

БИОНЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Химические элементы в живых системах

Распространенность:

Земная кора: O>Si>Al>Fe>Ca>Mg>Na>K>Ti>H>P

Океаны: H>O>Cl>Na>Mg>S>Ca>K>C>Br>B

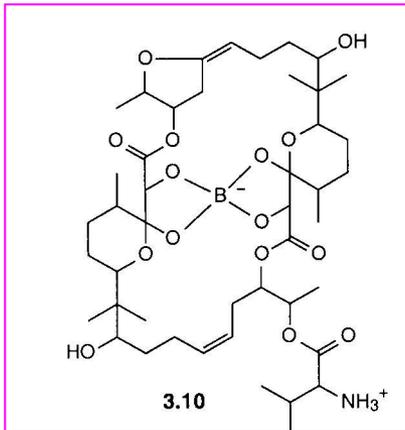
Человек: H>O>C>N>Na>K>Ca>Mg>P>S>Cl

Таблица 1
Содержание углерода и кремния (частей на миллион) в природе
(в скобках указано их место в общем элементном составе)

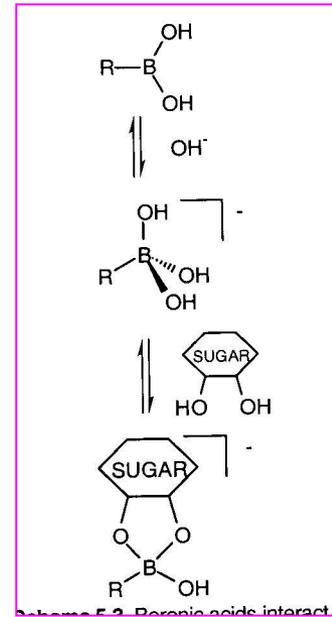
Природа	Углерод	Кремний
<i>Неживая</i>		
Вселенная	(6)	(7)
Земная кора	1 000 (11)	278 000 (2)
Морская вода	28 (10)	3 (13)
Речная вода	11 (2)	7 (4)
Почвенная вода	4 (6)	7 (5)
Почва	20 000 (5)	330 000 (2)
<i>Живая</i>		
Планктон	225 000 (2)	200 000 (3)
Бурые водоросли	345 000 (2)	1 500 (12-13)
Мхи	450 000 (1-2)	2 000 (6)
Папоротники	450 000 (1)	5 500 (6-7)
Покрытосемянные	454 000 (1)	200 (9)
Бактерии	538 000 (1)	180 (14)
Кольчатые черви	402 000 (1)	150 (13)
Моллюски	399 000 (1)	1 000 (11-12)
Ракообразные	401 000 (1)	300 (13)
Насекомые	446 000 (1)	6 000 (7)
Рыбы	475 000 (1)	70 (15)
Млекопитающие	484 000 (1)	120 (15)

В атмосферном воздухе

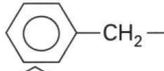
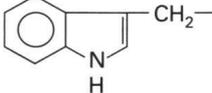
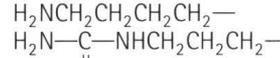
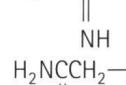
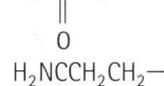
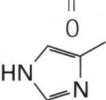
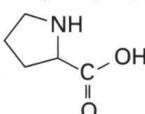
Биологическая роль бора

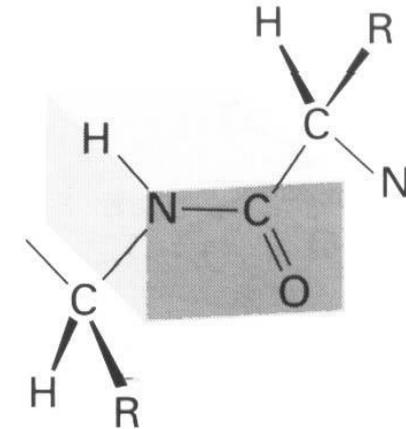


Природный антибиотик боромицин



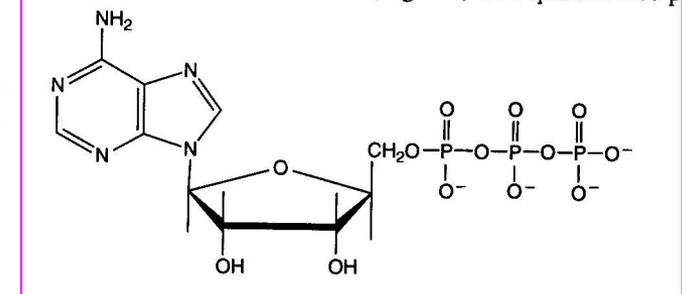
Аминокислоты, белки, нуклеотиды

Type	Name	Abbreviation	R—	
Hydrophobic R	Glycine	gly	G	H—
	Alanine	ala	A	CH ₃ —
	Valine	val	V	(CH ₃) ₂ CH—
	Leucine	leu	L	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ —
	Isoleucine	ile	I	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)—
Inert heteroatom R	Phenylalanine	phe	F	
	Tryptophan	trp	W	
Hydroxylic R	Serine	ser	S	HOCH ₂ —
	Threonine	thr	T	HOCH(CH ₃)—
	Tyrosine	tyr	Y	
Carboxylic R	Aspartic acid	asp	D	HOOCH ₂ —
	Glutamic acid	glu	E	HOOCH ₂ CH ₂ —
Amine R	Lysine	lys	K	H ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ —
	Arginine	arg	R	
Amide R	Asparagine	asn	W	
	Glutamine	gln	Q	
Imidazole R	Histidine	his	H	
Sulfur-containing R	Cysteine	cys	C	HSCH ₂ —
	Methionine	met	M	CH ₃ SCH ₂ CH ₂ —
Others	Proline	pro	P	



Peptide bond

es, pyrimidines, and nucleotides (Fig. 1.1). Phosphorus also p



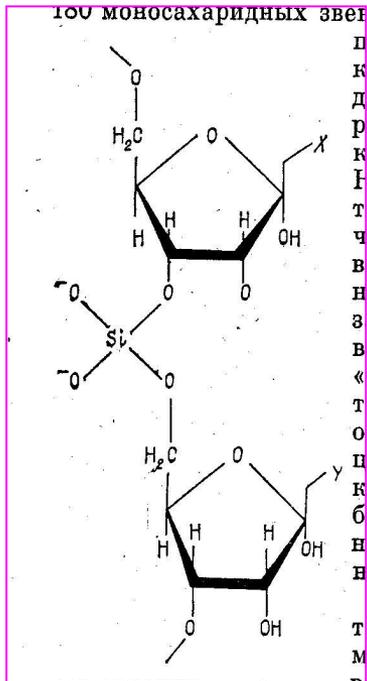
АТФ

Минералы в живых системах

Кальцит	CaCO_3	Птицы	Скорлупа яиц
Арагонит	CaCO_3	Моллюски	Раковины
Гидроксиапатит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	Позвоночные	Кости
		Млекопитающие	
Диоксид кремния	SiO_2	Диатомовые водоросли	Клеточные стенки
		Моллюски	Зубы
		Растения	Листья



Биологическая роль кремния

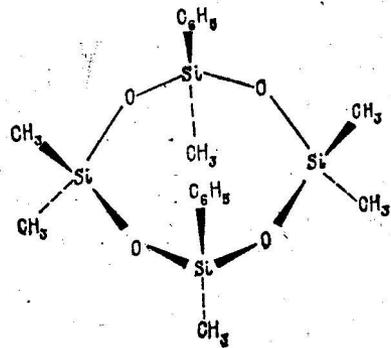


60 % кремния в крови человека связано с белковыми веществами, 30% - с липидами, 10 % - образует водорастворимые соединения. Компонент коллагена соединительной ткани (1 Si на несколько сотен полисахаридных звеньев).

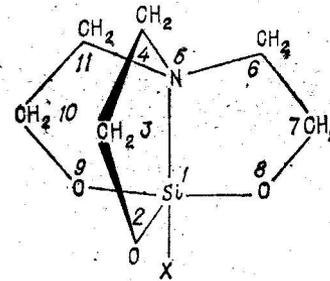
В ДНК риса соотношение P/Si 7:1!

Фермент силиказа (Шарно, Шварц)

$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$ в крови, печени человека, зернах злаков, вине (Дюффо, 1983 г.)

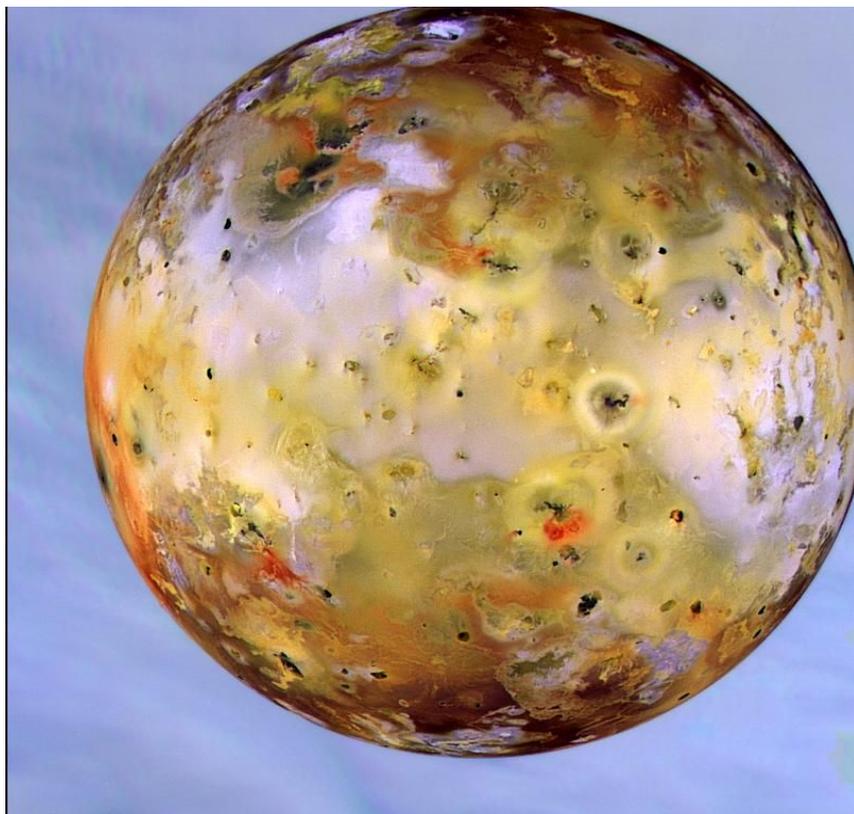


СИЛОКСАН

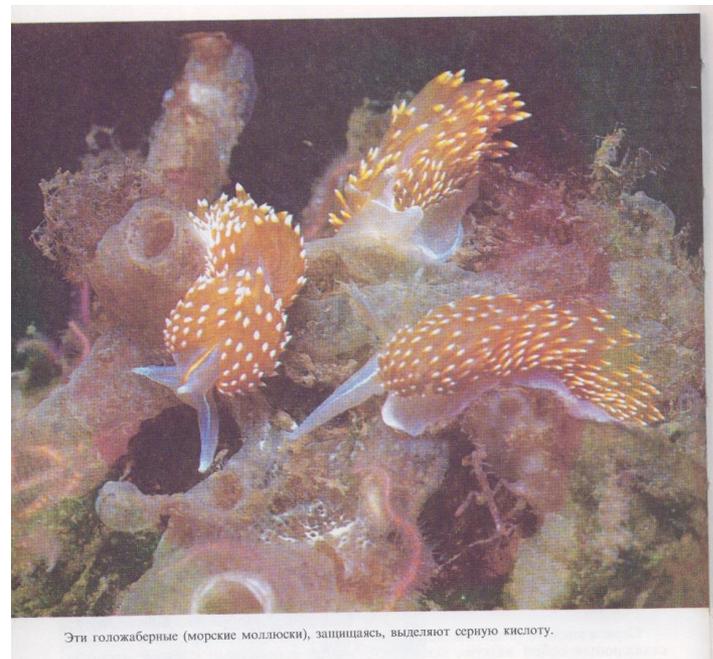


СИЛАТРАН

Биологическая роль серы



Ио – спутник Юпитера

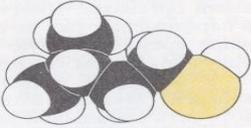


голожаберные
МОЛЛЮСКИ



Биологическая роль серы

3-МЕТИЛБУТАНТИОЛ-1 (129) $C_5H_{12}S$



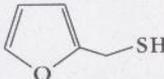
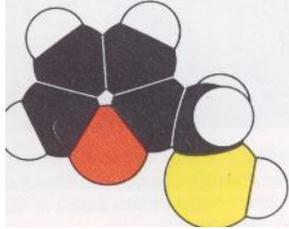
Эту молекулу можно представить себе как молекулу соответствующего спирта (26), в которой атом кислорода заменен на атом серы. Такие соединения называют *тиолами*, или *меркаптанами* (потому что они способны связывать ионы ртути: «mercury capture» по-английски означает «связывание ртути»). Этот тиол оправдывает репутацию сернистых соединений вообще



Эти скунсы, на тушки которых прикреплены музейные бирки, при жизни выделяли большие количества 3-метилбутантиола-1.

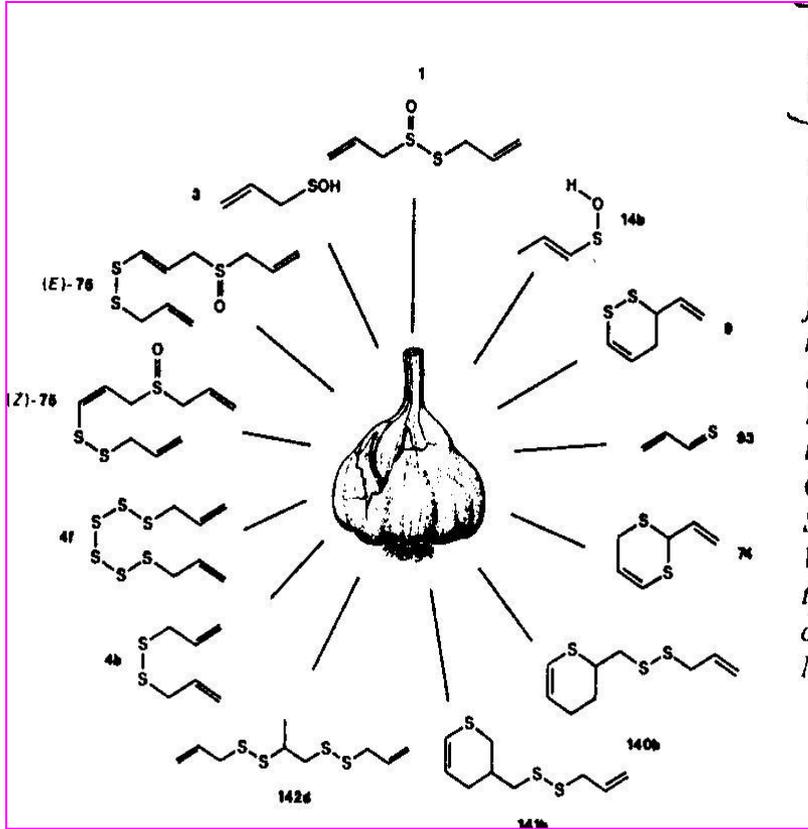
СКУНС

ФУРИЛ-2-МЕТАНТИОЛ (112) C_5H_6OS



Жареный кофе

Биологическая роль серы



Чеснок

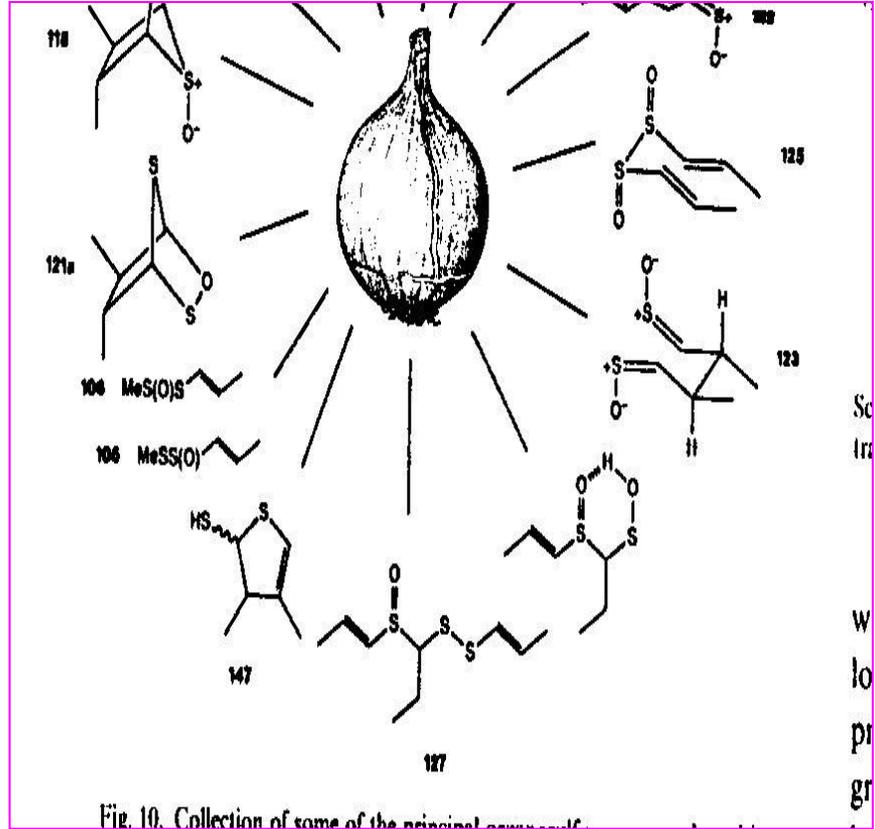
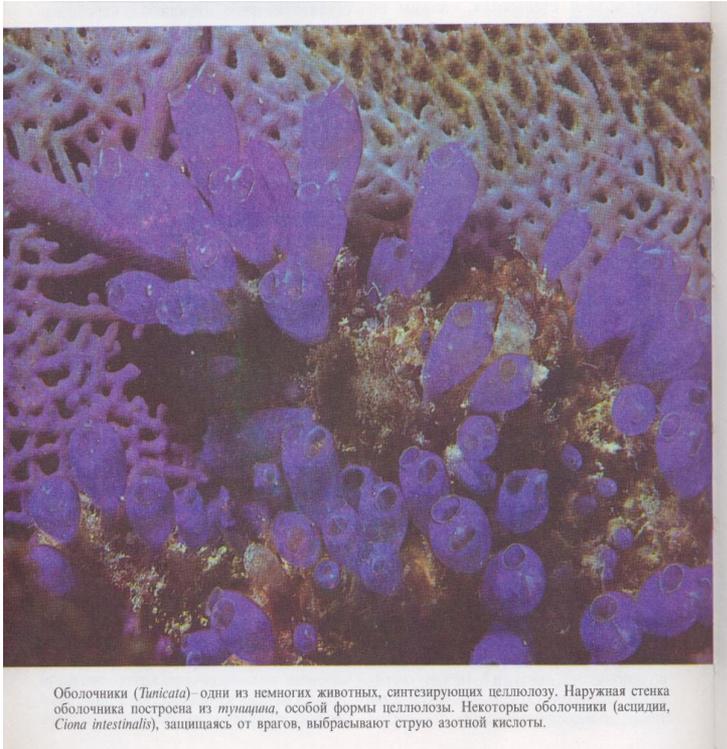


Fig. 10. Collection of some of the principal compounds...

Лук

HNO_3 и NO



NO в организме животных передает сигналы, регулируя:

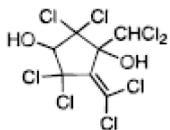
- 1. Кровяное давление**
- 2. Деятельность мускулатуры**
- 3. Передает нервные импульсы**

Легко диффундирует через клеточные стенки

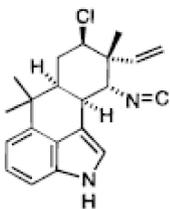
Оболочечник - HNO_3 !

Тысяченожка — HCN (!) 545 мкг — убивает мышь

Галогены в природе

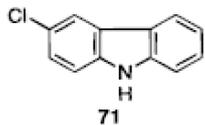


Грибок *Mollisia ventosa*

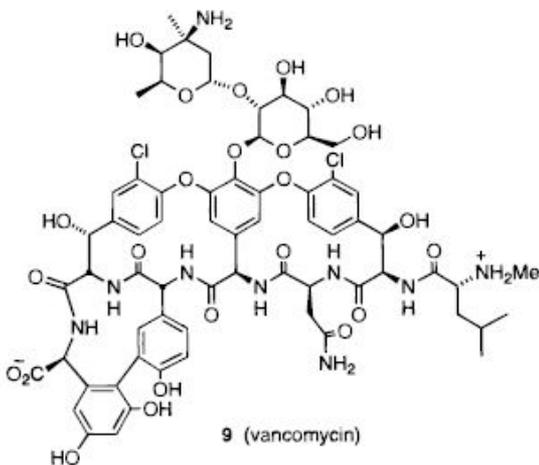


29 (hapalindole A)

Сине-зеленые водоросли
Fischerella muscicola

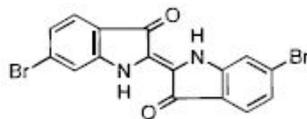


71



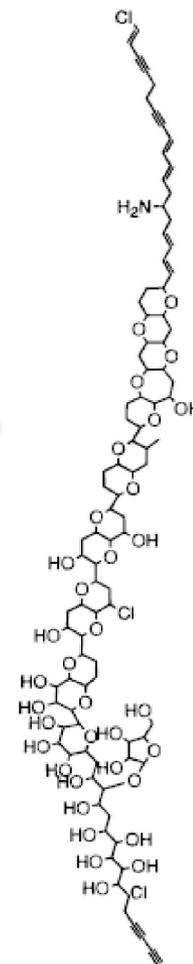
9 (vancomycin)

Amycolatopsis orientalis (бактерии)



61 (Tyrian Purple)

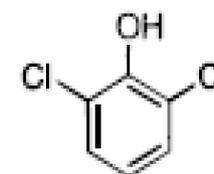
31



Красные водоросли
Prymnesium parvum

Галогены в природе

The favorite edible seaweed of native Hawaiians is "limu kohu" (*Asparagopsis taxiformis*). This red alga has yielded nearly 100 organohalogen compounds, including many lachrymatory haloacetones and related metabolites.¹ Bromoform (CHBr_3) is the major (80%) constituent. A myriad of a simple haloalkanes have been isolated from marine algae: CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , CH_3Br , CH_3I , CH_2Br_2 , CHBr_3 , CBr_4 , CH_2ClBr , CH_2ClI , CH_2BrI , CH_2I_2 , CHI_3 , $\text{CHCl}_2\text{-Br}$, CHClBr_2 , CHBr_2I , CHBrI_2 , CHClBrI , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{I}$, $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{I}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, and others.¹ The commercial fumigant $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ is made by antarctic macroalgae,^{18,19} and the dry-cleaning solvents trichloroethylene and tetrachloroethylene are produced by at least 27 species of marine algae.²⁰ The authors of this latter

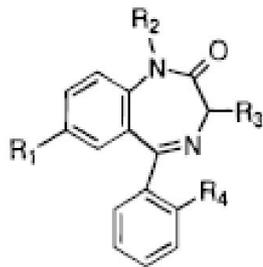
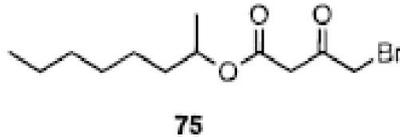
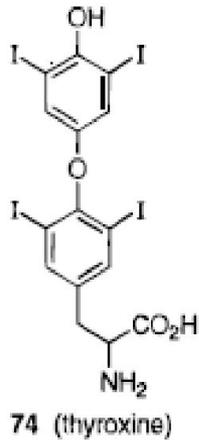


Феромон у клещей

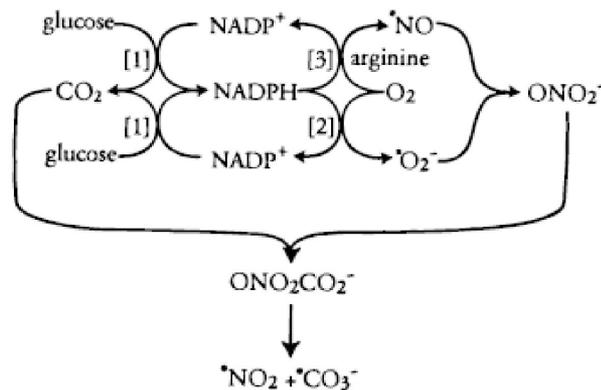
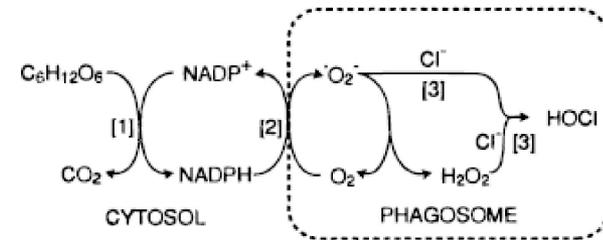
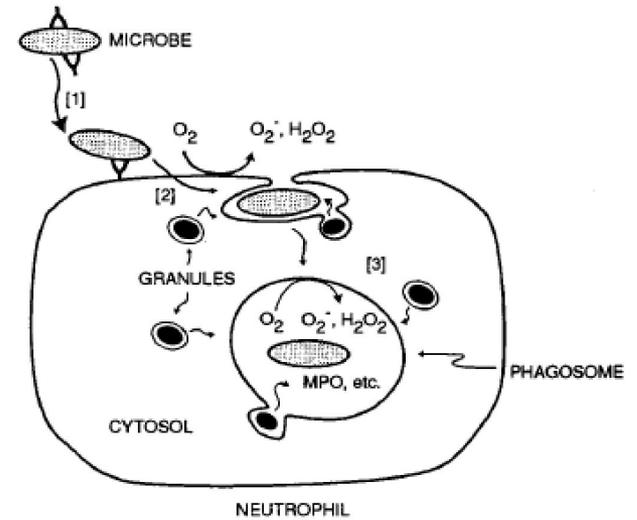
Remarkably, chloromethane is produced by evergreen trees, potato tubers, mushrooms, the ice plant, marine algae and giant kelp, a bryozoan, and wood-rotting fungi.¹ In the latter instance, chloromethane appears to play a key role in the degradation of wood lignin by acting as a methyl donor in the biosynthesis of anisoles.

Penicillium sp. soil fungus. A surprising source of chloroform are Australian termites in the outback.⁶⁵ Six termite species produce chloroform within their mounds, and in the mound of one species, *Coptotermes lacteus*, the chloroform concentration was 1000 times higher within the mound than the ambient concentration. The authors conclude that chloroform produced from termites accounts for up to 15% (100 000 tons/year) of the global emissions.

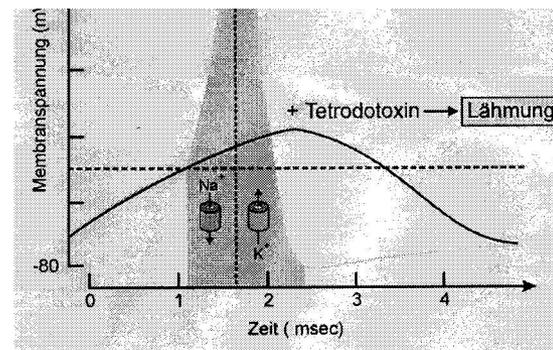
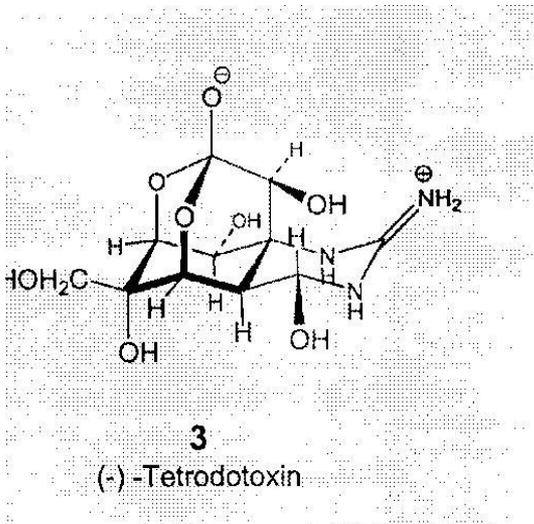
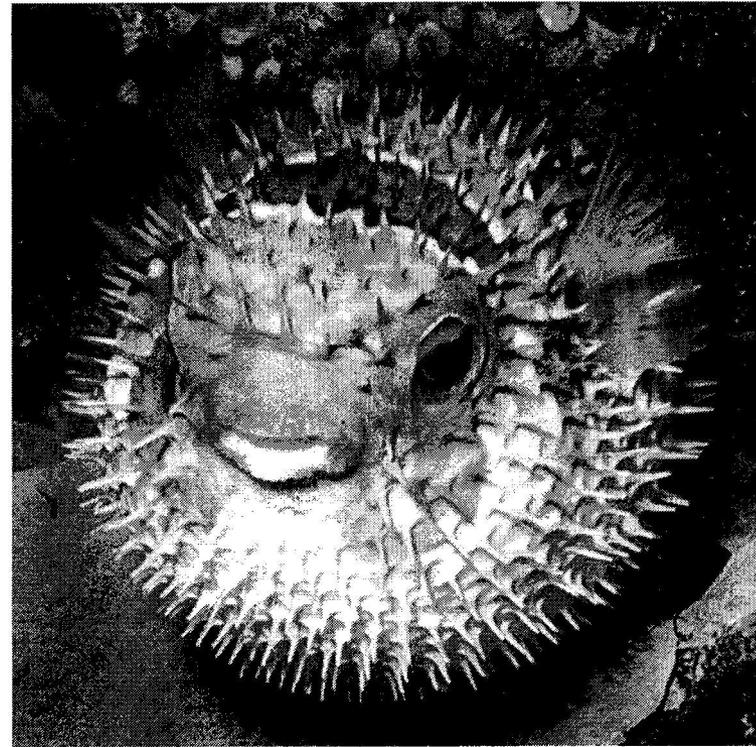
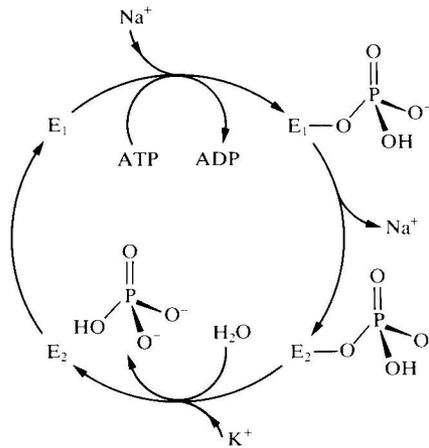
Галогены у человека



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
76	Cl	Me	H	H
77	Cl	H	OH	Cl
78	Cl	Me	H	Cl



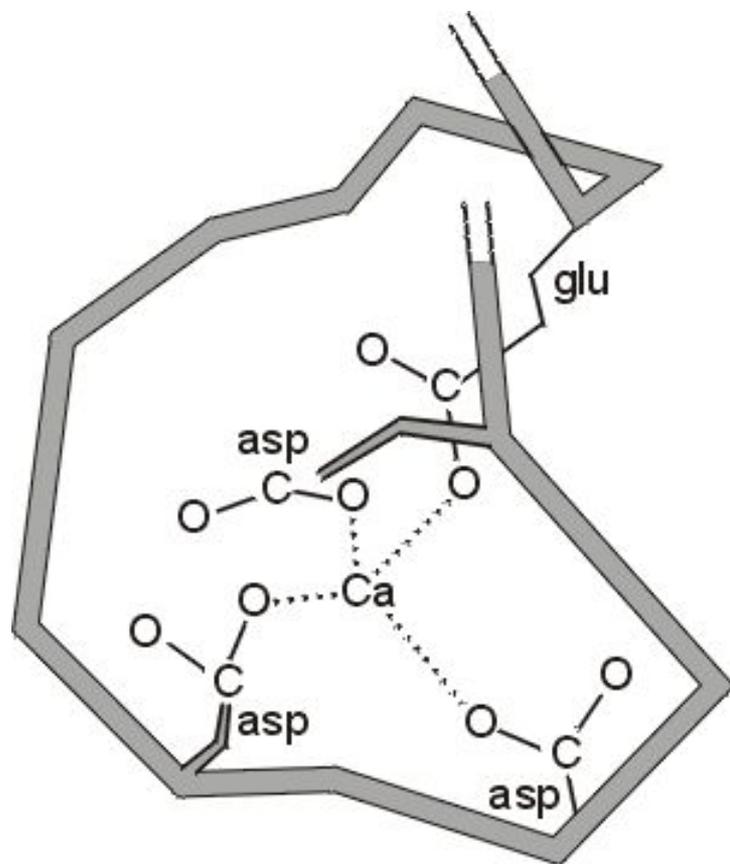
Натрий и калий



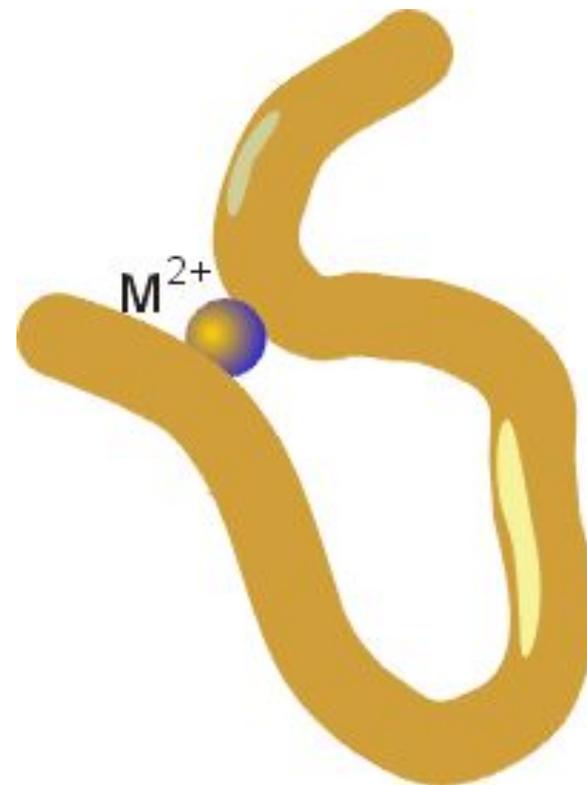
se
at
w

w
ri
G
si
ze
ei
w
Fl
se
li
vi
Ti
ze
n
d
H
K
tä
g
se
fa
d
g
-

Биохимия кальция



2



$Ca > Cd > Sr > Mg$

Переходные металлы

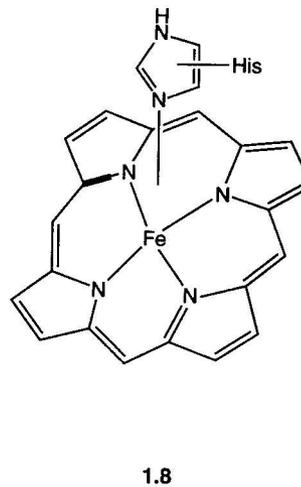
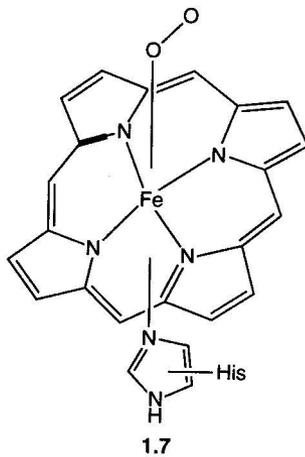
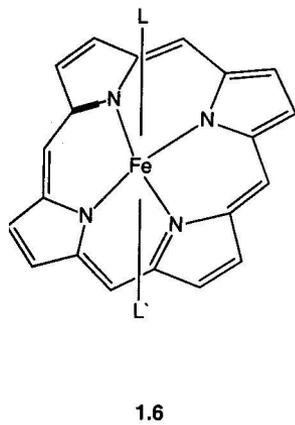
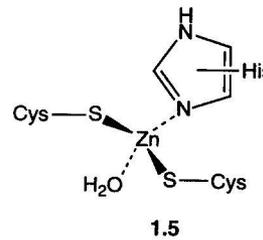
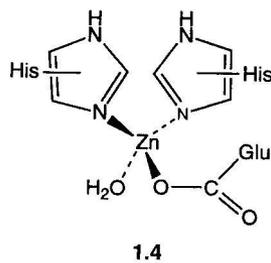
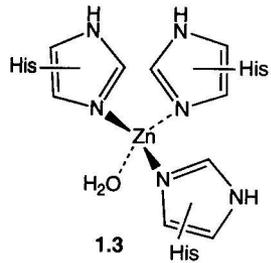
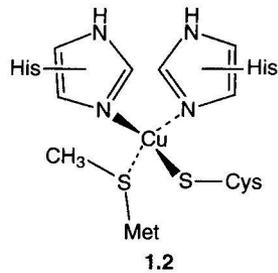
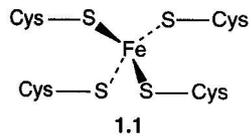
Необходимые ионы металлов для живых организмов

Ион металла	Форма при pH7	Содержание в организме человека	Концентрация в плазме крови	Дневное потребление
Na ⁺	Na ⁺	100 г	141 мМ	1–3 г
K ⁺	K ⁺	140 г	4 мМ	2–5 г
Mg ²⁺	Mg ²⁺	25 г	0,9 мМ	0,7 г
Ca ²⁺	Ca ²⁺	1100 г	1,3 мМ	0,8 г
Cr ³⁺	Cr(OH) ₂ ⁺	6 мг	0,5 мкМ	0,1 мг
Mo ⁶⁺	MoO ₄ ²⁻	9 мг	–	0,3 мг
Mn ²⁺	Mn ²⁺	12 мг	1 мкМ	44 мг
Fe ³⁺	FeO(OH)↓	4–5 г	20 мкМ	10–20 мг
Fe ²⁺	Fe ²⁺	4–5 г	20 мкМ	10–20 мг
Co ²⁺	Co ²⁺	1 мг	0,5 мкМ	3 мкг*
Ni ²⁺	Ni ²⁺	10 мг	0,05 мкМ	–
Cu ²⁺	CuO↓	0,1 г	19 мкМ	3 мг
Zn ²⁺	Zn ²⁺	2 г	46 мкМ	15 мг

Таблица 4
Некоторые функции необходимых ионов тяжелых металлов

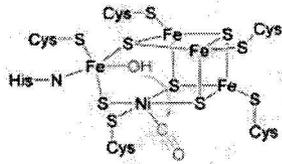
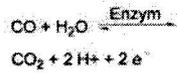
Элемент	Функции
Ванадий	Фиксация азота; окислительно-восстановительный катализ в превращениях эфиров; метаболизм железа
Хром	В животных организмах кофактор инсулина (глюкозный фактор толерантности)
Марганец	Окислительно-восстановительные реакции; фотосистема-2 в фотосинтезе; метаболизм жиров в диатомеях; мукополисахариды, их синтез в хрящах
Железо	Обратимые реакции Fe(II)/Fe(III), фундаментальные для многих процессов, метаболизм O ₂ ; в концевых оксидазах, пероксидазах; необходимо для синтезов порфирина, в гемоглобине, миоглобине
Кобальт	В составе витамина B ₁₂ ; необходим для метилирования, фиксации азота в синезеленых водорослях
Никель	Содержится в уреазе; стабилизирует структуру РНК и ДНК и структуру рибосом
Медь	Содержится в окислительно-восстановительных системах хлоропластов (пластоцианин); в аскорбат- и полифенолоксидазе, участвующих в метаболизме фенольных соединений; переносчик O ₂ в реакциях сшивания коллагена и в образовании пигментов
Цинк	Входит в состав 70 цинксодержащих известных ферментов, включая карбоангидразу, дегидрогеназы, щелочную фосфатазу; участвует в усвоении силикатов, метаболизме нуклеиновых кислот и клеточном делении
Молибден	В составе нитратредуктазы, альдегидоксидазы; антагонист меди
Олово	Функции пока неизвестны

Переходные металлы

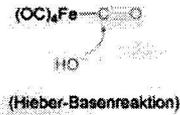
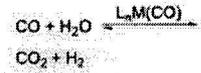


Переходные металлы

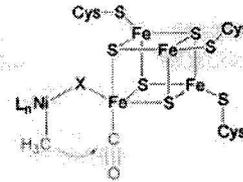
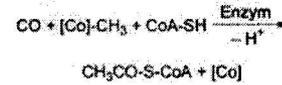
CO-Dehydrogenase



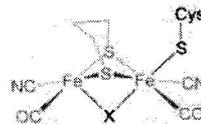
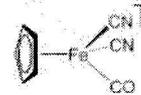
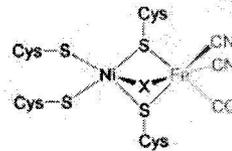
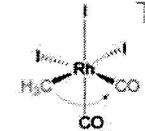
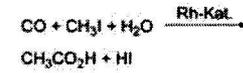
Wassergas-Gleichgewicht



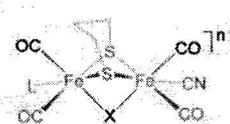
Acetyl-Coenzym-A Synthase



Monsanto-Essigsäure Verfahren



X: unbekannt



L = PMe₃, CN⁻

Гемоглобин – транспорт кислорода в плазме

4 атома железа (II)

Миоглобин – хранение кислорода в мускулах

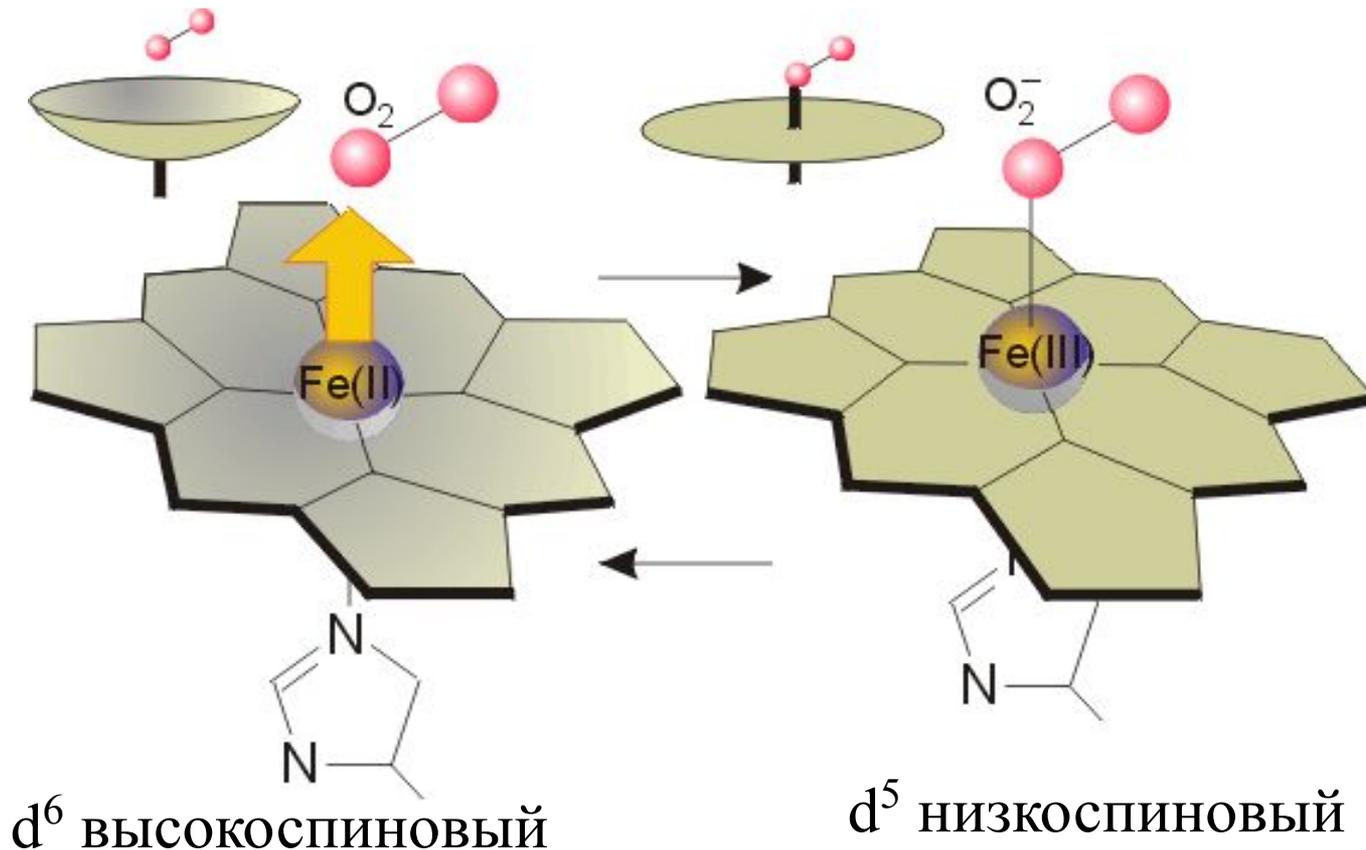
1 атом железа (II)

**В растениях роль переносчика кислорода играет
леггемоглобин (1 атом железа)**



О
пс
ге
к
н
в
з

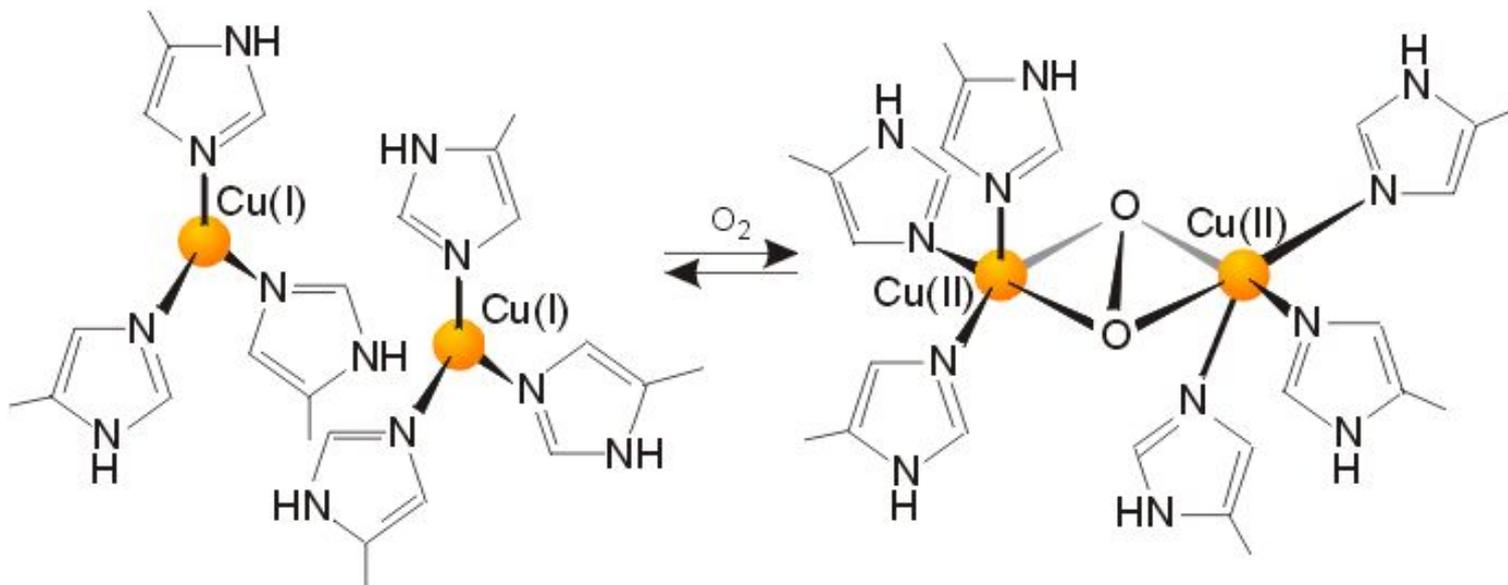
Транспорт и хранение диоксида



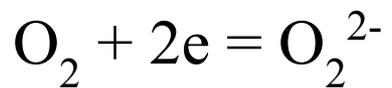
Гемоглобин и миоглобин

Порфириновые комплексы железа – биосенсоры O_2 , CO и NO

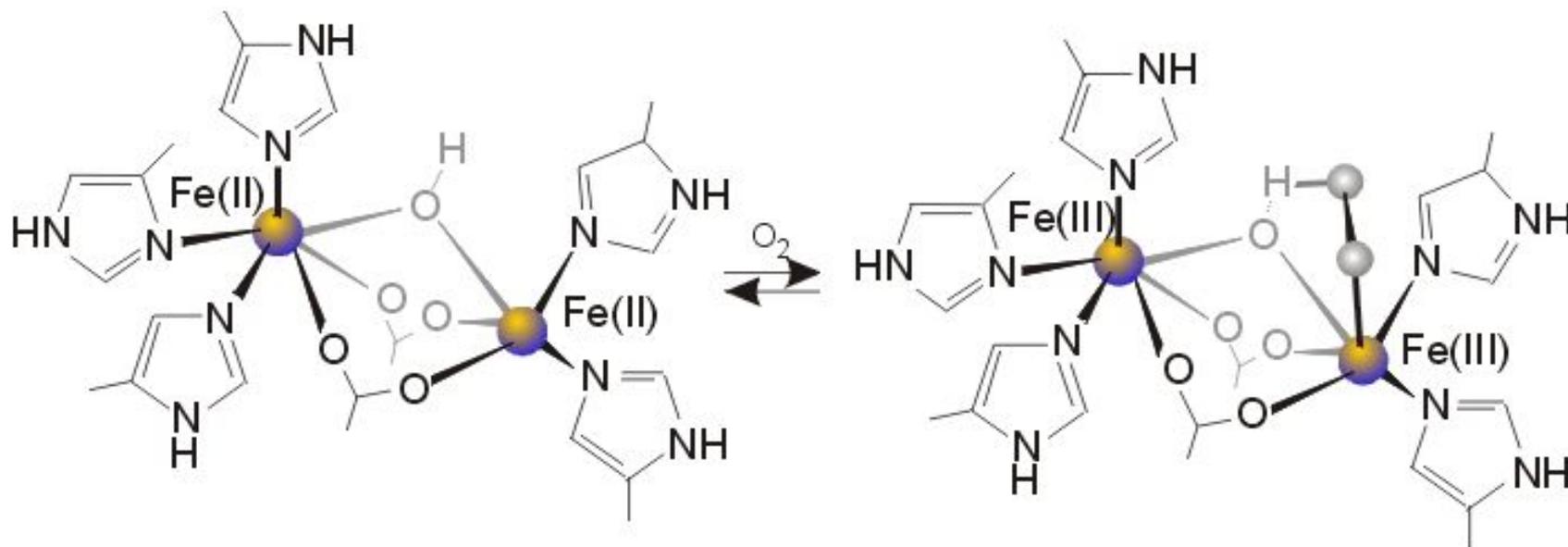
Транспорт и хранение дикислорода



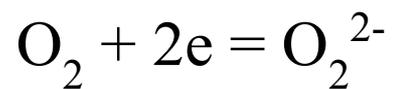
Гемоцианин



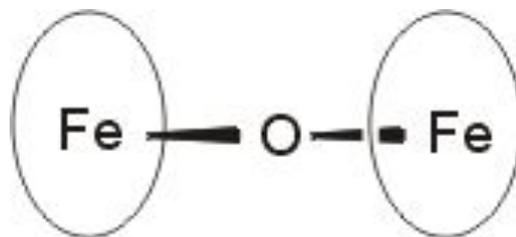
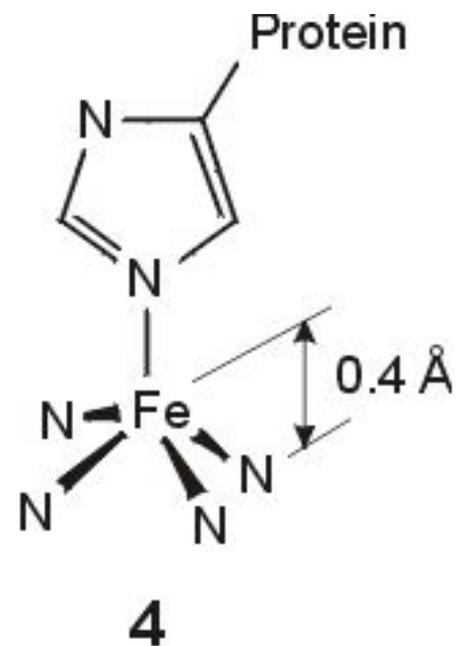
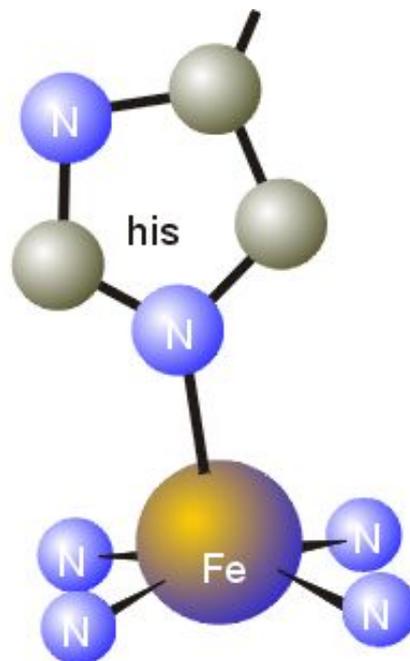
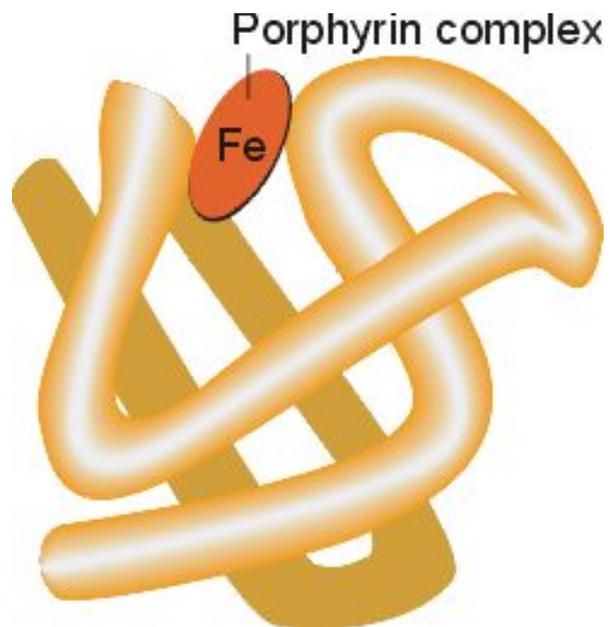
Транспорт и хранение дикислорода



Гемэритрин

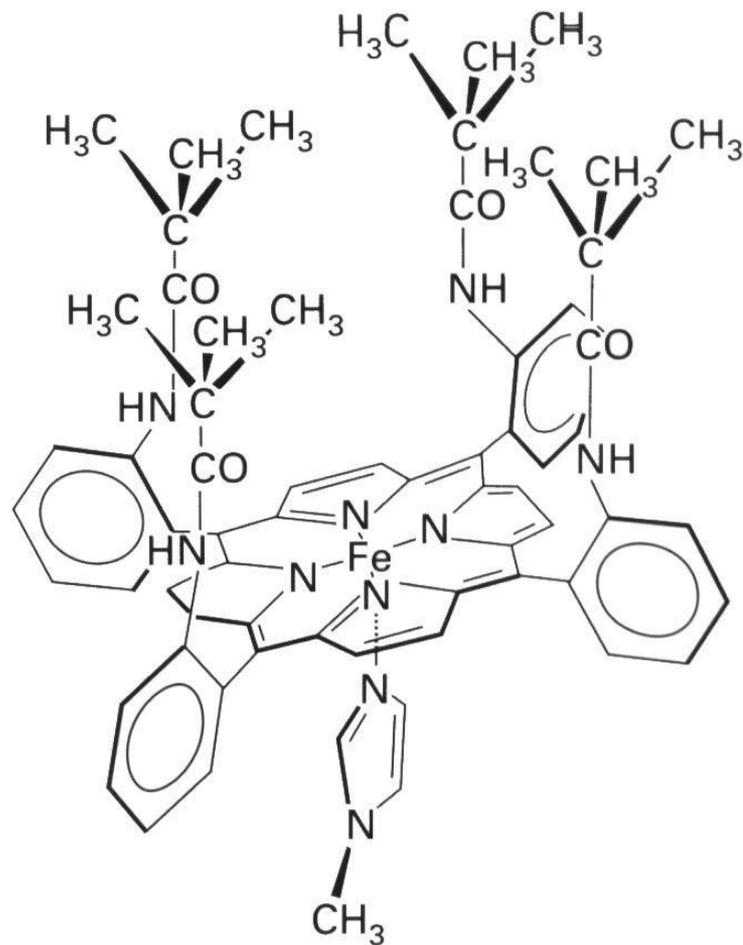


Гемоглобин и миоглобин



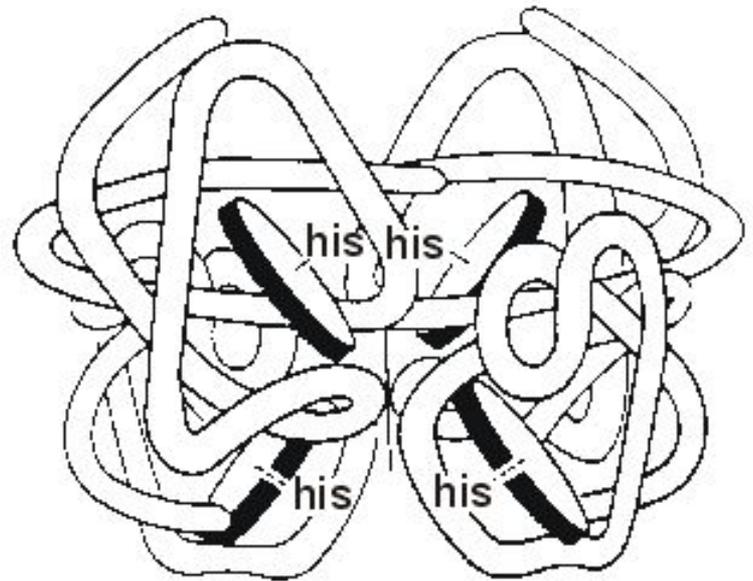
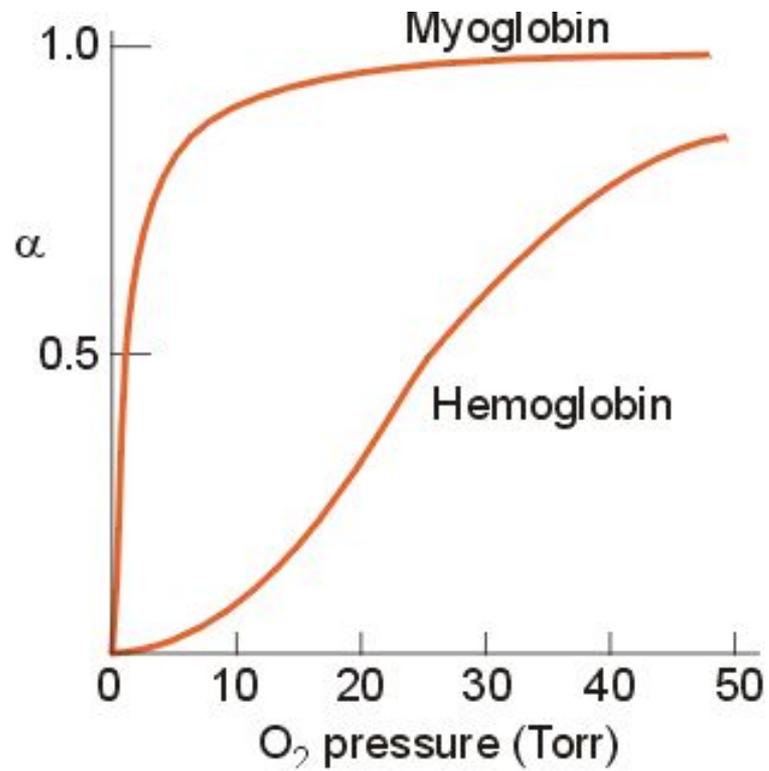
3

Модельные соединения

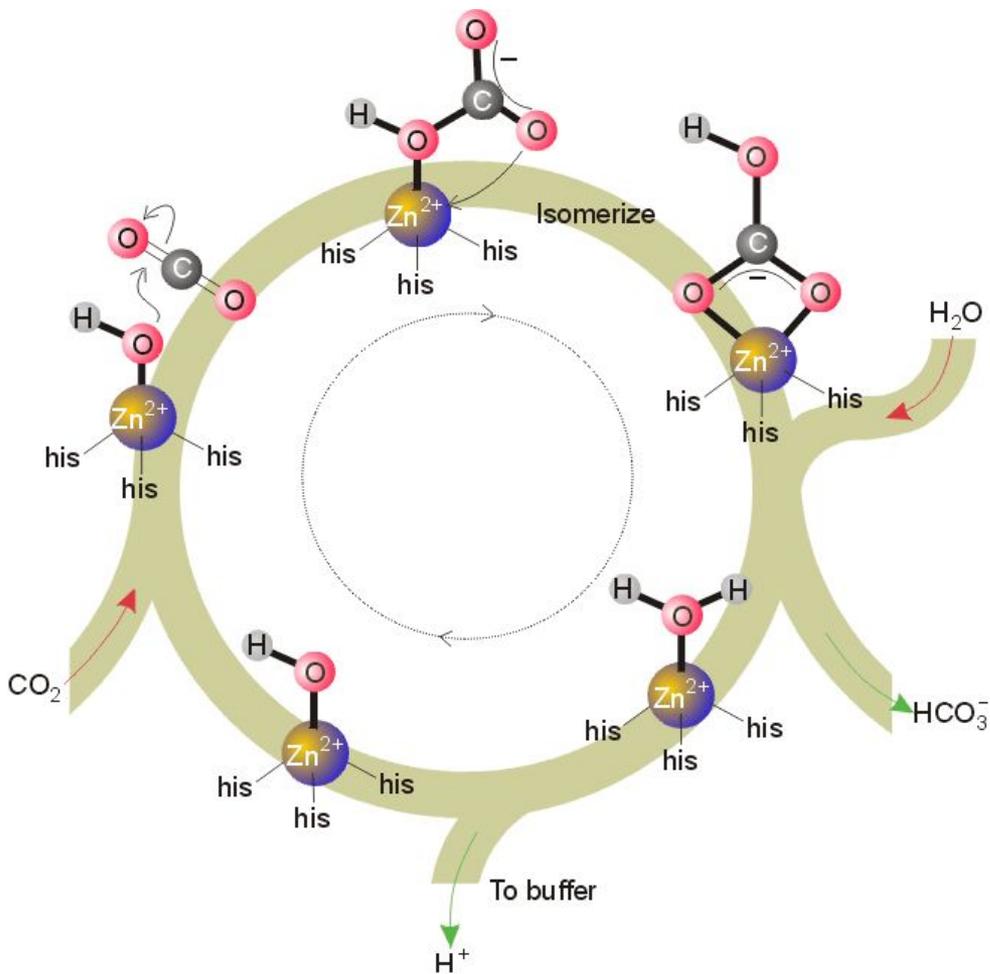


Предотвращает необратимое окисление с образованием Fe-O-Fe

Кооперативный эффект

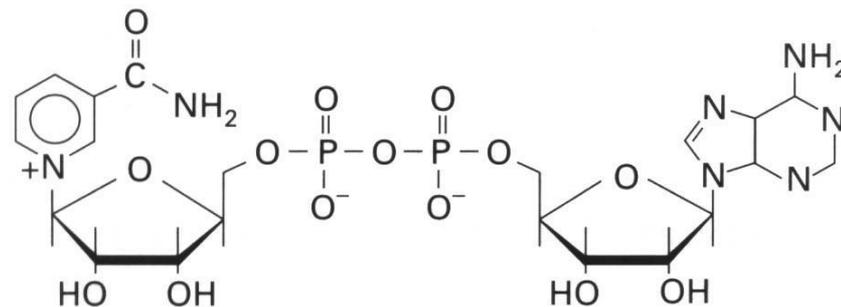
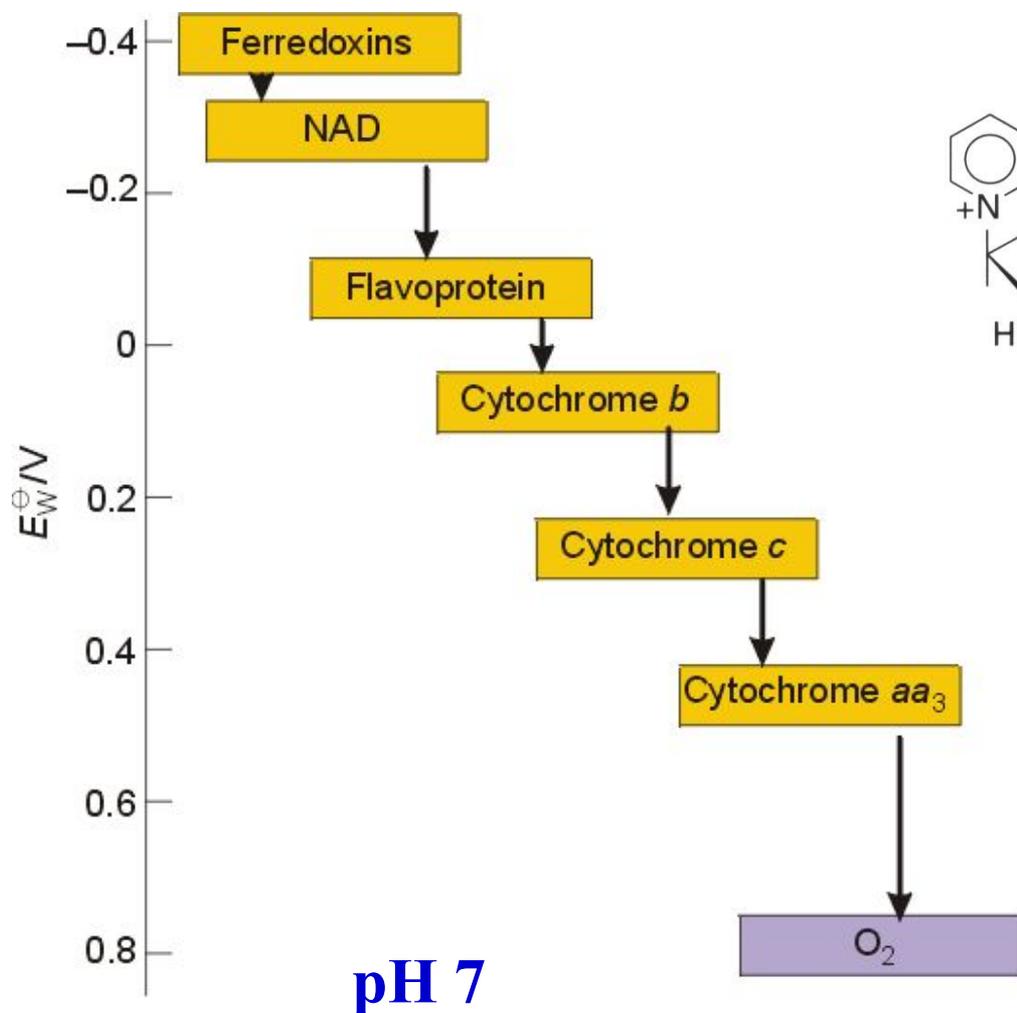


Карбоангидраза



Реакция медленная при pH 7, фермент ускоряет реакцию в миллион раз!

Катализ окислительно-восстановительных реакций

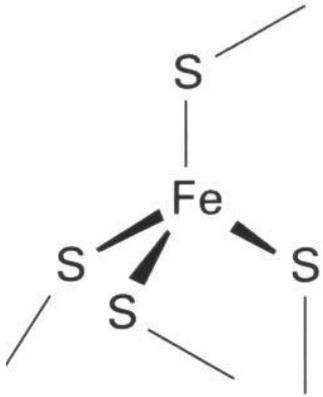


NAD, никотин аденин динуклеотид

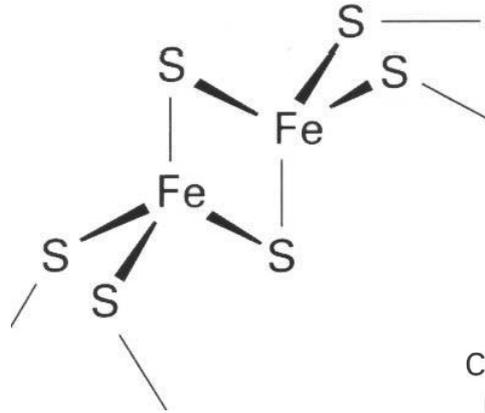
Медиаторы
(передатчики электронов) в митохондриях

Дикислород O₂ – сильный и опасный окислитель для живых систем. Поэтому о.-в. реакции в живых системах не происходят в одну стадию, а происходят в несколько стадий с участием медиаторов.

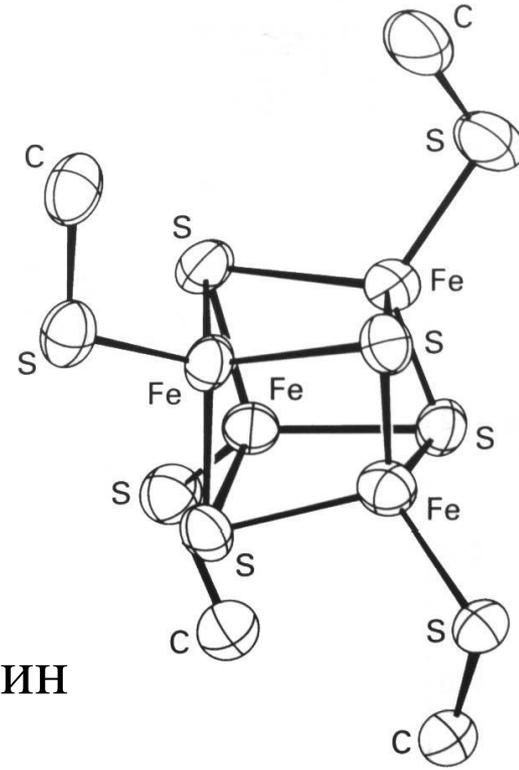
Железо-серные белки



рубредоксин

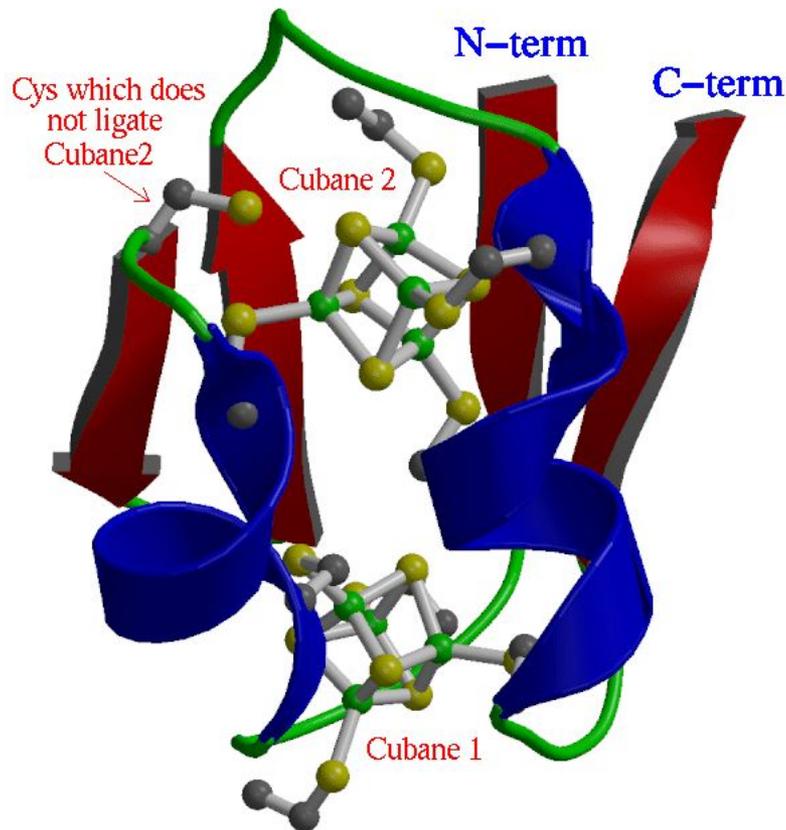


ferredоксин
2S-2Fe



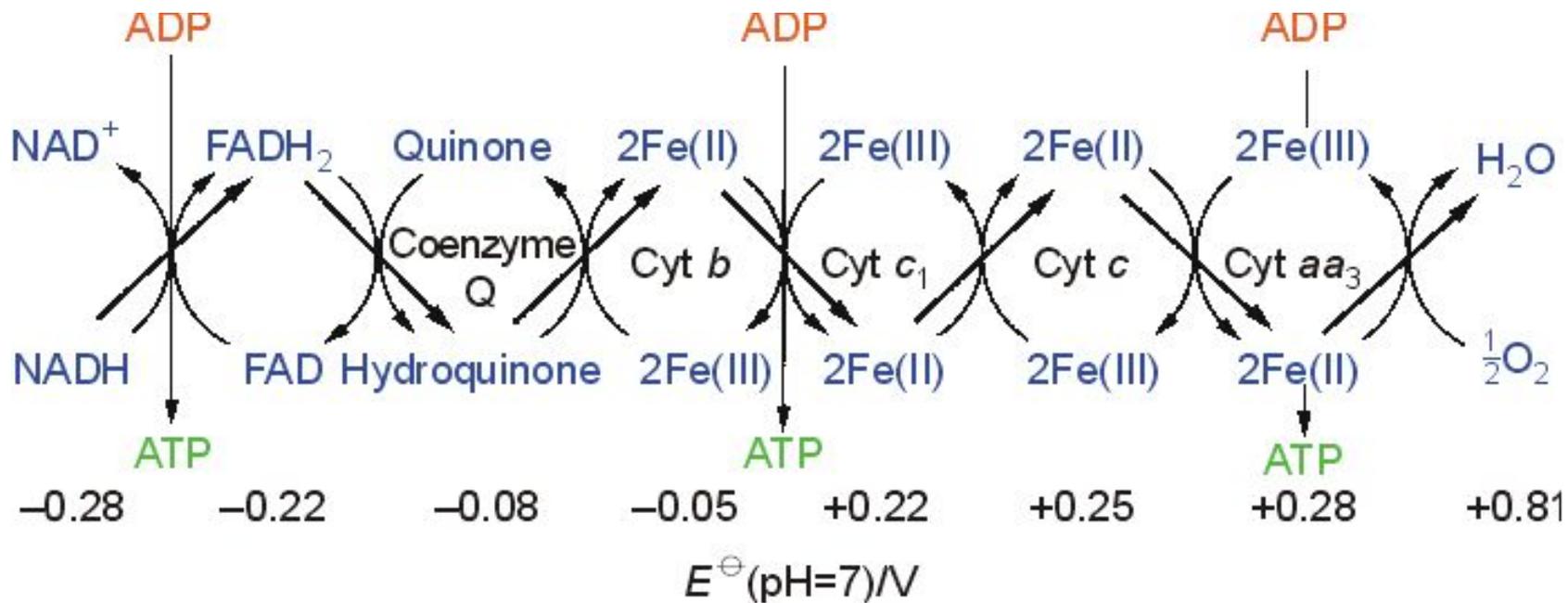
ferredоксин
4S-4Fe



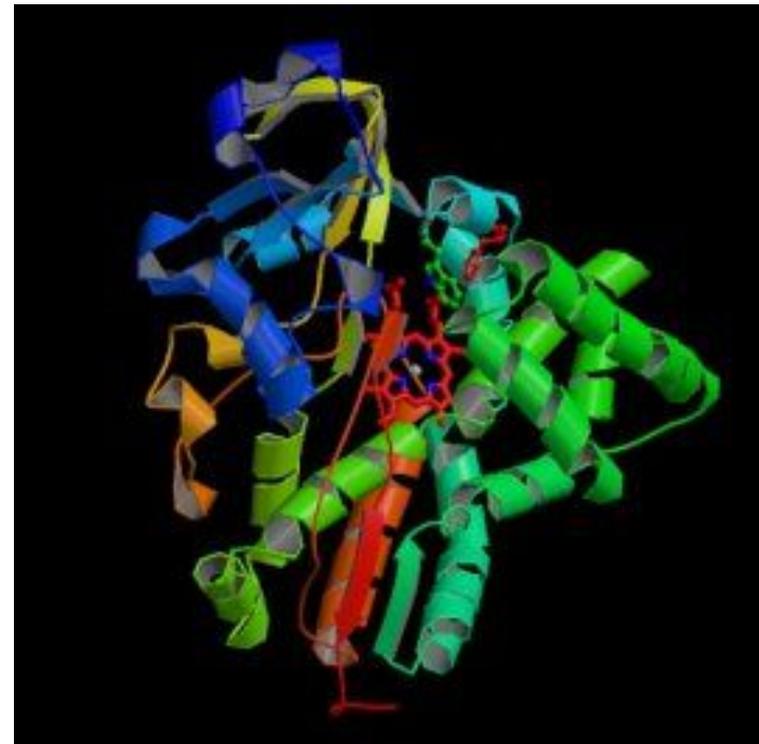
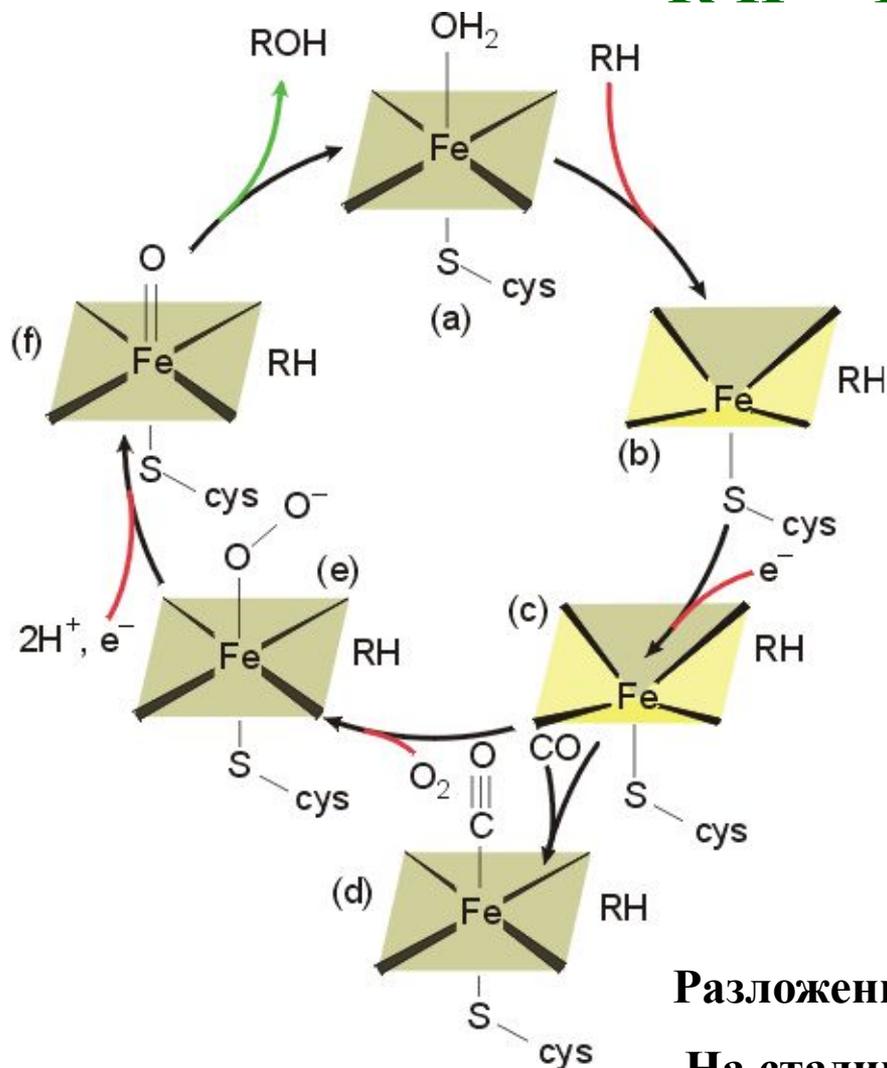


[4Fe-4S] ферредоксины - небольшие (6-12 kDa) протеины, участвующие в разнообразных окислительно-восстановительных реакциях в живых системах. Они содержат 1 или 2 активных кластера типа $\text{Fe}_3\text{S}_4^{1+/0}$ или $\text{Fe}_4\text{S}_4^{2+/1+}$, атомы железа которых связаны с звеньями остатками протеина.

Цитохромы и транспорт электронов



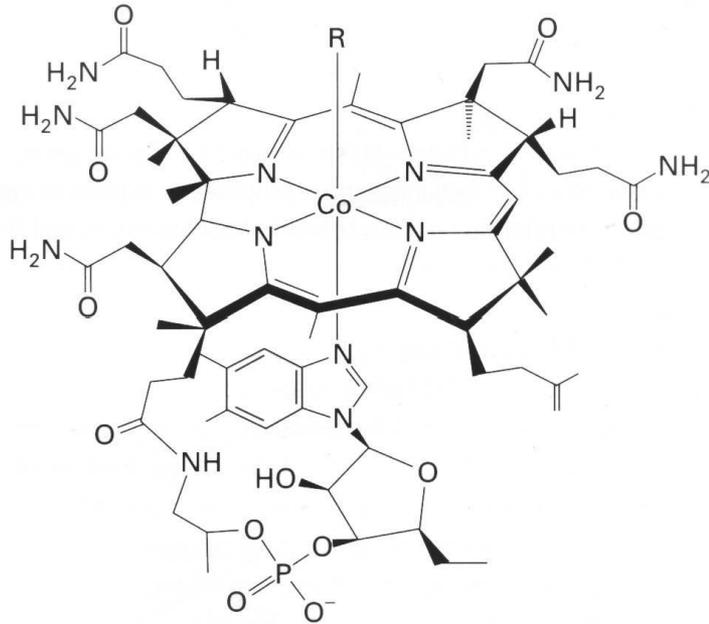
Цитохром Р-450



Разложение лекарств, стероидов и пестицидов.

На стадии f - Fe(IV), а и b – Fe(III), с – Fe(III)

Кофермент В12

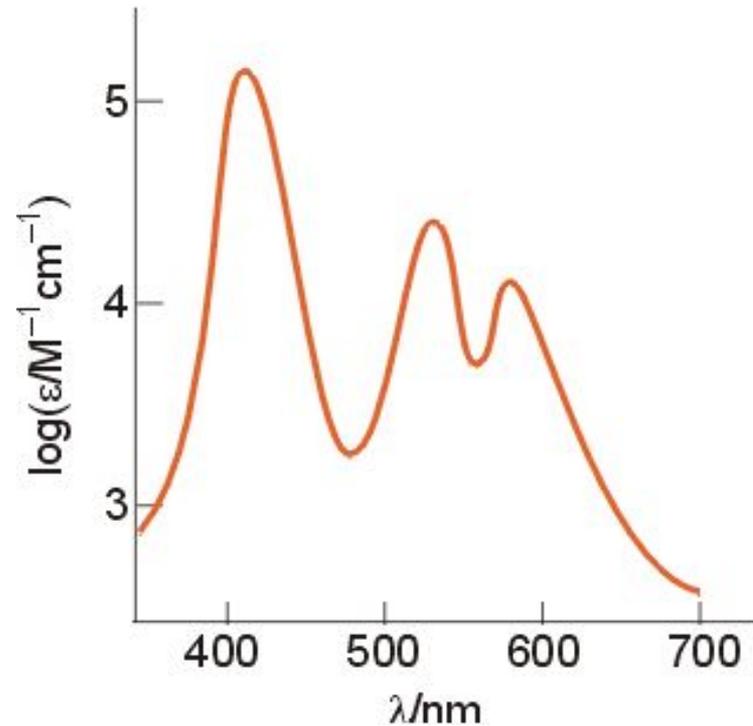
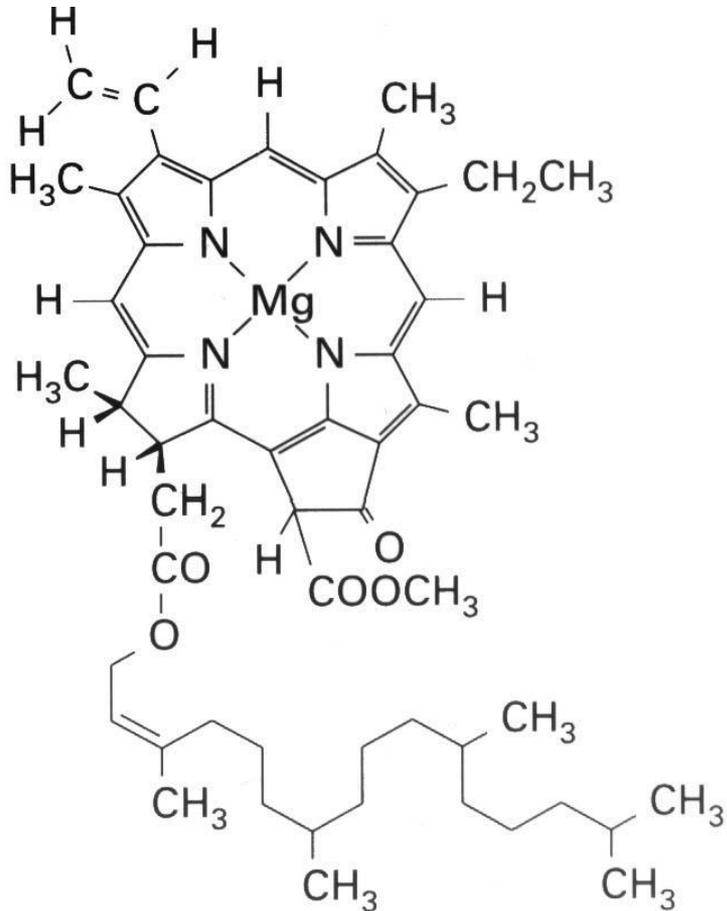
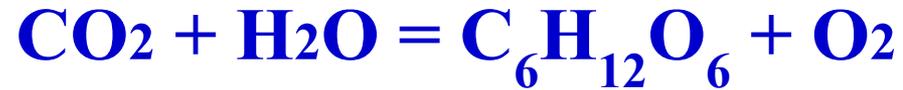


16 Coenzyme B₁₂ (R = adenosyl)

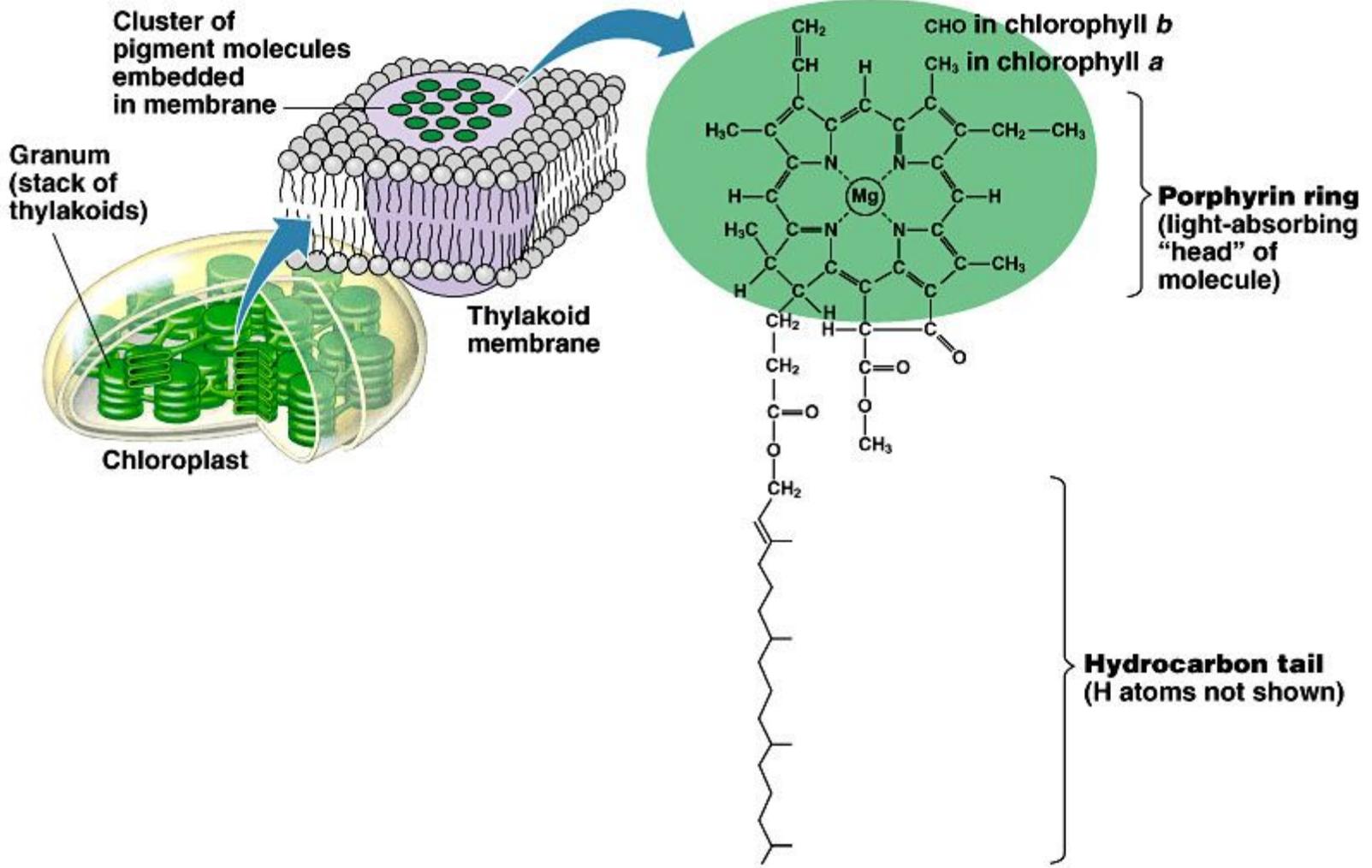
Dorothy Hodgkin,
1964

Substrate	Enzyme	Product
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{SCoA} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Methylmalonyl-CoA mutase	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{C}-\text{SCoA} \\ \\ \text{H} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Glutamate mutase	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{C}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Diol dehydrase (-H ₂ O)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$		
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Ethanolamine ammonia lyase (-NH ₃)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{H} \quad \text{NH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	L-β-Lysine mutase	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{OCH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \quad \text{O}^- \end{array}$	Ribonucleotide reductase	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{OCH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \quad \text{O}^- \end{array}$

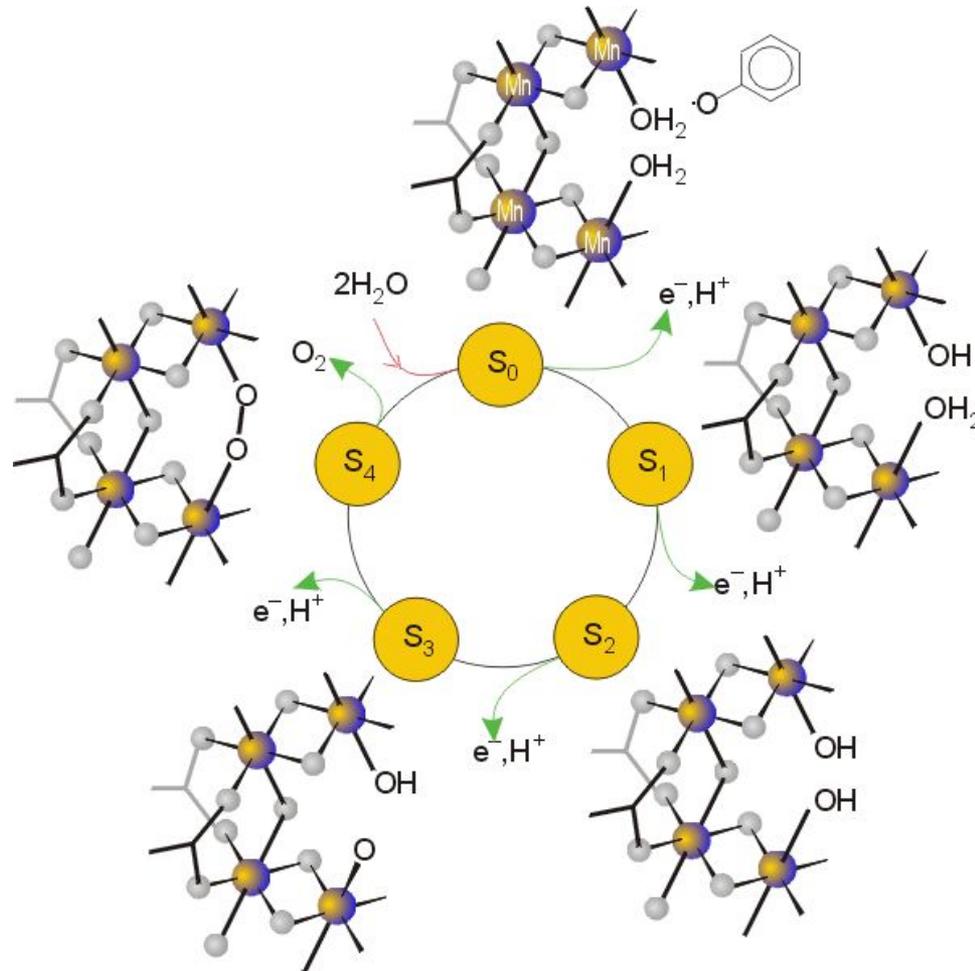
Фотосинтез (фотосистема I и II)



В хлоропластах зеленых листьев

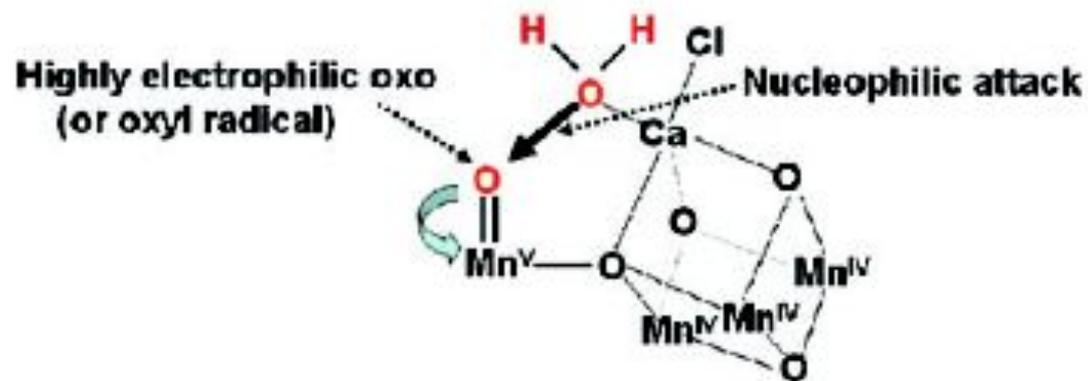
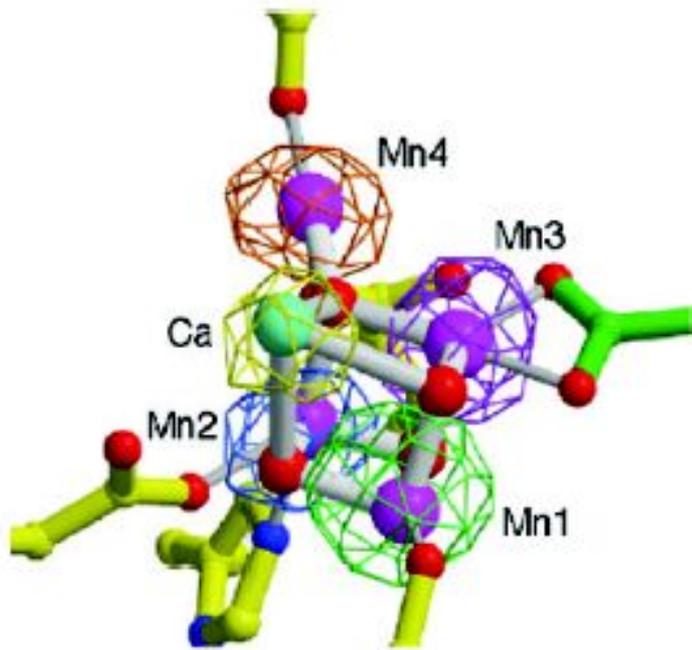


Фотосинтез (фотосистема II)



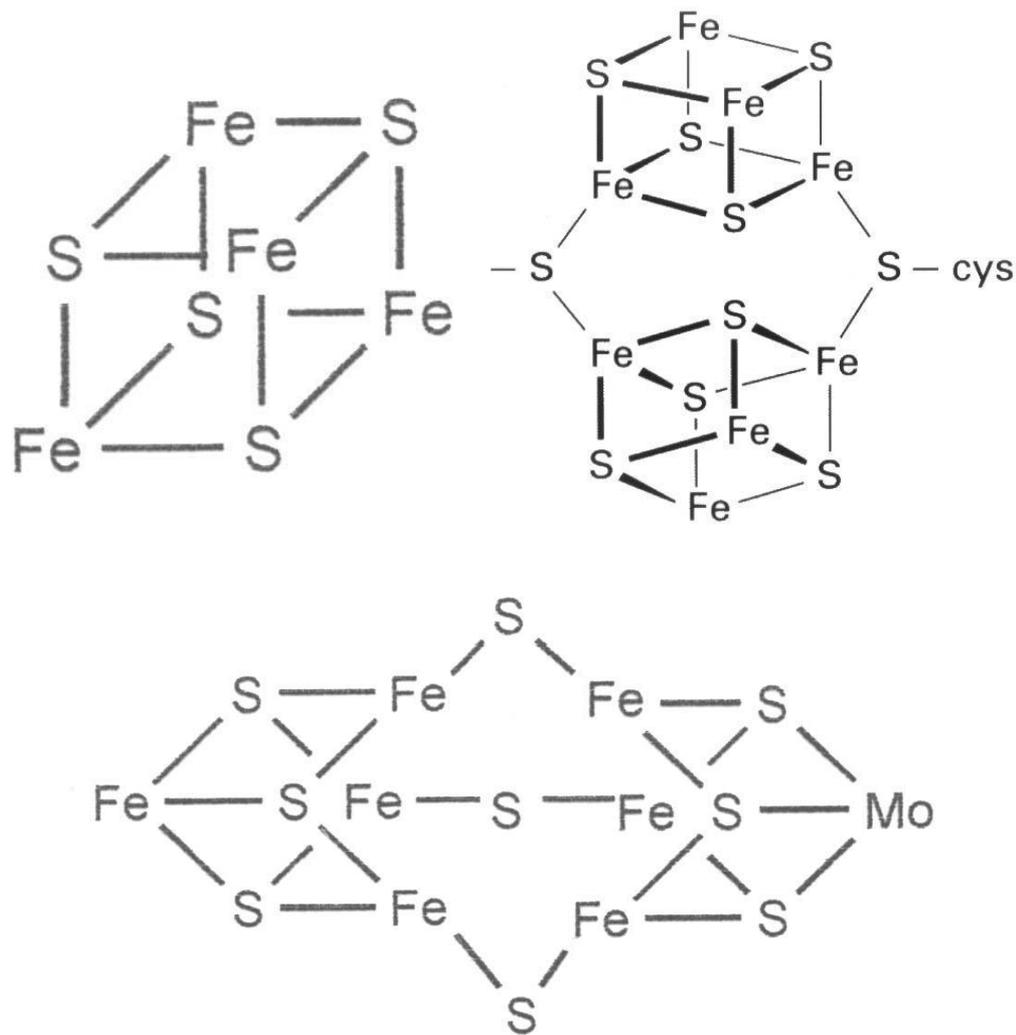
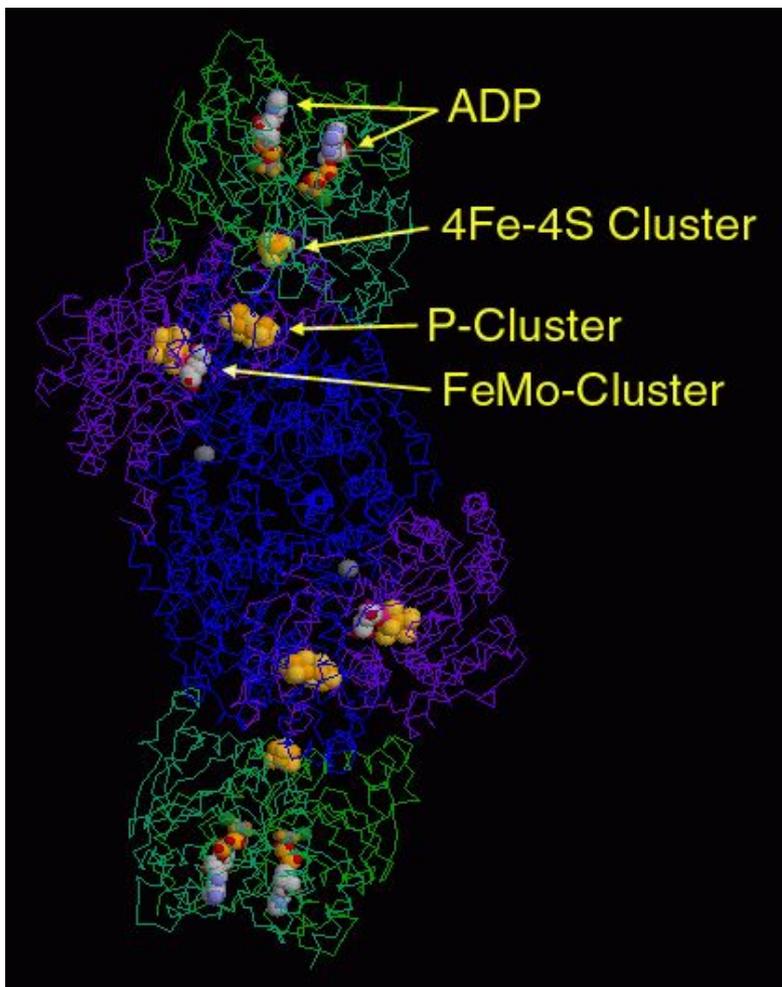
Фотосистема II (*Thermosynechococcus Elongatus*)

К. Ferreira, T. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber and S. Iwata, *Science*, 2004, 303, 1831.

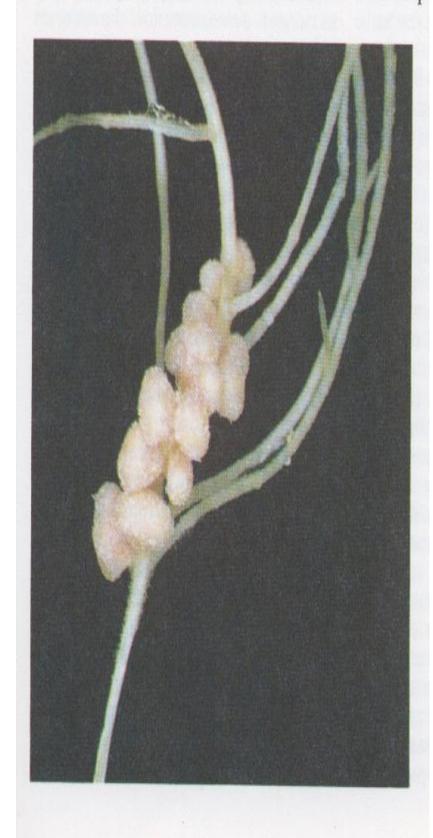
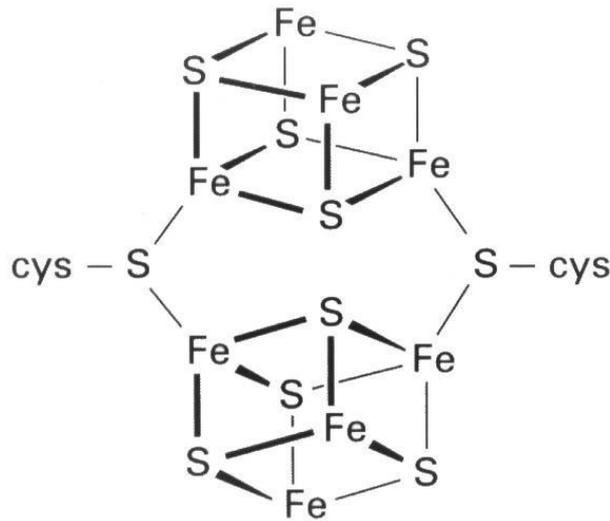
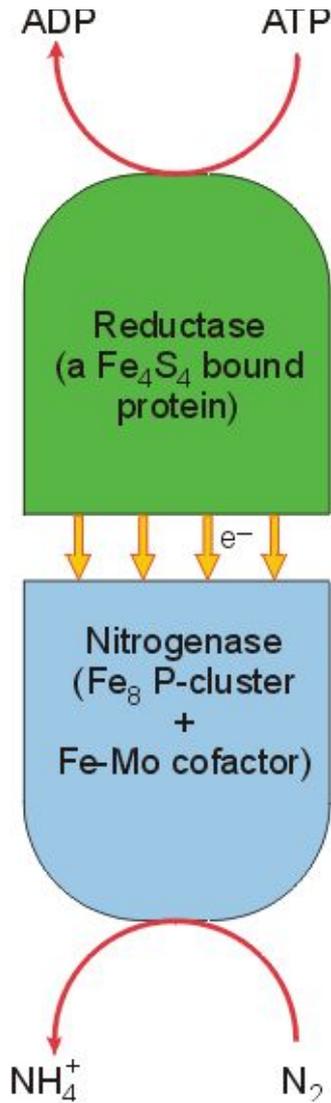


При образовании связи O–O образуется группировка Mn(V)=O на стадии S₄, которая взаимодействует с атомом кислорода второй субстратной молекулы воды, содержащейся в координационной сфере Ca.

Фиксация азота (нитрогеназа)



Фиксация азота (нитрогеназа)



Вольфрам- самый тяжелый металл жизни

Химические свойства молибдена и вольфрама различаются достаточно сильно, чтобы природа могла “выбирать” между ними либо на этапе их включения в фермент, либо на уровне свойств полученных ферментов.

- в 1970 были впервые опубликованы сведения, что W стимулирует рост метан-продуцирующих бактерий
- в 1983 из бактерий-ацетогенов был впервые выделен и изолирован W-содержащий фермент
- в 1990 были опубликованы сведения об ускорении роста гипертермофильных бактерий *archaea*, функционирующих при 100°C, в присутствии в системе W.
- к настоящему времени более 10 W-содержащих ферментов выделены и изолированы. Для 3 из них определены участки ДНК, ответственные за их биосинтез. Для одного из них методом РСтА решена структура с разрешением 2,3 А.