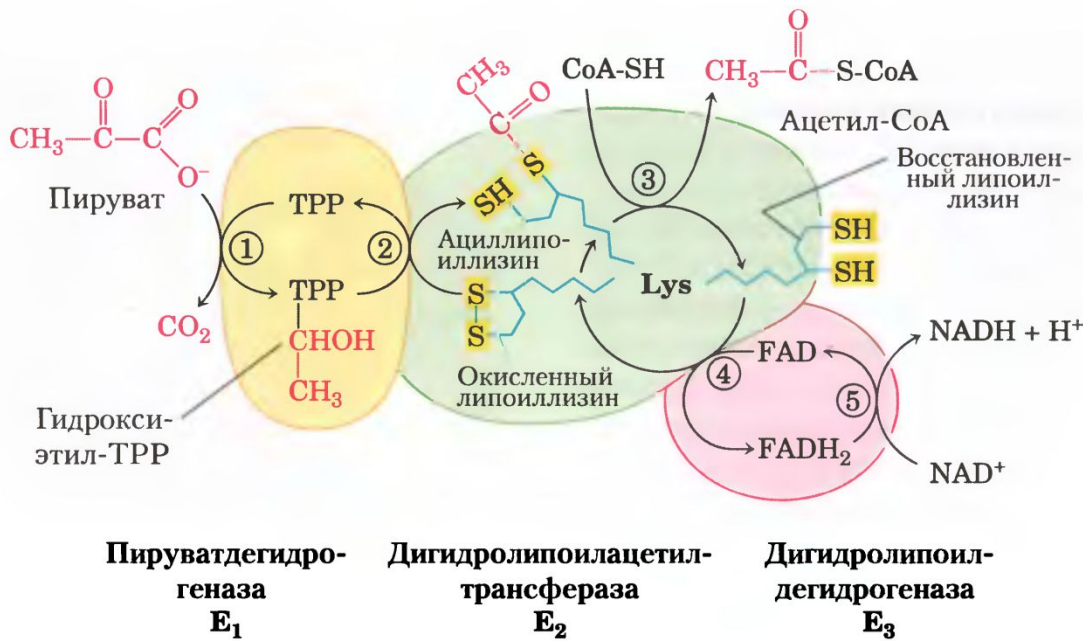
за



пируватдекарбоксила

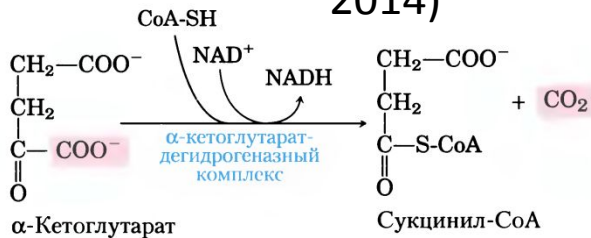
за

Дегидрогеназный комплекс α-кетокислот

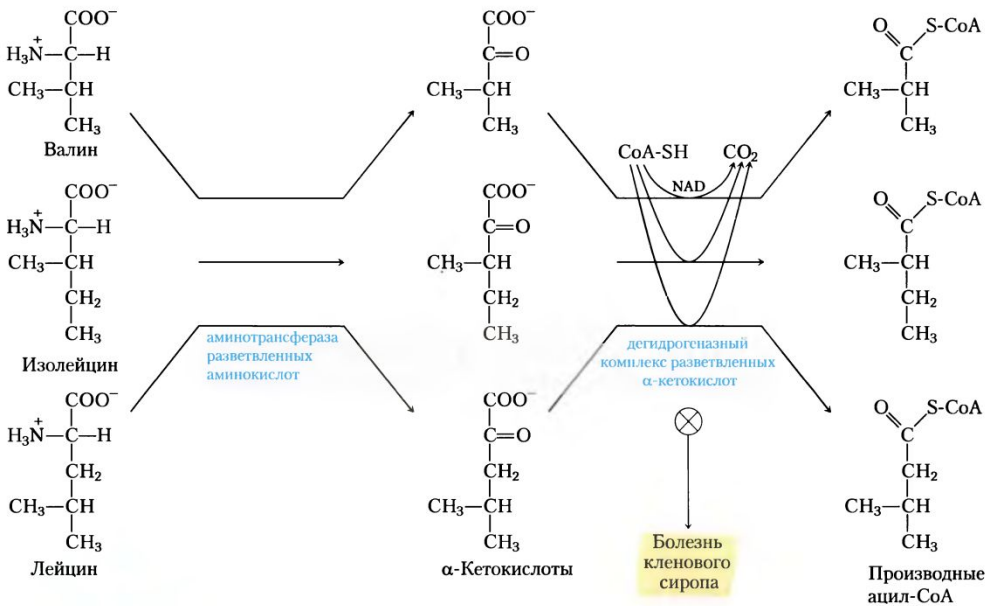


пируватдегидрогеназный комплекс
 переход от гликолиза к АсСоА

(Ленинджер, 2014)

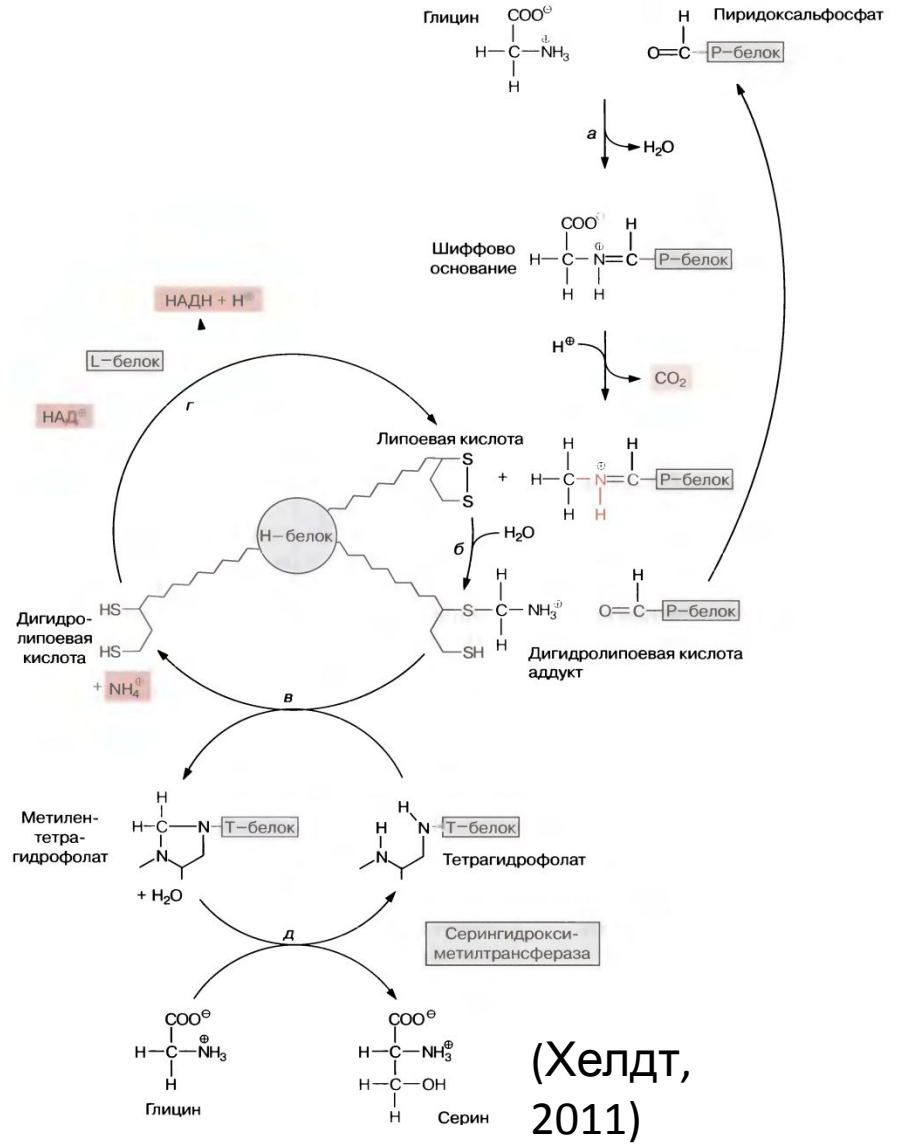


α-кетоглутаратдегидрогеназный комплекс
 цикл Кребса



дегидрогеназа
 разветвленных аминокислот
 катаболизм углеродного
 скелета аминокислот
 Мутации: болезнь кленового
 сиропа

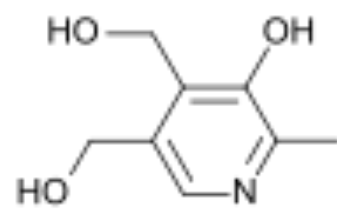
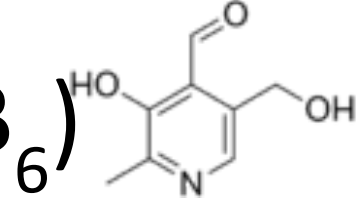
(Ленинджер,
 2014)



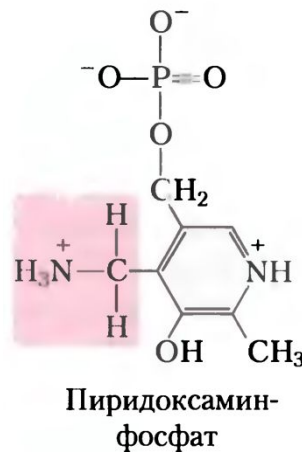
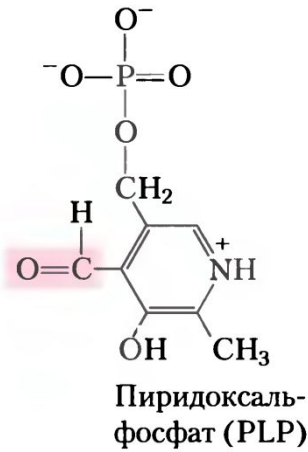
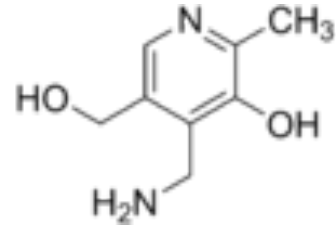
серингидроксиметилтрансферазный
 комплекс:
 2 Gly -> Ser + CO₂ + NH₄
 фотодыхание растений

Пиридоксаль (Витамин В₆)

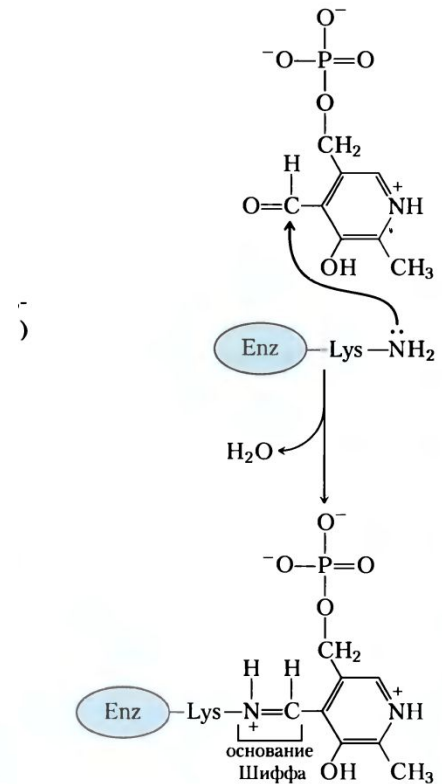
- Витамин В₆ : Пиридоксаль, пиридоксин, пиридоксамин
- Синтезируется из интермедиатов немеволанатного пути биосинтеза изопреноидов (из 3-ФГА)
- Пиридоксальфосфат (PLP)
- Образует Шиффово основание с аминогруппой субстрата
- «Биохимический станок аминокислоты»



Витамин В₆

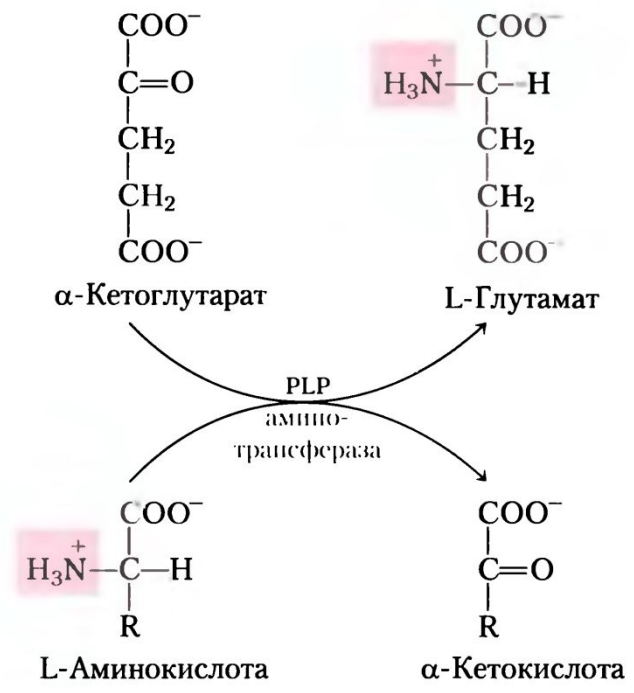


a (Ленинджер,



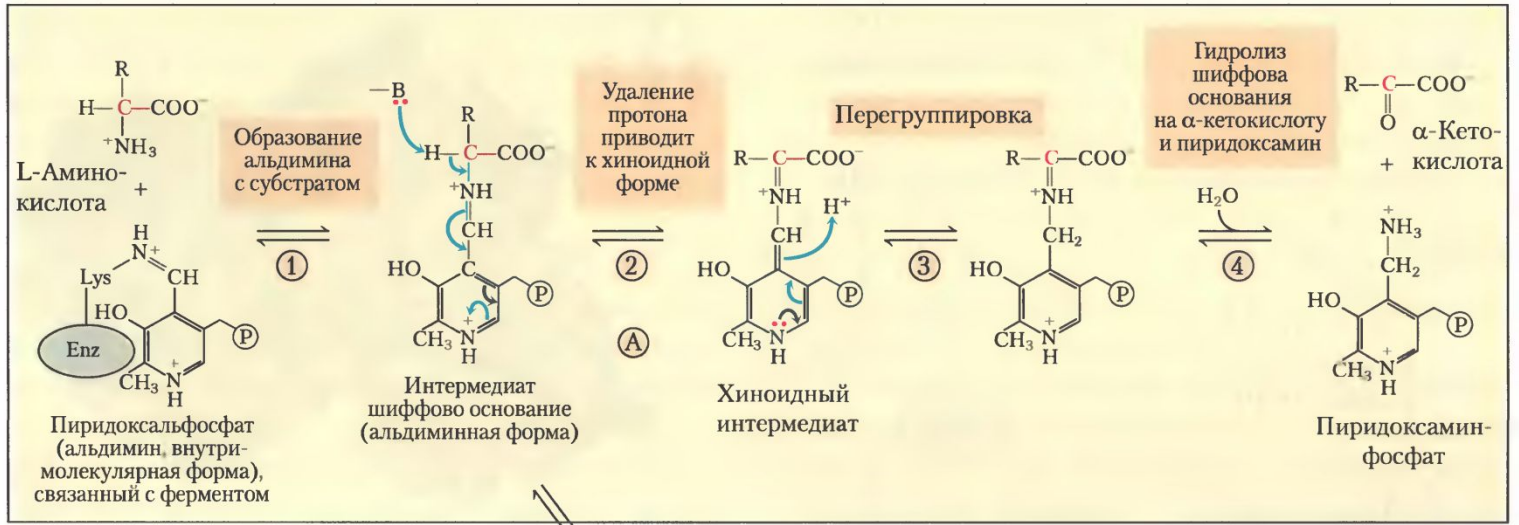
б

- удаление α -атома H^+ (Ленинджер, 2004)
 - рацемизация (D-аминокислоты для пептидогликана)
 - циклизация (SAM \rightarrow этилен)
 - перенос аминогрупп
- β -элиминирование или замена
 - дезаминирование
 - тирозин фенол лиаза/синтаза
 - триптофан индол лиаза/синтаза
 - цистеин β -лиаза/синаза
 - синтез РНК-SeCys интермедиатов
- Декарбоксилирование
 - амиды
 - ГАМК
- Удаление или перемещения R
- Реакции с кетимиными интермедиатами
- Гликоген фосфорилаза (кислотный катализ фосфатом)
- НАОБОРОТ пиридоксинаминфосфат: с кетогруппой 3,6-дидезоксигексозы (бактериальная клеточная стенка)

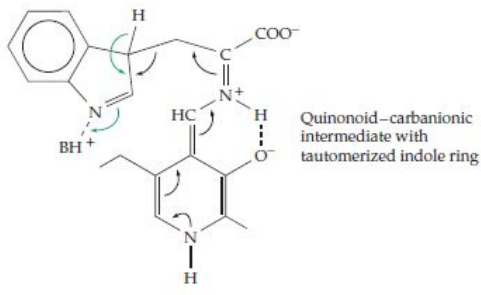


трансаминирование
 аминотрансферазами
 (Браунштейн, Крицман,

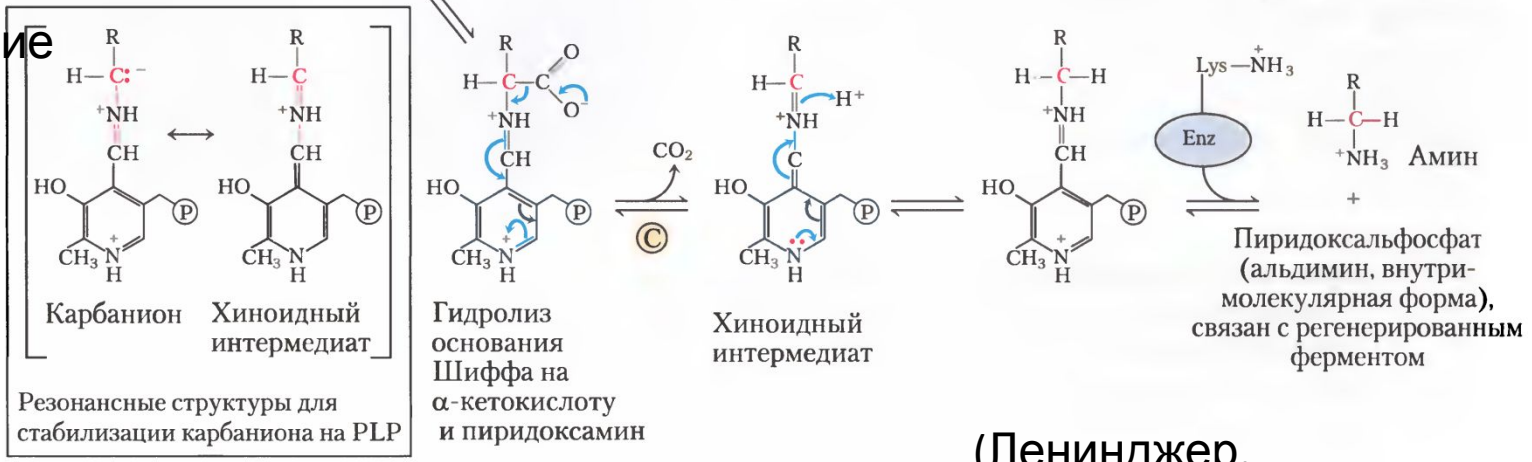




(Metzler, 2003)



β -элиминирование

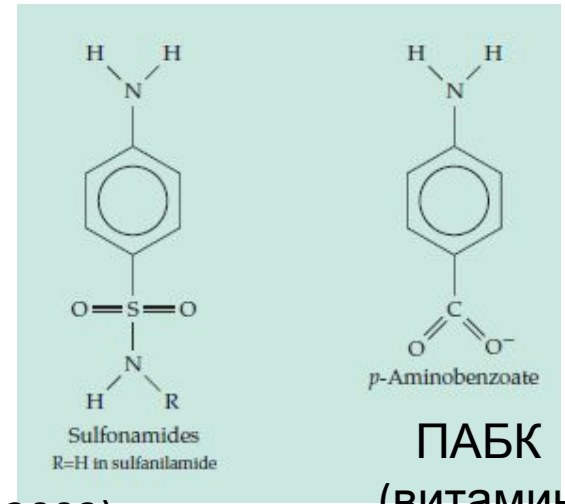


(Ленинджер,

Фолиевая кислота (Витамин

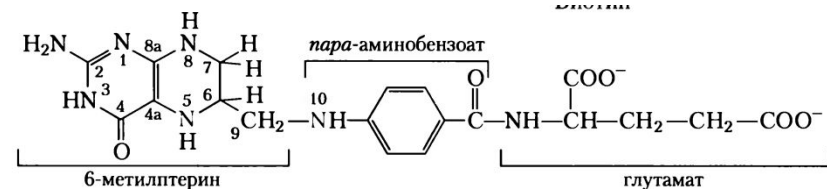
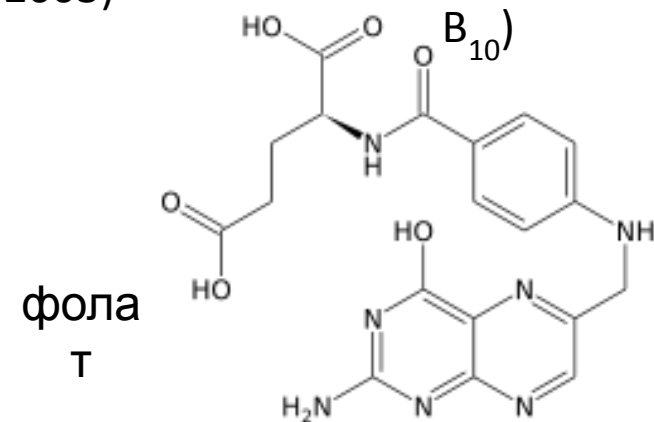
B_9)

- Птерин: молибдоптерин, метаноптерин, кофермент ДНК-фотолиаз, пигменты беспозвоночных (глаза дрозофил)
- Фолиевая кислота: птерин (из ГМФ, родственники FAD), аминокбензоат (из ПАБК в Шокиматном пути), Glu
- тетрагидрофолиевая кислота (ТГФ, THF)
- перенос CHO , CH_2OH и CH_3 фрагментов
- Гиповитаминоз: нарушение эритропоэза
- Бактерии: подавляется сульфаниламидными препаратами



(Metzler, 2003)

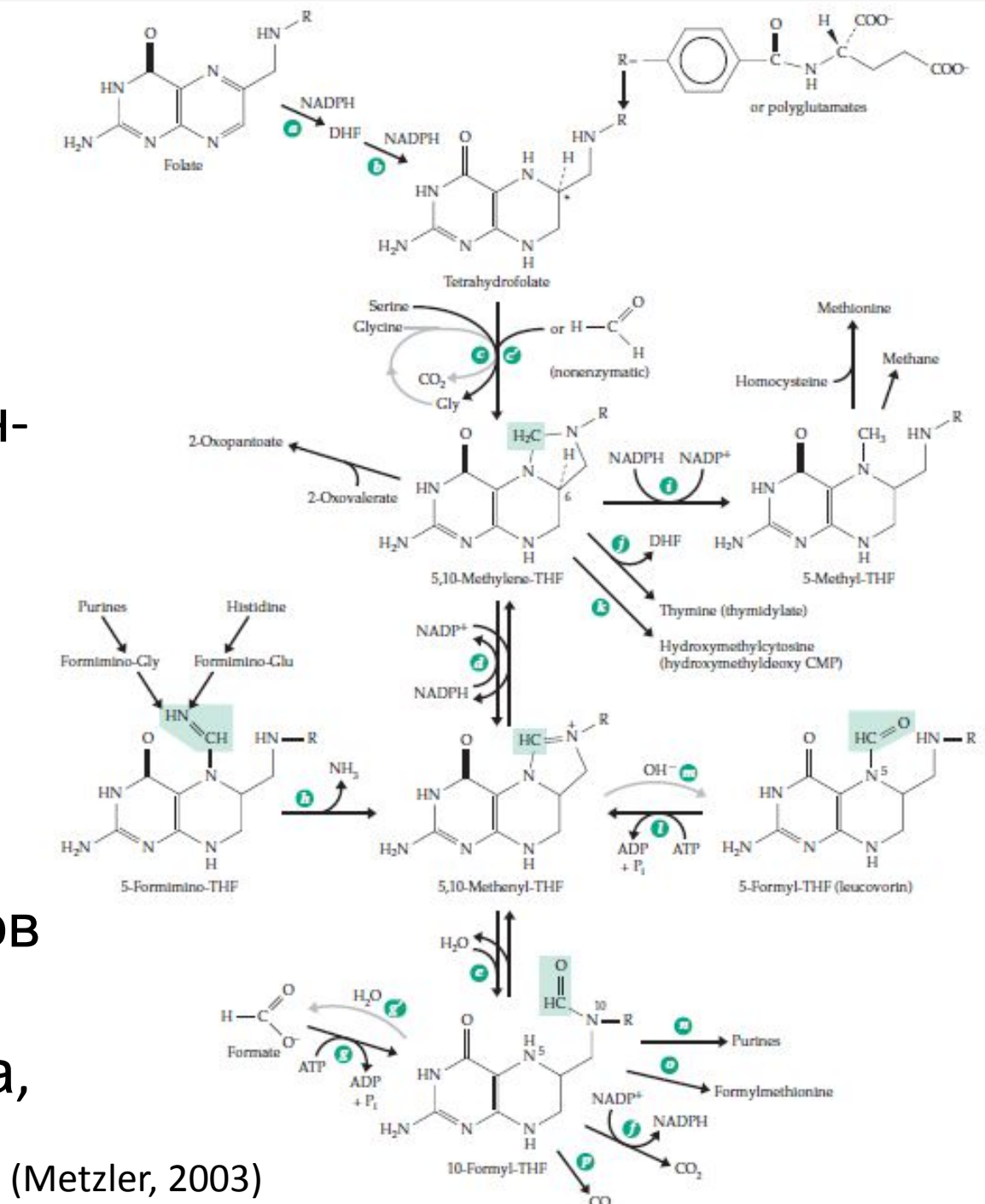
(ВИТАМИН



(Ленинджер,

Тетрагидрофолат (H₄-фолат)

- Ser – основной донор
- Глицин декарбоксилаза (синтез глицина из CO_2 , NH_4^+ и метилентГФФ)
- утилизация формиата, включение его в биосинтез
- Катаболизм His
- Катаболизм пуринов
- Синтез тимидина, оксиметилцитозина, 2-оксопантоата
- Метилщипная группа

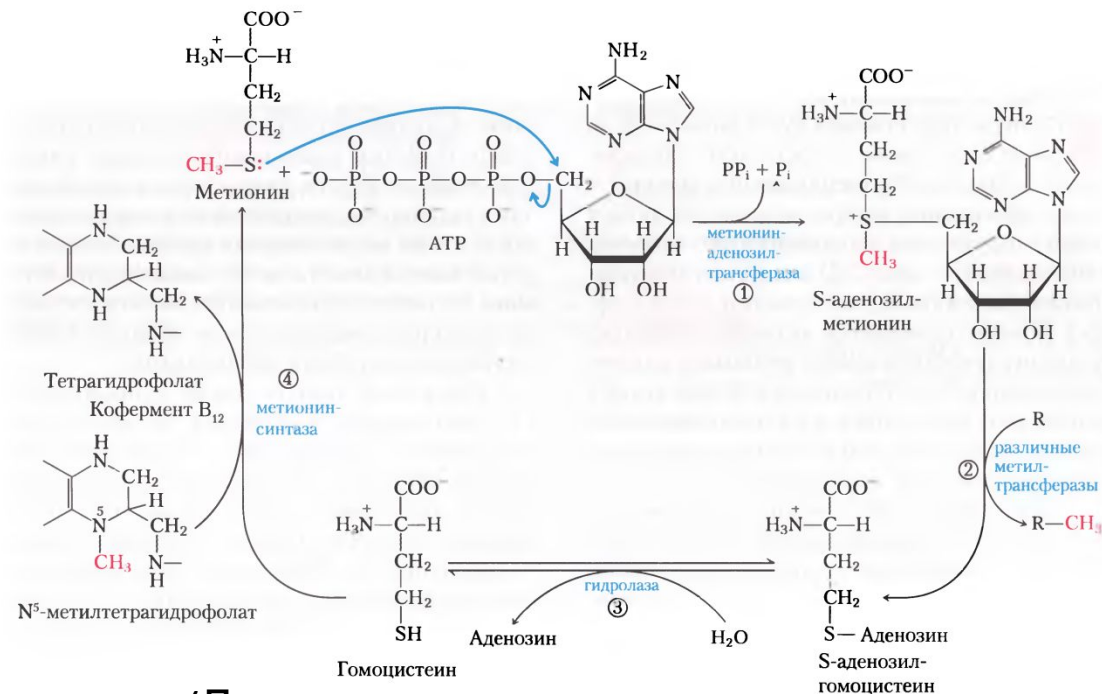


(Metzler, 2003)

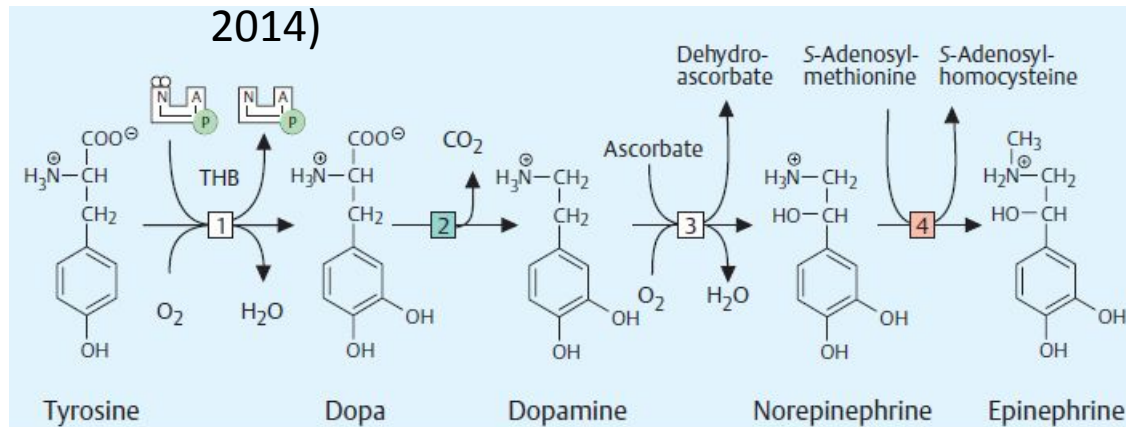
S-аденозил-Met (SAM, AdoMet)

- Синтез: ADP-рибозилирование Met
- Met – витамин U
- Перенос «активированной CH₃-группы»:
 - метилирование ДНК
 - метилирование белков
 - синтез полиаминов
 -
- СИНТЕЗ ЭТИЛЕНА

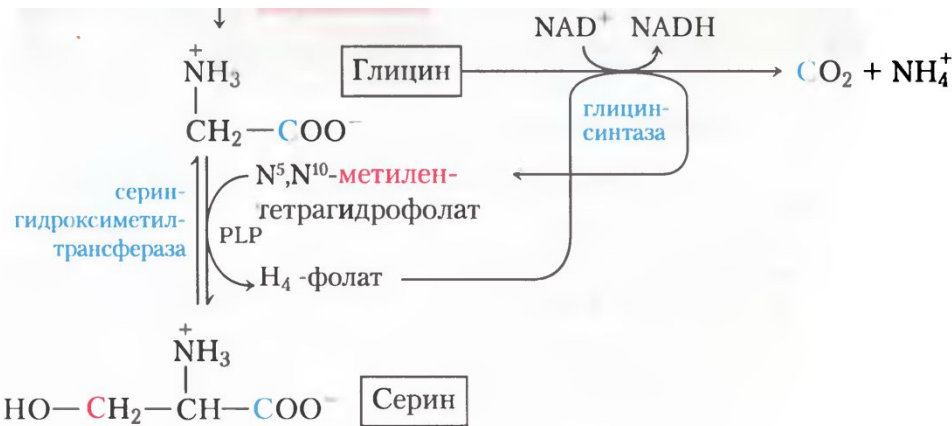
(Kolman, Rohm, 2005)



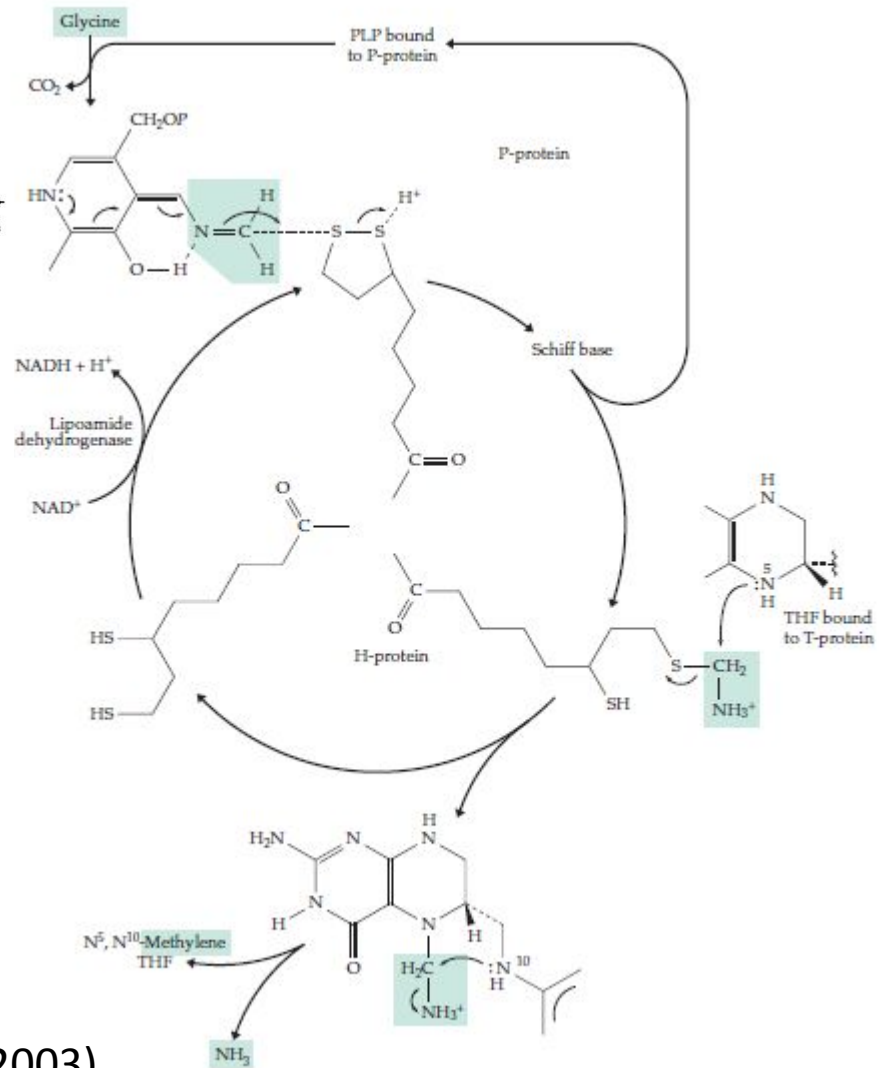
(Ленинджер, 2014)



Связь глицина и серина



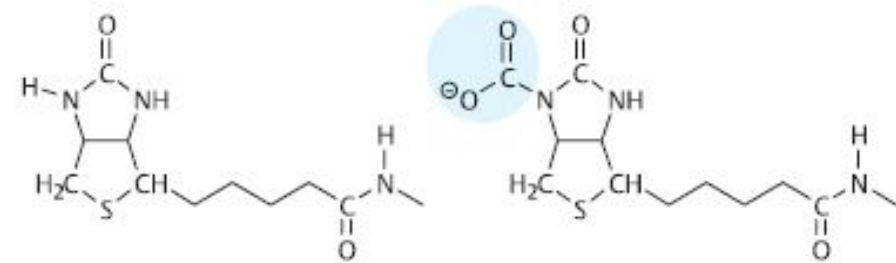
(Ленинджер, 2014)



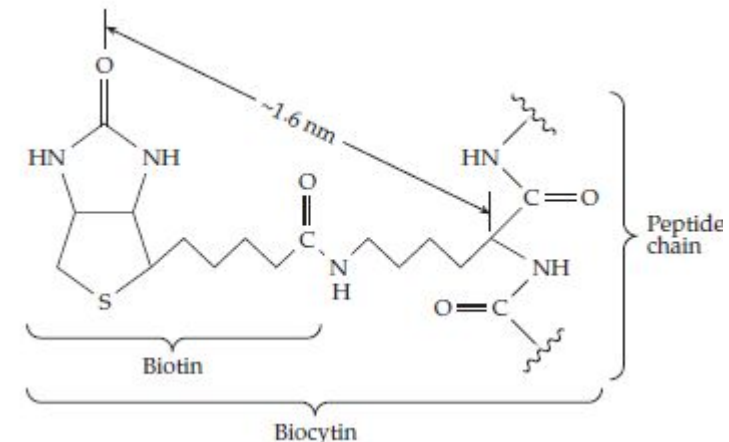
(Metzler, 2003)

Биотин (витамин В₇, H, coR)

- Синтезируется из аланина и пименоил-СоА (7-карбоксигептаноил-СоА) микрофлорой кишечника
- АТФ-зависимый перенос CO₂ в органических соединениях
- Хорошо связывается с авидином (белок куриного яйца). Так что при употреблении большого числа сырых куриных яиц может наступить гиповитаминоз. Также со стрептавидином
- β-карбоксилирование HCO₃⁻:
 - Пируват карбоксилаза (глюконеогенез)
 - Оксалоацетат декарбоксилаза
 - Ацетил-СоА карбоксилаза
 - Пропионил-СоА карбоксилаза/ (окисление нечетных ЖК)
 - метилмалонил декарбоксилаза
 - β-метилкротонил-СоА -карбоксилаза (катаболизм Leu)
- Карбомаилфосфат синтетаза (мочевина)
- Биотин-содержащие Na-насосы бактерий

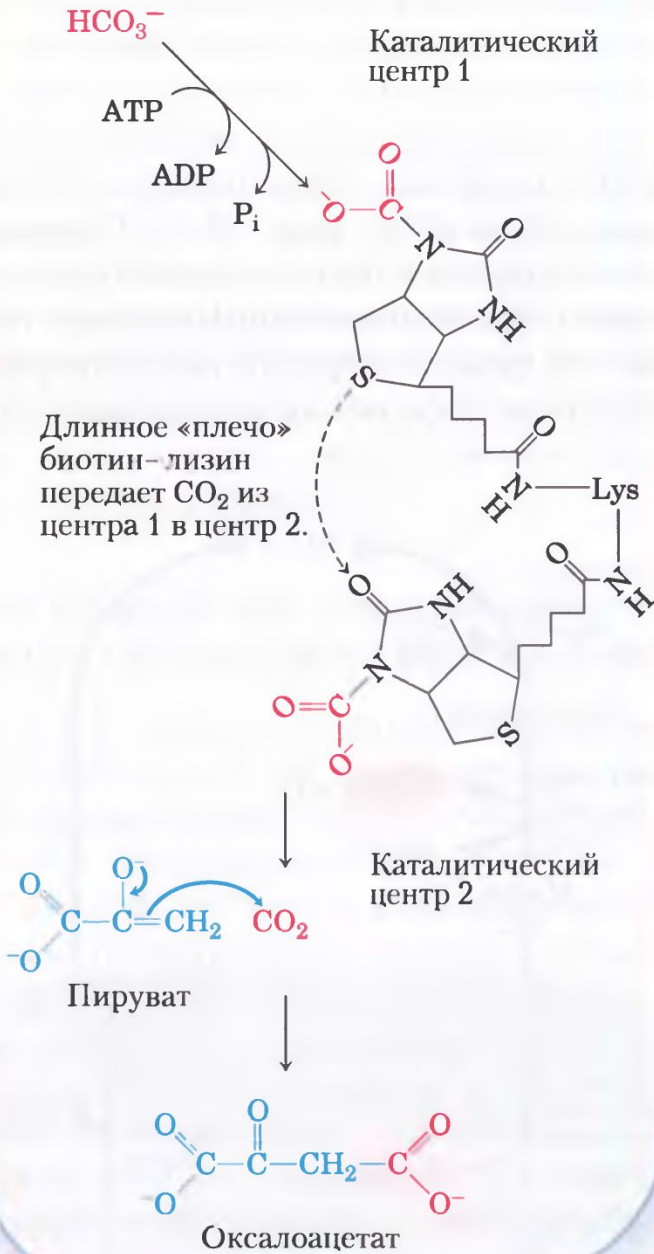


(Kolman, Rohm, 2005)

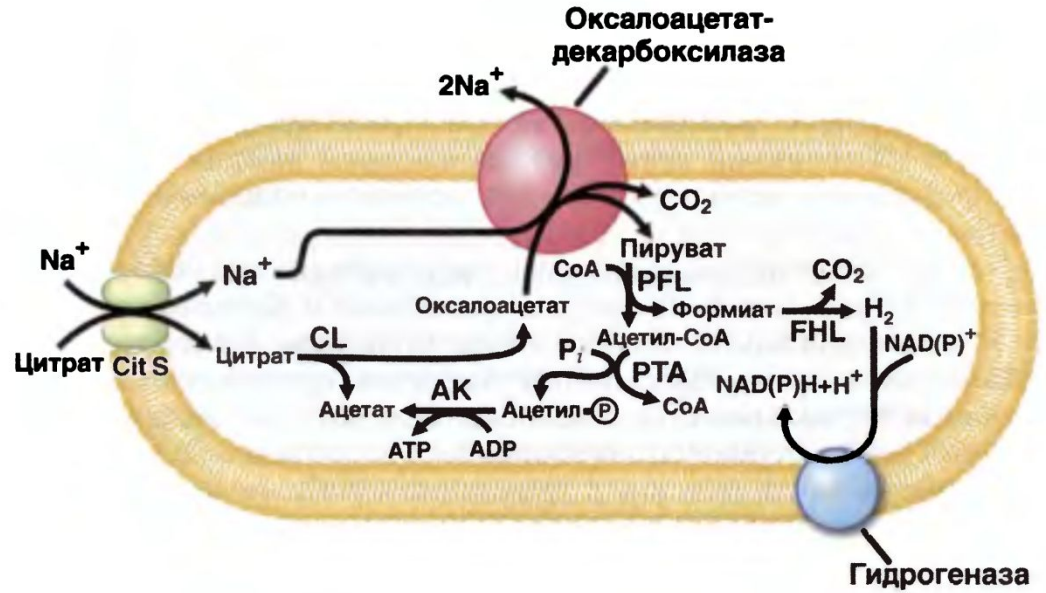


(Ленинджер,
2014)

Пируваткарбоксилаза



(Ленинджер,



(Скулачев и др.,
2010)

Кобаламин (Витамин В₁₂)

- Коррин (Gly + SucCoA, как порфирин) + Co
- Полностью отсутствует в растительной пище
- Восстановление: рибонуклеотиды – дезоксирибонуклеотиды (бактерии)
- Радикальные реакции: внутримолекулярной изомеризации:
 - метилмалонил-CoA –мутаза (катаболизм ЖК)
 - изобутирил -CoA –мутаза (синтез антибиотиков у бактерий)
 - гидролиазы (интермедиат – диол)
 - аммонийлиазы
 - лейцинаминомутаза (α -Leu \rightarrow β -Leu)
- Радикальный еренос CH₃ группы с SAM на гомоцистеин с образованием метионина
- Гиповитаминоз: пернициозная

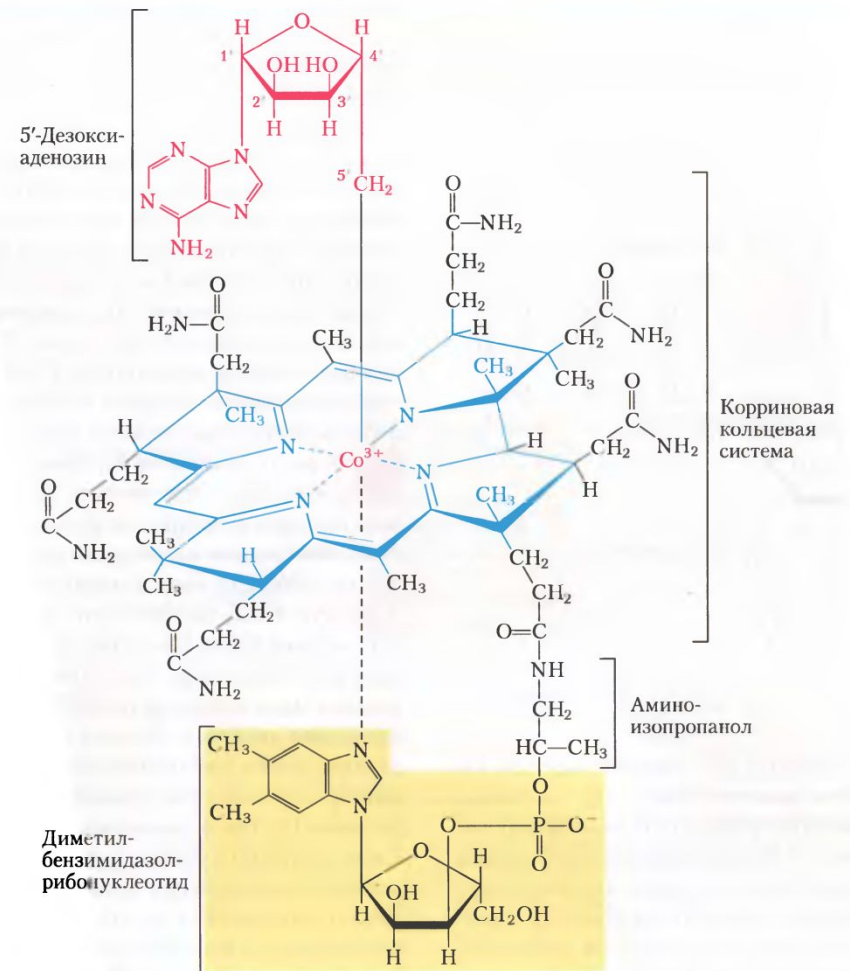
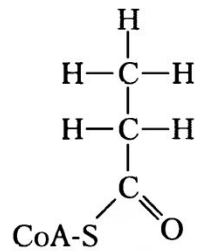


Рис. 1.

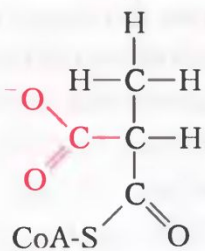
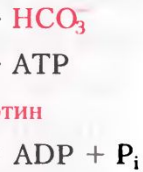
(Ленинджер,

(Ленинджер, 2014)



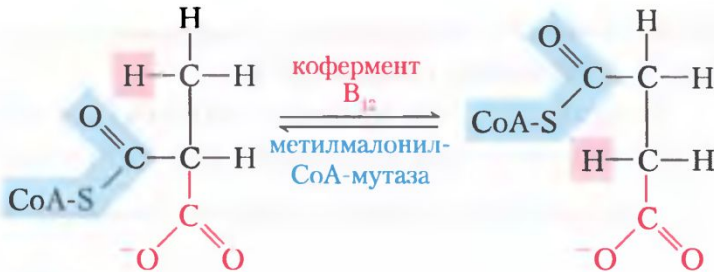
Пропионил-CoA

пропионил-CoA-карбоксилаза



D-Метилмалонил-CoA

метилмалонил-CoA-эпимераза

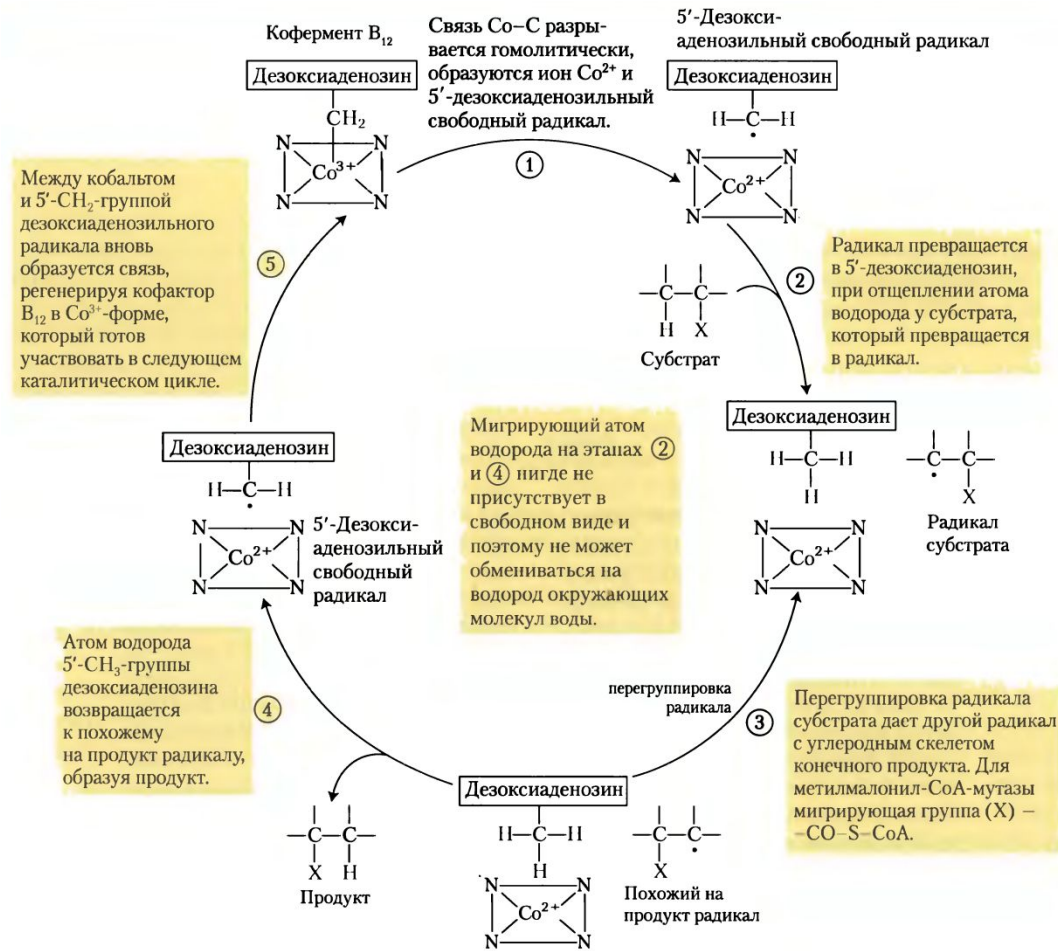


L-Метилмалонил-CoA

Сукцинил-CoA

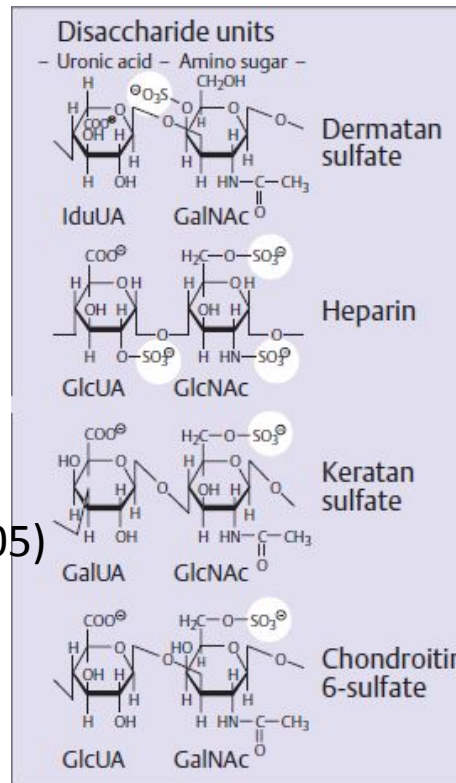


Рис. 1.

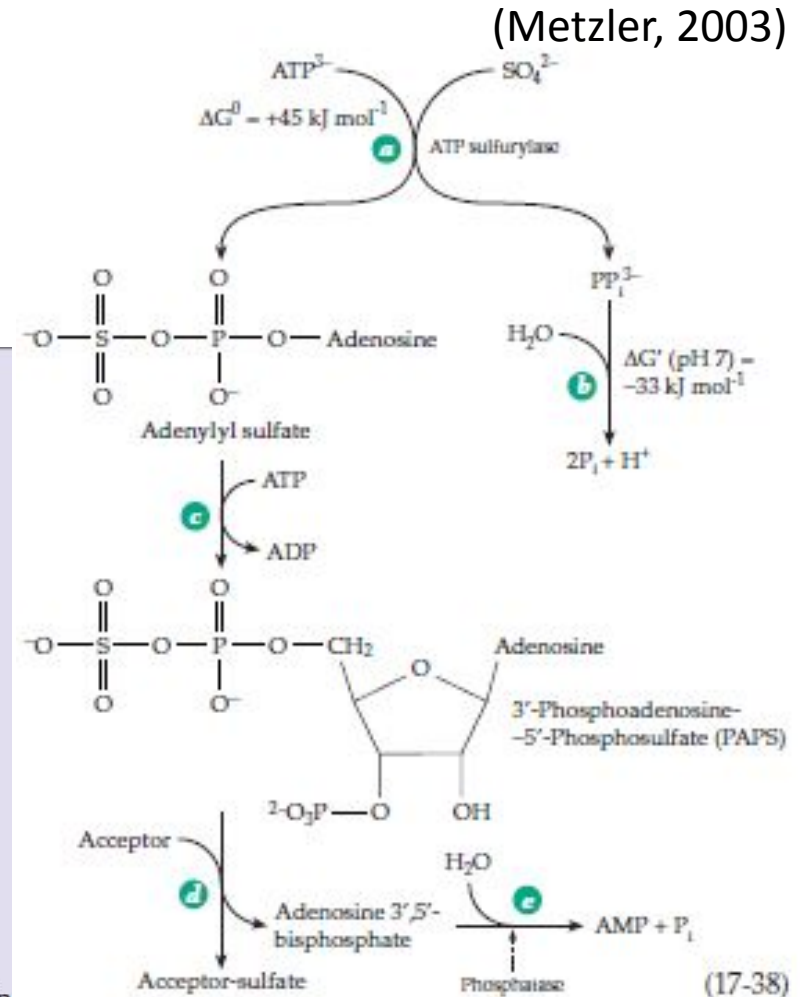


5'-Фосфоаденозин-3'- фосфосульфат (PAPS, ФАФС)

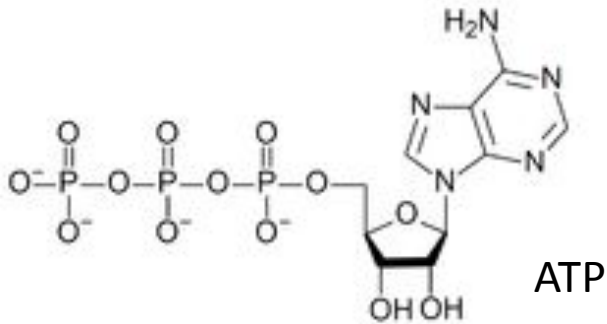
- «Активированный сульфат»
- Не витамин
- глюкозаминогликаны, ксенобиотики



(Kolman, Rohm, 2005)



NTP



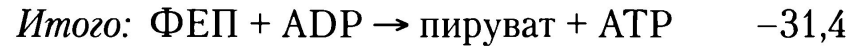
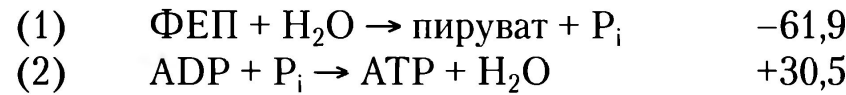
- Сопряжение выгодного распада с невыгодной реакцией
- Не витамины

УТР: активация сахаров (гликоген, изомеризация Gal в Glc)

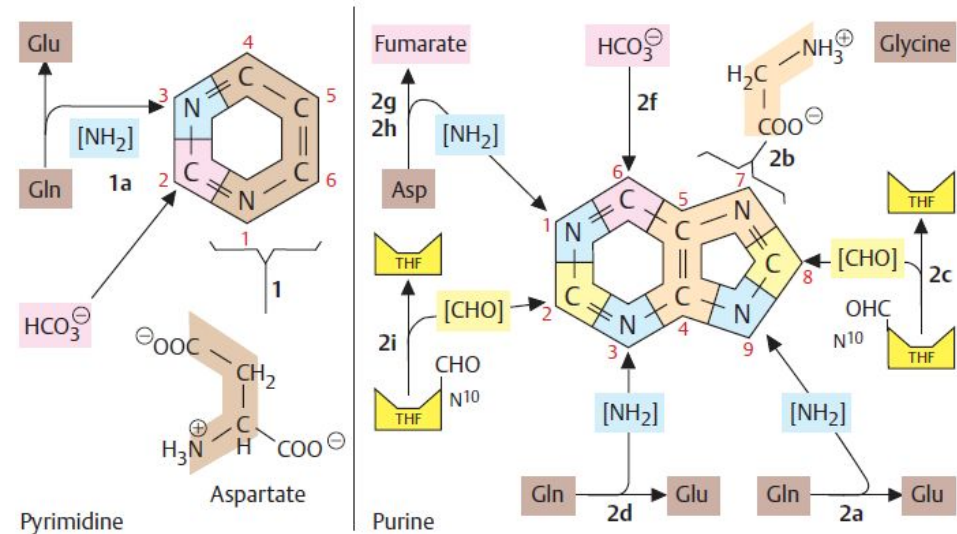
СТР: активация фосфолипидов и вторичных метаболитов, гликозилирование белков

ГТР: биосинтез белка, цитоскелет, сигналинг G-белков

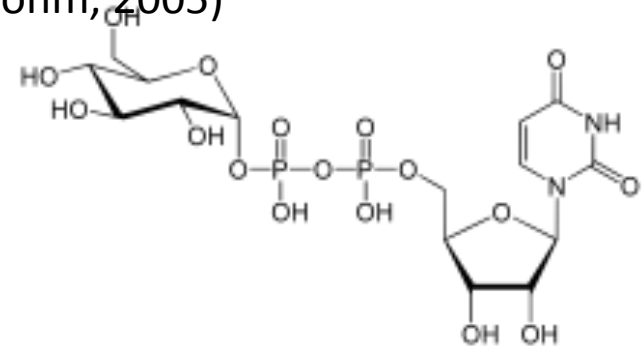
(Ленинджер, 2014)



ΔG° , (кДж/моль)



(Kolman, Rohm, 2005)



(Скулачев и др.,
2010)

Коферменты метаногенных архей

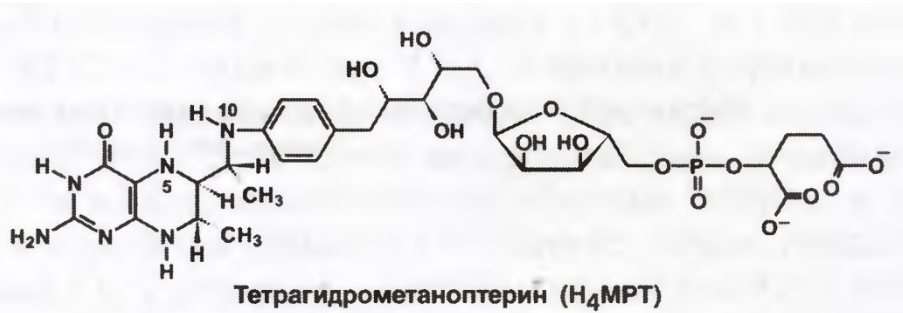
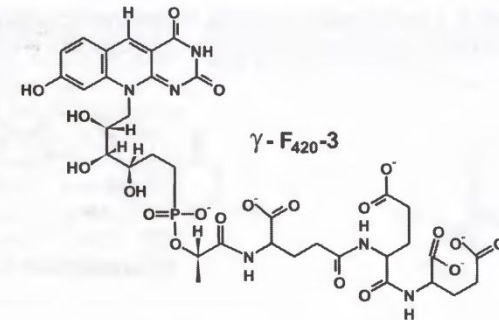
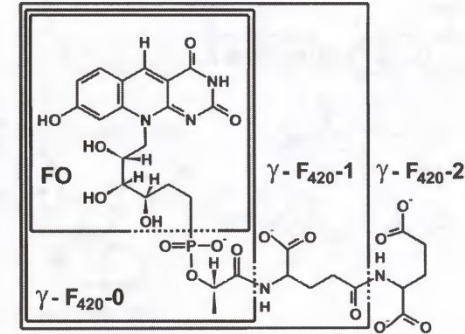


Рисунок 9. Тетрагидрофолат и тетрагидрометанооптерин (метаногенные археи)

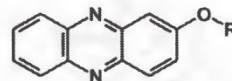


Рисунок 10. Структурные формулы метил-кофермента М, кофермента В и CoM-S-S-CoB гетеродисульфида (метаногенные археи)

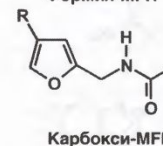
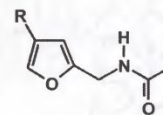
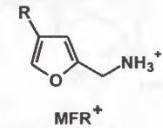
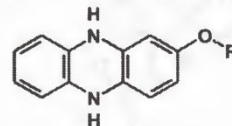


та F₄₂₀

МЕТАНОФЕНАЗИН



ДИГИДРОМЕТАНОФЕНАЗИН



ИСТОЧНИКИ

- Koolman J. Color atlas of biochemistry. – Koolman J., Klaus-Heinrich Roehm 2d edition, Stuttgart : Thieme, 2005. – 467 pp.
- Metzler D. E. Biochemistry. The chemical reaction of Living cell/ Volumes 1 and 2, Second Edition – Elsevier, 2003 – 1773 pp.
- Ленинджер. Нельсон Д. Основы биохимии Ленинджера: в 3 т. Т. 2/ Д. Нельсон, М. Кокс; пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014
- Скулачев В.П., Богачев А.В., Каспаринский Ф.О. Мембранная биоэнергетика: Учебное пособие. — М.: Издательство Московского университета, 2010 — 358 с.
- Хелдт Г.-В. Биохимия растений/ Г.-В. Хелдт ; пер. с англ. — 2-е изд. (эл.). — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011.— 471 с. : ил. — (Лучший зарубежный учебник).
- Семинары по биохимии на кафедре биохимии Биологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, 2015-2018 года
- <https://en.wikipedia.org>
- <https://ru.wikipedia.org/wiki/Витамины>
- <https://upload.wikimedia.org>
- Все неподписанные изображения формул: с <https://upload.wikimedia.org>