



Санкт-Петербургский
государственный университет
Химический факультет

290

290 ЛЕТ СПбГУ —
ПЕРВОМУ
УНИВЕРСИТЕТУ
РОССИИ

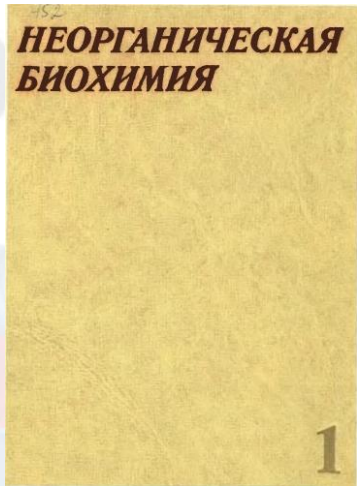
Бионеорганическая химия

Лекция №1

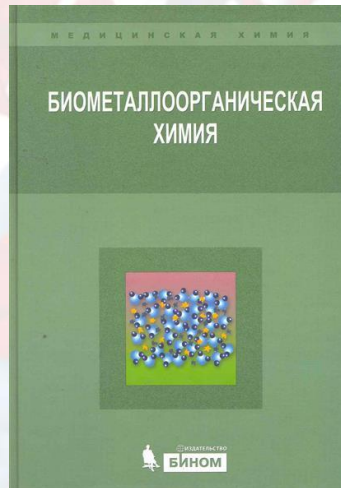
Особенности биохимических процессов

2014

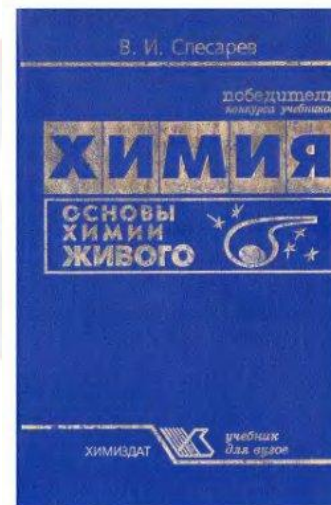
Вместо предисловия



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



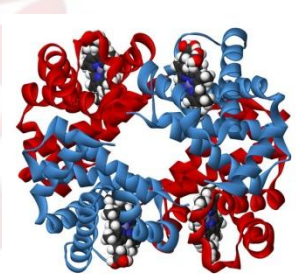
**Биометаллоорганическая
химия**
Ред. Жерар Жауен, 2010



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

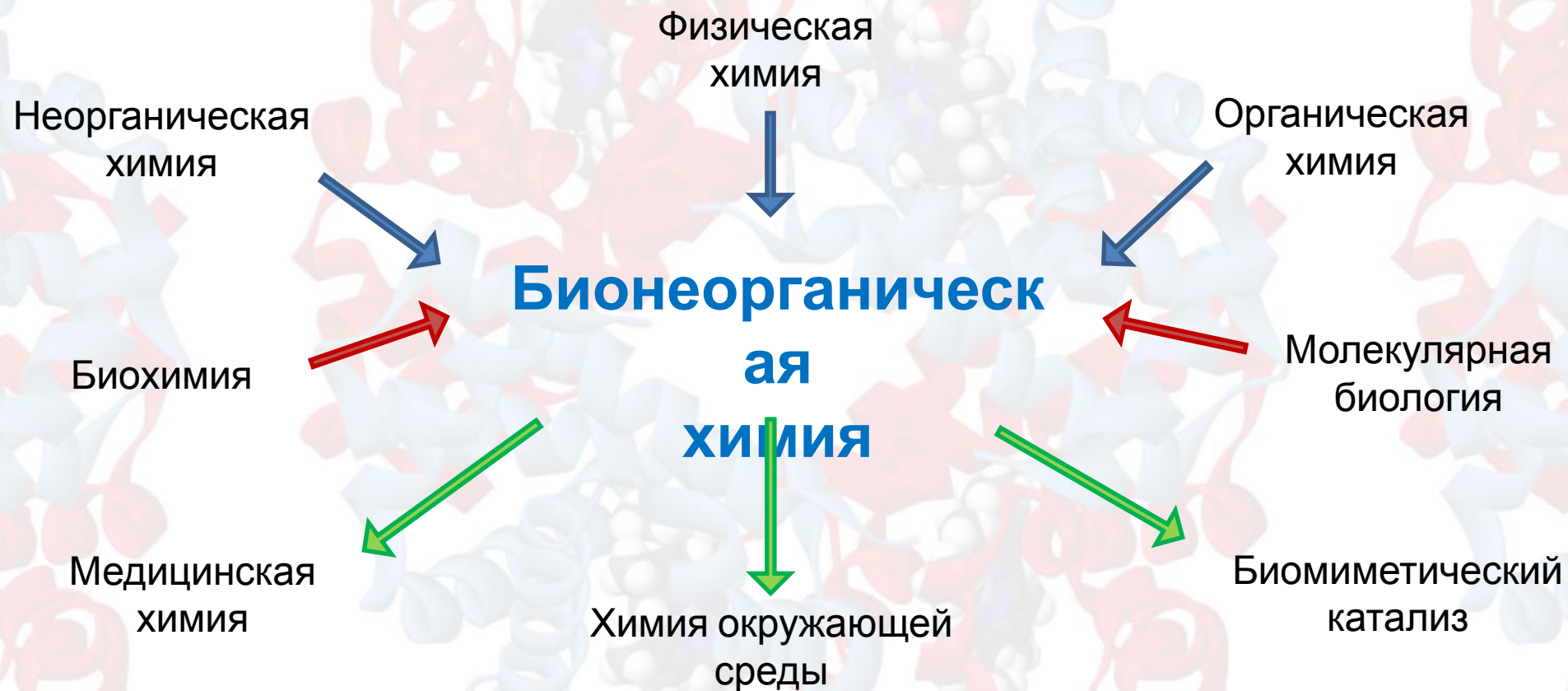
 **контакте**

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

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

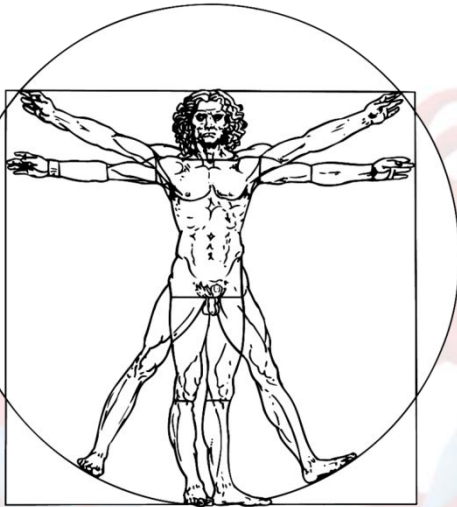
Процессы в организме

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*)

$$\Delta G > 0!$$

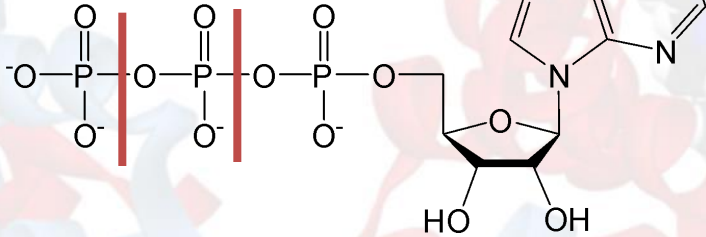
эндэргонические реакции

Вывод: энергетическое сопряжение биохимических реакций

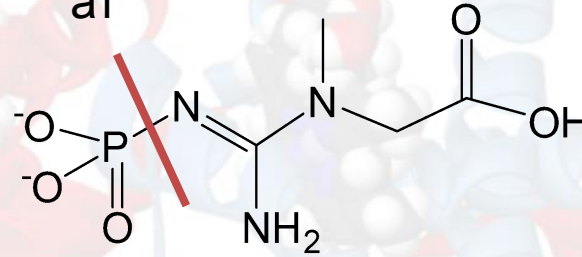
Биоэнергетика

«Источники»

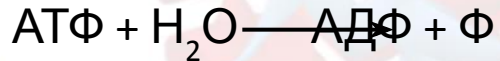
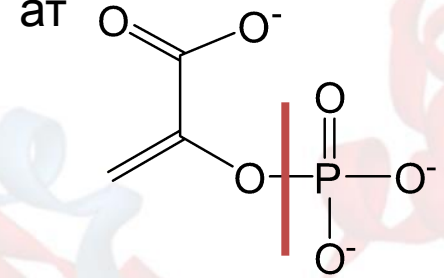
энергии
АТФ



креатинфосфат



фосфоенолпируват



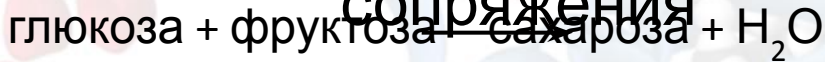
$$\Delta G^0 = -30,5 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta G^0 = -61 \text{ кДж/моль}$$

Принцип энергетического

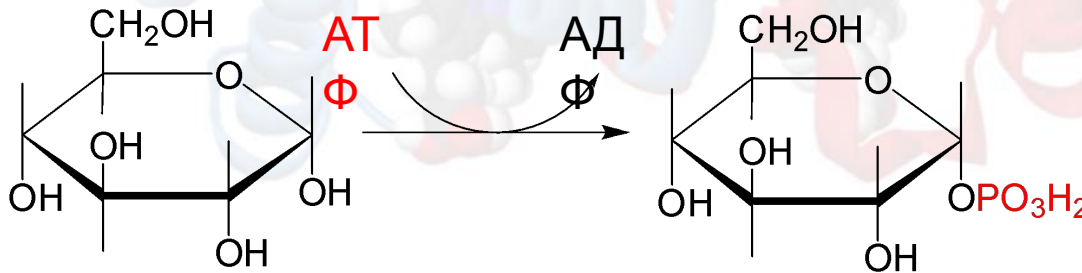
сопряжения



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



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



Биоэнергетика

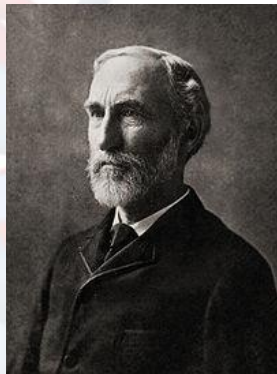
Химическое равновесие и стационарное состояние

$$\Delta G = 0$$

Химическое равновесие



Процессы не протекают



Джозайя Гиббс
(Gibbs)

«*Transactions of the Connecticut Academy of Sciences*»

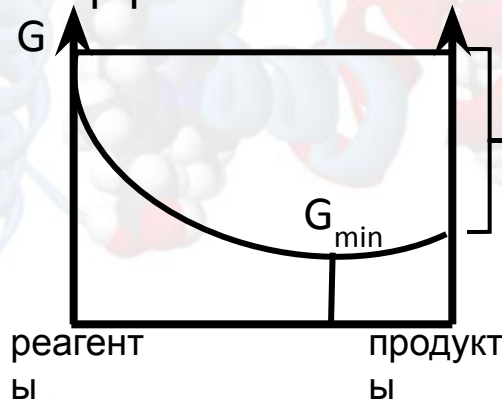
Нобелевская премия по химии,
1901

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



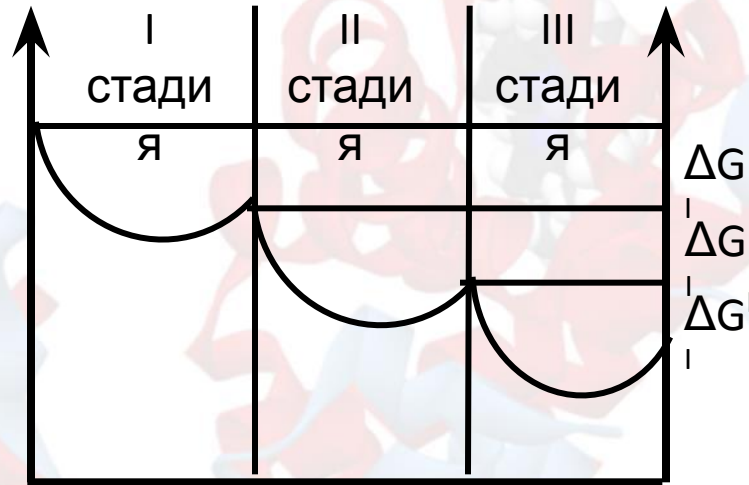
Якоб Вант-Гофф
(van't Hoff)

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)

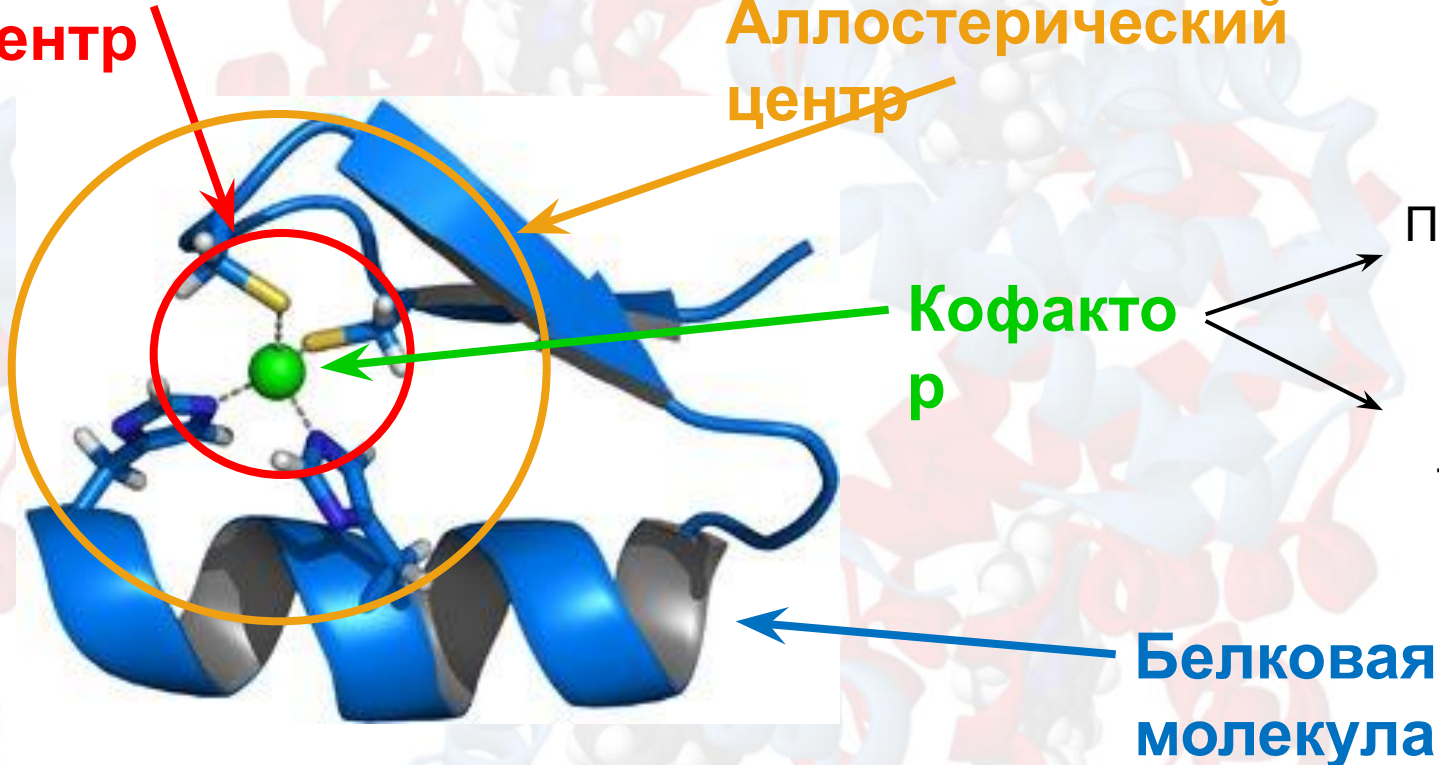
**Активный
центр**

**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

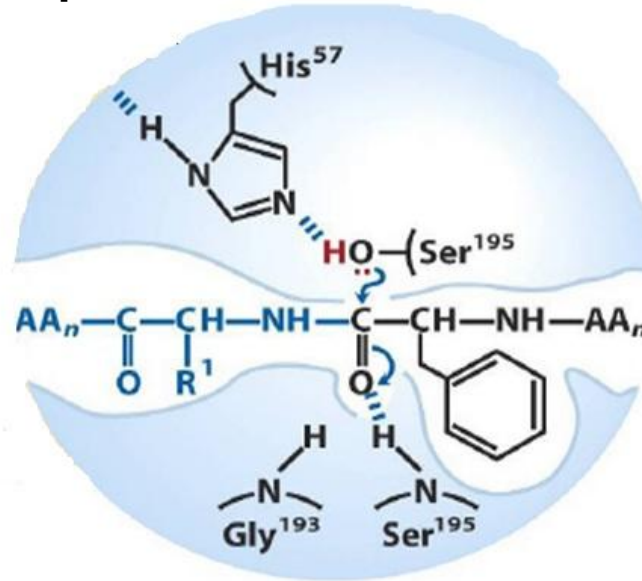
Ферментативный катализ

Высокая
специфичность

Модель «ключ- в-
замке»

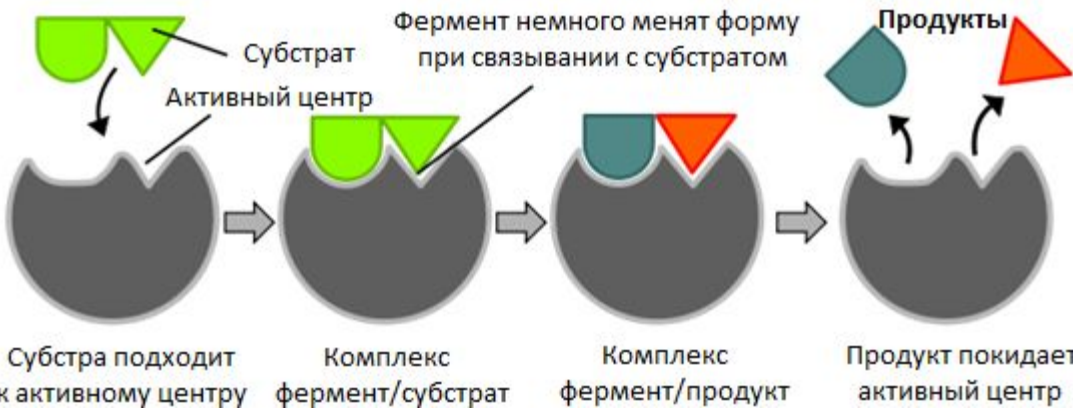


Эмиль
Фишер
(Fischer), 1890

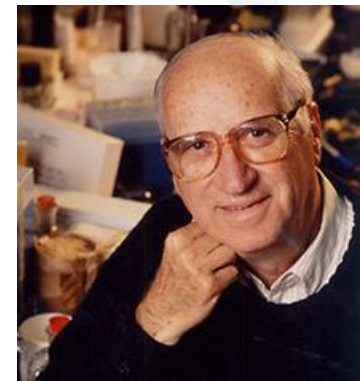


химотрипси
н

Модель индуцированной
приспособляемости



Даниел
Кошланд
(Koshland), 1958



Ферментативный катализ

Уравнение Михаэлиса-Ментен

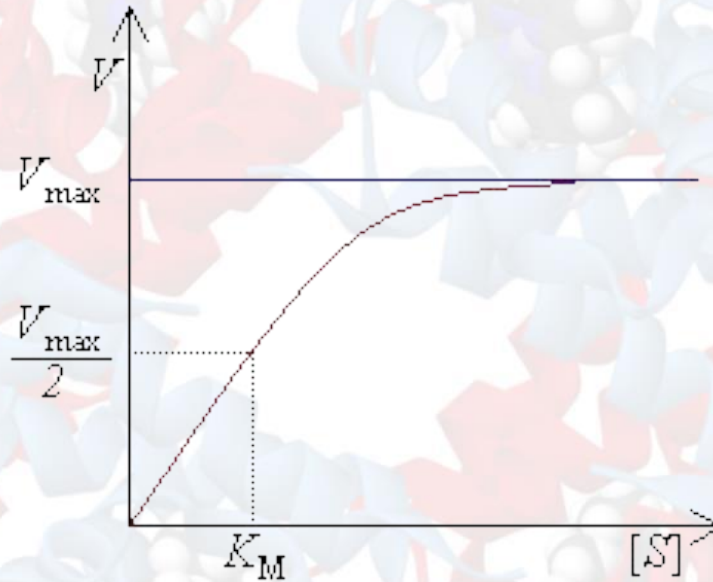
$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{\prod[\text{продукты}]^x}{\prod[\text{реагенты}]^y}$$



Леонор
Михаэлис
(Michaelis)



Мод
Ментен
(Menten)



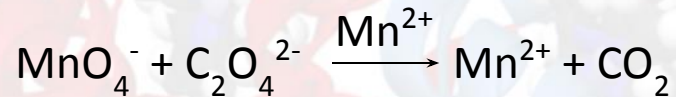
$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{\prod[\text{продукты}]^x}{\prod[\text{реагенты}]^y}$$

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

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

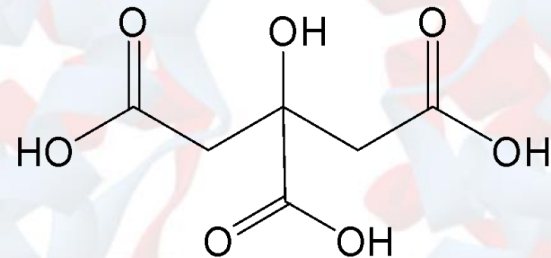
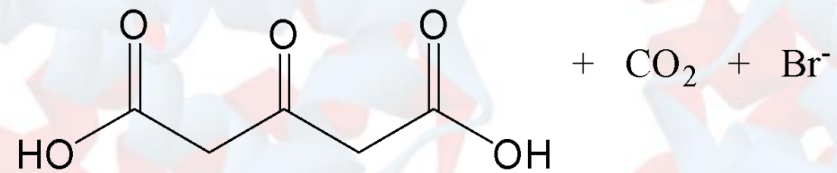
Автоколебательные процессы

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

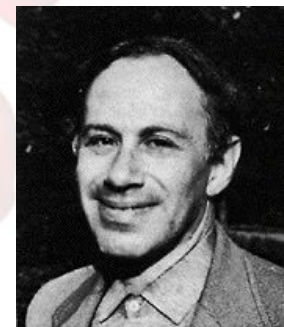
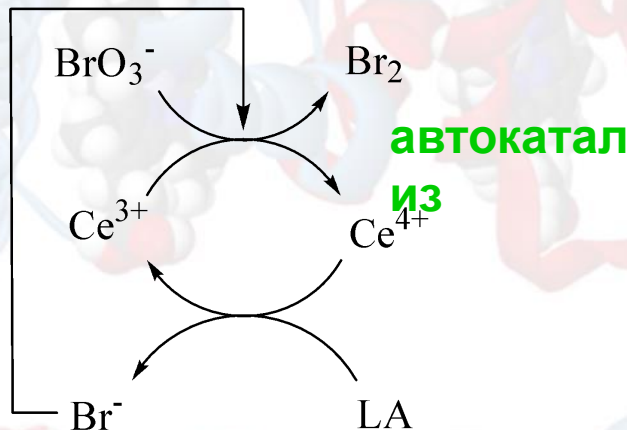


**Всегда есть
автоингибирование!**

Реакция Белоусова-Жаботинского
 Ce^{3+}

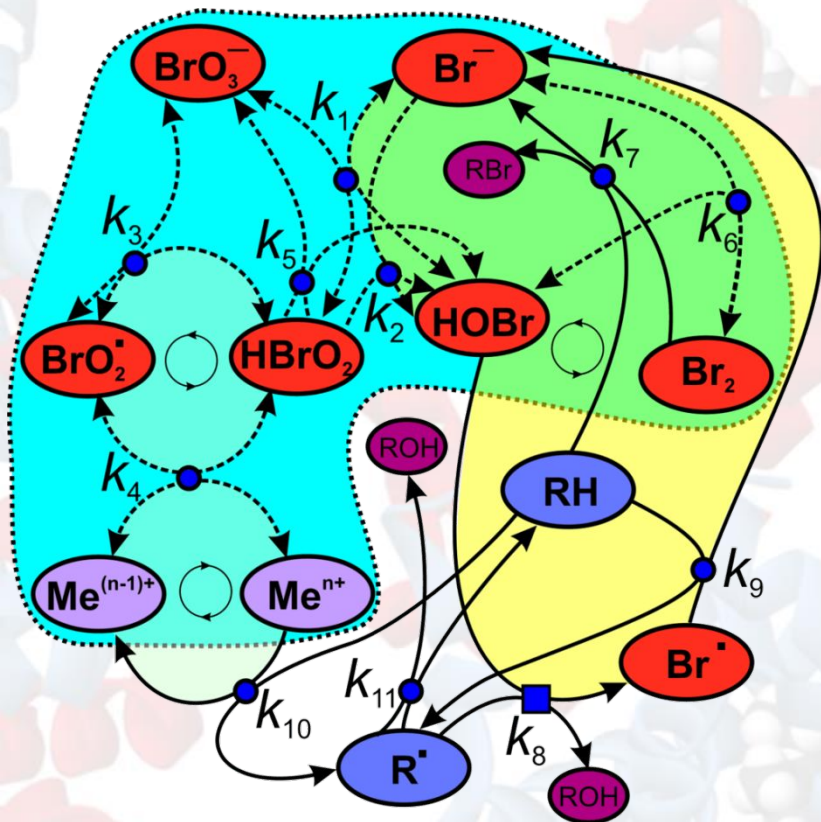


Б.П.
Белоусов



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!

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

