

# **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

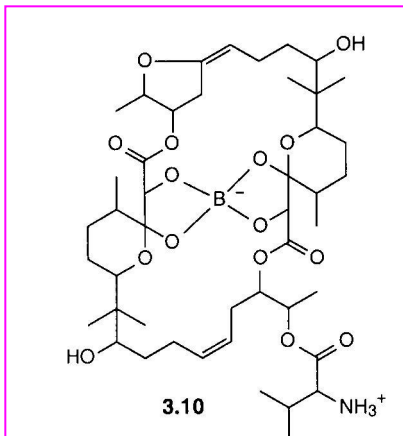
Человек: H>O>C>N>Na>K>Ca>Mg>P>S>Cl

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

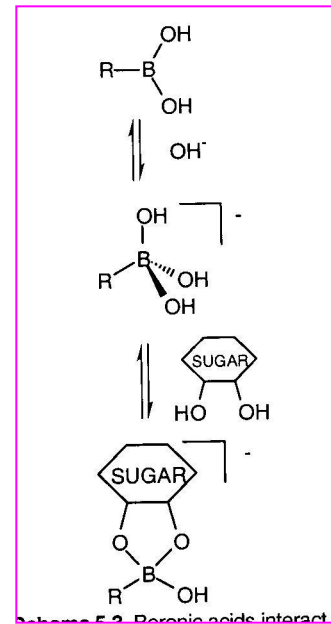
Природа	Углерод	Кремний
<i>Неживая</i>		
Вселенная	(6)	(7)
Земная кора	1 000 (11)	278 000 (2)
Морская вода	28 (10)	3 (13)
Речная вода	11 (2)	7 (4)
Почвенная вода	4 (6)	7 (5)
Почва	20 000 (5)	330 000 (2)
<i>Живая</i>		
Планктон	225 000 (2)	200 000 (3)
Бурые водоросли	345 000 (2)	1 500 (12-13)
Мхи	450 000 (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

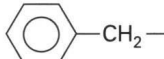
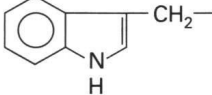

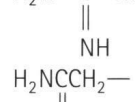
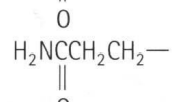
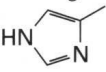
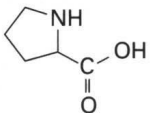
# Биологическая роль бора

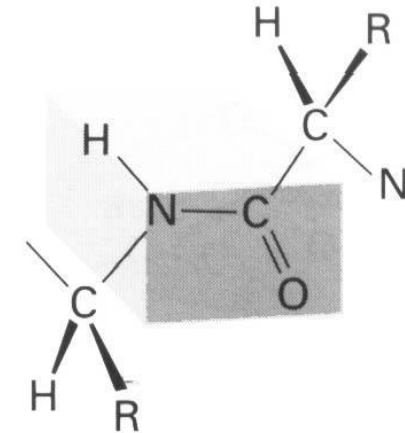


## Природный антибиотик боромицин



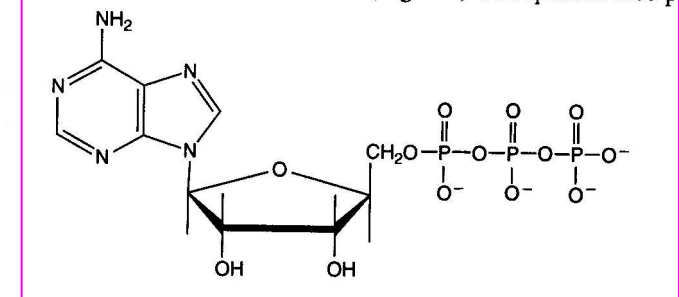
# Аминокислоты, белки, нуклеотиды

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



Peptide bond

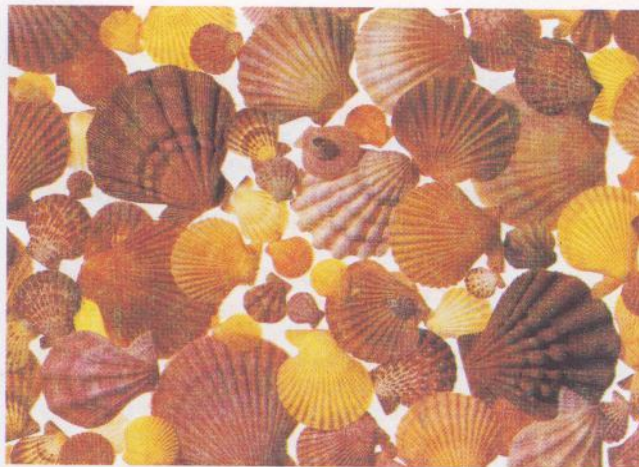
es, pyrimidines, and nucleotides (Fig. 1.1). Phosphorus also p



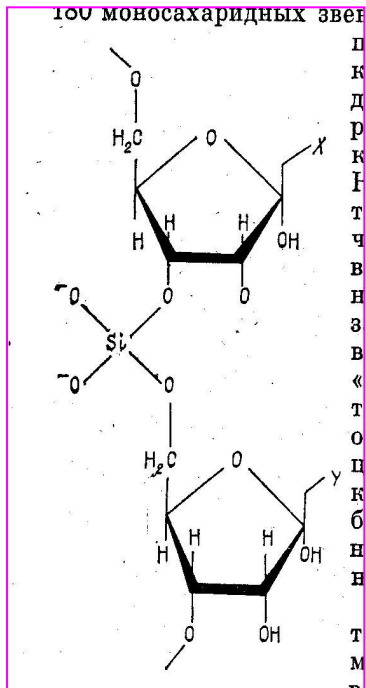
АТФ

# Минералы в живых системах

Кальцит	$\text{CaCO}_3$	Птицы	Скорлупа яиц
Арагонит	$\text{CaCO}_3$	Моллюски	Раковины
Гидроксиапатит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	Позвоночные	Кости
		Млекопитающие	
Диоксид кремния	$\text{SiO}_2$	Диатомовые водоросли	Клеточные стенки
		Моллюски	Зубы
		Растения	Листья



# Биологическая роль кремния

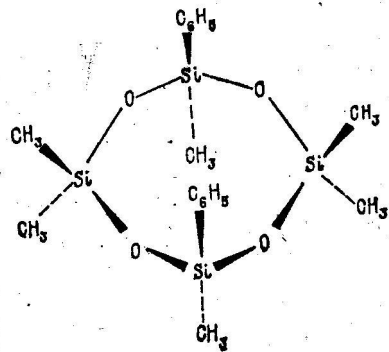


60 % кремния в крови человека связано с белковыми веществами, 30% - с липидами, 10 % - образует водорастворимые соединения. Компонент коллагена соединительной ткани (1 Si на несколько сотен полисахаридных звеньев.

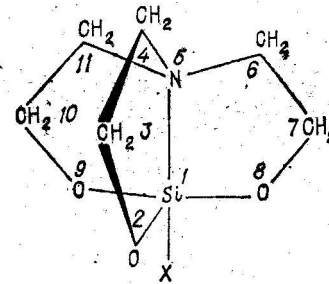
В ДНК риса соотношение P/Si 7:1!

Фермент силиказа (Шарно, Шварц)

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

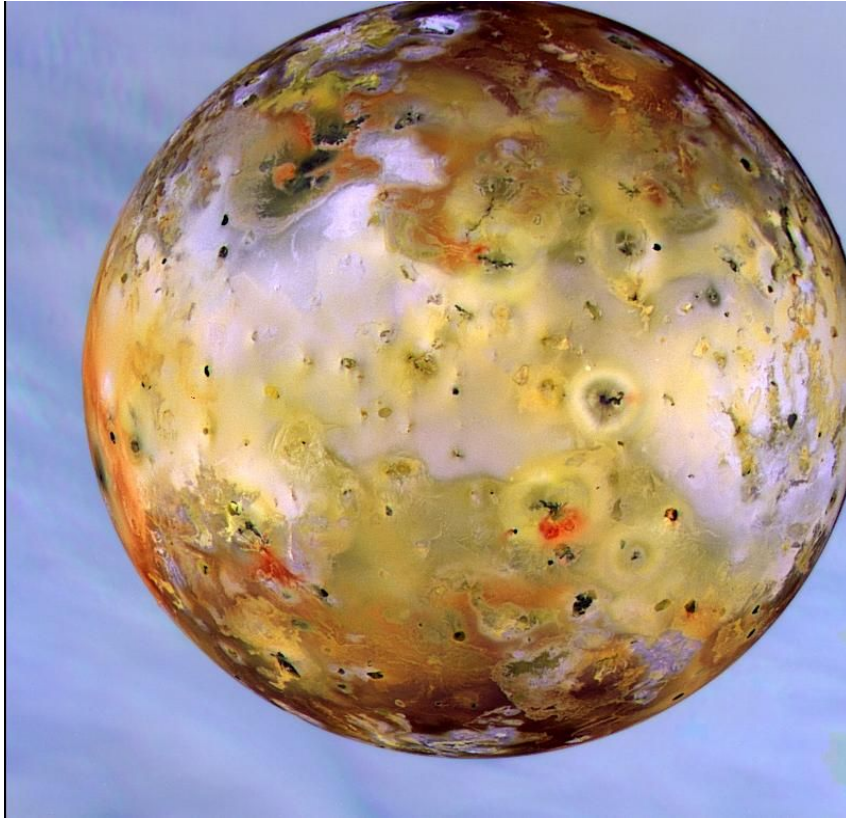


СИЛОКСАН

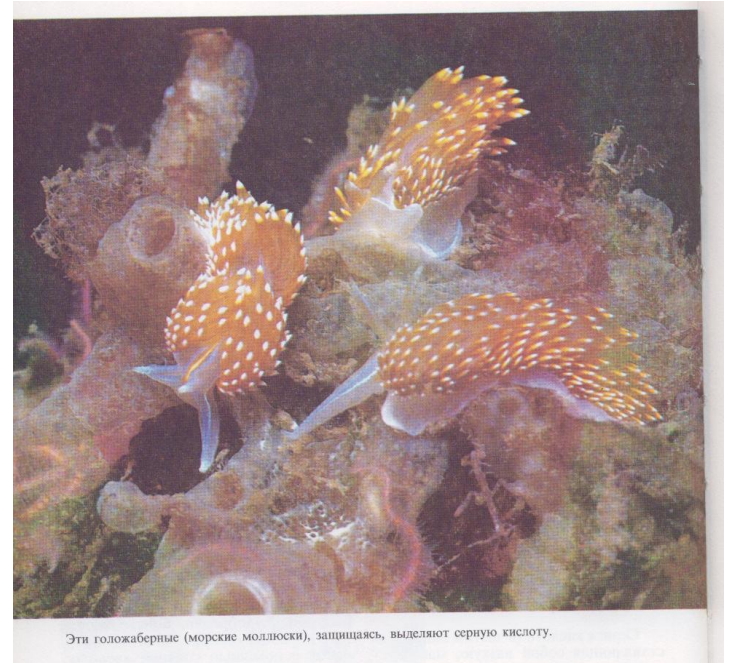


СИЛАТРАН

# Биологическая роль серы



Ио – спутник Юпитера





голожаберные  
МОЛЛЮСКИ




# Биологическая роль серы

**3-МЕТИЛБУТАНТИОЛ-1 (129)  $C_5H_{12}S$**



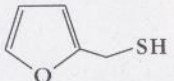
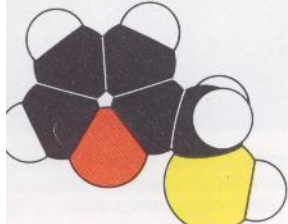
Эту молекулу можно представить себе как молекулу соответствующего спирта (26), в которой атом кислорода заменен на атом серы. Такие соединения называют *тиолами*, или *меркаптанами* (потому что они способны связывать ионы ртути: «*mercury capture*» по-английски означает «связывание ртути»). Этот тиол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



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

СКУНС

**ФУРИЛ-2-МЕТАНТИОЛ (112)  $C_5H_6OS$**

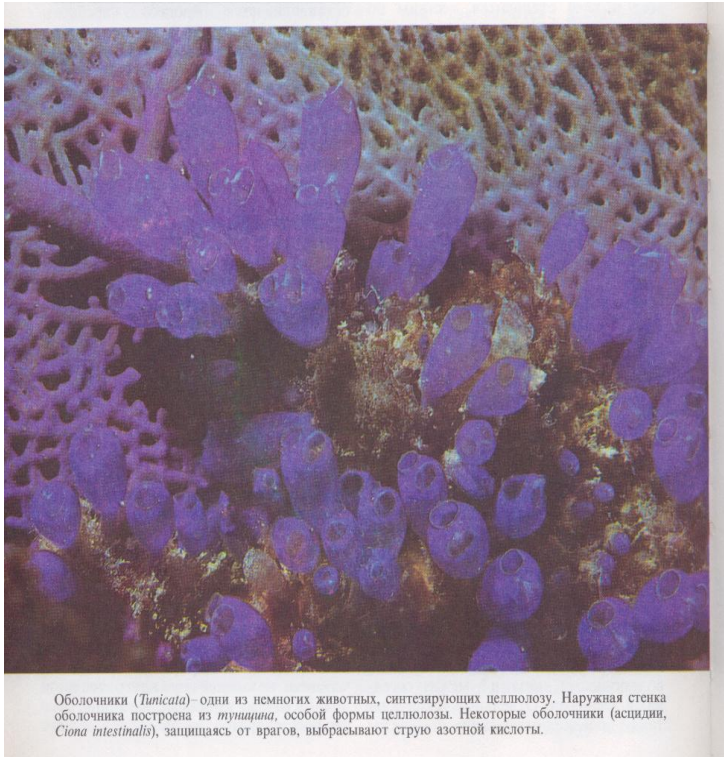


Жареный кофе





# $\text{HNO}_3$ и $\text{NO}$



**$\text{NO}$  в организме животных передает сигналы, регулируя:**

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

**Легко диффундирует через клеточные стенки**

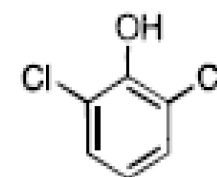
Оболочечник -  $\text{HNO}_3$  !

Тысяченожка —  $\text{HCN}$ (!) 545 мкг — убивает мышь



## 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.<sup>1</sup> Bromoform ( $\text{CHBr}_3$ ) is the major (80%) constituent. A myriad of a simple haloalkanes have been isolated from marine algae:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{ClBr}$ ,  $\text{CH}_2\text{ClI}$ ,  $\text{CH}_2\text{BrI}$ ,  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ,  $\text{CHI}_3$ ,  $\text{CHCl}_2\text{-Br}$ ,  $\text{CHClBr}_2$ ,  $\text{CHBr}_2\text{I}$ ,  $\text{CHBrI}_2$ ,  $\text{CHClBrI}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{I}$ ,  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{I}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ , and others.<sup>1</sup> The commercial fumigant  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  is made by antarctic macroalgae,<sup>18,19</sup> and the dry-cleaning solvents trichloroethylene and tetrachloroethylene are produced by at least 27 species of marine algae.<sup>20</sup> The authors of this latter

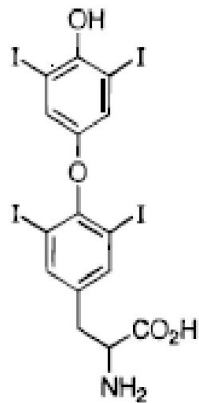


### Феромон у клещей

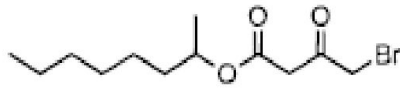
Remarkably, chloromethane is produced by evergreen trees, potato tubers, mushrooms, the ice plant, marine algae and giant kelp, a bryozoan, and wood-rotting fungi.<sup>1</sup> In the latter instance, chloromethane appears to play a key role in the degradation of wood lignin by acting as a methyl donor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

*Penicillium* sp. soil fungus. A surprising source of chloroform are Australian termites in the outback.<sup>65</sup> 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.

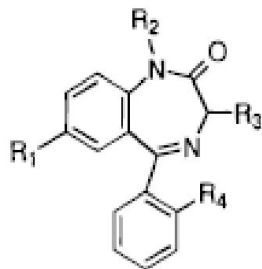
# Галогены у человека



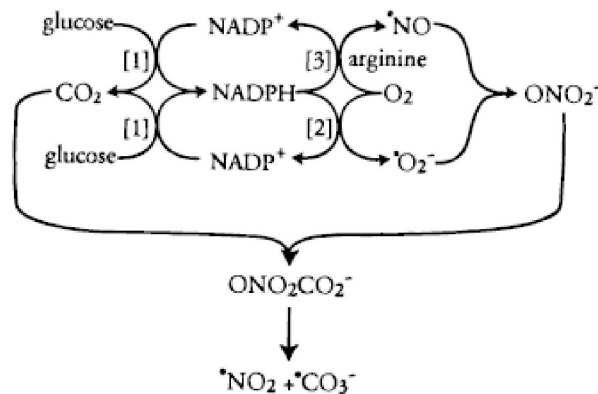
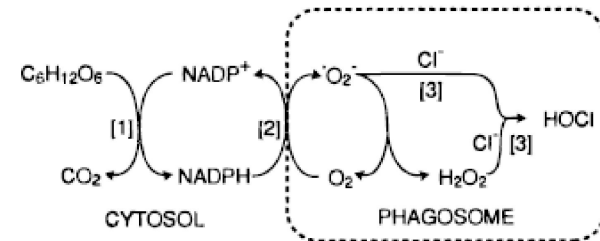
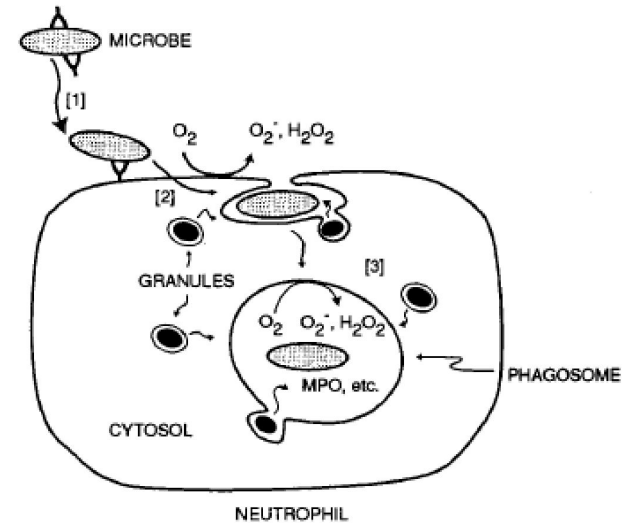
74 (thyroxine)



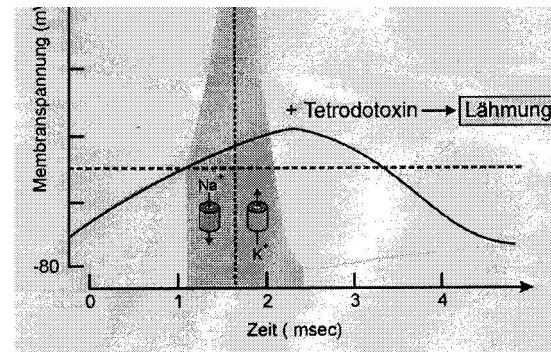
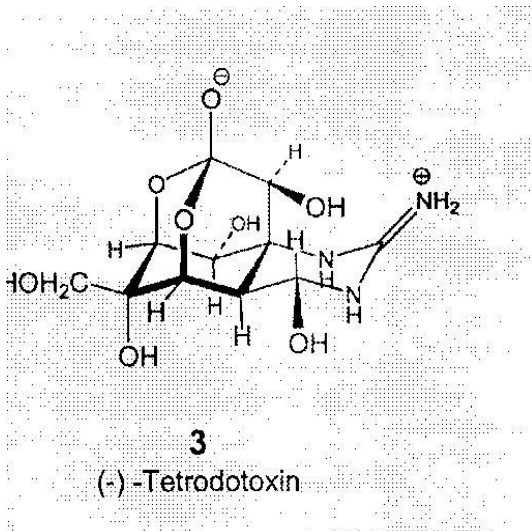
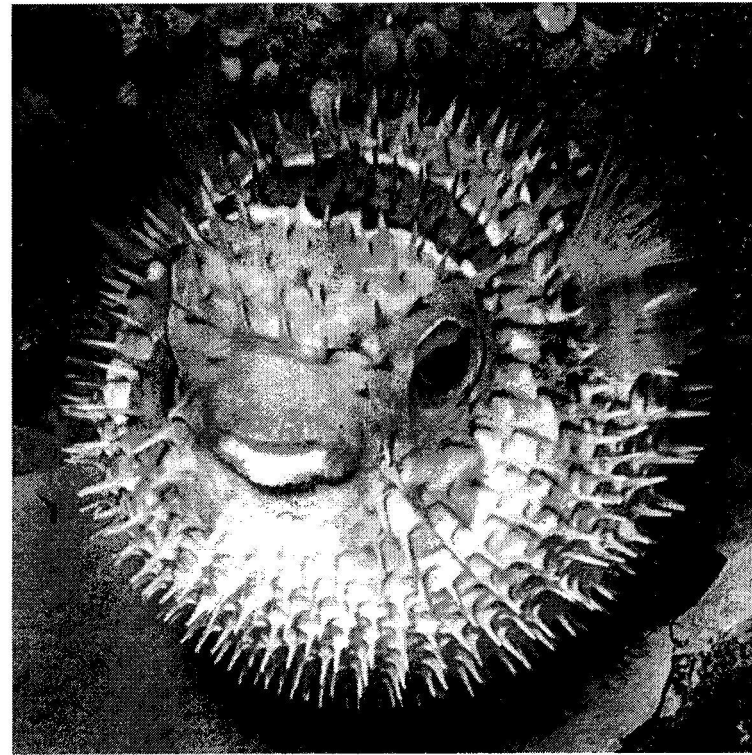
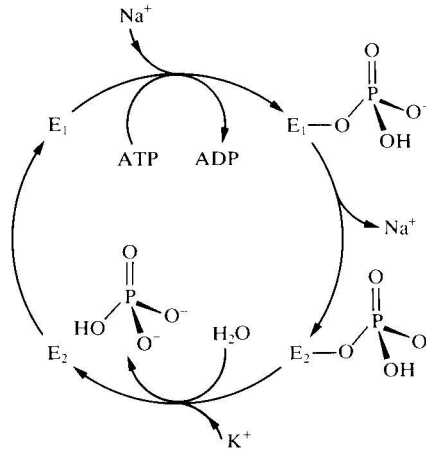
75



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
76	Cl	Me	H	H
77	Cl	H	OH	Cl
78	Cl	Me	H	Cl

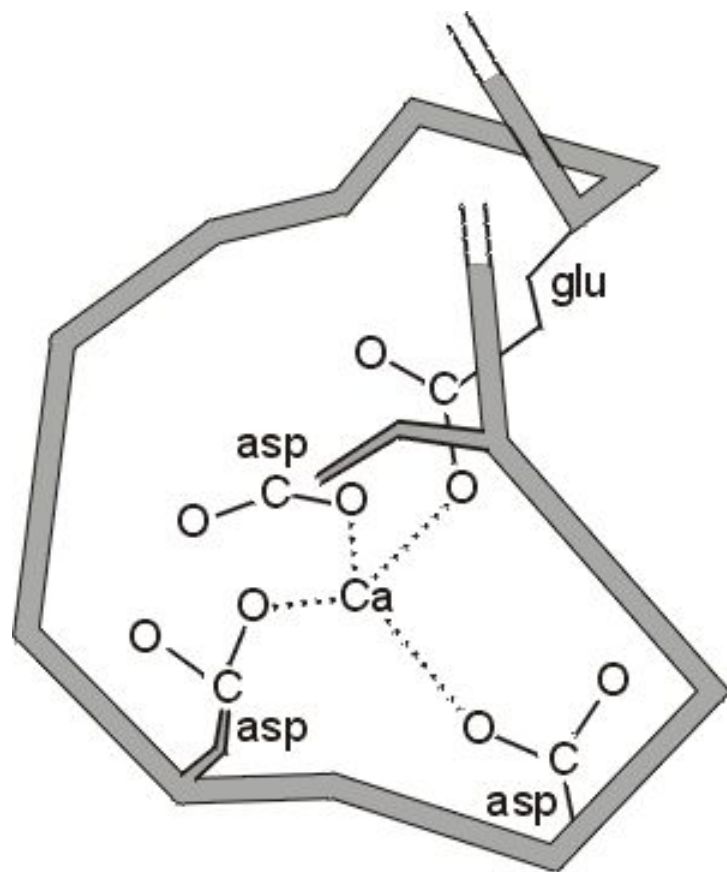


# Натрий и калий

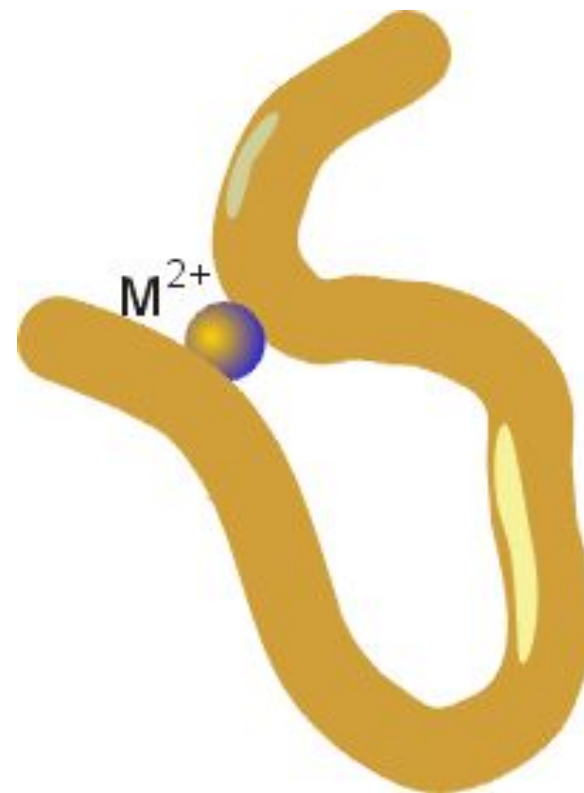


se  
at  
w  
  
w  
ri  
G  
si  
ze  
ei  
w  
Fl  
se  
li  
vi  
Ti  
ze  
n  
d  
H  
K  
tä  
g  
se  
fa  
d  
g  
r

# Биохимия кальция



2



Ca>Cd>Sr>Mg

# Переходные металлы

Таблица 4

Некоторые функции необходимых ионов тяжелых металлов

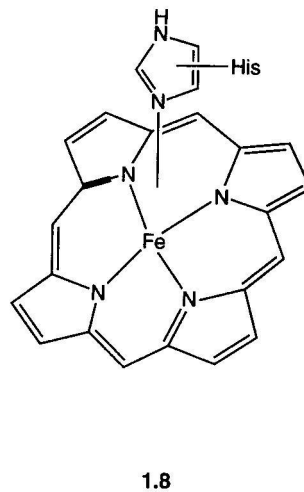
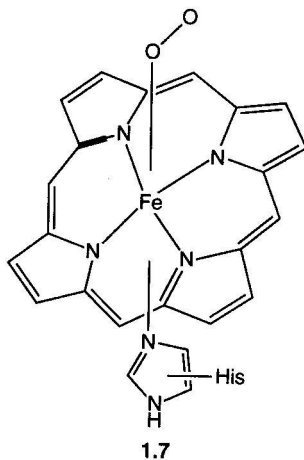
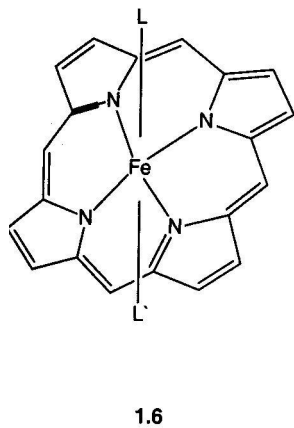
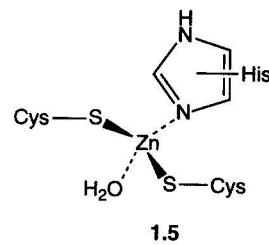
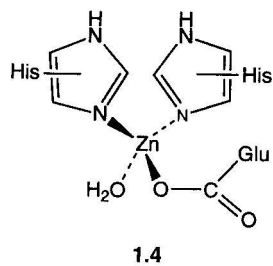
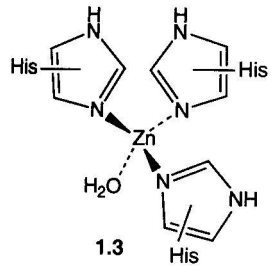
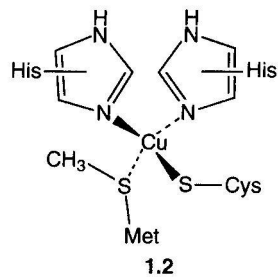
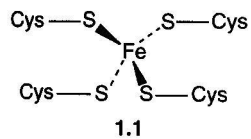
Необходимые ионы металлов для живых организмов

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

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 <sub>2</sub> ; в концевых оксидазах, пероксидазах; необходимо для синтезов порфирина, в гемоглобине, миоглобине
Кобальт	В составе витамина B <sub>12</sub> ; 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 <sub>2</sub> 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

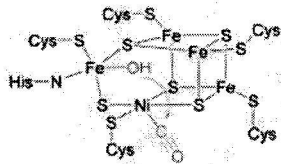
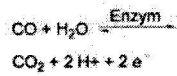


# Переходные металлы

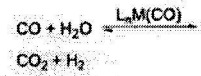


# Переходные металлы

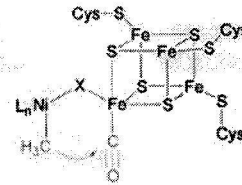
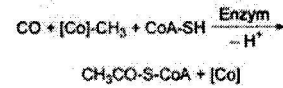
CO-Dehydrogenase



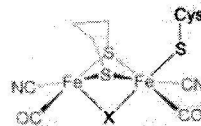
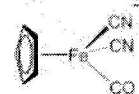
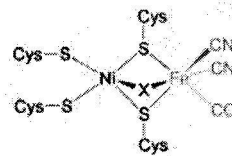
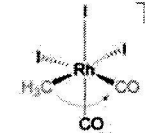
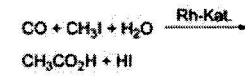
Wassergas-Gleichgewicht



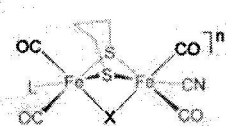
Acetyl-Coenzym-A Synthase



Monsanto-Essigsäure Verfahren



X: unbekannt



L = PMe<sub>3</sub>, CN<sup>-</sup>

***Гемоглобин*** – транспорт кислорода в плазме

**4 атома железа (II)**

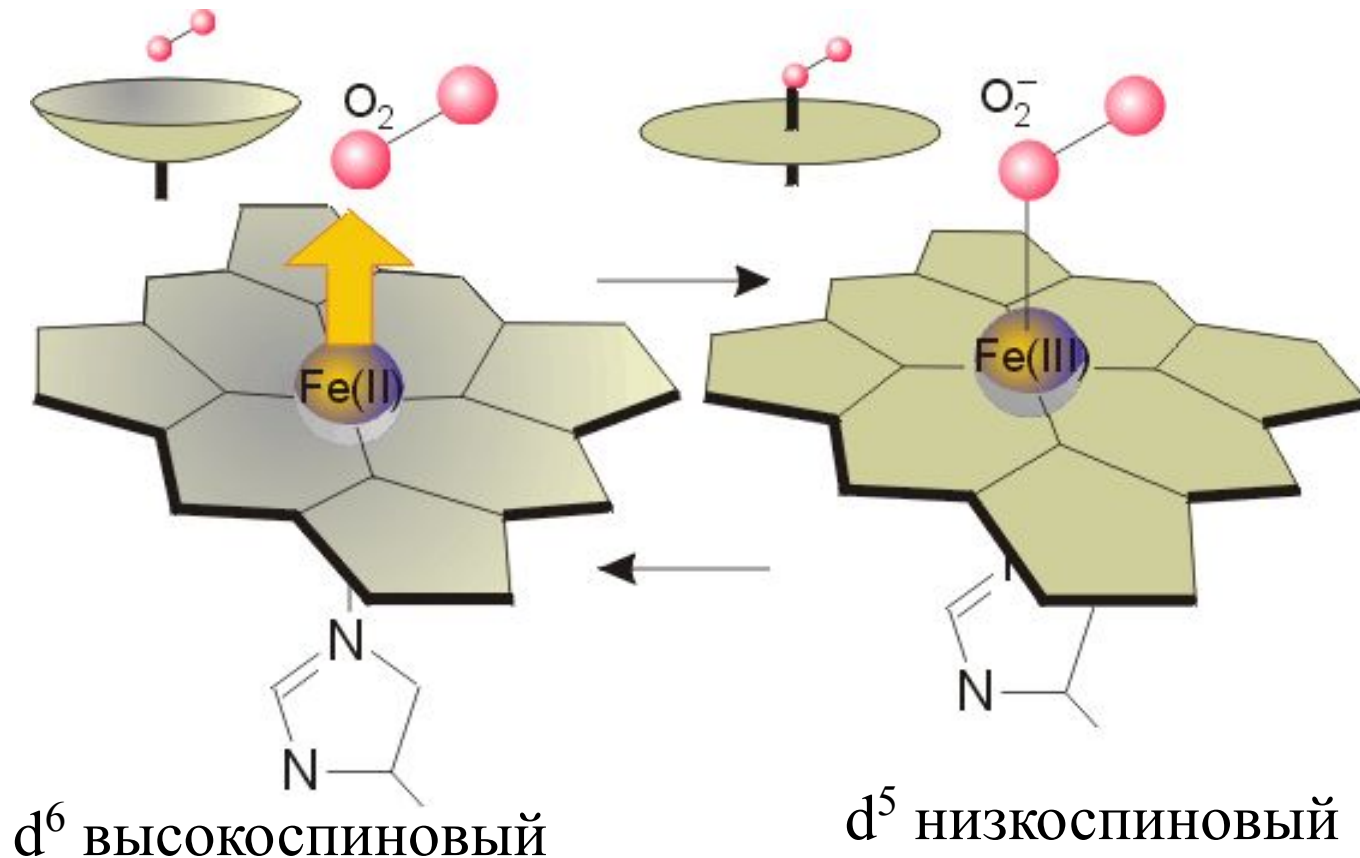
***Миоглобин*** – хранение кислорода в мускулах

**1 атом железа (II)**

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



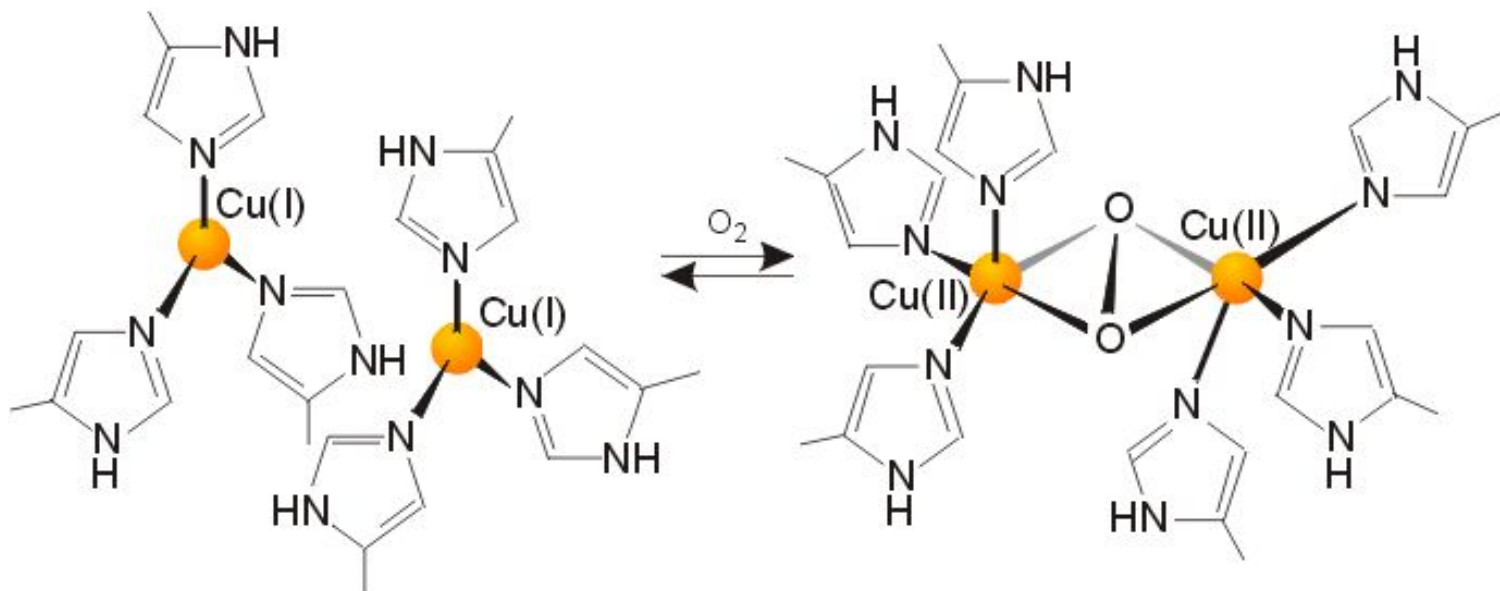
# Транспорт и хранение диоксида



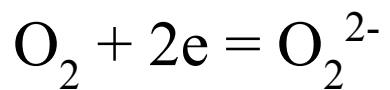
## Гемоглобин и миоглобин

Порфириновые комплексы железа – биосенсоры  $O_2$ , CO и NO

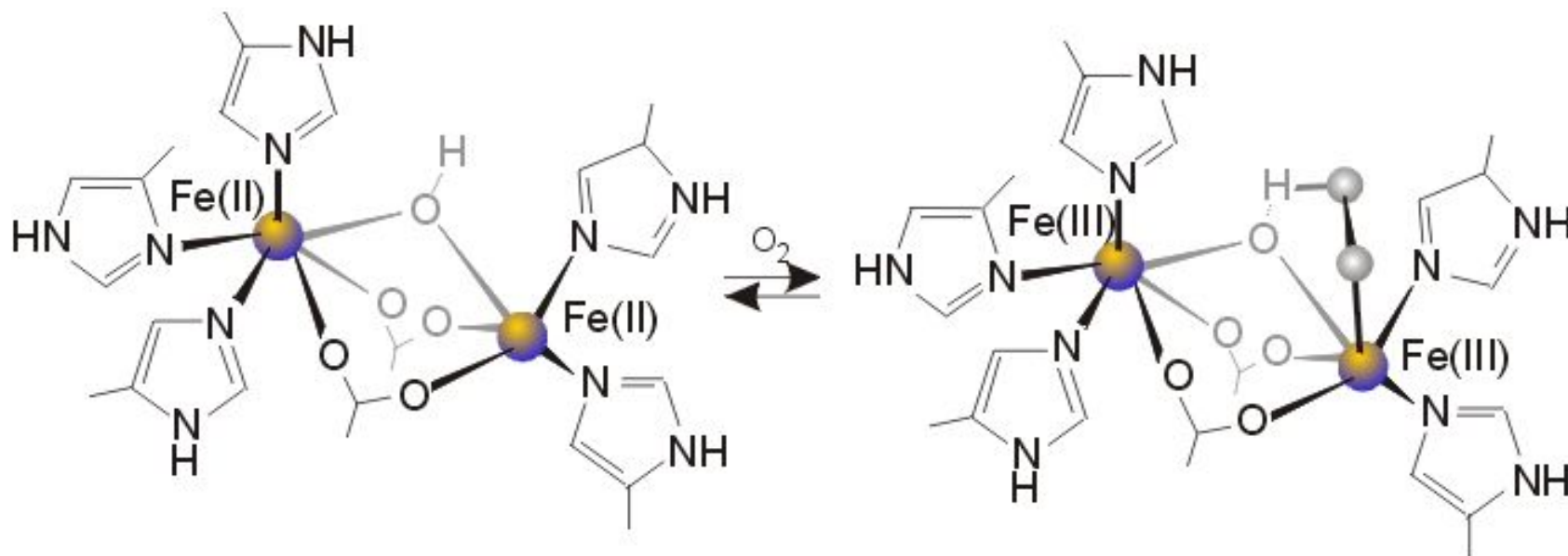
# Транспорт и хранение дикислорода



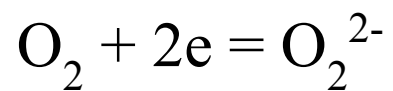
Гемоцианин



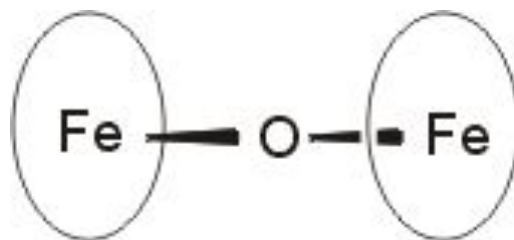
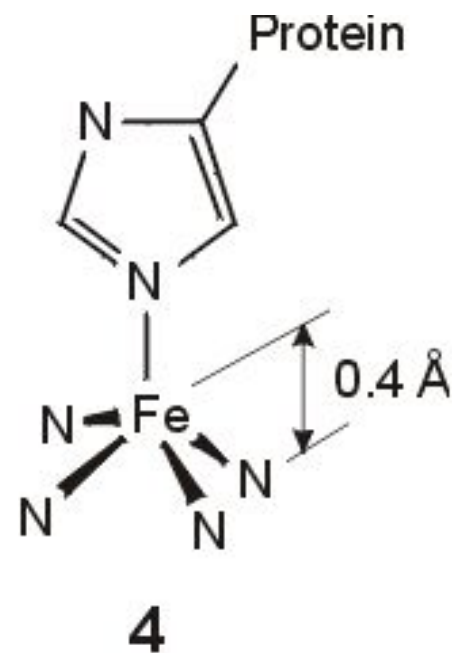
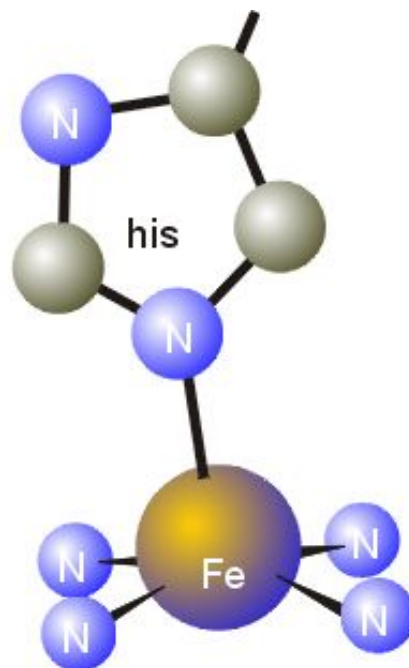
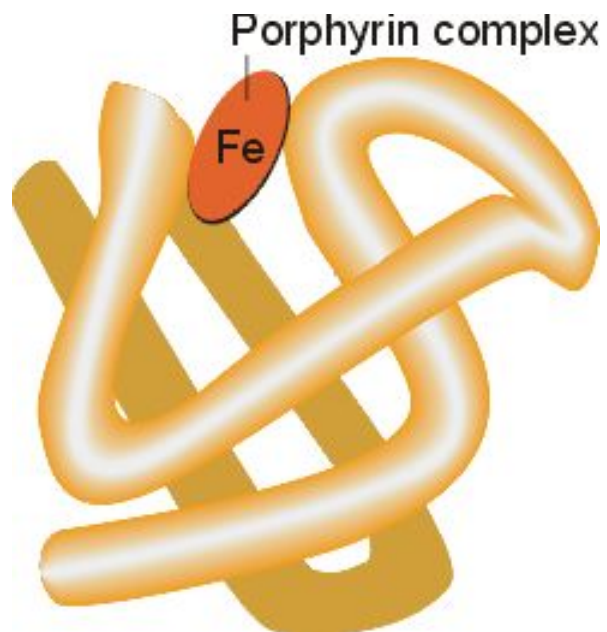
# Транспорт и хранение дикислорода



## Гемэритрин

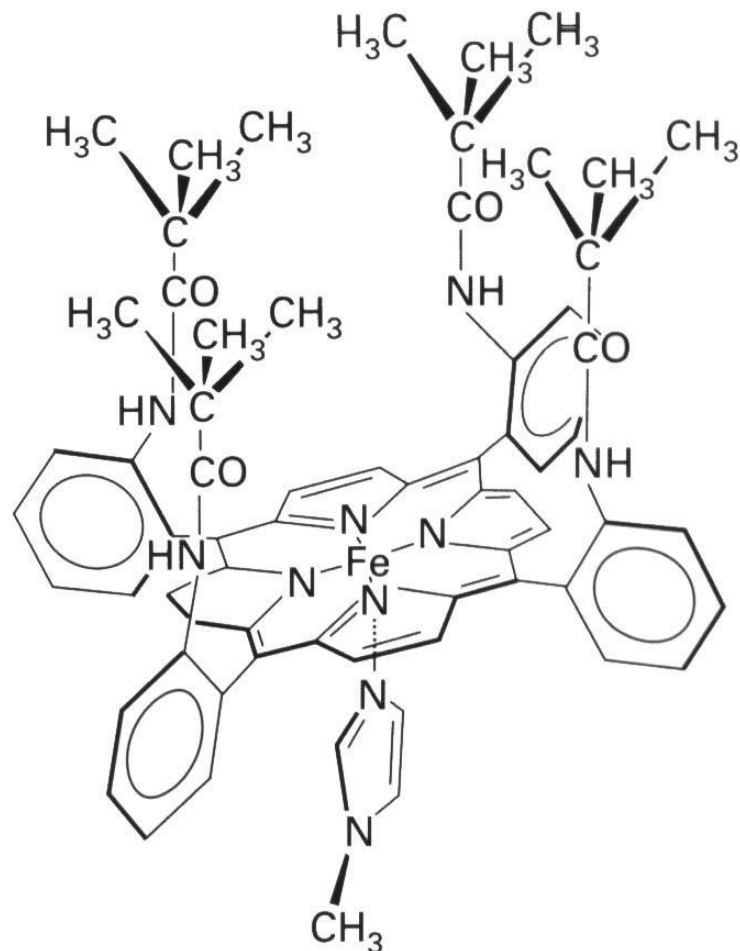


# Гемоглобин и миоглобин



3

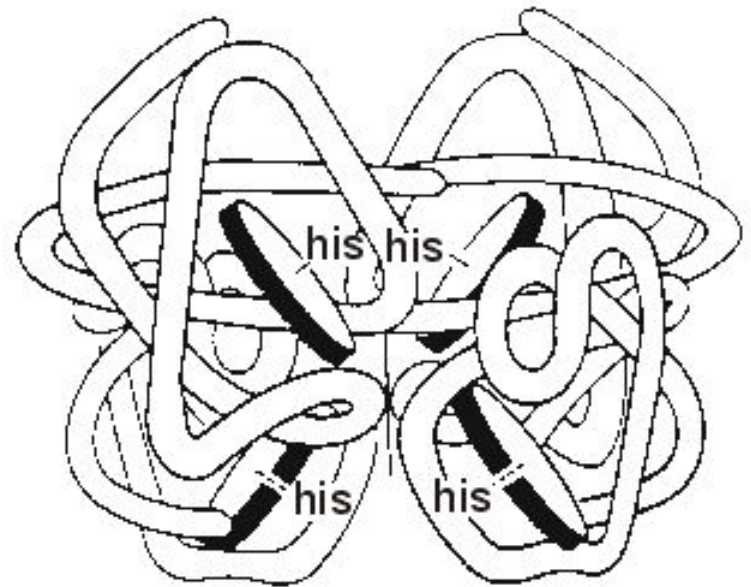
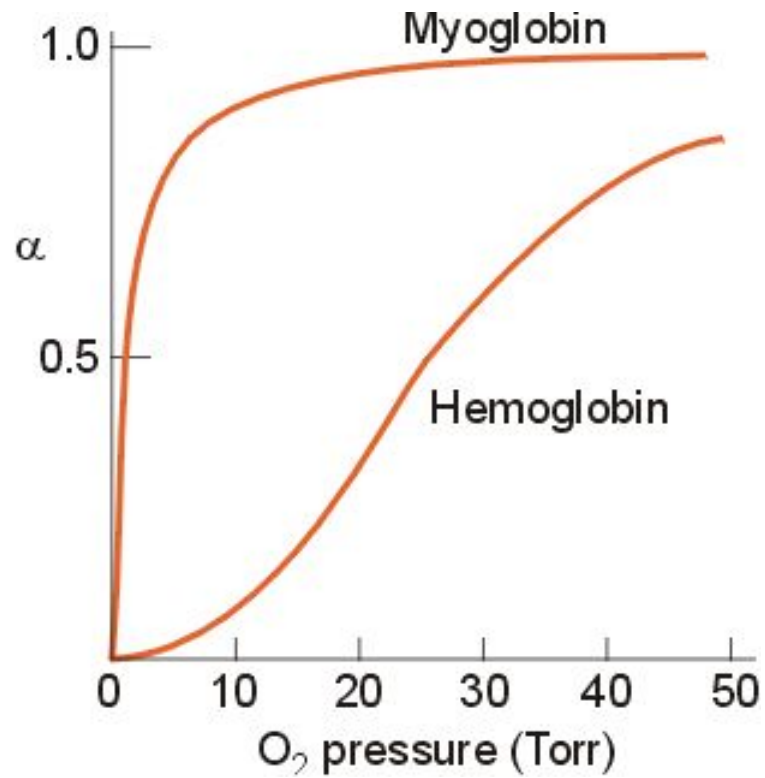
## Модельные соединения



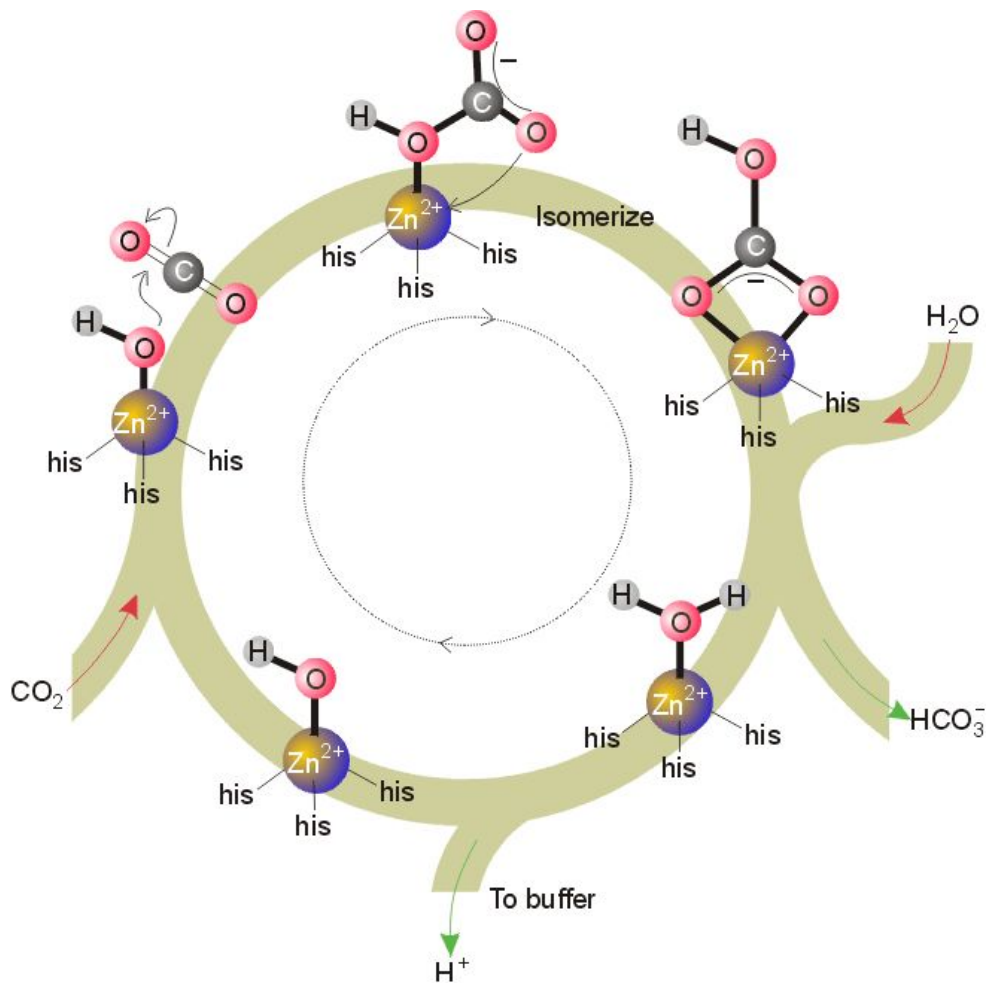
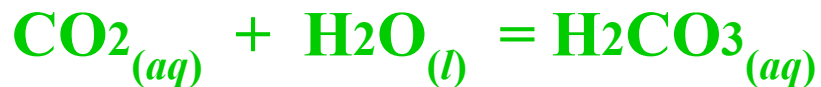
Предотвращает необратимое окисление с образованием Fe-O-Fe



# Кооперативный эффект

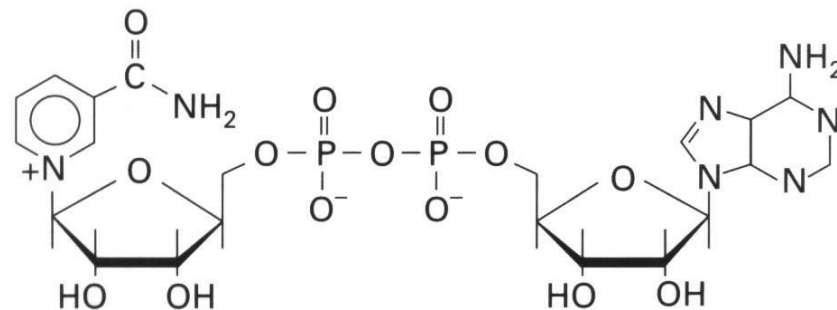
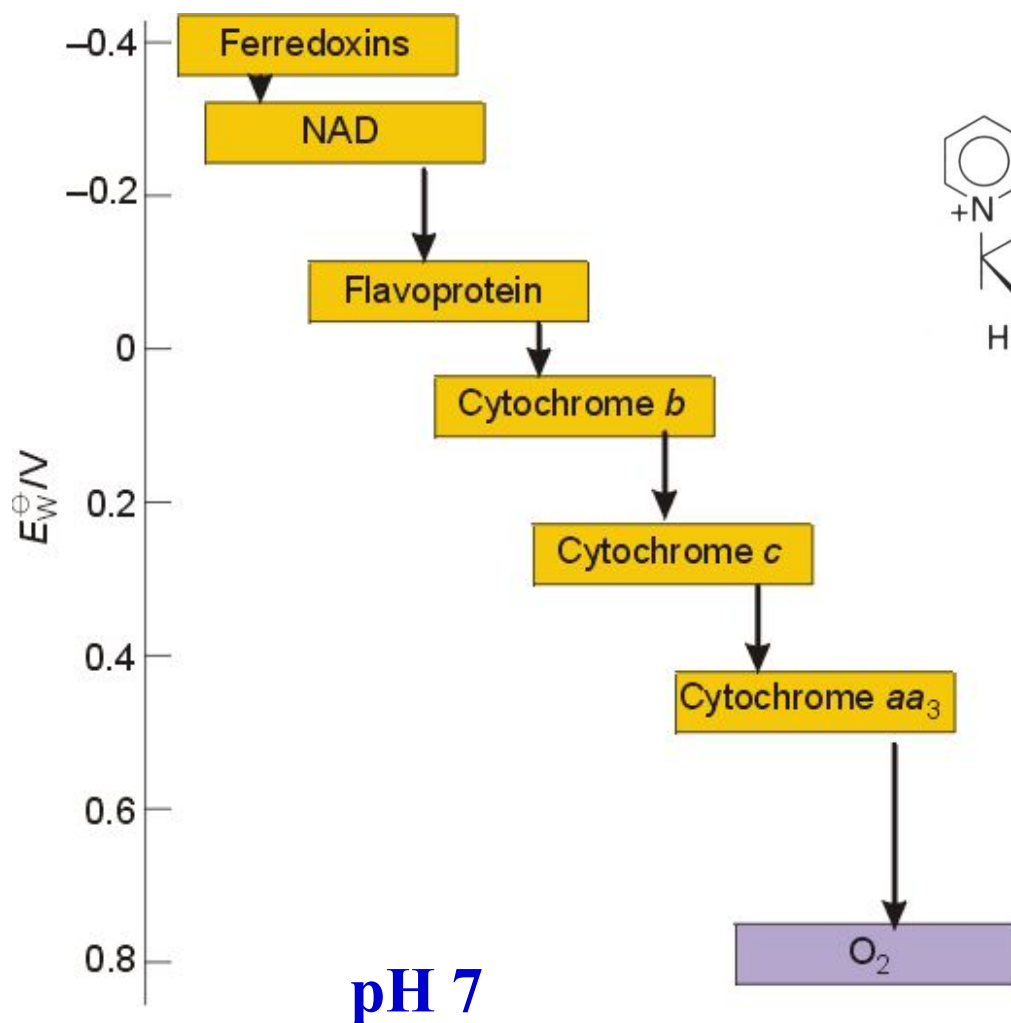


# Карбоангидраза



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

# Катализ окислительно-восстановительных реакций

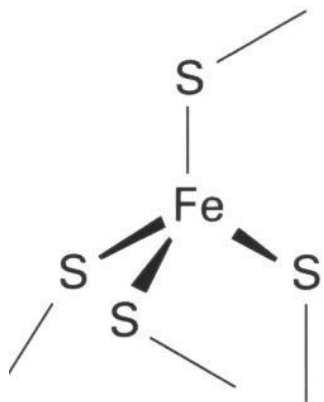


**NAD**, никотин аденин динуклеотид

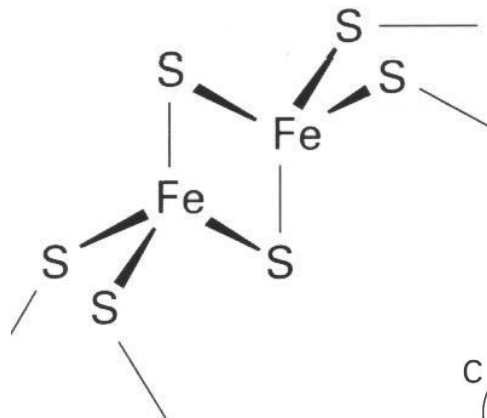
**Медиаторы**  
(передатчики электронов) в митохондриях

Дикислород  $O_2$  – 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

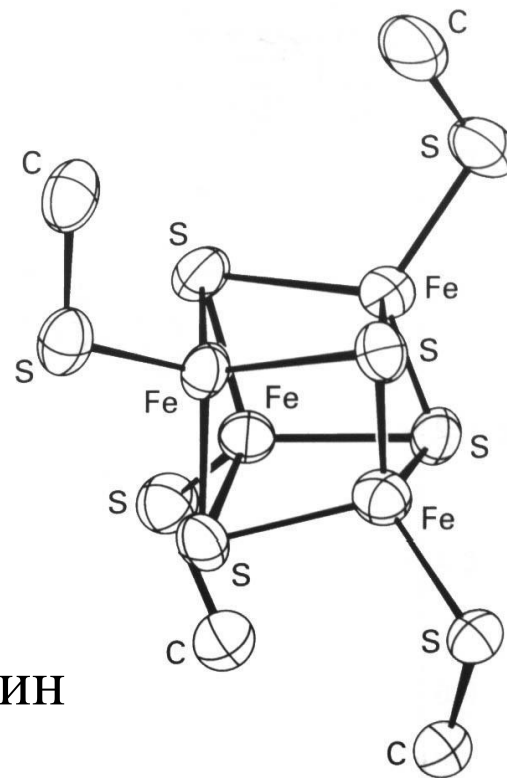


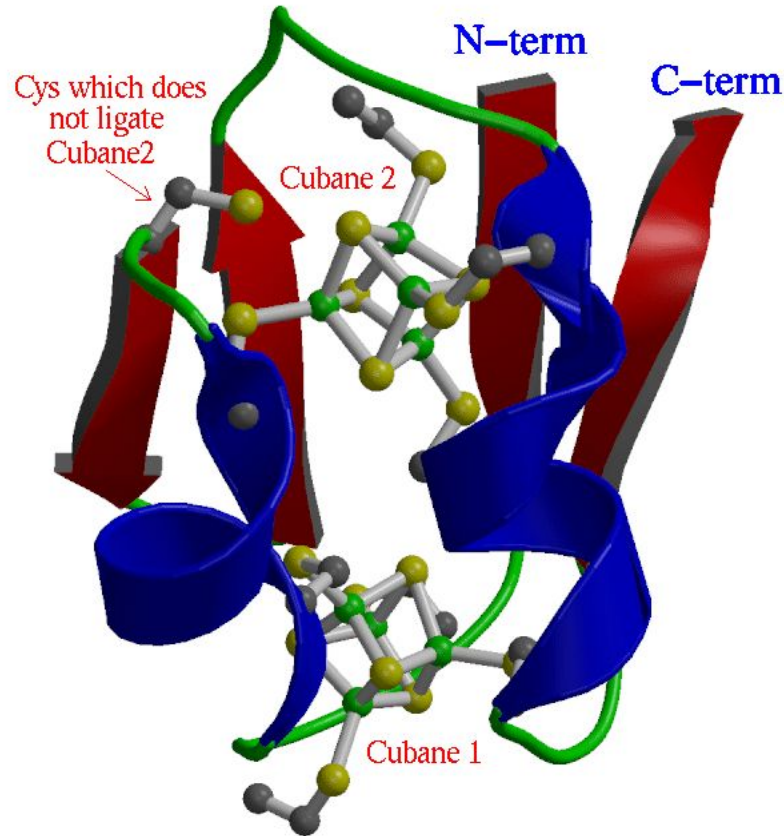
рубредоксин



ferredоксин  
2S-2Fe

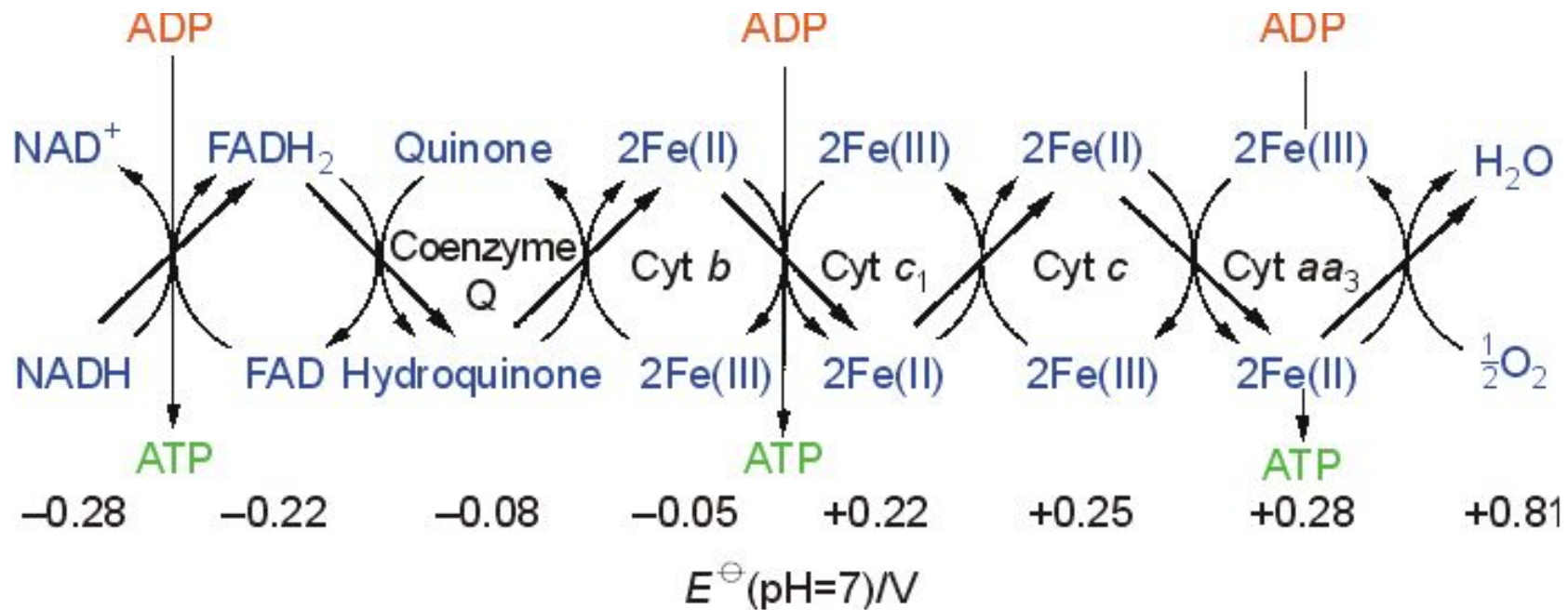
ferredоксин  
4S-4Fe



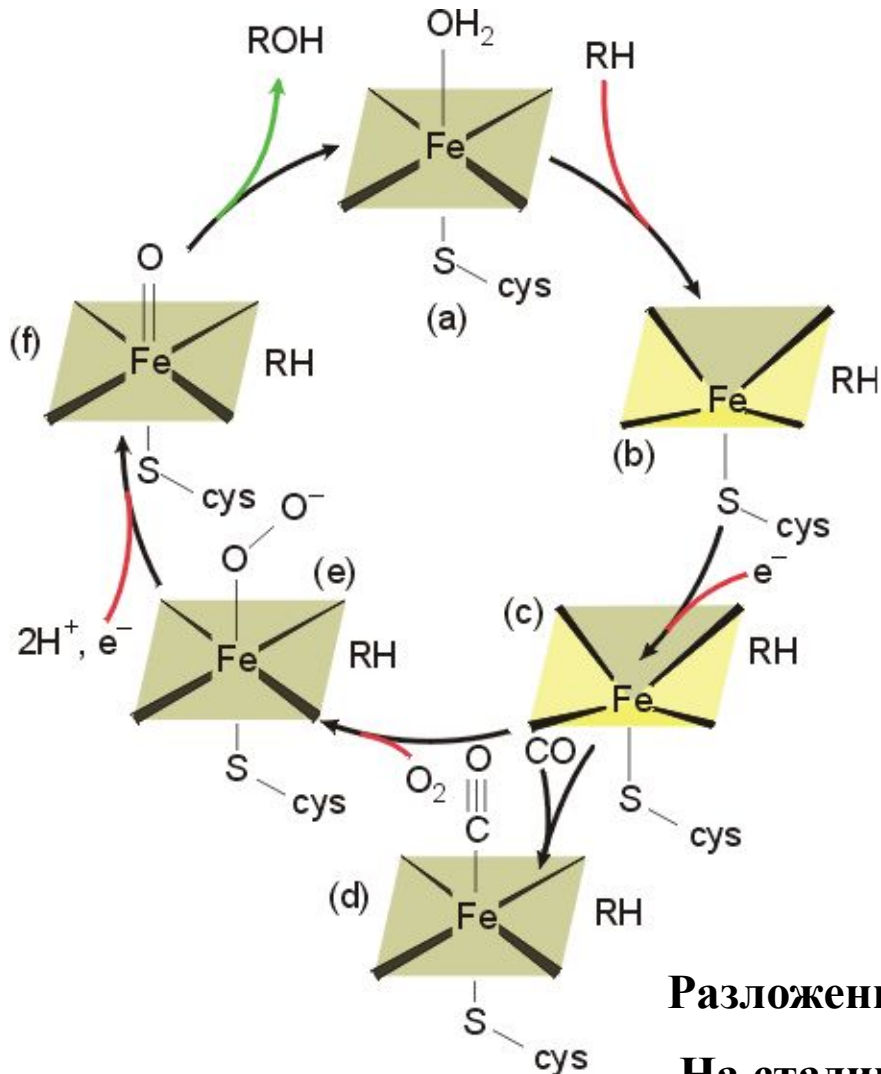


[4Fe-4S] ферредоксины - небольшие (6-12 kDa) протеины, участвующие в разнообразных окислительно-восстановительных реакциях в живых системах. Они содержат 1 или 2 активных кластера типа  $\text{Fe}_3\text{S}_4^{1+/0}$  или  $\text{Fe}_4\text{S}_4^{2+/1+}$ , атомы железа которых связаны с звеньями остатками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

# Цитохромы и транспорт электронов



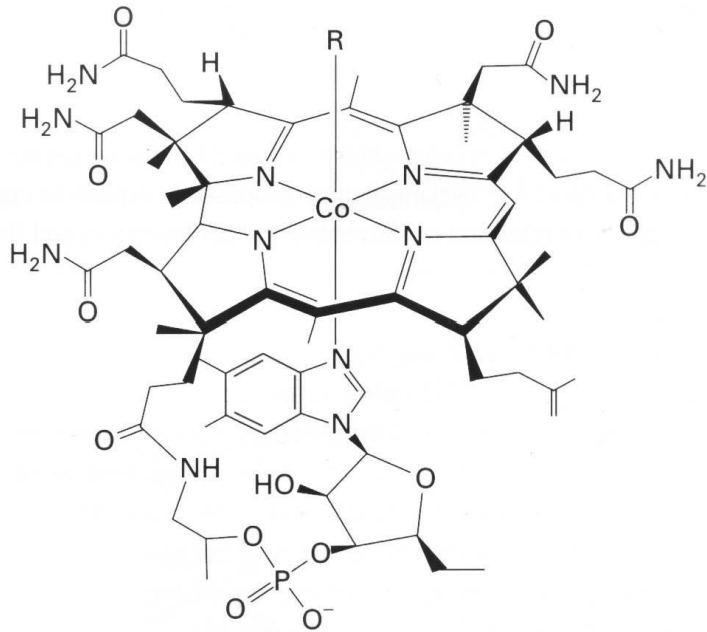
# Цитохром Р-450



Разложение лекарств, стероидов и пестицидов.

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

# Кофермент В12



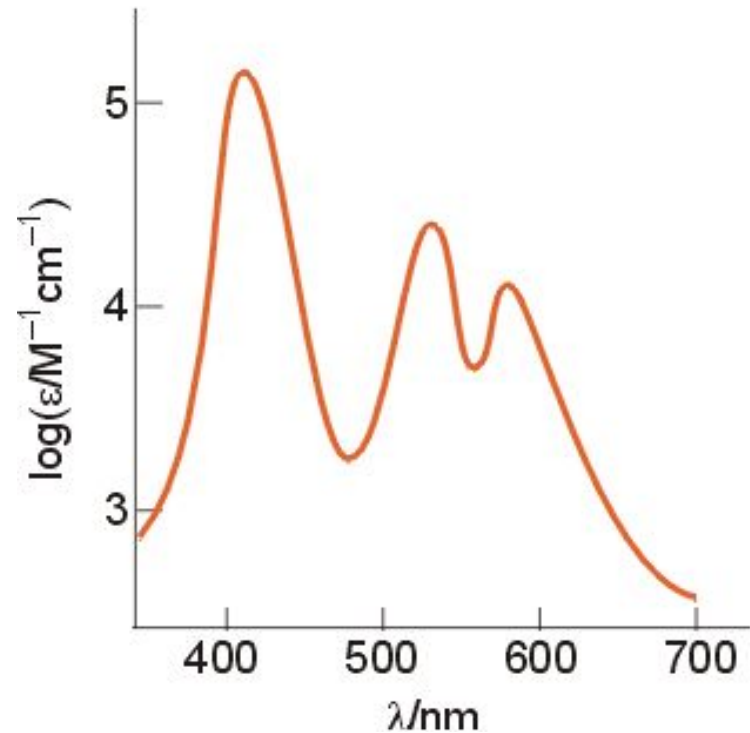
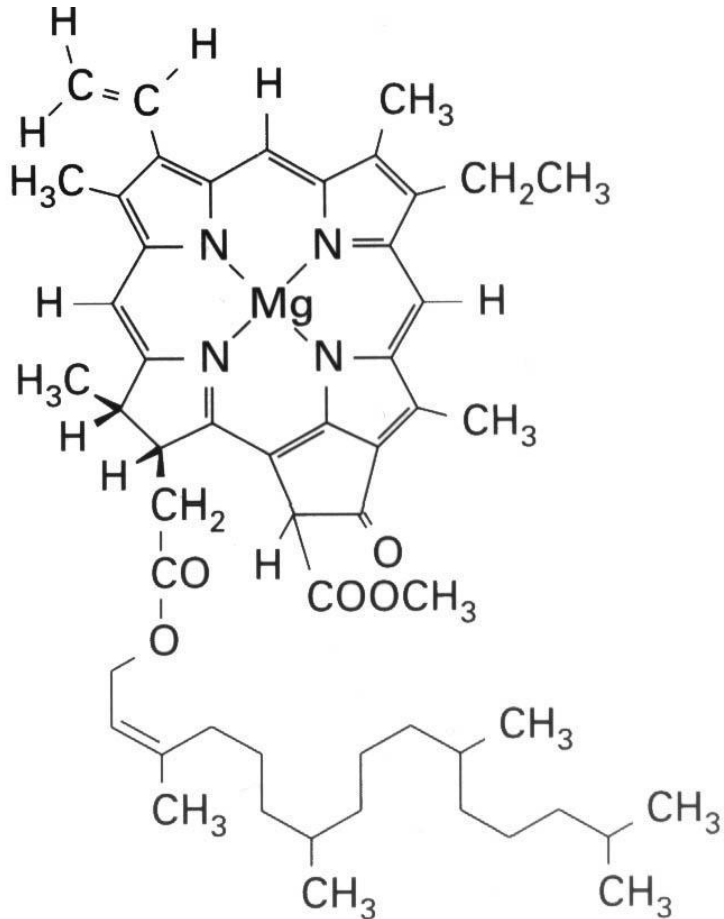
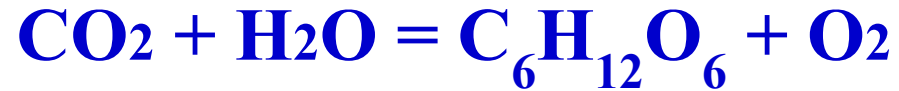
**16** Coenzyme B<sub>12</sub> (R = adenosyl)

Dorothy Hodgkin,  
1964

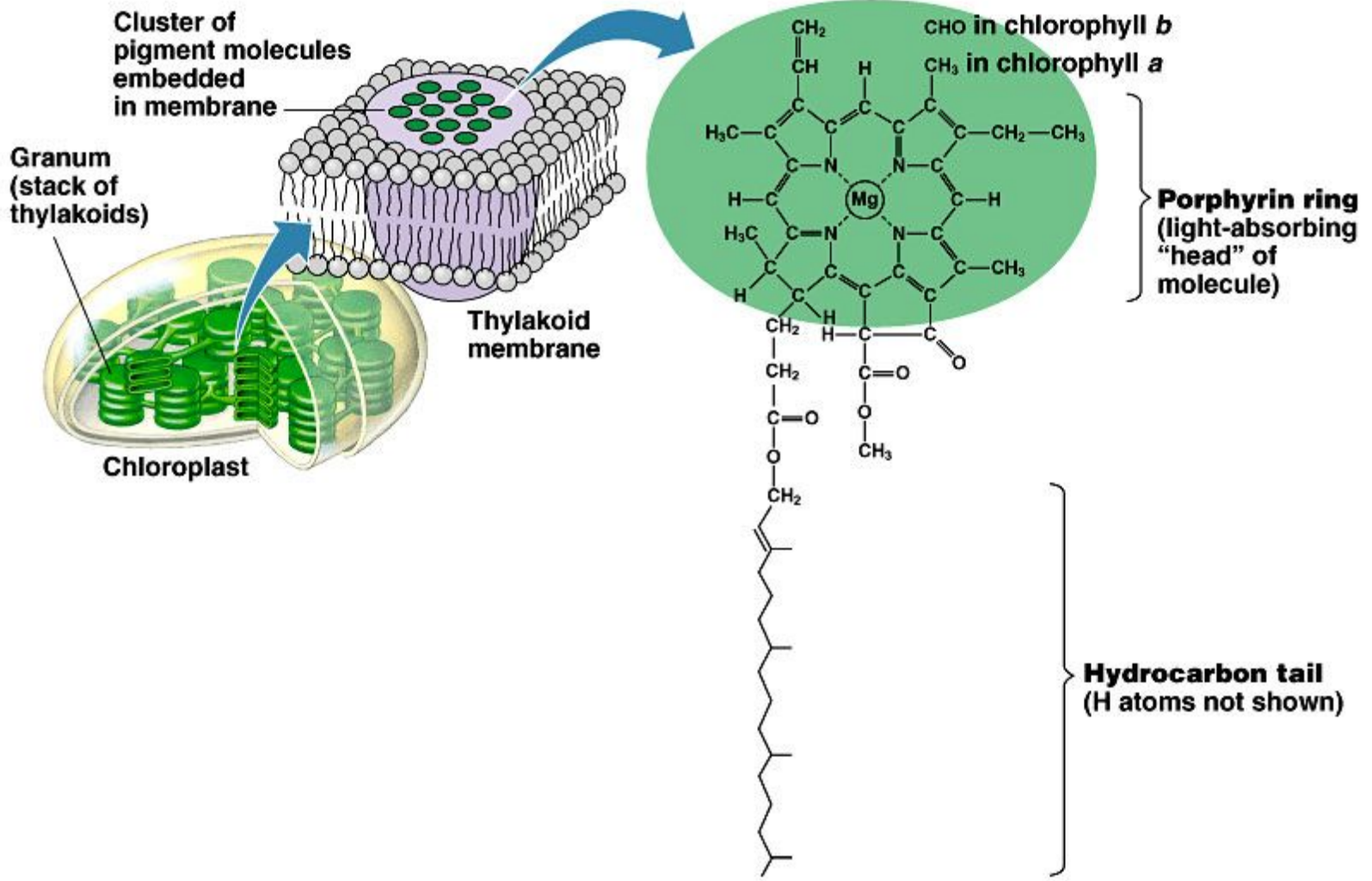
Substrate	Enzyme	Product
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\   \quad    \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{SCoA} \\   \\ \text{H} \end{array}$	Methylmalonyl-CoA mutase	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\   \quad    \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{C}-\text{SCoA} \\   \\ \text{H} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{NH}_2 \\   \quad   \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COOH} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	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 <sub>2</sub> 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 <sub>3</sub> )	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{H} \quad \text{NH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\   \\ \text{H} \end{array}$	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	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \quad    \\ \text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{OCH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \quad \text{O}^- \end{array}$



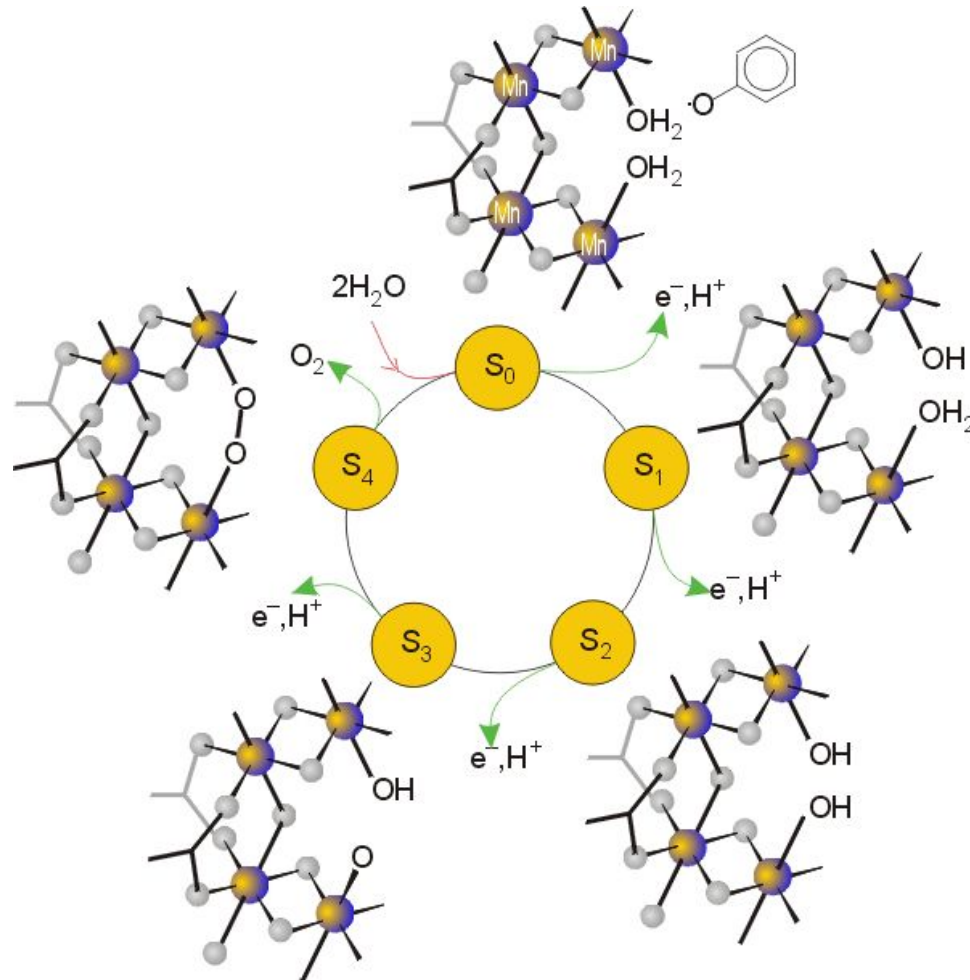
# Фотосинтез (фотосистема I и II)



**В хлоропластах зеленых листьев**

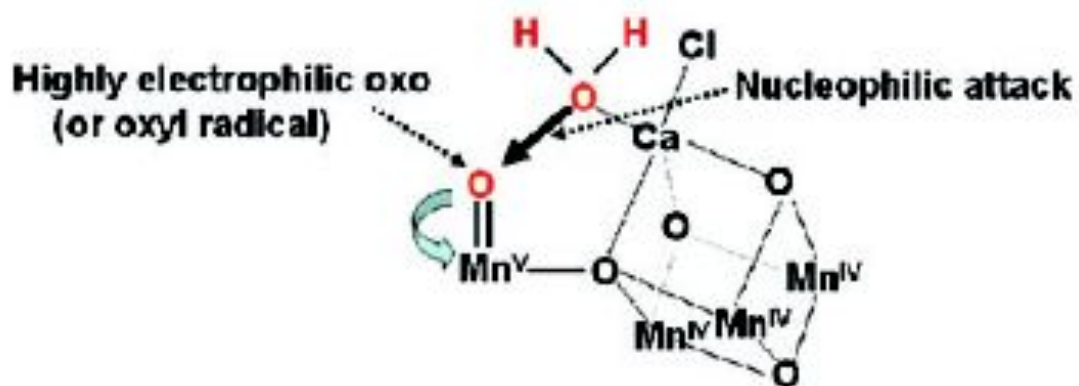
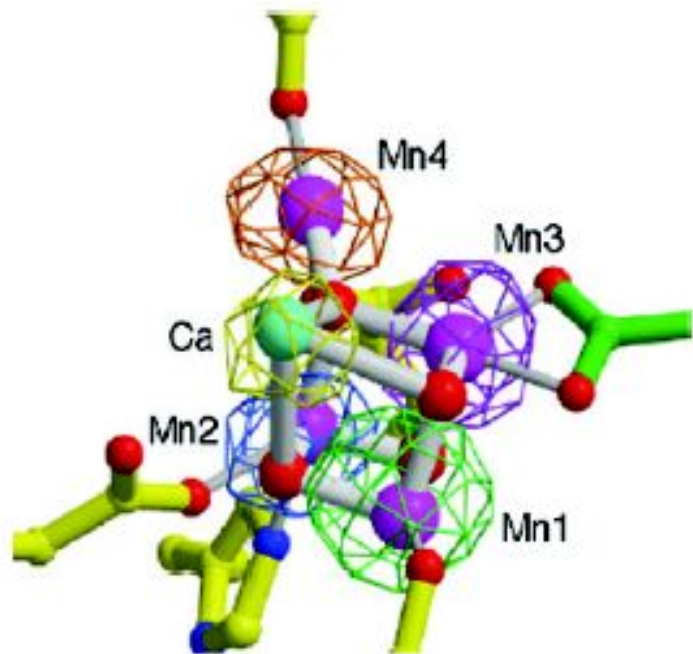


# Фотосинтез (фотосистема II)



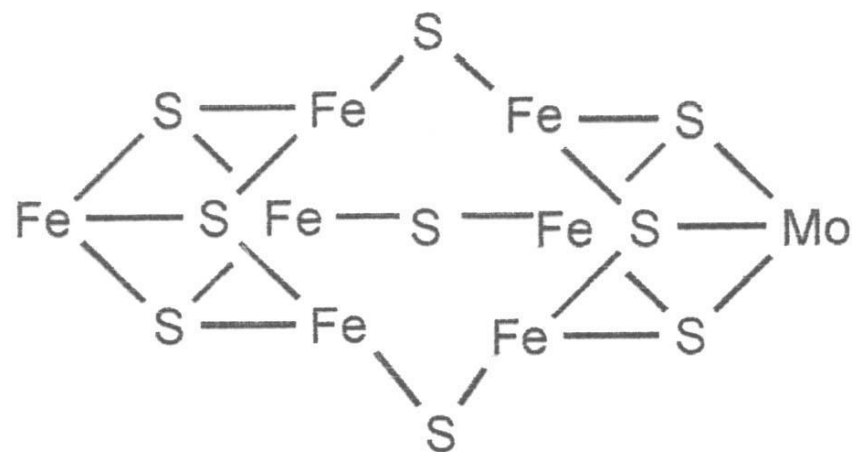
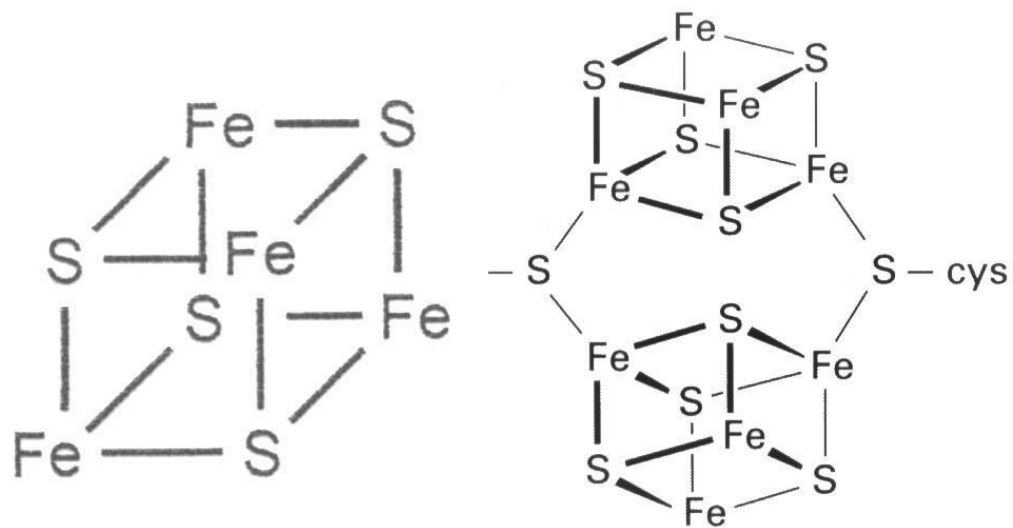
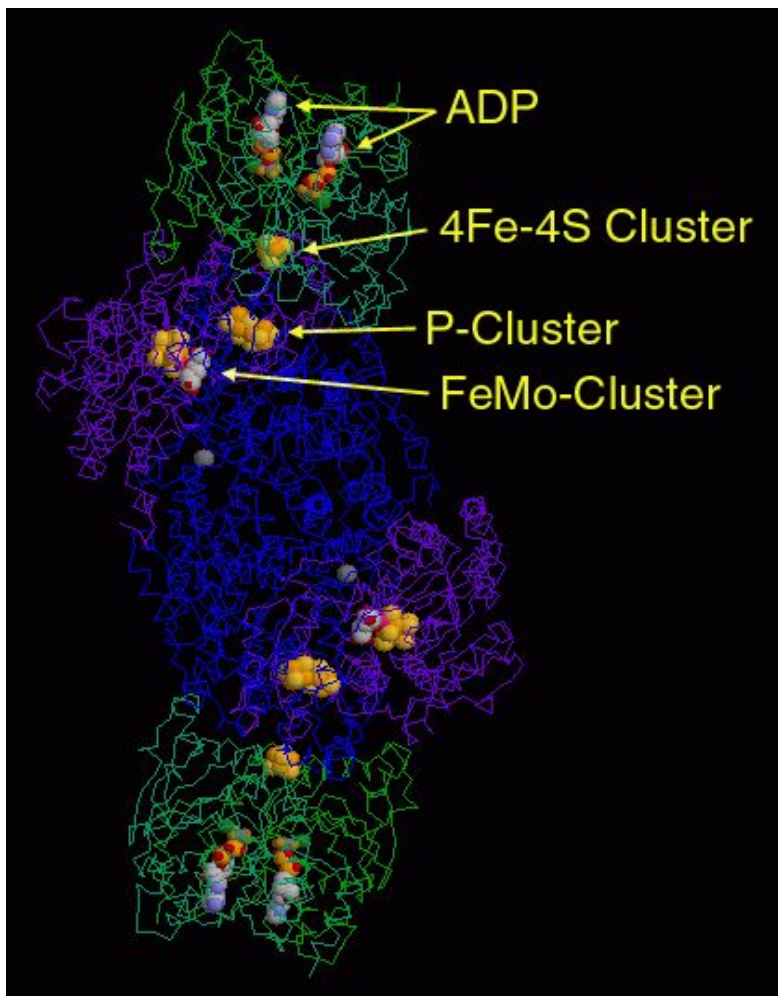
## Фотосистема II (*Thermosynechococcus Elongatus*)

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

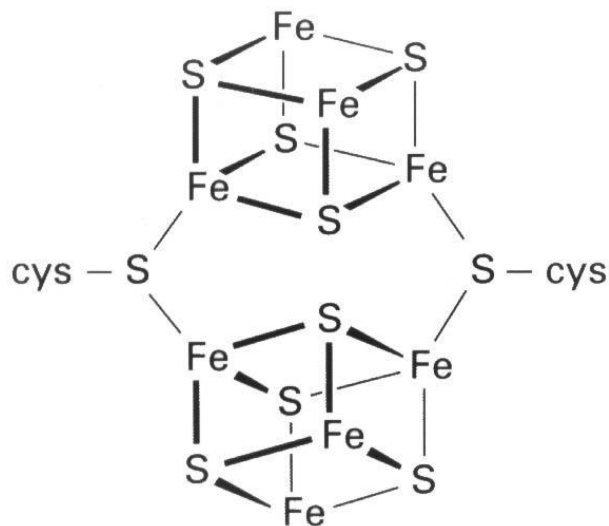
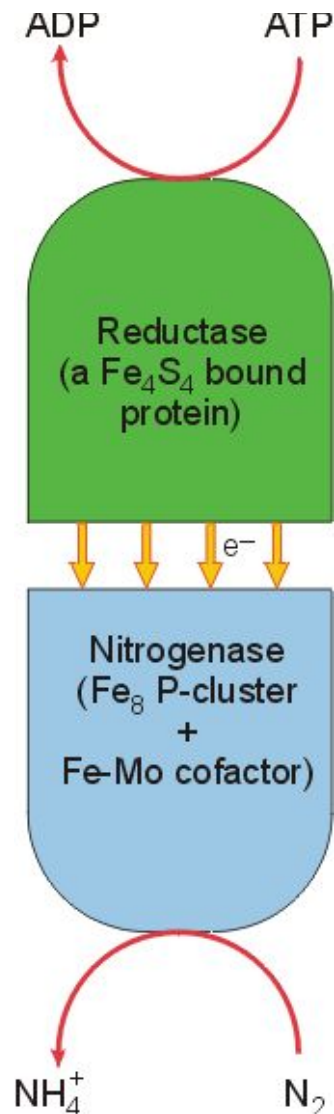


При образовании связи O–O образуется группировка Mn(V)=O на стадии S<sub>4</sub>, которая взаимодействует с атомом кислорода второй субстратной молекулы воды, содержащейся в координационной сфере Ca.

# 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.