

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	7
Предисловие автора	8
Принятые обозначения	10
ЧАСТЬ ПЕРВАЯ. МЕХАНИЗМЫ КАТАЛИЗА	11
Литература	14
Глава 1. Катализ сближением	15
А. Внутримолекулярные реакции и анхимерное содействие	15
1. Примеры	15
2. Интерпретация	21
3. Энтальпия и энтропия	25
4. Другие внутримолекулярные реакции	27
Б. Вынужденное сближение	32
1. Лед	36
В. Специфичность	37
Г. Гетерогенный катализ	40
Литература	41
Глава 2. Ковалентный катализ	43
А. Введение	43
Б. Экспериментальные доказательства образования ковалентных фермент-субстратных промежуточных соединений	44
1. Наблюдение за образованием и исчезновением промежуточного соединения	45
2. Распад с одинаковой скоростью общего промежуточного соединения, образовавшегося из разных субстратов	48
3. Распределение промежуточного продукта между двумя реакциями распада с постоянной общей скоростью	51
4. Распределение общего промежуточного соединения между двумя реакциями распада с постоянным отношением концентраций обоих продуктов	52
5. Кинетика	53
6. Реакции обмена и переноса	56
7. Реакции обмена и ингибирования	59
В. Нуклеофильный катализ	61
1. Имидазольный катализ переноса ацильных групп	61
2. Нуклеофильные группы в ферментах	64
3. Реакции переноса карбонильной группы	65
4. <i>цис-транс</i> -Изомеризация	67
5. Перенос фосфатной группы	68
6. Реакции переноса алкильной группы	69
Г. Нуклеофильная реакционная способность	69
1. Основность	71
2. Поляризуемость, окислительно-восстановительный потенциал	75
3. Сольватация	80
4. Пространственные затруднения	83
5. Электростатические эффекты	84
6. Резонансная стабилизация и структурные перегруппировки	85
7. Прочность связи с углеродом	85
8. Внутримолекулярный общекислотный катализ	89
9. α -Эффект	91
Д. Электрофильный катализ	94
1. АТФ и металлы	95
2. Декарбокислирование β -кетокислот	98
3. Альдольная конденсация	101
4. Тиаминопирофосфат	107
5. Пиридоксаль	112
6. Другие примеры	122

Е. Окислительный катализ	125
Ж. Окислительная активация	128
Литература	134
Глава 3. Общий кислотно-основной катализ	139
А. Экспериментальные проявления	139
1. Гидролиз ацетилимидазола	139
2. Другие примеры	142
Б. Соотношение Брэнстеда	144
1. Статистические поправки	146
2. Отклонения от соотношения Брэнстеда	147
В. Двусмысленность в установлении центра катализа	152
Г. Согласованный общий кислотно-основной катализ, реакции «одного столкновения» и обмен протона с растворителем	163
1. Мутаротация глюкозы	163
2. Бензилиденбензиламины	166
3. Обмен протона с растворителем	167
4. Процессы переноса протона, контролируемые диффузией	169
5. Механизм «одного столкновения» и согласованный механизм	171
Д. Ферментативные реакции	176
1. Аконитаза	176
2. Химотрипсин	177
3. Лизоцим	182
Е. Механизм общего кислотно-основного катализа	184
1. Перенос протона к атому и от атома углерода	185
2. Реакции переноса протона к атомам и от атомов кислорода, азота и серы	186
3. Стабилизация переходного состояния общим кислотно-основным катализом	192
Литература	194
Глава 4. Изотопные эффекты	197
А. Введение и теория	197
Б. Равновесия в воде и в окиси дейтерия	201
В. Вторичные изотопные эффекты [20]	203
1. Изменение частот колебаний связей с нереагирующими атомами	204
2. Индукционные эффекты	204
3. Гиперконъюгация	205
4. Стерические эффекты	206
5. Влияние растворителя	206
Г. Величина кинетических изотопных эффектов	207
1. Асимметричные переходные состояния	207
2. Роль деформационных колебаний	209
3. Нелинейные переходные состояния	210
4. В переходном состоянии протон не находится на вершине энергетического максимума	210
5. Вторичные изотопные эффекты	213
Д. Общие выводы о изотопных эффектах водорода в химических реакциях	216
Е. Изотопные эффекты в ферментативных реакциях	217
1. Влияние изотопного замещения на максимальную скорость реакции	217
2. Влияние изотопного замещения на константу Михаэлиса	220
Литература	221
Глава 5. Напряжения, деформации и конформационные изменения	224
А. Катализ реакций замещения	224
Б. Проявление специфичности ферментов в максимальных скоростях	228
1. Теория индуцированного соответствия	229
2. Гипотеза непродуктивного связывания [11—16]	230
3. Теория напряжения или деформации	232
В. Некоторые приложения теории напряжения	233
1. Эстераза и химотрипсин	233
2. Трипсин	235
3. 2-Кето-3-дезоксиглюкозо-6-фосфоглюканоальдолаза	235
4. Ингибирование аналогами переходного состояния	236
5. Активация косубстратами	237
6. Лизоцим	238
7. Химические реакции	240
Г. Скорости конформационного изменения	242
Д. Обратимость	244

Е. Энтропия, энтальпия и свободная энергия	246
Ж. Осциллирующие ферменты	248
З. Механизмы контроля и аллостерические ферменты [70]	249
Литература	251
ЧАСТЬ ВТОРАЯ. СИЛЫ, ДЕЙСТВУЮЩИЕ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ	253
Глава 6. Водородная связь	254
А. Доказательства образования водородной связи в водном растворе	254
1. Эффекты ускорения реакций	254
2. Межмолекулярная водородная связь	255
3. Внутримолекулярная водородная связь	256
4. Белки, пептиды и мочевины	260
В. Свойства водородной связи	264
В. Модели водородной связи	269
Литература	273
Глава 7. Электростатические взаимодействия	274
А. Макроскопические проявления ионных взаимодействий	274
1. Связывание ионов	274
2. Концентрированные растворы солей	278
В. Теоретическая интерпретация	282
1. Прямые ионные взаимодействия	282
2. Концентрированные растворы солей	290
Литература	301
Глава 8. Гидрофобные взаимодействия	303
А. Примеры	304
1. Взаимодействия ионов	304
2. Основания нуклеиновых кислот	305
3. Влияние на скорости реакций	306
4. Оценка величины гидрофобных сил	307
5. Мицеллы	309
6. Клатраты, или соединения включения	312
В. Теоретическая интерпретация	314
1. Дисперсионные силы Ван-дер-Ваальса—Лондона	314
2. Гидрофобное связывание	318
Литература	329
Глава 9. Донорно-акцепторные взаимодействия и комплексы с переносом заряда	332
А. Макроскопические проявления взаимодействий	332
В. Классические КПЗ в спектроскопии	334
В. Родственные явления и длинные электронодефицитные связи	339
Г. Неспаренные электроны и радикалы	342
Д. Донорно-акцепторные взаимодействия и перенос заряда в биохимии; флавиновые комплексы	345
Литература	347
ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ	349
Глава 10. Реакции карбонильной и ацильной групп	349
А. Методы установления механизма	349
1. Тетраэдрические промежуточные соединения и скорость определяющая стадия	351
2. Смена скорость определяющей стадии с изменением рН	354
3. Смена скорость определяющей стадии при изменении концентрации общесновного и общекислотного катализатора	358
4. Смена скорость определяющей стадии при изменении структуры реагентов	360
5. Распад промежуточного продукта, возникающего после скорость определяющей стадии по ряду направлений	364
В. Специфические реакции	366
1. >C=O и RNH_2	367
2. >C=O и RON	371
3. >C=O и RSH	372

4. $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ и $\text{HC} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$	374
5. $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N}- \\ \diagdown \end{array}$ и RNH_2	377
6. $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N}- \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$ и $\text{HC} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$	378
7. $\begin{array}{c} \text{RCOR}' \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$ и HOR''	379
8. $\begin{array}{c} \text{RCSR}' \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$ и HOR''	385
9. $\begin{array}{c} \text{RCNR}'_2 \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$ и HOR''	389
10. $\begin{array}{c} \text{RCSR} \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$ и $\text{H}_2\text{NR}'$	398
11. $\begin{array}{c} \text{RCNHR}' \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$ и $\text{H}_2\text{NR}''$	401
12. $\begin{array}{c} \text{RCC} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$ и HOR'	406
13. $\begin{array}{c} \text{RCC} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$ и HSR'	408
Таблица рассмотренных механизмов	410
Литература	414
ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ	417
Глава 11. Практическая кинетика	417
А. Скорости, константы скорости и порядок реакции	418
1. Реакции первого порядка	418
2. Завершение реакции	420
3. Реакции второго порядка	422
4. Начальные скорости	423
5. Порядок реакции	424
Б. Использование констант скоростей псевдопервого порядка	425
1. Параллельные реакции первого порядка	425
2. Нелинейная зависимость $k_{\text{обв}}$ от концентрации другого реагента	427
3. Влияние pH и ионизация реагентов	430
4. Солевые эффекты и влияние растворителей	435
5. Обратимые реакции	435
6. Изотопный обмен при равновесии	437
В. Уравнения стационарной скорости	437
1. Ингибирование первым продуктом в двухстадийной реакции	442
Г. Приложения теории переходного состояния	443
1. Термодинамические активационные параметры	447
2. Основные правила интерпретации механизмов	451
Литература	452
Предметный указатель	454