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

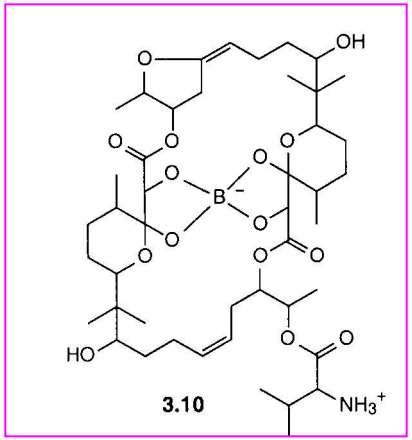
Таблица

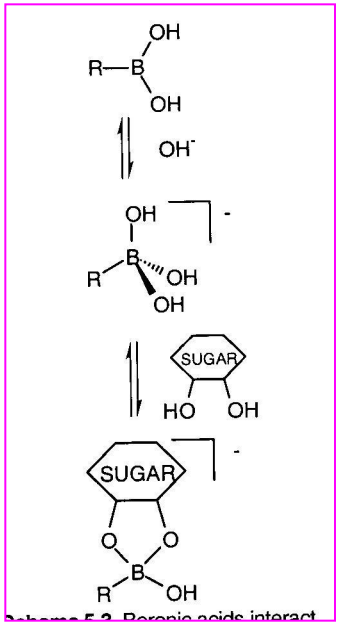
Содержание углерода и кремния (частей на миллион) в природе (в скобках указано их место в общем элементном составе)

Природа	Углерод	Кремний
Неживая		
Вселенная	(6)	(7)
Земная кора	1 000 (11)	276 000 (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)
Живая		
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 всего

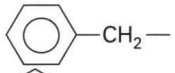
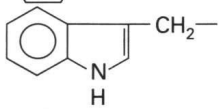
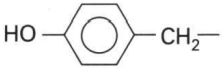
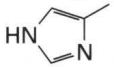
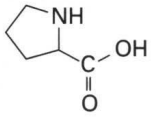
Биологическая роль бора

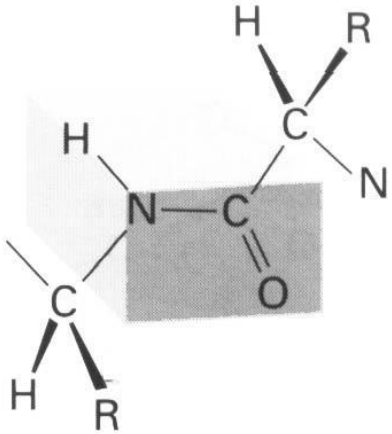




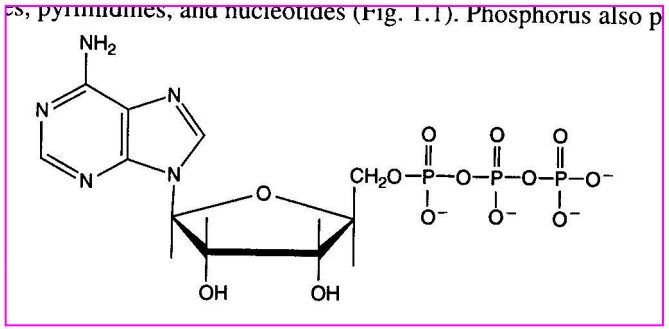
Природный антибиотик боромицин

Аминокислоты, белки, нуклеотиды

Type	Name	Abbreviation		R—
Hydrophobic **R**	Glycine	gly	G	H—
	Alanine	ala	A	CH_3—
	Valine	val	V	$(CH_3)_2CH$—
	Leucine	leu	L	$(CH_3)_2CHCH_2$—
	Isoleucine	ile	I	$CH_3CH_2CH(CH_3)$—
	Phenylalanine	phe	F	
Inert heteroatom **R**	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	$HOOCCH_2$—
	Glutamic acid	glu	E	$HOOCCH_2CH_2$—
Amine **R**	Lysine	lys	K	$H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2$—
	Arginine	arg	R	H_2N—C(=NH)—$NHCH_2CH_2CH_2$—
Amide **R**	Aspargine	asn	W	$H_2NC(=O)CH_2$—
	Glutamine	gln	Q	$H_2NC(=O)CH_2CH_2$—
Imidazole **R**	Histidine	his	H	
Sulfur-containing **R**	Cysteine	cys	C	$HSCH_2$—
	Methionine	met	M	$CH_3SCH_2CH_2$—
Others	Proline	pro	P	



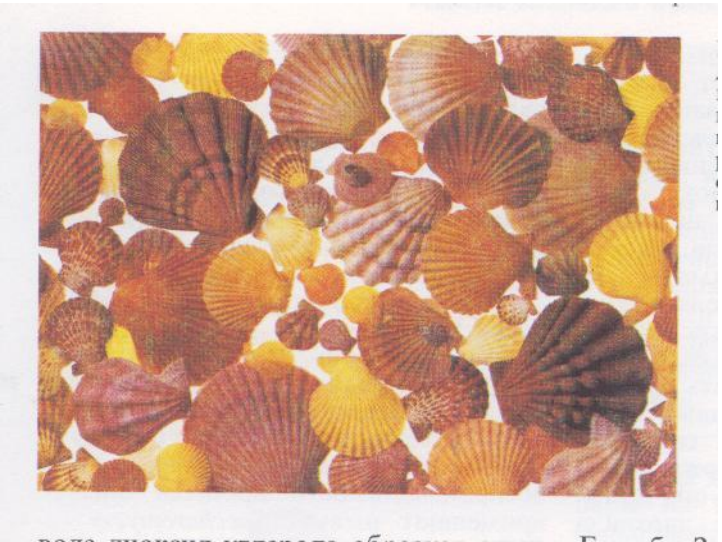
Peptide bond



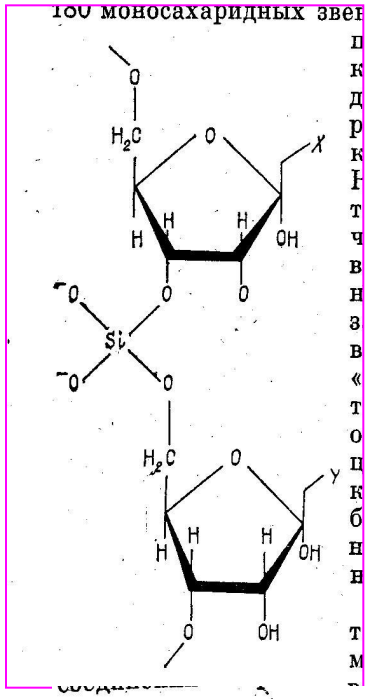
АТФ

Минералы в живых системах

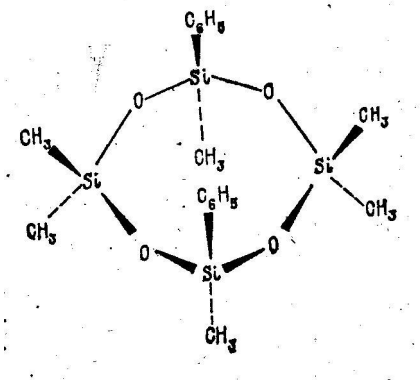
Кальцит	**$CaCO_3$**	**Птицы**	**Скорлупа яиц**
Арагонит	**$CaCO_3$**	**Моллюски**	**Раковины**
Гидроксиапатит	**$Ca_5(PO_4)_3(OH)$**	**Позвоночные**	**Кости**
		Млекопитающие	
Диоксид кремния	**SiO_2**	**Диатомовые водоросли**	**Клеточные стенки**
		Моллюски	**Зубы**
		Растения	**Листья**



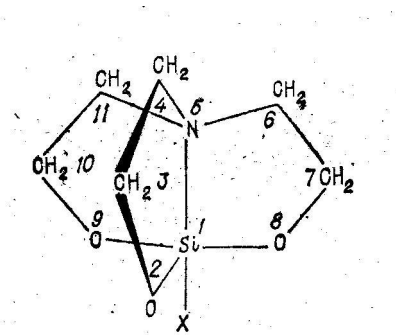
Биологическая роль кремния



60 % кремния в крови человека связано с белковыми веществами, 30% - с липидами, 10 % - образует водорастворимые соединения.
Компонент коллагена соединенительной ткани (1 Si на несколько сотен полисахаридных звеньев.
В ДНК риса соотношение P/Si 7:1!
Фермент силиказа (Шарно, Шварц)
$CH_3Si(OH)_3$ в крови, печени человека, зернах злаков, вине (Дюффо, 1983 г.)

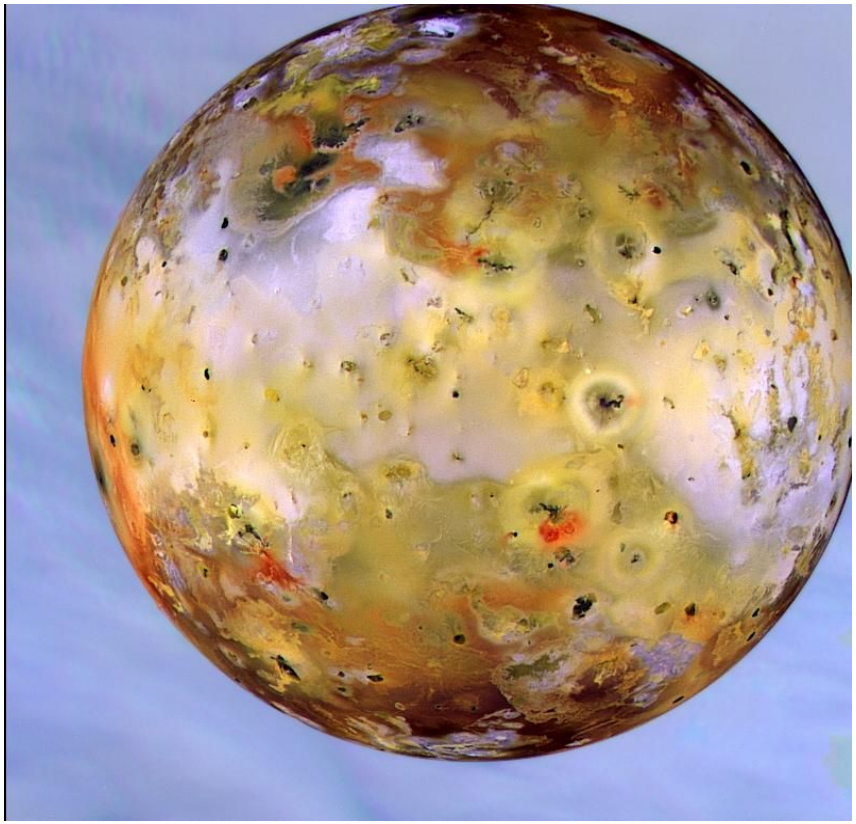


силоксан

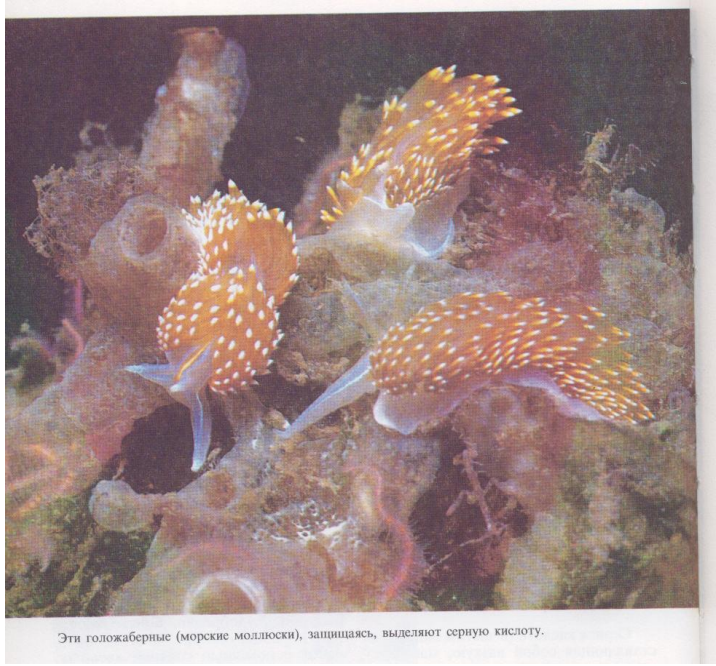


силатран

Биологическая роль серы



Ио – спутник Юпитера

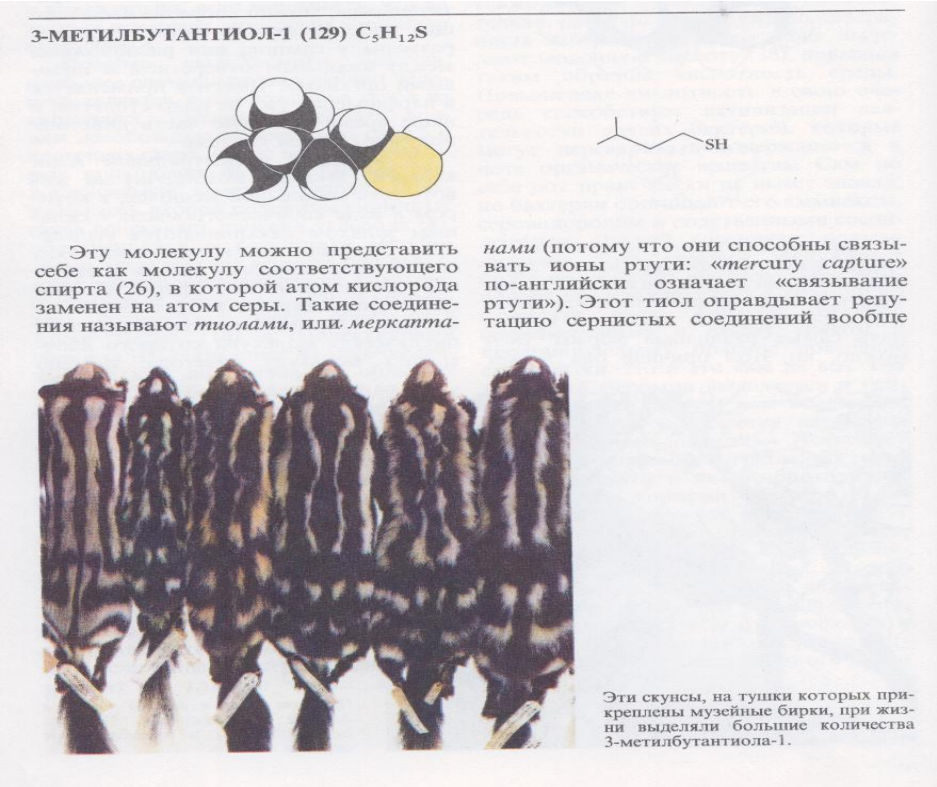


Эти голожаберные (морские моллюски), защищаясь, выделяют серную кислоту.

голожаберные моллюски

H_2SO_4

Биологическая роль серы

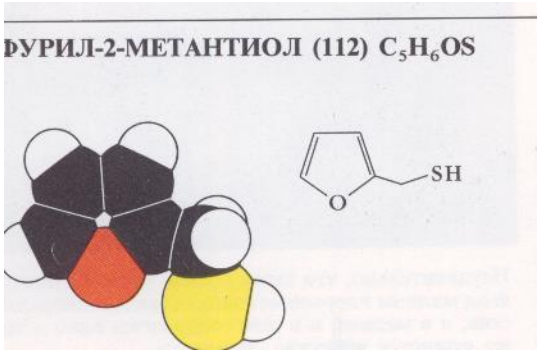


3-МЕТИЛБУТАНТИОЛ-1 (129) $C_5H_{12}S$

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: «*mer*cury *cap*ture» 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.

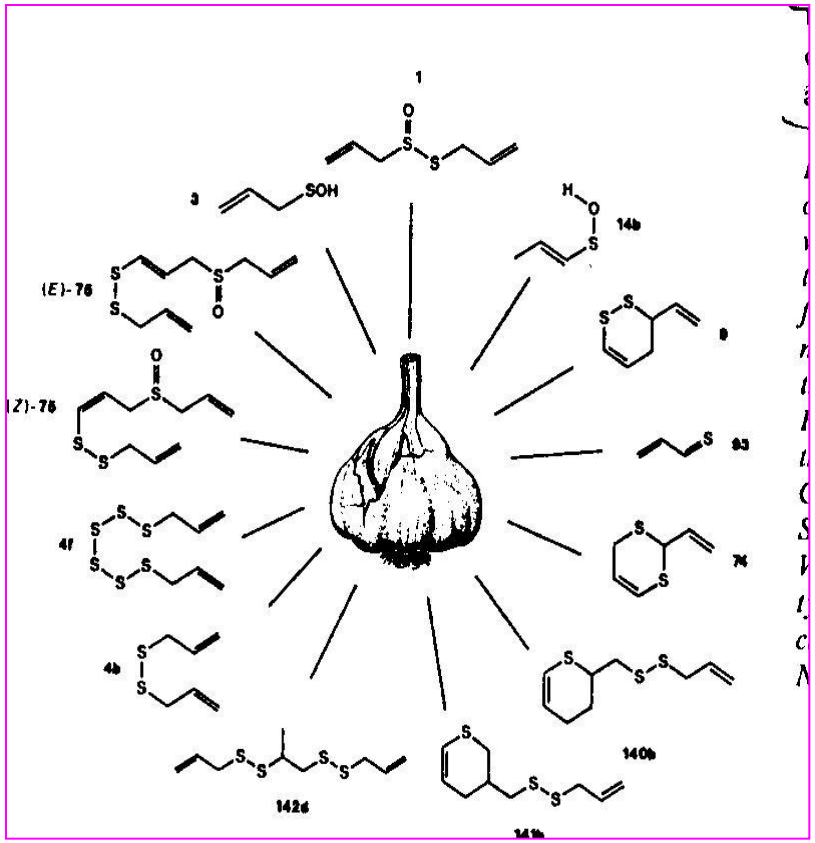
СКУНС

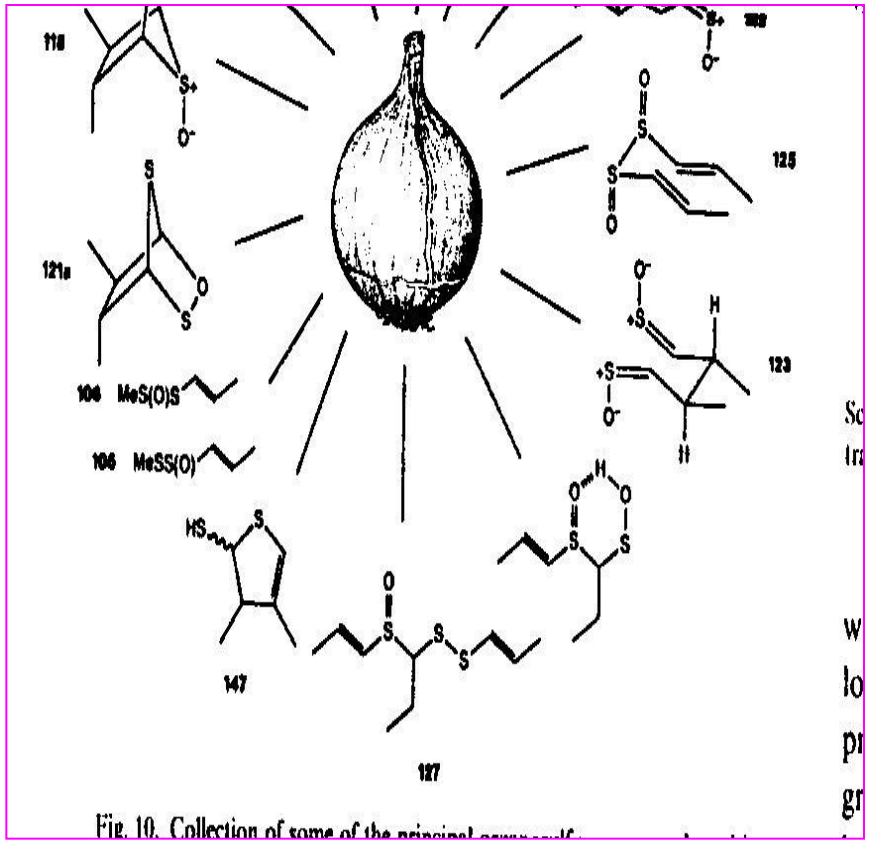


ФУРИЛ-2-МЕТАНТИОЛ (112) C_5H_6OS

Жареный кофе

Биологическая роль серы

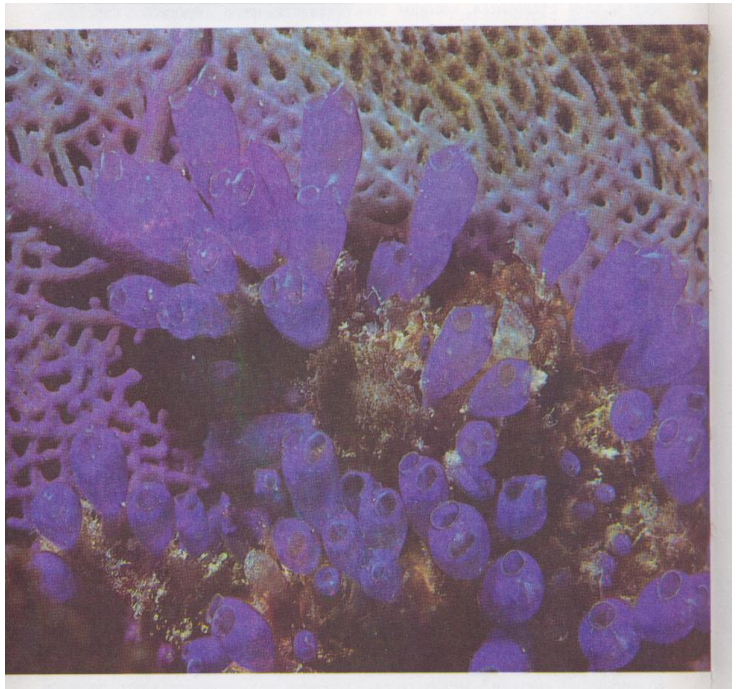




Чеснок

Лук

HNO_3 и NO



Оболочники (*Tunicata*)– одни из немногих животных, синтезирующих целлюлозу. Наружная стенка оболочника построена из *туницина*, особой формы целлюлозы. Некоторые оболочники (асцидии, *Ciona intestinalis*), защищаясь от врагов, выбрасывают струю азотной кислоты.

NO в организме животных передает сигналы, регулируя:

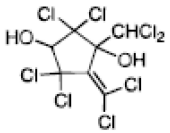
1. **Кровяное давление**
2. **Деятельность мускулатуры**
3. **Передает нервные импульсы**

Легко диффундирует через клеточные стенки

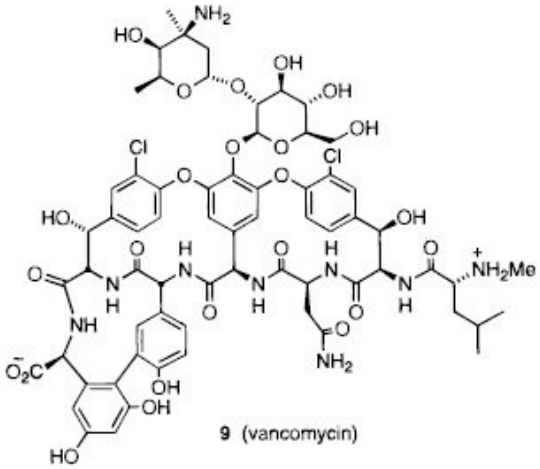
Оболочечник - **HNO_3** !

Тысяченожка – HCN(!) 545 мкг – убивает мышь

Галогены в природе

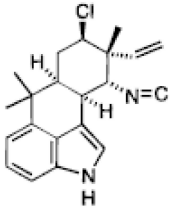


Грибок Mollisia ventosa



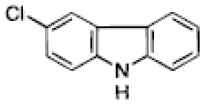
9 (vancomycin)

Amycolatopsis orientalis (бактерии)

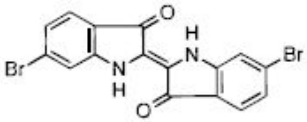


29 (hapalindole A)

Сине-зеленые водоросли
Fischerella muscicola

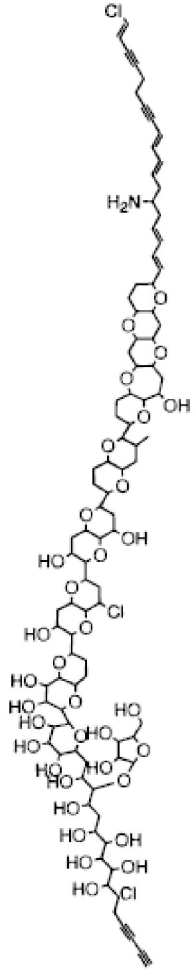


71



61 (Tyrian Purple)

31

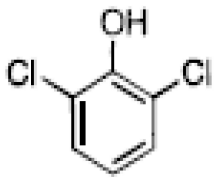


Красные водоросли
Prymnesium parvum

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, $CHCl_2Br$, $CHClBr_2$, $CHBr_2I$, $CHBrI_2$, $CHClBrI$, CH_3CH_2Br, CH_3CH_2I, $BrCH_2CH_2I$, $CH_3CH_2CH_2Br$, and others.[1] The commercial fumigant $BrCH_2CH_2Br$ 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

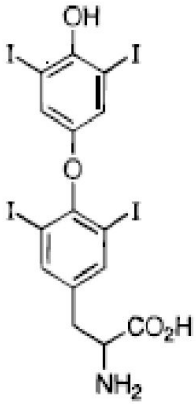
Penicillium sp. soil fungus. A surprising source of chloroform are Australian termites in the outback.[65] Six termite species produce chloroform within their mounds, and in the mound of one species, *Coptotermes lacteus*, the chloroform concentration was 1000 times higher within the mound than the ambient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



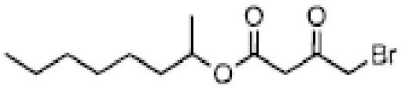
Феромон у клещей

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.

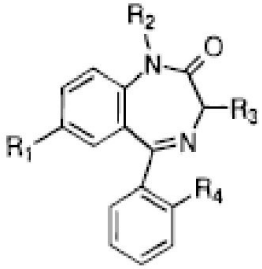
Галогены у человека



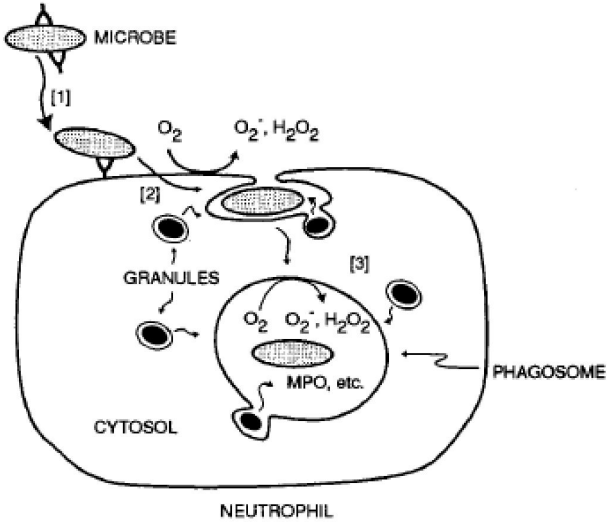
74 (thyroxine)

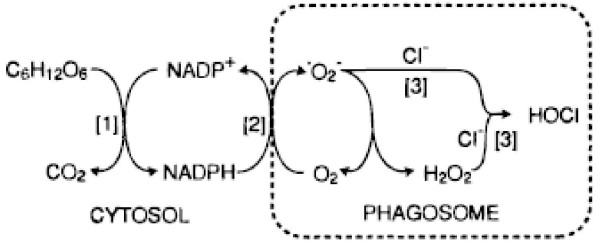


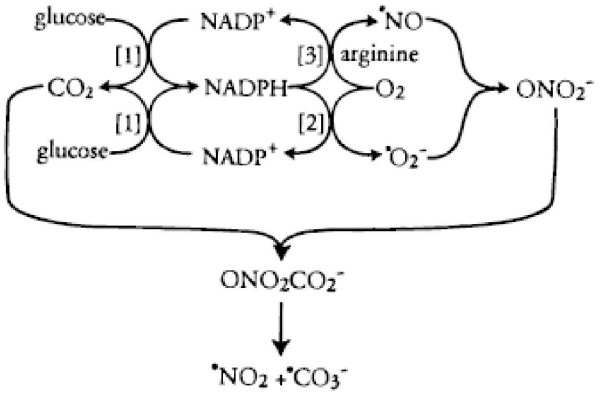
75



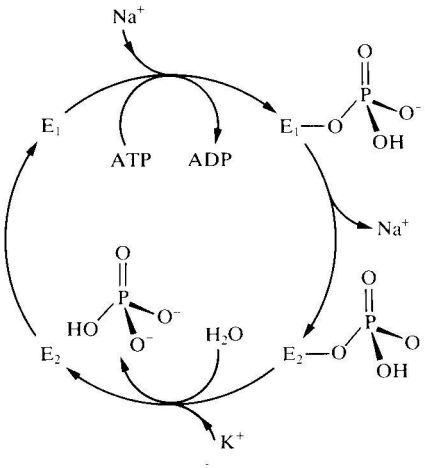
	R_1	R_2	R_3	R_4
76	Cl	Me	H	H
77	Cl	H	OH	Cl
78	Cl	Me	H	Cl

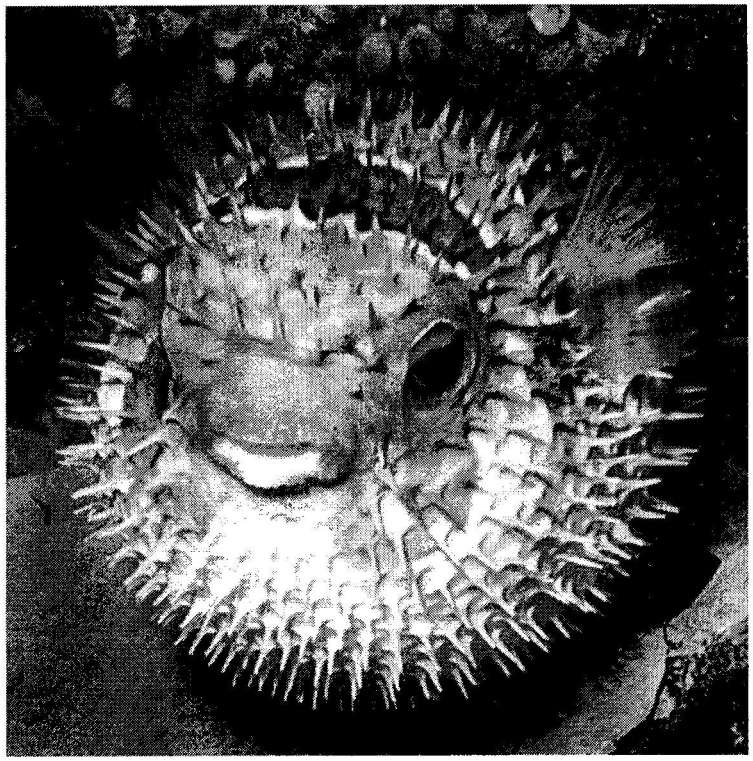


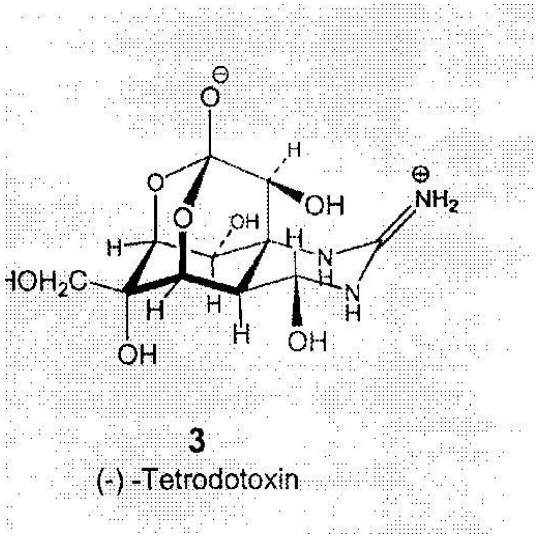


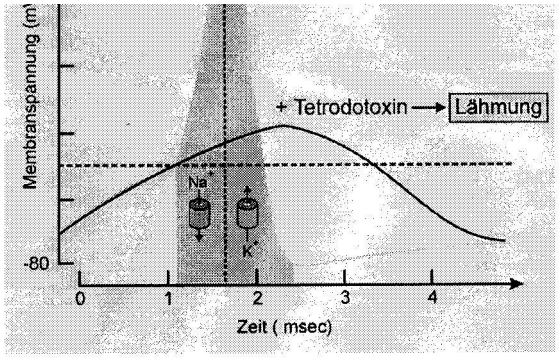


Натрий и калий

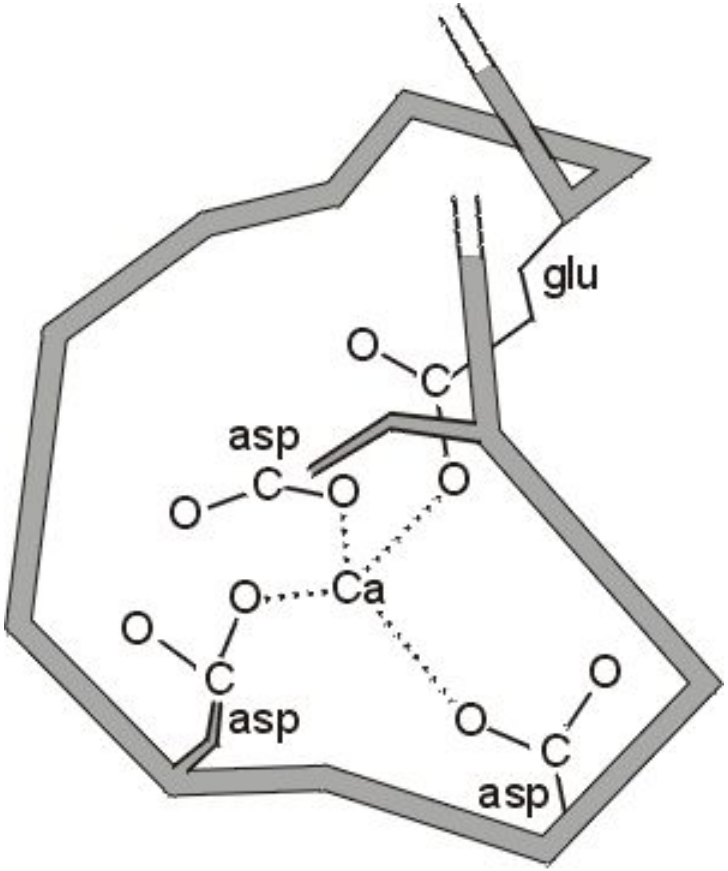




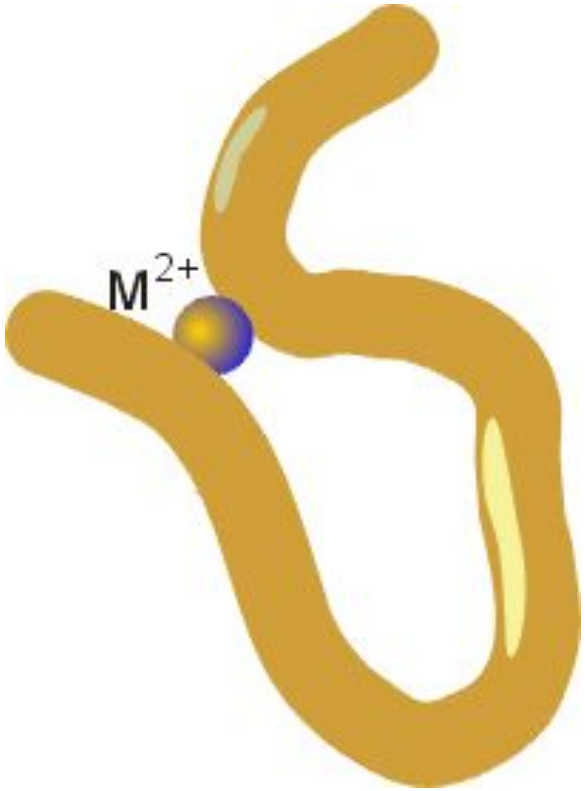




Биохимия кальция



2



Ca>Cd>Sr>Mg

Переходные металлы

Таблица 2

Необходимые ионы металлов для живых организмов

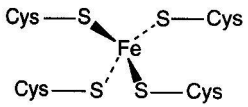
Ион металла	Форма при pH7	Содержание в организме человека	Концентрация в плазме крови	Дневное потребление
Na^+	Na^+	100 г	141 мМ	1–3 г
K^+	K^+	140 г	4 мМ	2–5 г
Mg^{2+}	Mg^{2+}	25 г	0,9 мМ	0,7 г
Ca^{2+}	Ca^{2+}	1100 г	1,3 мМ	0,8 г
Cr^{3+}	$Cr(OH)_2^+$	6 мг	0,5 мкМ	0,1 мг
Mo^{6+}	MoO_4^{2-}	9 мг	–	0,3 мг
Mn^{2+}	Mn^{2+}	12 мг	1 мкМ	44 мг
Fe^{3+}	$FeO(OH)\downarrow$	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+}	$CuO\downarrow$	0,1 г	19 мкМ	3 мг
Zn^{2+}	Zn^{2+}	2 г	46 мкМ	15 мг

Таблица 4

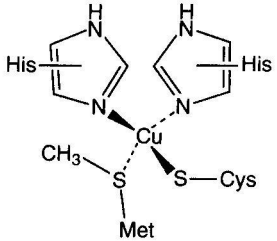
Некоторые функции необходимых ионов тяжелых металлов

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

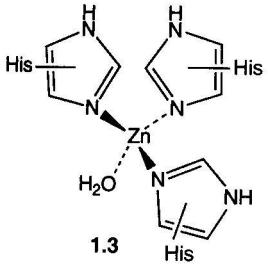
Переходные металлы



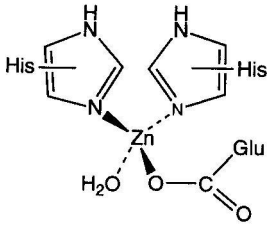
1.1



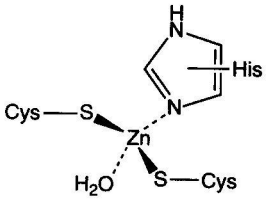
1.2



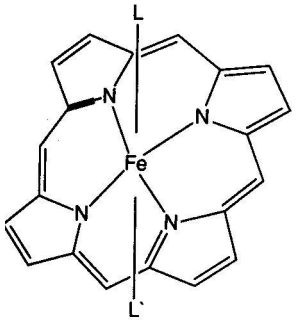
1.3



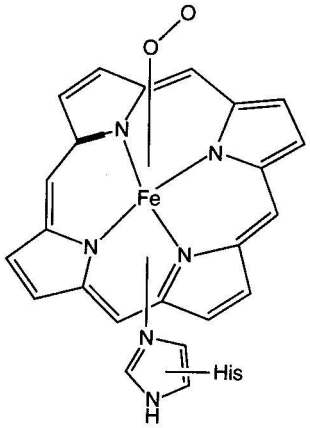
1.4



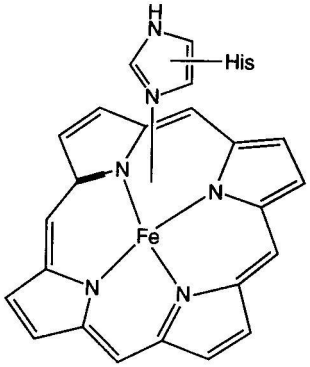
1.5



1.6

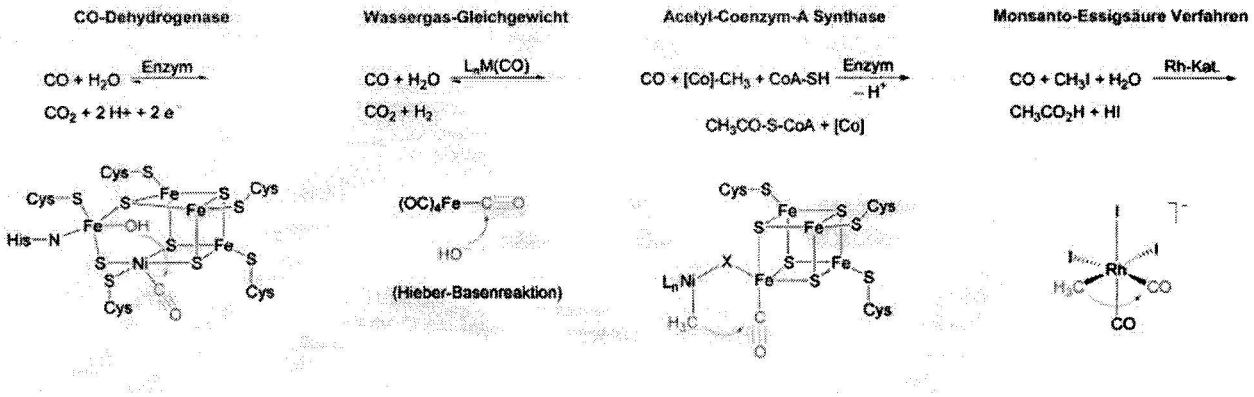


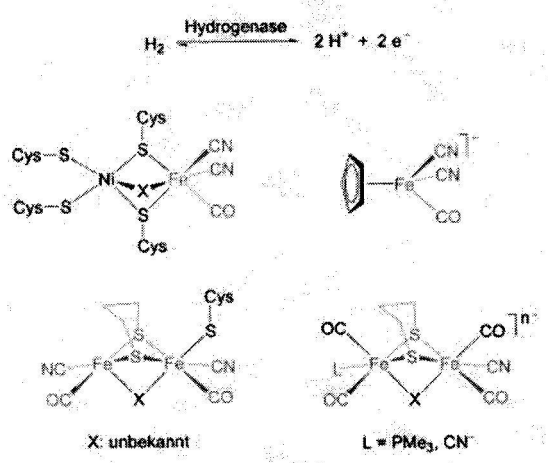
1.7



1.8

Переходные металлы





Гемоглобин **– транспорт кислорода в плазме**

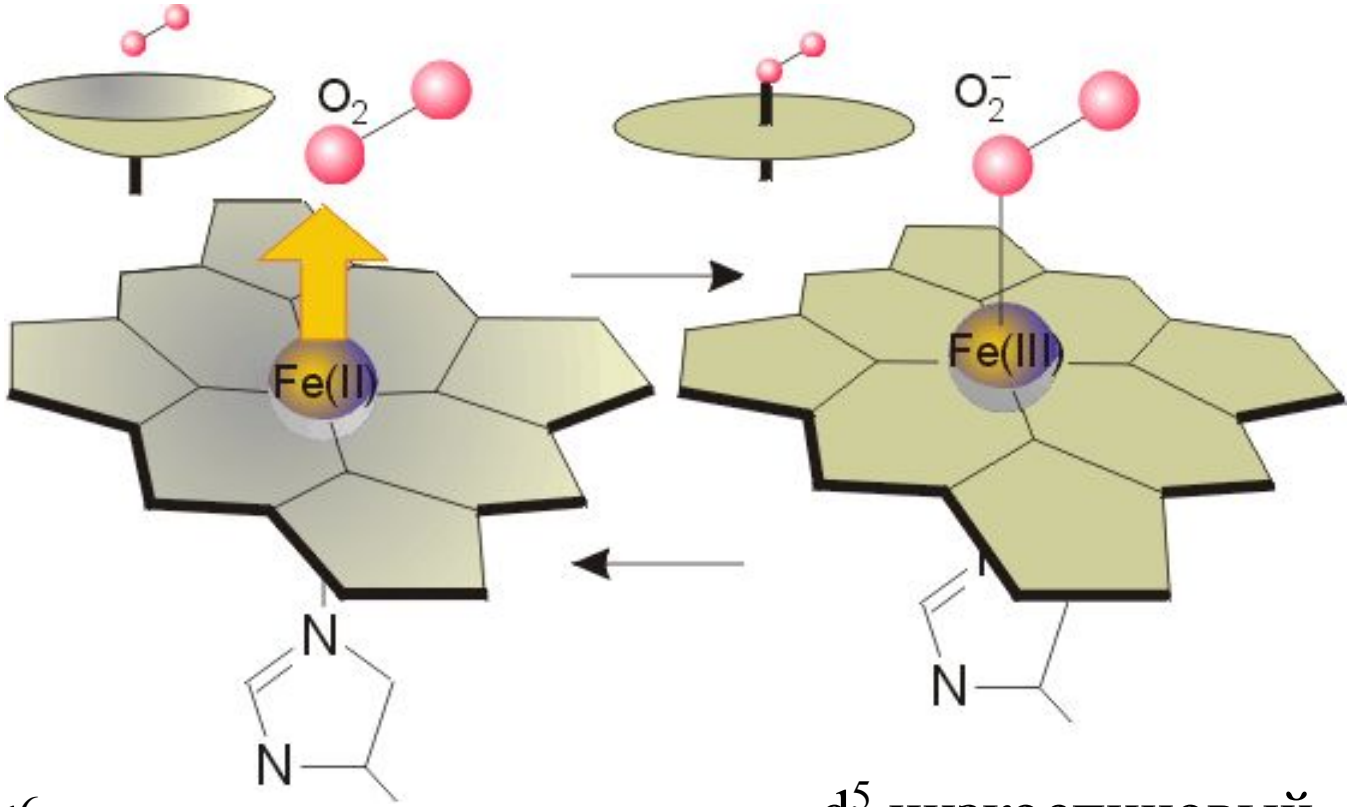
4 атома железа (II)

Миоглобин **– хранение кислорода в мускулах**

1 атом железа (II)

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

Транспорт и хранение дикислорода



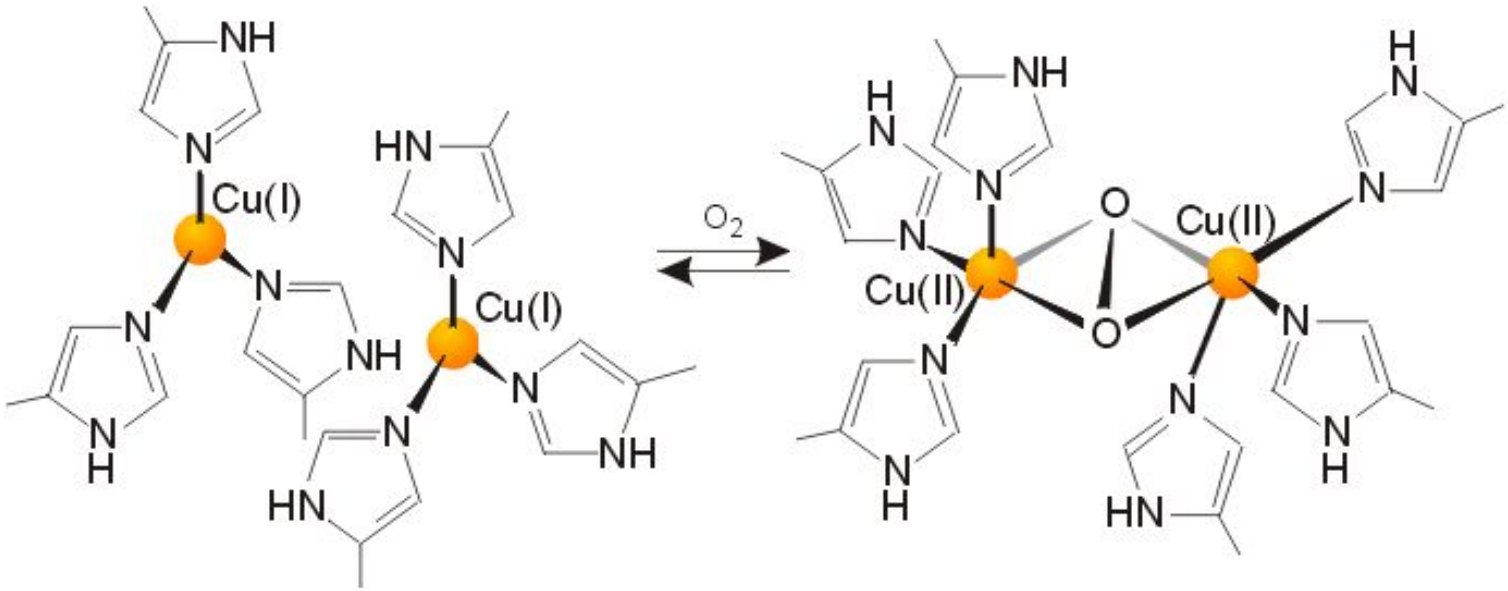
d^6 высокоспиновый

d^5 низкоспиновый

Гемоглобин и миоглобин

Порфириновые комплексы железа – биосенсоры O_2, CO и NO

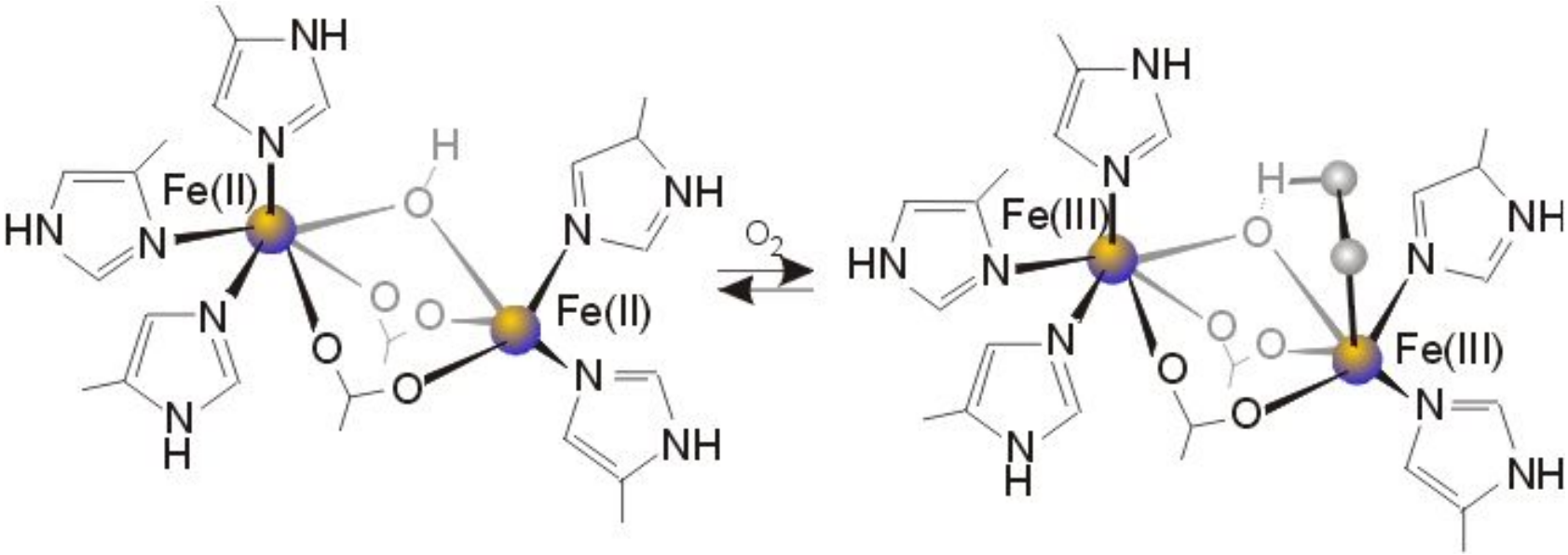
Транспорт и хранение дикислорода



Гемоцианин

$$O_2 + 2e = O_2^{2-}$$

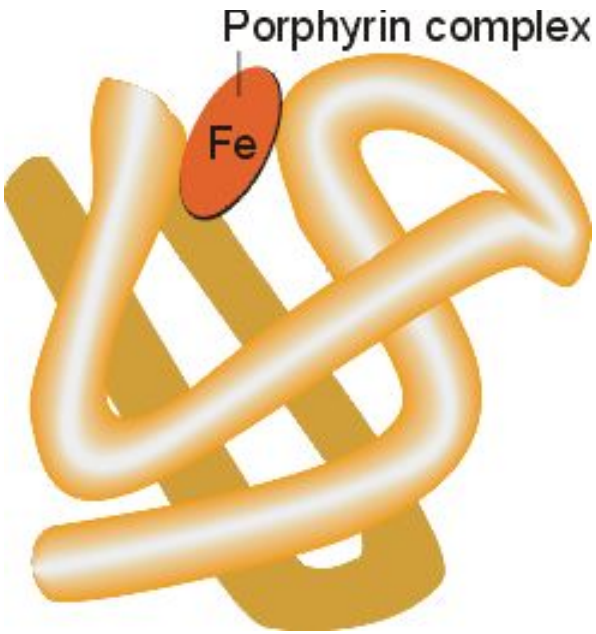
Транспорт и хранение дикислорода

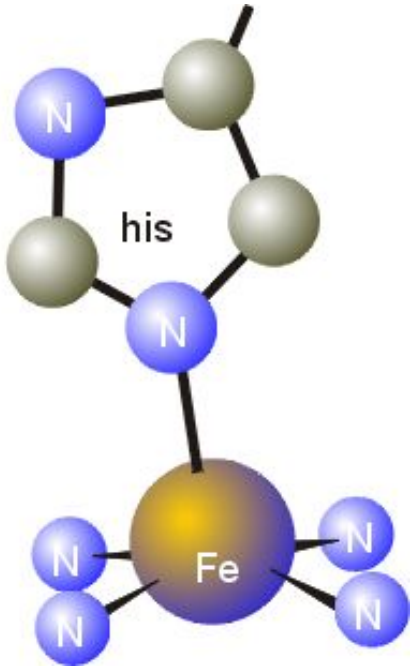


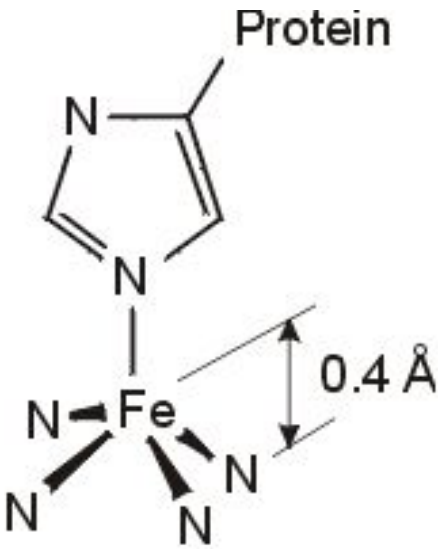
Гемэритрин

$$O_2 + 2e = O_2^{2-}$$

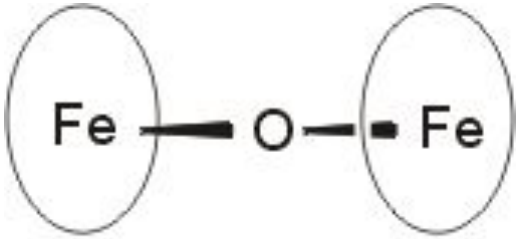
Гемоглобин и миоглобин





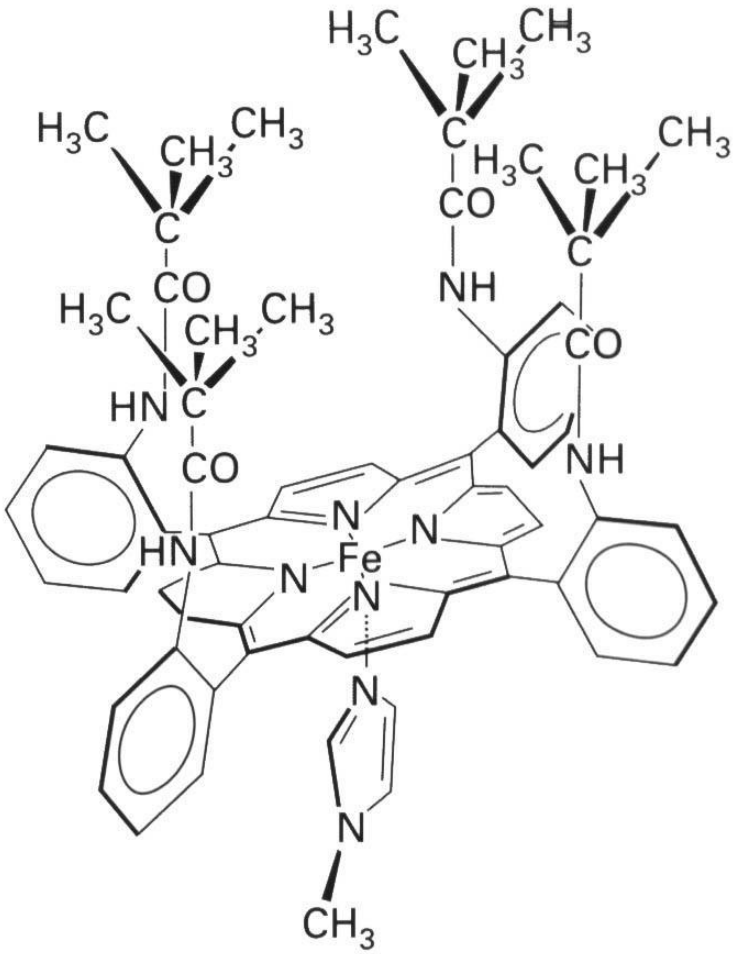


4



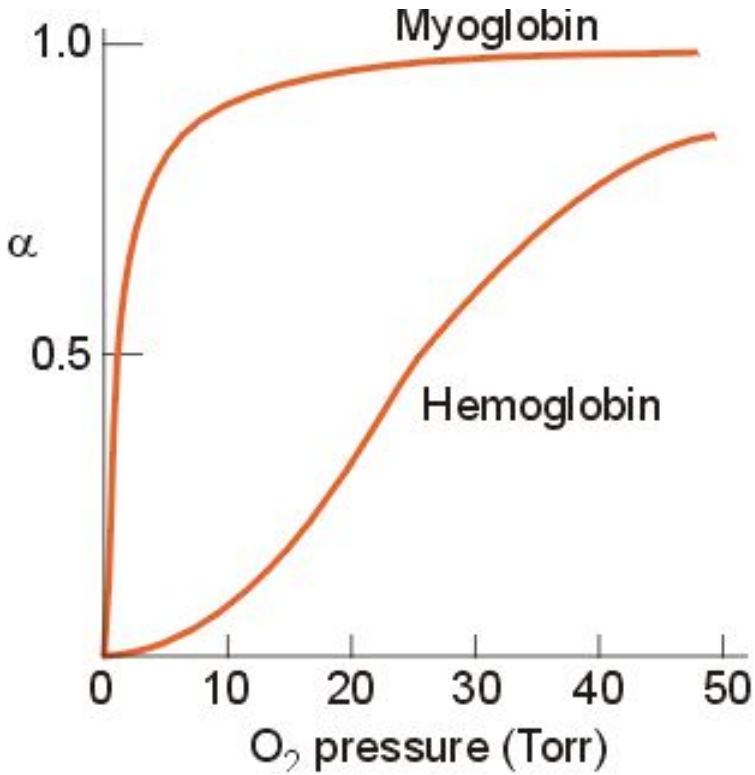
3

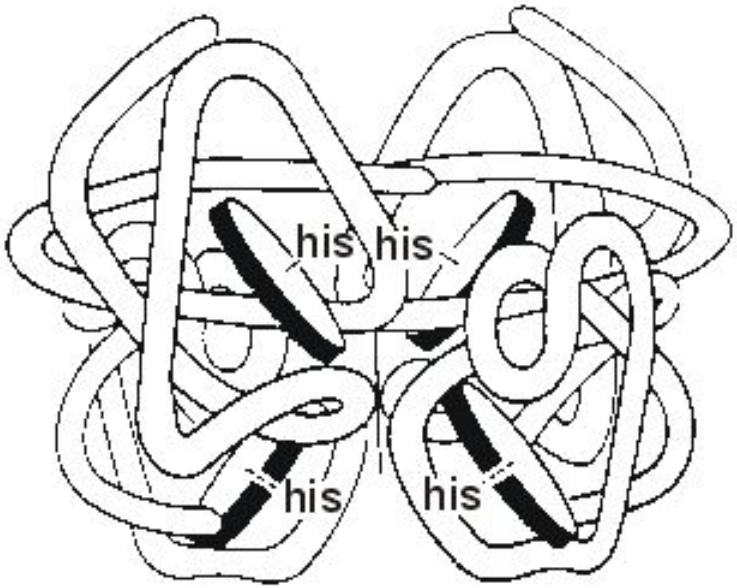
Модельные соединения



Предотвращает необратимое окисление с образованием Fe-O-Fe

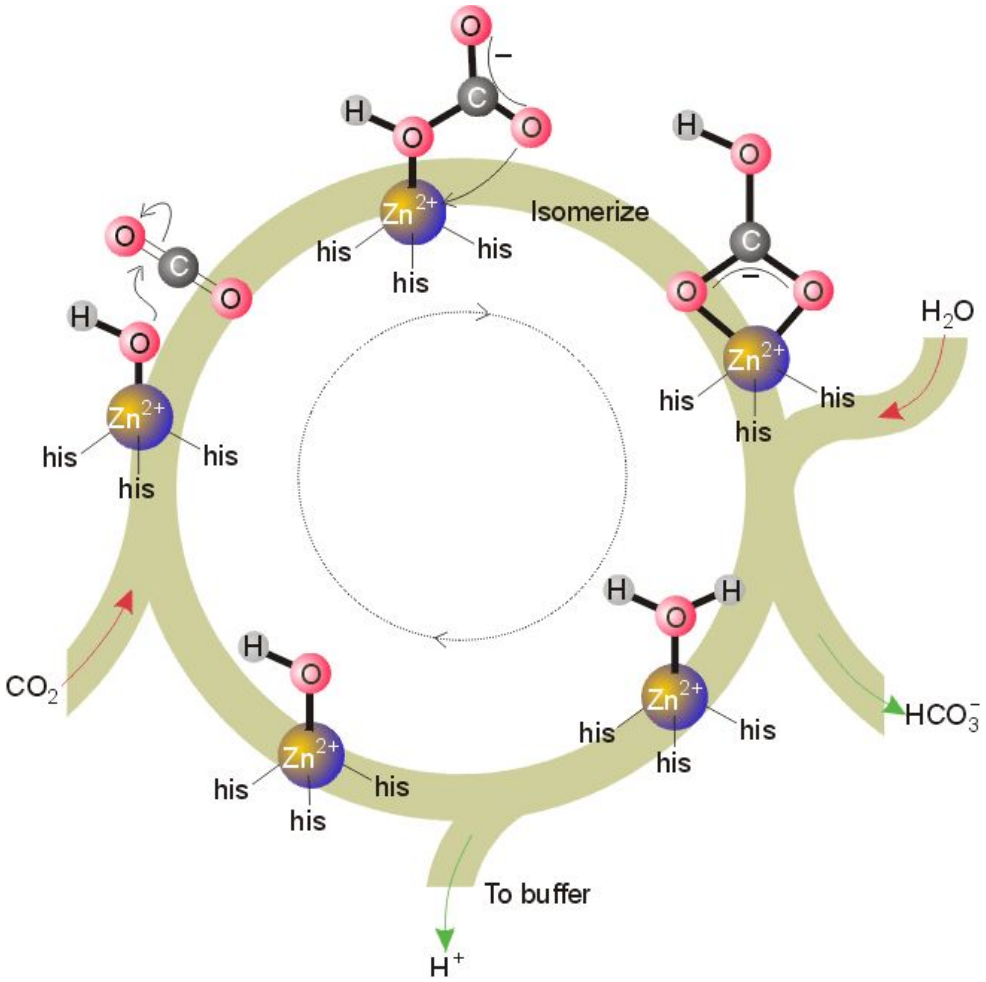
Кооперативный эффект





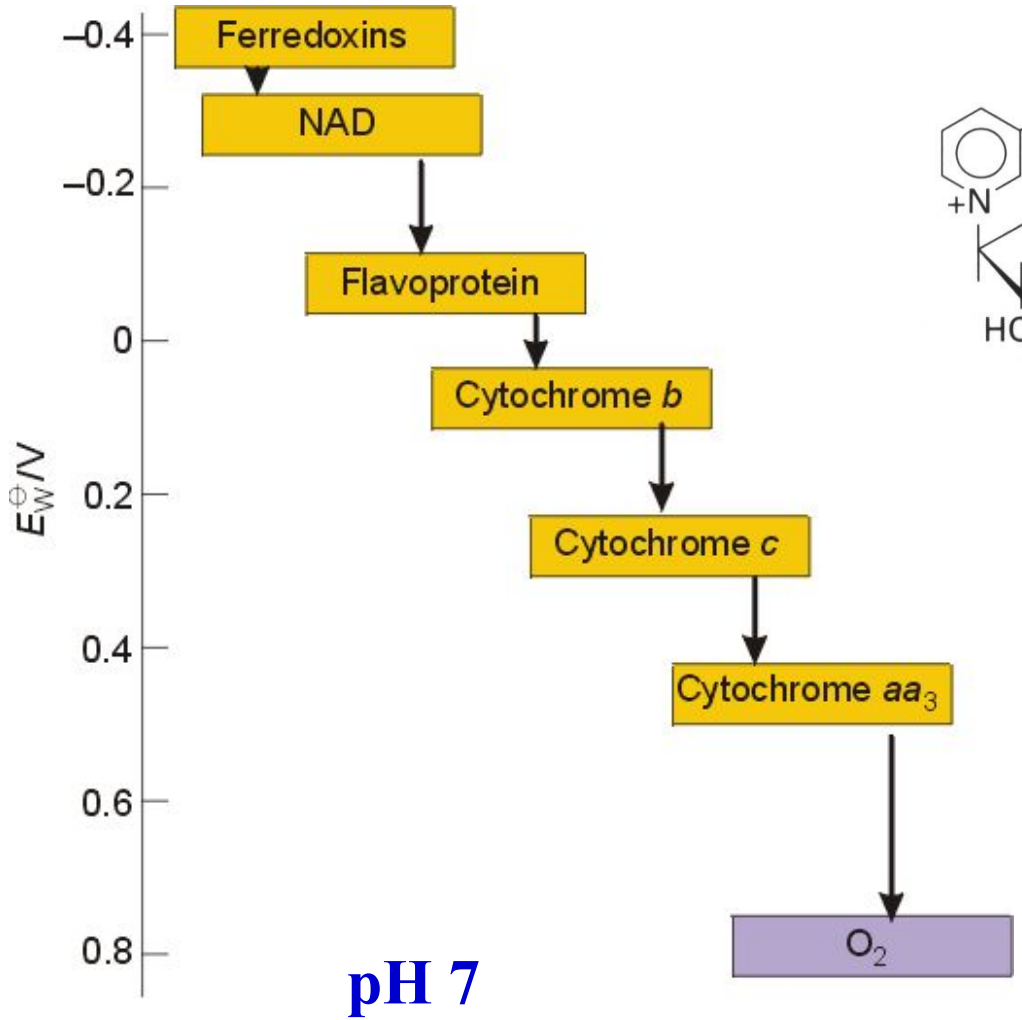
Карбоангидраза

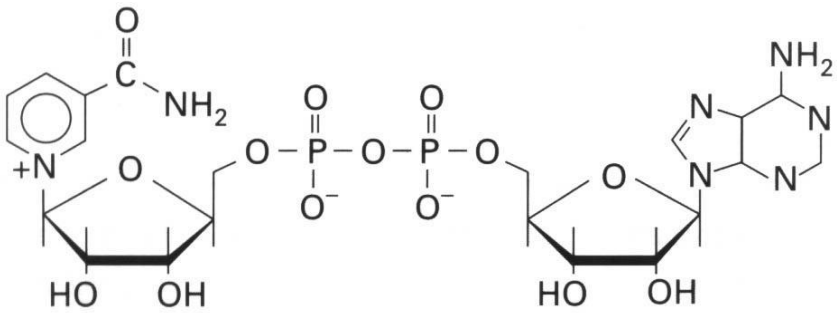
$$CO_{2(aq)} + H_2O_{(l)} = H_2CO_{3(aq)}$$



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

Катализ окислительно-восстановительных реакций



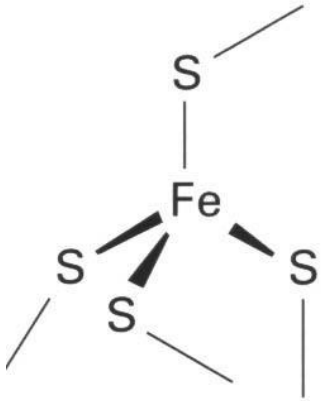


NAD, никотин аденин динуклеотид

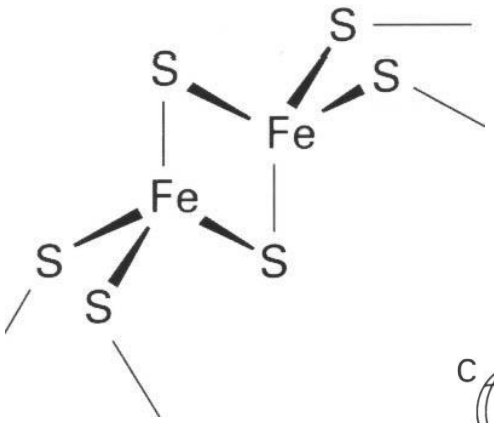
Медиаторы (передатчики электронов) в митохондриях

Дикислород O_2– 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.

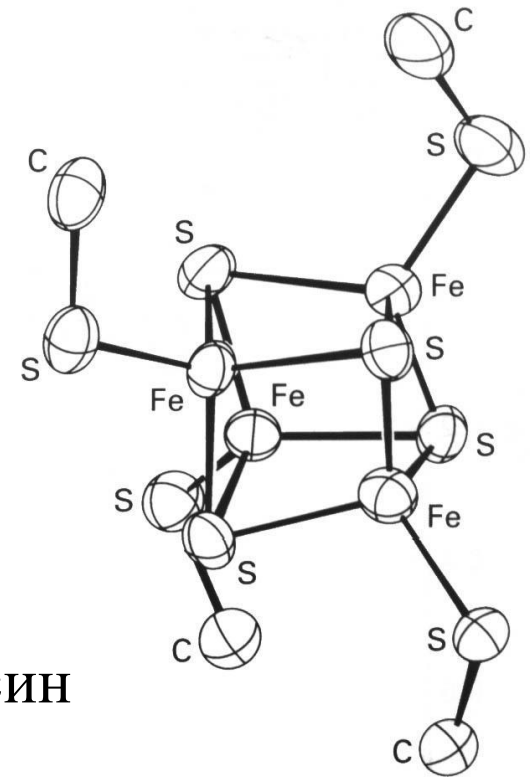
Железо-серные белки



рубредоксин

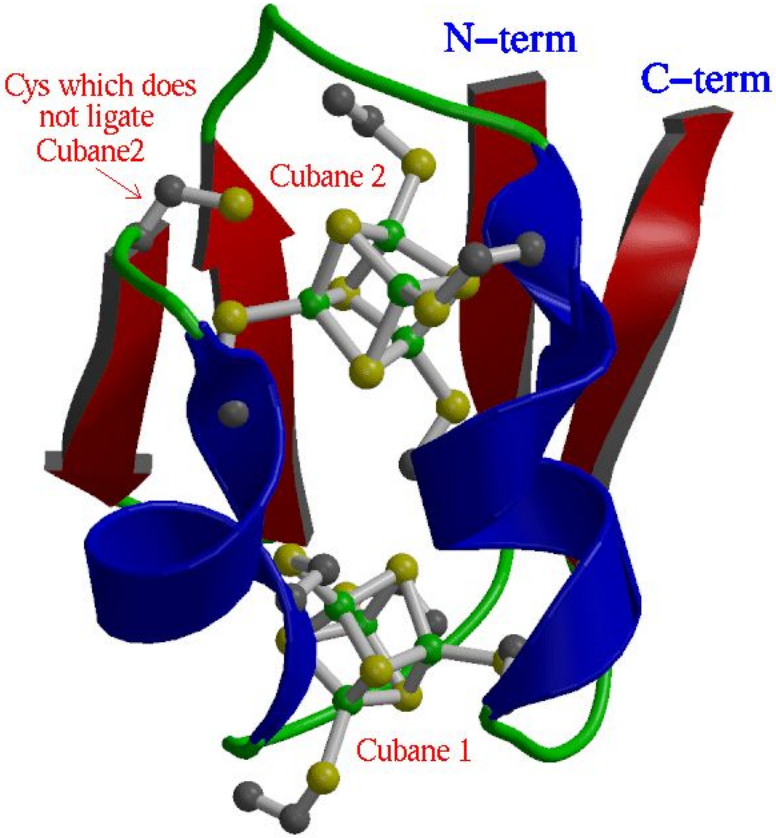


ферредоксин
2S-2Fe



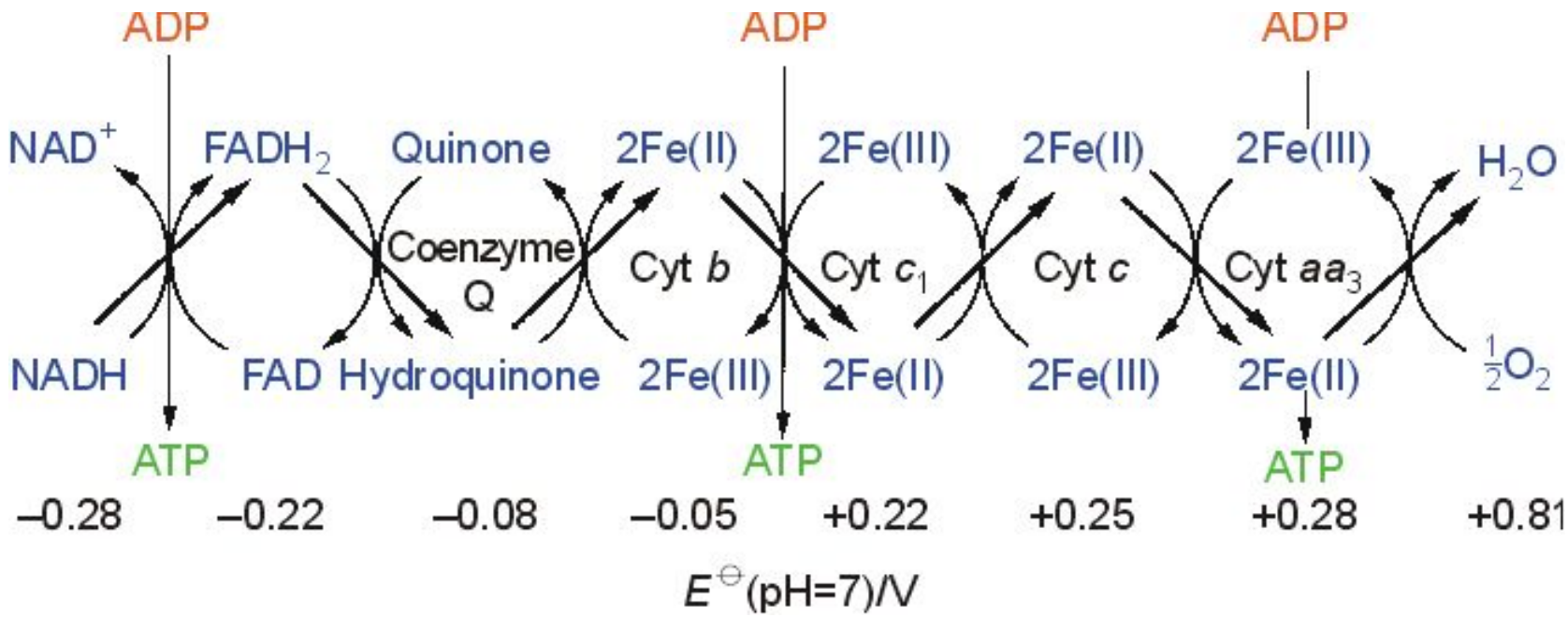
ферредоксин
4S-4Fe

$[Fe_4S_4(SCH_2Ph)_4]^{2-}$



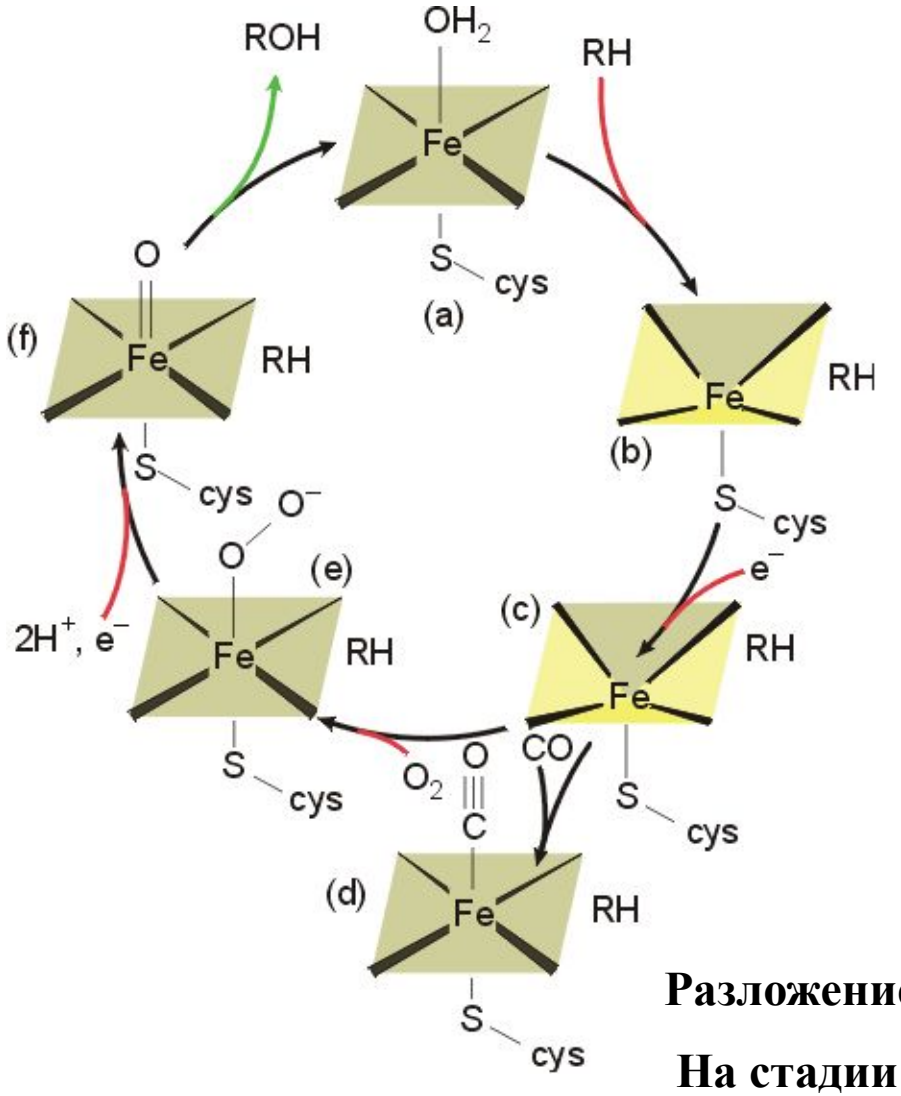
[4Fe-4S] ферредоксины - небольшие (6-12 kDa) протеины, участвующие в разнообразных окислительно-восстановительных реакциях в живых системах. Они содержат 1 или 2 активных кластера типа $Fe_3S_4^{1+/0}$ или $Fe_4S_4^{2+/1+}$, атомы железа которых связаны с звеньями остатками протеина.

Цитохромы и транспорт электронов



Цитохром P-450

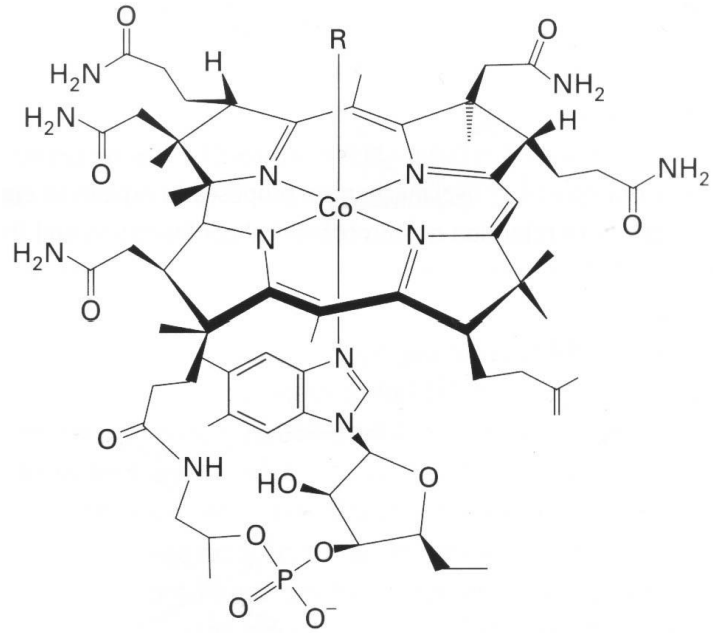
R-H + 1/2O2 = R-O-H



Разложение лекарств, стероидов и пестицидов.

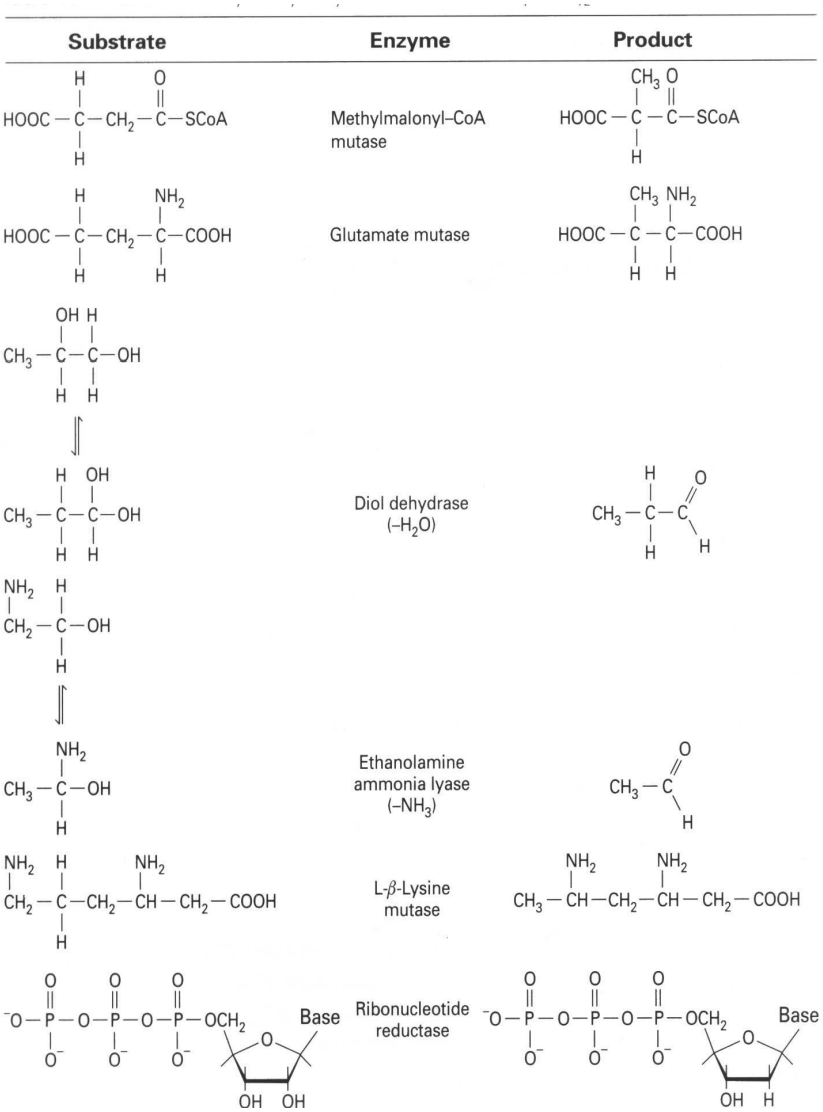
На стадии f - Fe(IV), a и b – Fe(III), c – Fe(III)

Кофермент B12



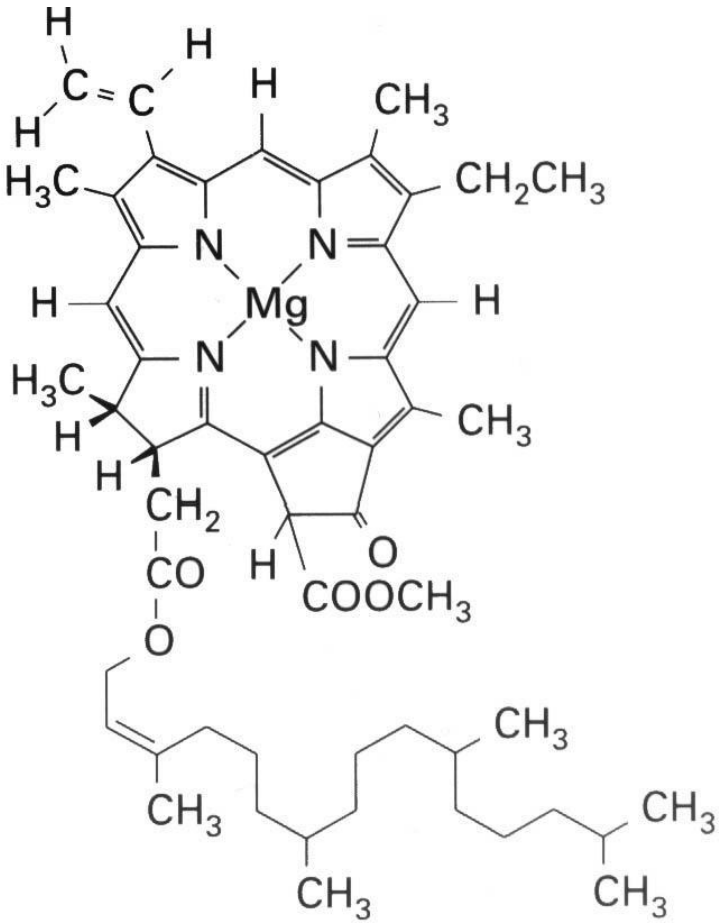
16 Coenzyme B_{12} (R = adenosyl)

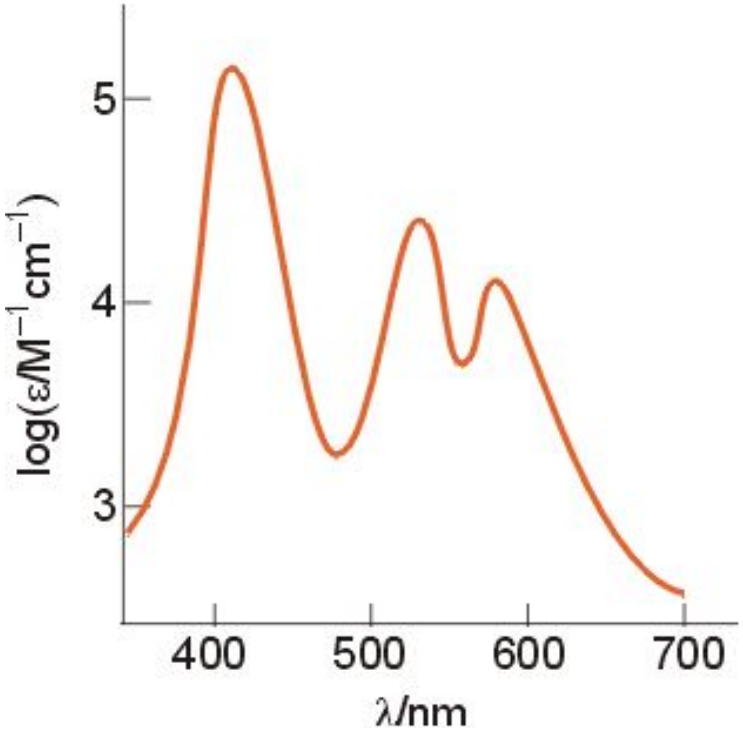
Dorothy Hodgkin, 1964



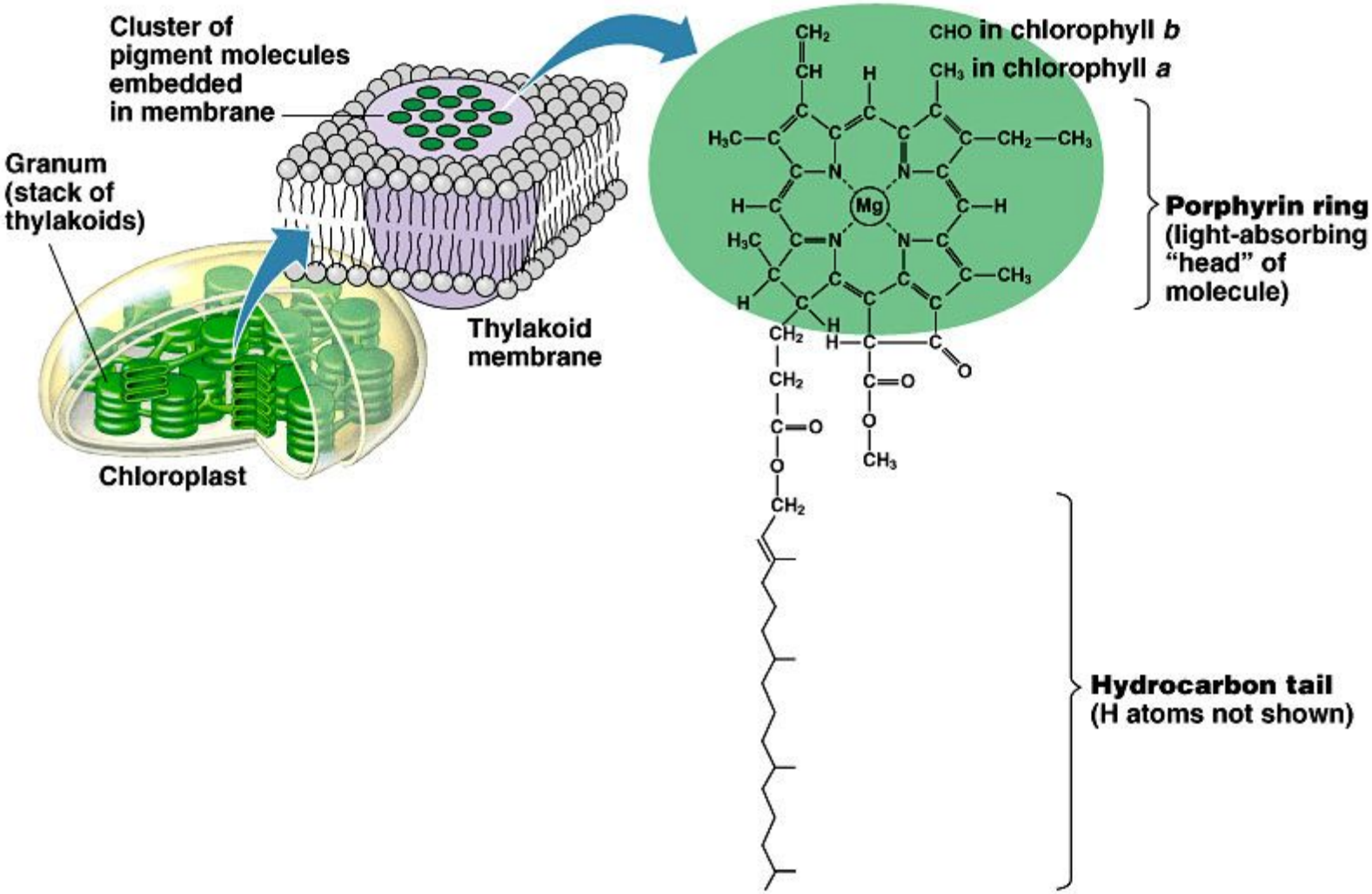
Фотосинтез (фотосистема I и II)

$$CO_2 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + O_2$$



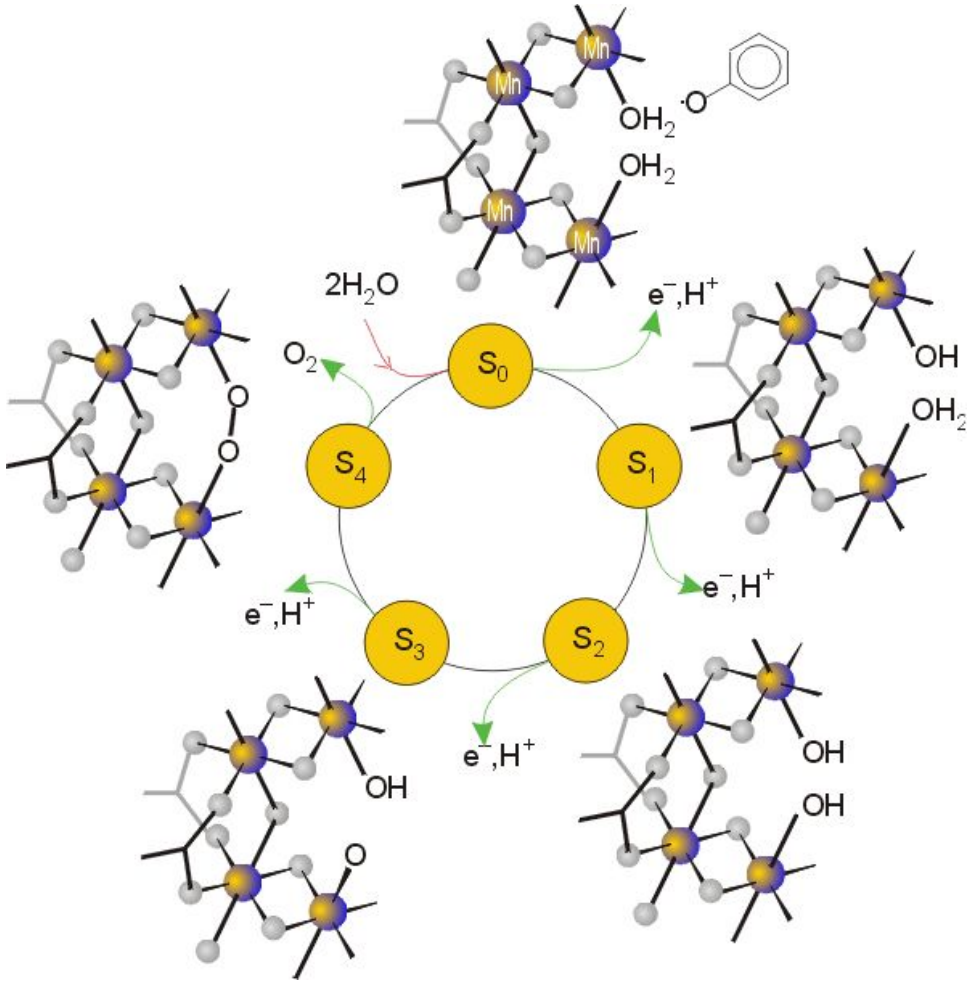


В хлоропластах зеленых листьев



Copyright © Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings.

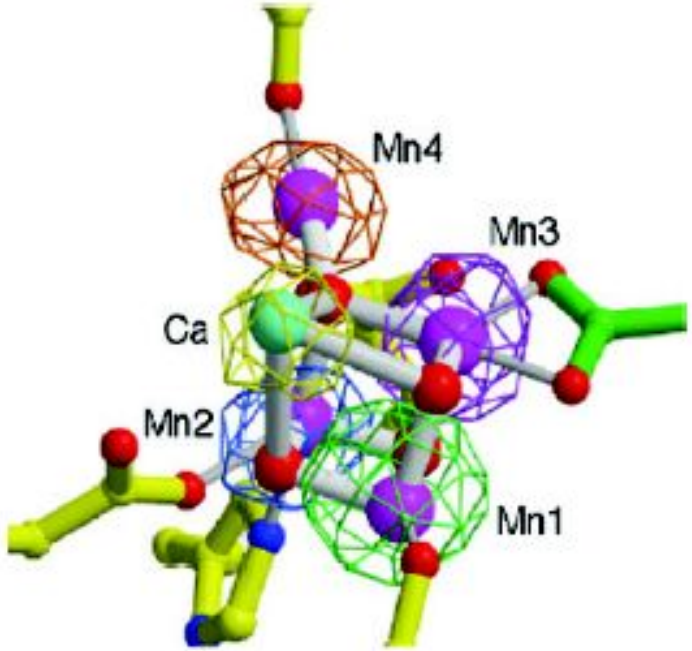
Фотосинтез (фотосистема II)

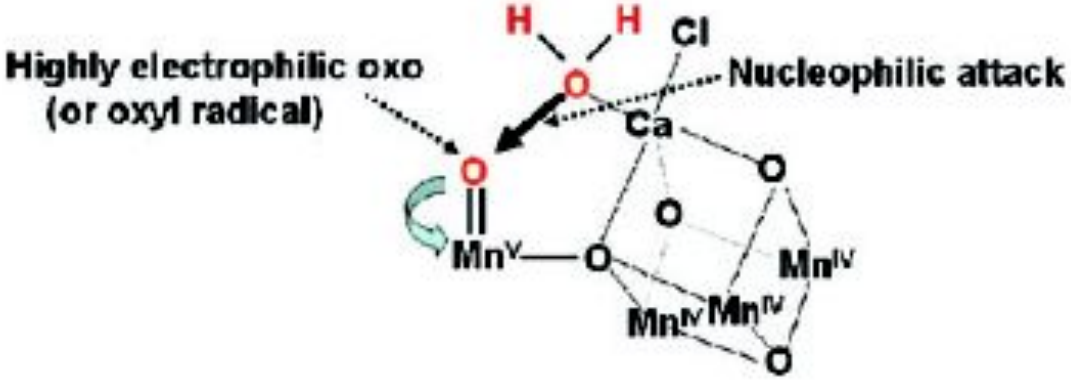


$$2H_2O = 4H^+ + O_2 + 4e$$

Фотосистема II (*Thermosynechococcus Elongatus*)

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

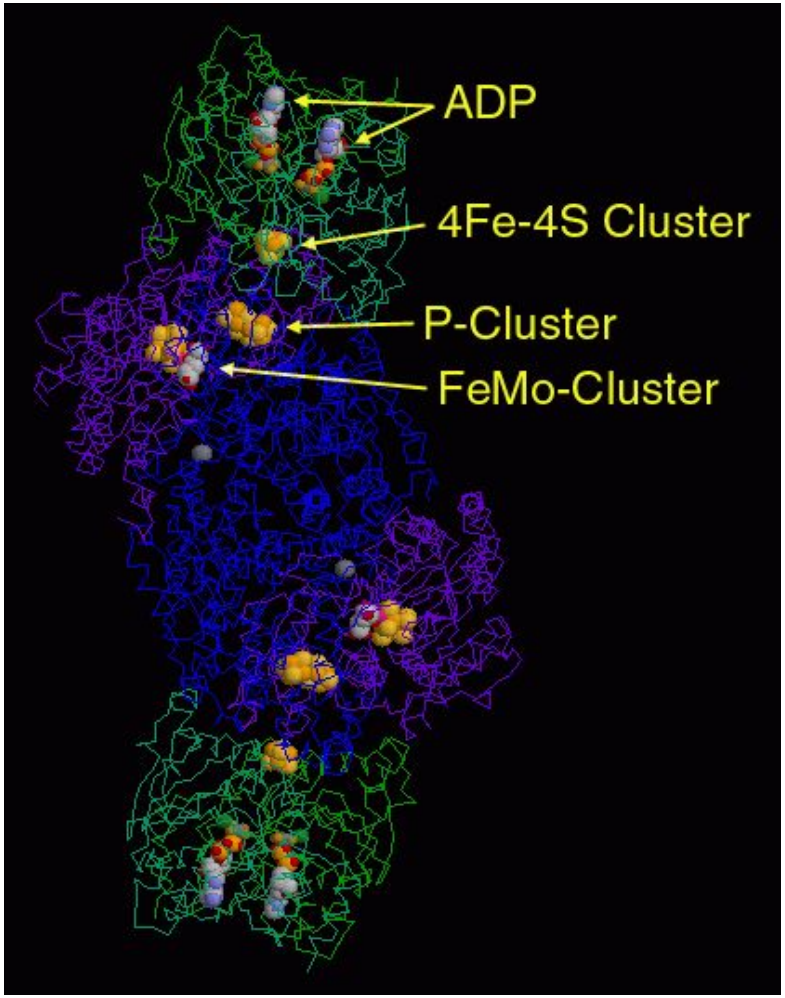


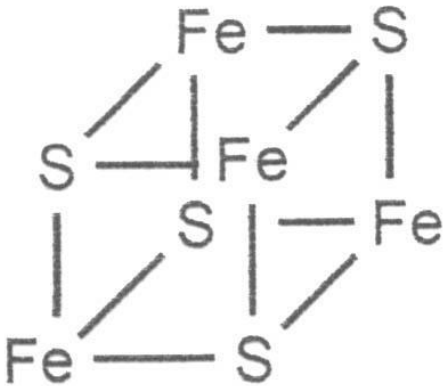


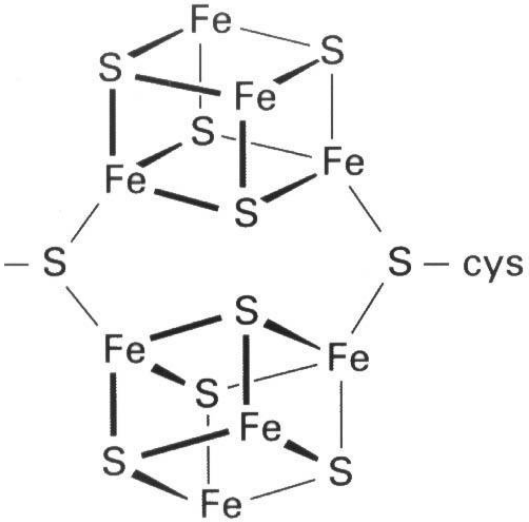
При образовании связи O–O образуется группировка Mn(V)=O на стадии S4, которая взаимодействует с атомом кислорода второй субстратной молекулы воды, содержащейся в координационной сфере Ca.

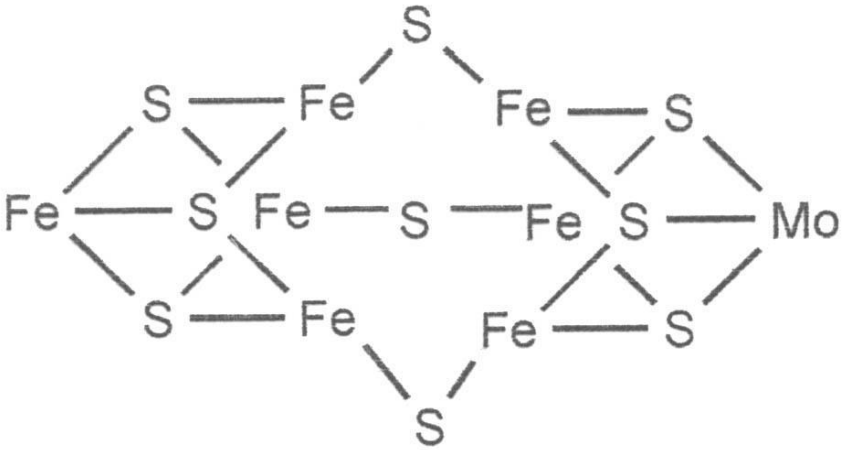
Фиксация азота (нитрогеназа)

$$N_2 + 16MgATФ + 8e + 8H^+ = 2\,NH_3 + 16MgAДФ + 16\text{”}P\text{”} + H_2$$



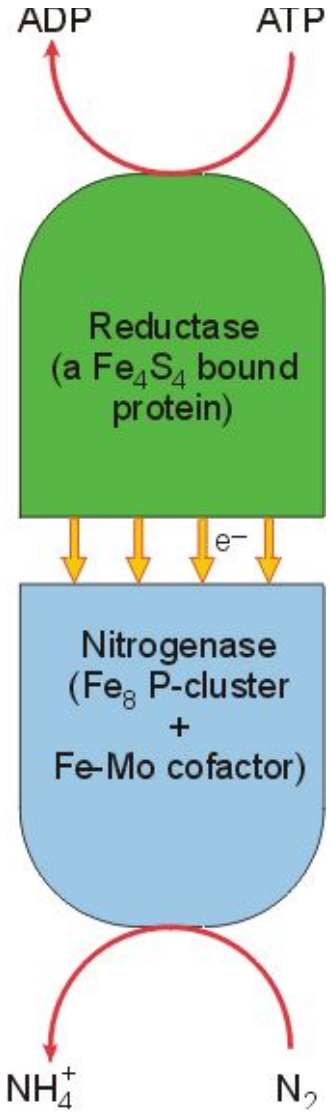


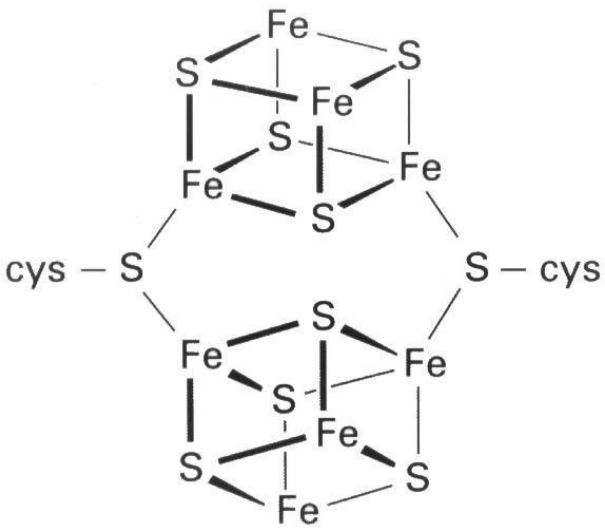




Фиксация азота (нитрогеназа)

$$N_2 + 16MgATФ + 8e + 8H^+ = 2\ NH_3 + 16MgAДФ + 16"P" + H_2$$





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.