



Санкт-Петербургский  
государственный университет  
Химический факультет

290

290 ЛЕТ СПбГУ —  
ПЕРВОМУ  
УНИВЕРСИТЕТУ  
РОССИИ

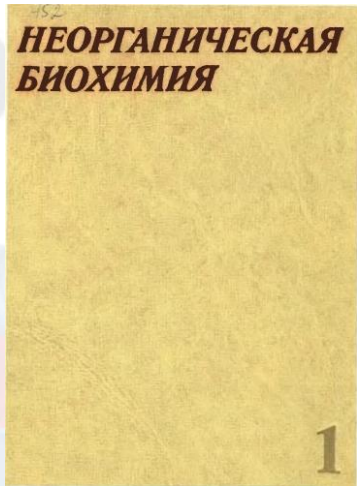
# Бионеорганическая химия

Лекция №1

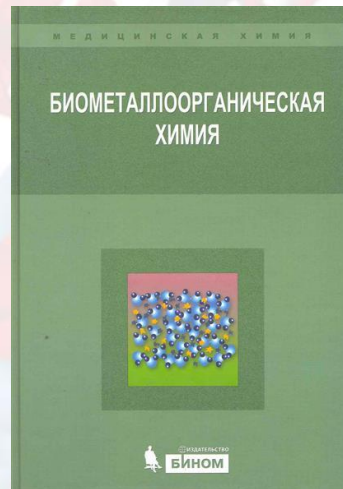
Особенности биохимических процессов

2014

# Вместо предисловия



**Неорганическая биохимия** (в 2  
томах)  
Ред. Эйхгорн Гюнтер, 1978



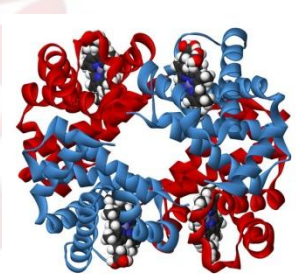
**Биометаллоорганическая  
химия**  
Ред. Жерар Жауен, 2010



**Основы химии  
живого**  
Слесарев В.И., 2000

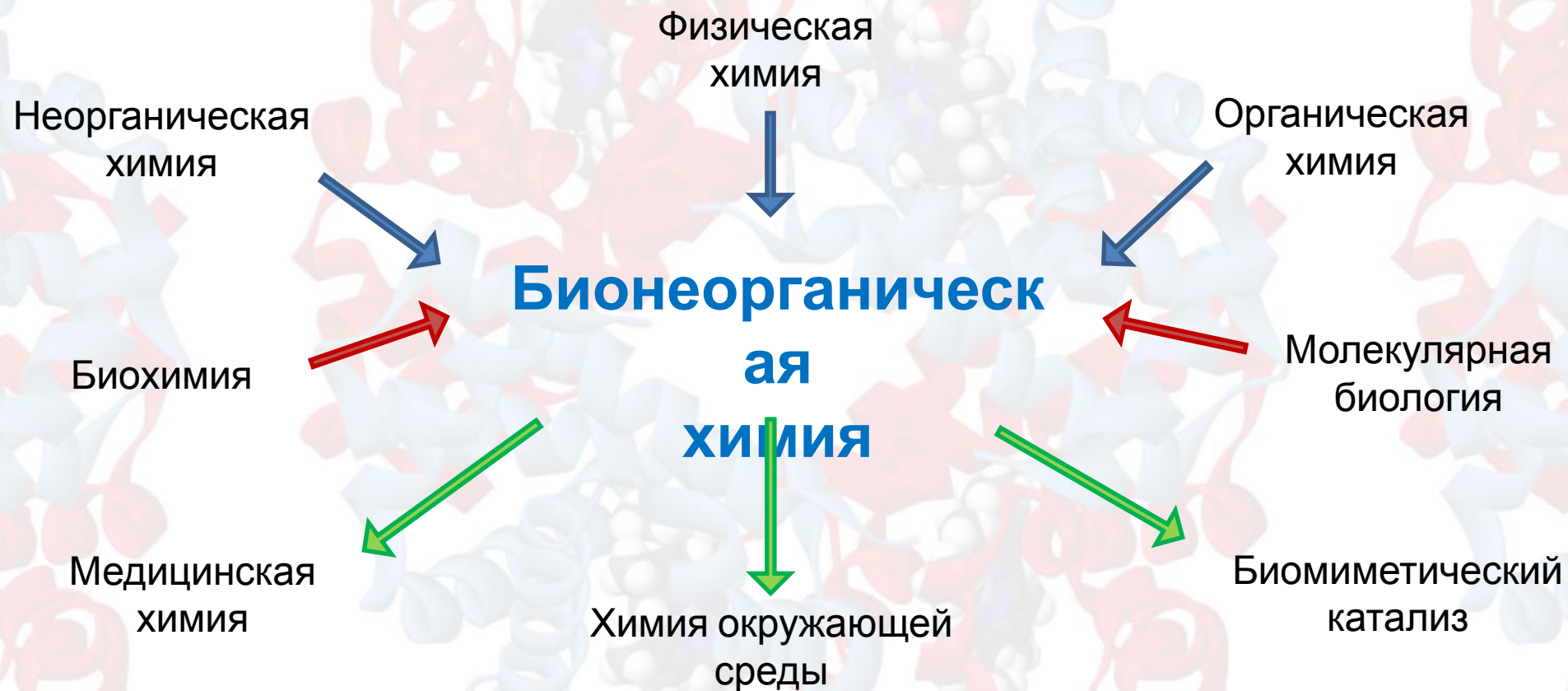
 **контакте**

Бионеорганическая  
химия  
<http://vk.com/club66508377>



# Что такое бионеорганическая химия

Биохимия + неорганическая химия?



**Бионеорганическая химия** - междисциплинарная химическая наука, задачей

которой является изучение роли химических элементов и их неорганических соединений в разнообразных процессах жизни



# Что такое бионеорганическая химия

## Задачи бионеорганической химии

- Изучение роли металлов и их соединений в живых организмах и окружающей среде
- Изучение реакционной способности ионов металлов и их соединений по отношению к биологическим субстратам
- Моделирование металл-содержащих ферментов (металлопротеинов) и процессов с их участием
- Направленный синтез биологически активных соединений металлов
- Создание фармакологических препаратов и биоматериалов

# Биоэнергетика

Организм – открытая система

$$\Delta m \neq 0 \quad \Delta E \neq 0$$

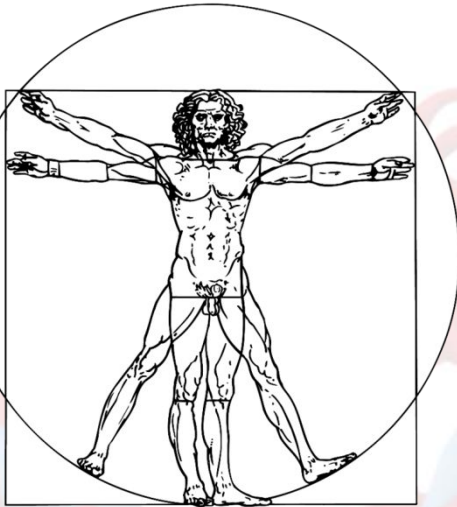
Процессы в организме

изобарные

$$p = \text{const}$$

изотермические

$$T = \text{const}$$



Термодинамический критерий протекания процессов в организме



$$\Delta G < 0$$

экзэргонические реакции

- Синтез метаболитов (*химическая работа*)
- Сокращение мышц (*механическая работа*)
- Перенос веществ через мембраны против градиента концентрации (*активный транспорт*)
- Передача информации (*нервные импульсы*)

$$\Delta G > 0!$$

эндэргонические реакции

**Вывод: энергетическое сопряжение биохимических реакций**

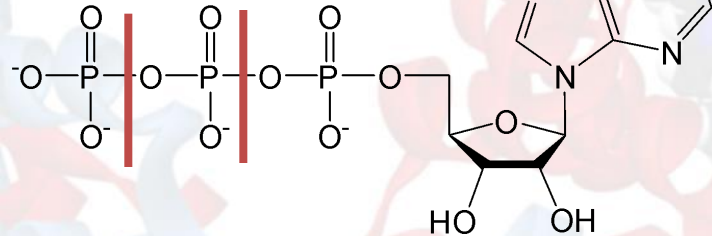
# Биоэнергетика

«Источники»

энергии

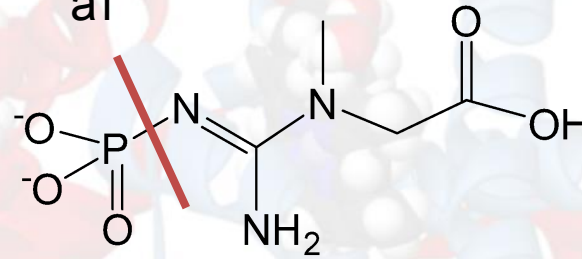
АТФ

Ф



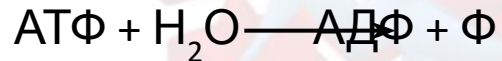
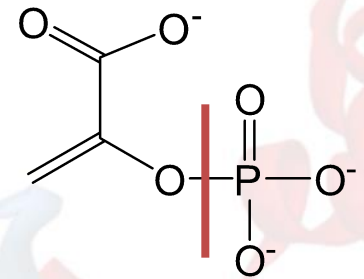
креатинфосф

ат

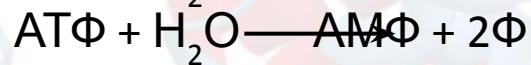


фосфоенолпирув

ат



$$\Delta G^0 = -30,5 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta G^0 = -61 \text{ кДж/моль}$$

## Принцип энергетического

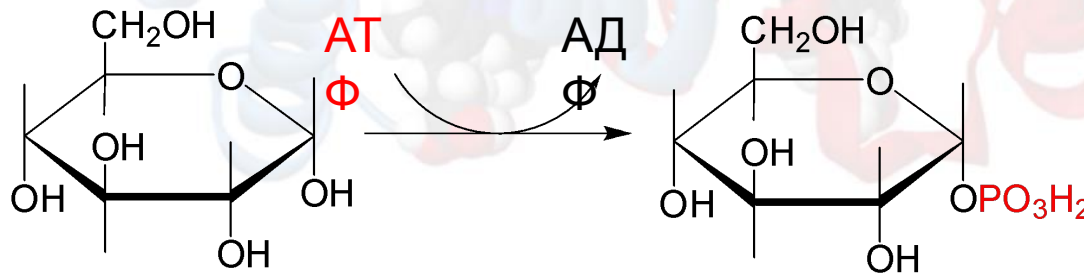
### сопряжения



$$\Delta G^0 = +20,9 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta G^0 = -9,6 \text{ кДж/моль}$$



# Биоэнергетика

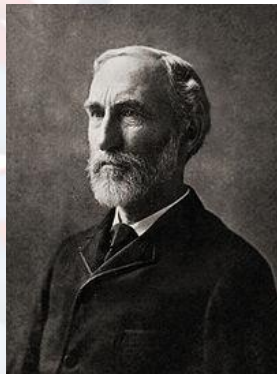
Химическое равновесие и стационарное состояние

$$\Delta G = 0$$

Химическое равновесие



Процессы не протекают



Джозайя Гиббс  
(Gibbs)

«*Transactions of the Connecticut Academy of Sciences*»

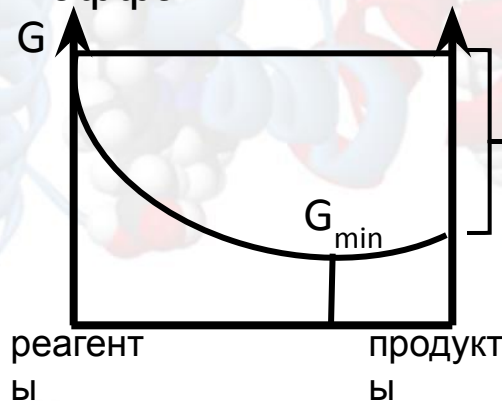
Нобелевская премия по химии,  
1901

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{\prod[\text{продукты}]^x}{\prod[\text{реагенты}]^y}$$



Якоб Вант-Гофф  
(van't Hoff)

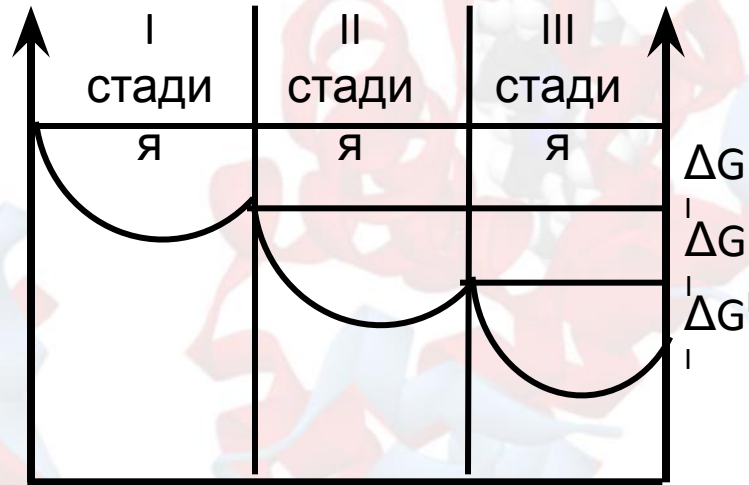
Изотерма Вант-Гоффа





# Биоэнергетика

Сопряженные  
процессы



Путь  
реакции

$$|\Delta G^i| \leq 10$$

Биохимические процессы – обратимы!

*Стационарное состояние* –  $v$  (ввода  $m, E$ ) =  $v$  (вывода  $m, E$ )  
постоянство термодинамических величин,  
но их значения неравновесны



# Биоэнергетика



Пригожин И.  
Р.

Нобелевская премия по химии,

1977

**Теорема Пригожина** (1947) – стационарному состоянию системы в условиях, препятствующих достижению равновесия, соответствует минимальное значение энтропии

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{\prod [\text{продукты}]^x}{\prod [\text{реагенты}]^y}$$

**Гомеостаз** – относительное динамическое постоянство состава и свойств внутренней среды организма, обуславливающее его физиологических функций

# Ферментативный катализ

Строение фермента  
(энзима)

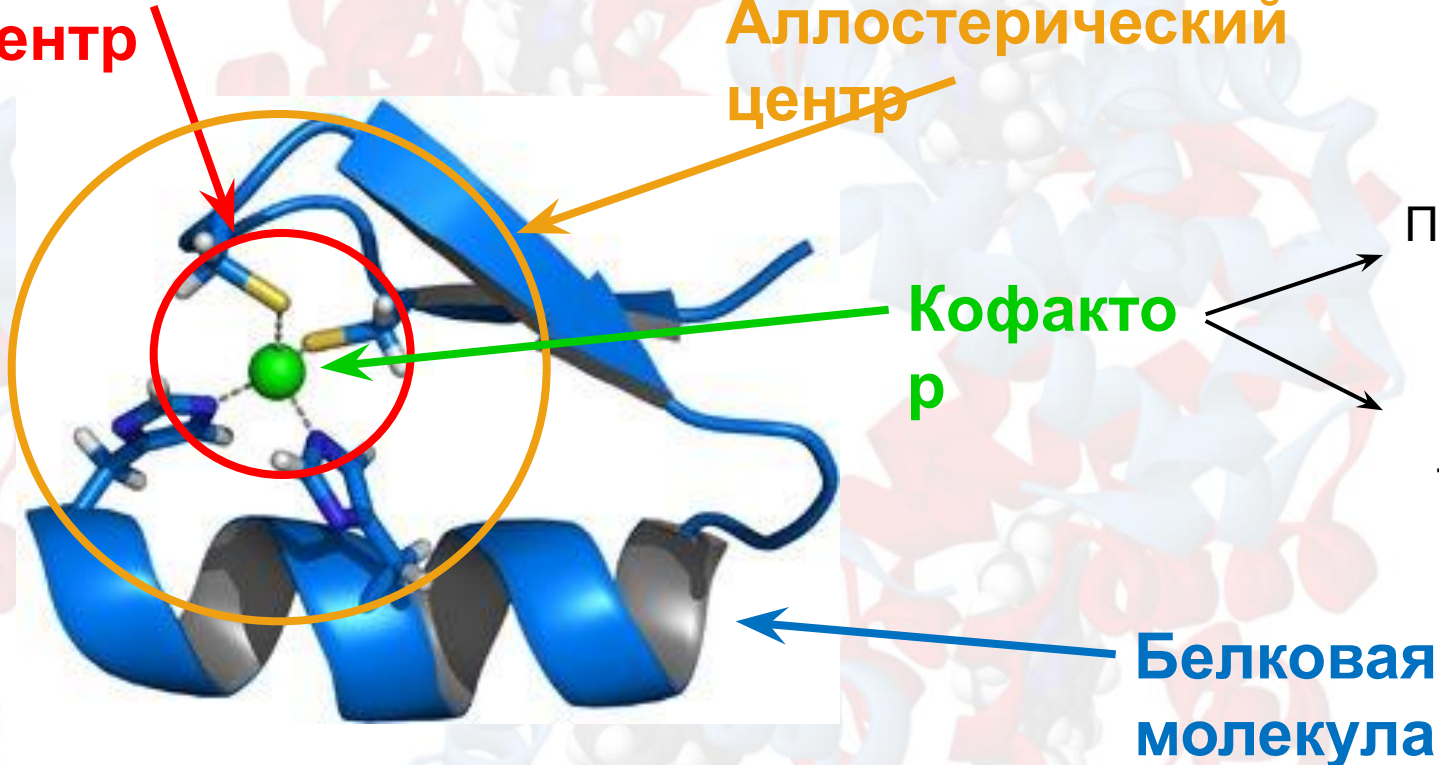
**Активный  
центр**

**Аллостерический  
центр**

**Кофакто  
р**

Простетическа  
я  
группа  
Кофермен  
т

**Белковая  
молекула**



**Изоферменты** – энзимы, катализирующие одну и ту же реакцию в разных тканях, имеют отличия в составе белкового компонента

# Ферментативный катализ

## Особенности ферментативного катализа

**Размер.**  $M(\text{фермента}) = 10^5 \div 10^7$  г/моль  $\rightarrow$  коллоидные системы, микрогетерогенность

**Высокая каталитическая эффективность.** Скорость процессов возрастает в  $\sim 10^{10}$

**Строго определенные условия:** pH (изменение конформации, ионизация отдельных групп)

T (изменение конформации, вязкости)

Активаторы ферментов –  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $K^+$

Ингибиторы ферментов –  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $As^{3+}$ , белки



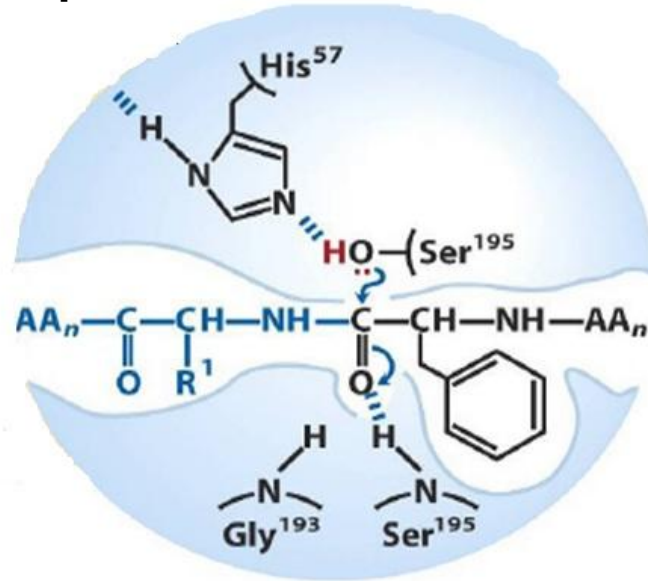
# Ферментативный катализ

Высокая  
специфичность

Модель «ключ- в-  
замке»

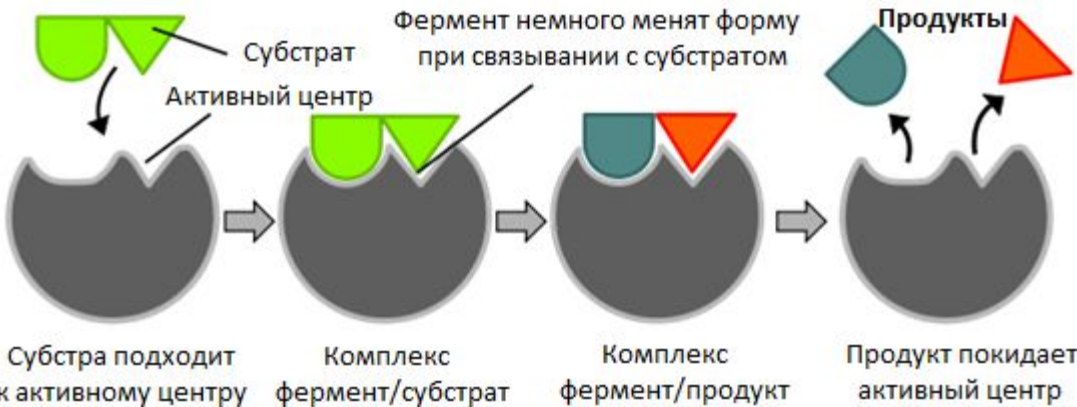


Эмиль  
Фишер  
(Fischer), 1890

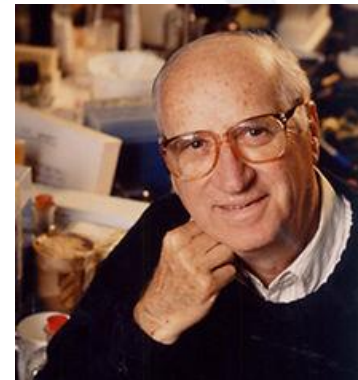


химотрипси  
Н

Модель индуцированной  
приспособляемости



Даниел  
Кошланд  
(Koshland), 1958





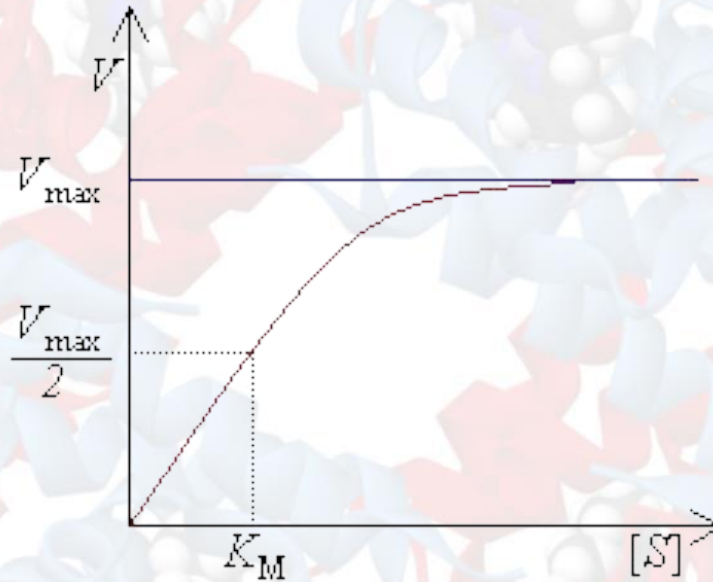
# Ферментативный катализ



Леонор  
Михаэлис  
(Michaelis)

Уравнение Михаэлиса-  
Ментен

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{\prod[\text{продукты}]^x}{\prod[\text{реагенты}]^y}$$



Мод  
Ментен  
(Menten)

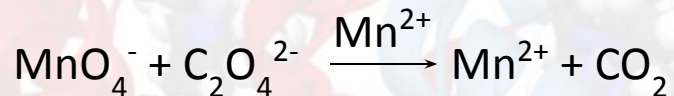
$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{\prod[\text{продукты}]^x}{\prod[\text{реагенты}]^y}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{\prod[\text{продукты}]^x}{\prod[\text{реагенты}]^y}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{\prod[\text{продукты}]^x}{\prod[\text{реагенты}]^y}$$

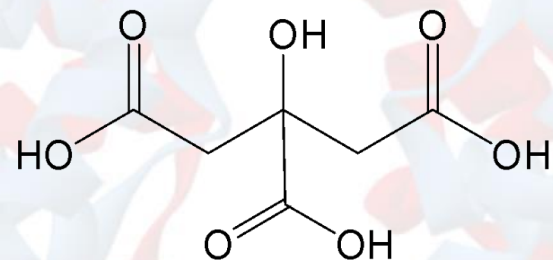
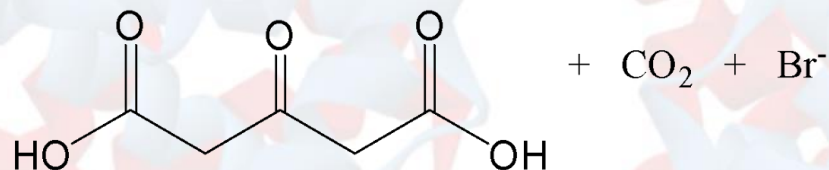
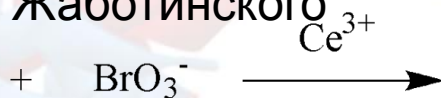
# Автоколебательные процессы

**Автокатализ** – самоускорение реакции из-за каталитического действия промежуточного или конечного продукта

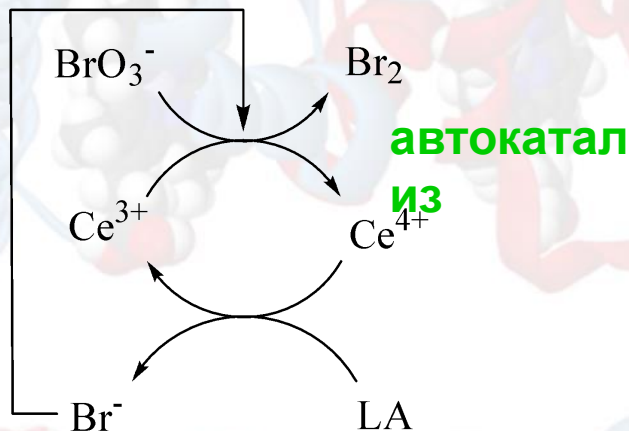


**Всегда есть  
автоингибирование!**

Реакция Белоусова-Жаботинского

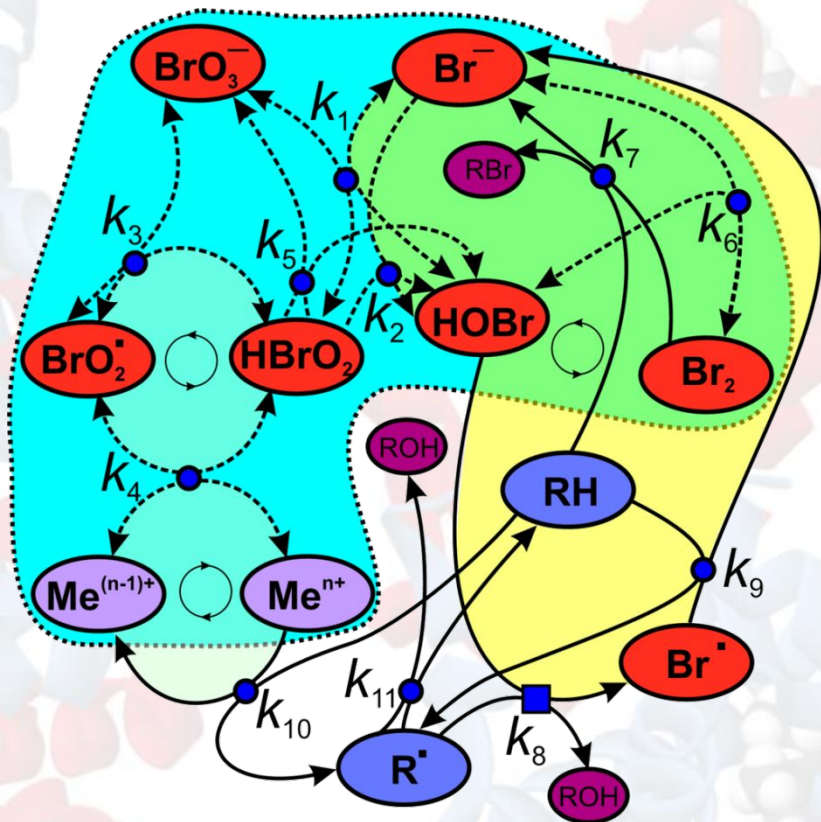


Б.П.  
Белоусов



А.М.  
Жаботинский

# Реакция Белоусова-Жаботинского



1.  $\text{LA} + \text{Ce}^{4+} \square \text{ADCA} + \text{Ce}^{3+}$  (медленно)
2.  $\text{Ce}^{3+} + \text{BrO}_3^- \square \text{Ce}^{4+} + \text{Br}^-$  (оч. медленно, НО автокатализ!)
3.  $\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- \square \text{Br}_2$  (быстро)
4.  $\text{Br}_2 + \text{ADCA} \square \text{Br}^- + \text{другие продукты}$  (быстро)

NB!

$\text{Br}^-$  ингибирует реакцию (2)

ADCA «нейтрализует» бром

# Автоколебательные процессы

I стадия:  $S \rightarrow X$

II стадия:  $X + Y \rightarrow 2Y$

III стадия:  $Y \rightarrow P$

**автокатализ**

**из**

Большинство биохимических процессов -  
**сопряженные**

Биохимическая система – стационарное состояние,  
**[S]=const**

