



Санкт-Петербургский
государственный университет
Химический факультет

290

290 ЛЕТ СПбГУ —
ПЕРВОМУ
УНИВЕРСИТЕТУ
РОССИИ

Бионеорганическая химия

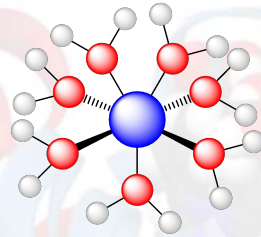
Лекция №3
Комплексообразование в организме

2014

Формы существования

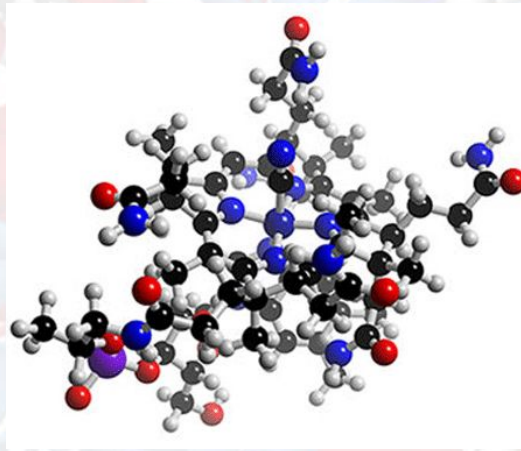
ИОНОВ

Акватированные (свободные)
ионы



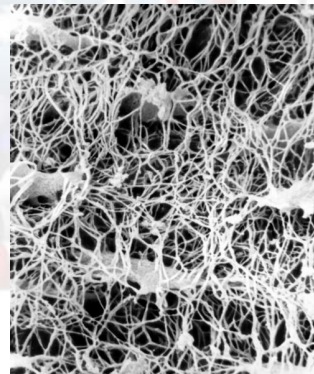
K^+ , Na^+	100%
Mg^{2+}	55-60%
Ca^{2+}	45%

Комплексы с
белками,
фосфолипидами и т.
д.



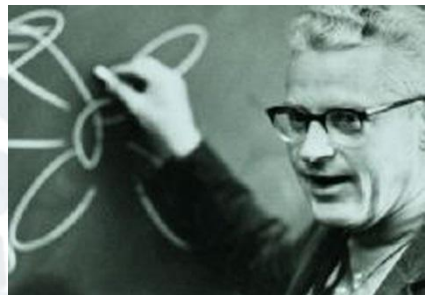
Mg^{2+}	40-45%
Ca^{2+}	55%
d-металлы	100%

Водонерастворимые
соединения
(костная ткань)



Mg^{2+}	50%
Ca^{2+}	99%

Теория жестких и мягких кислот и оснований



Ральф
Пирсон
(Pearson)

J. Am. Chem. Soc., **1963**, 85 (22), pp 3533–3539

№13 в списке топ-цитируемых статей JACS

2603 ссылки



Гилберт
Льюис
(Lewis)

Кислоты и основания
Льюиса

1923

Жесткие

малый размер

большой заряд

низкая энергия LUMO/НОМО

низкая поляризация

Мягкие

большой размер

малый заряд

высокая энергия LUMO/НОМО

высокая поляризация

Основная идея: жесткое с
жестким

МЯГКОЕ С МЯГКИМ

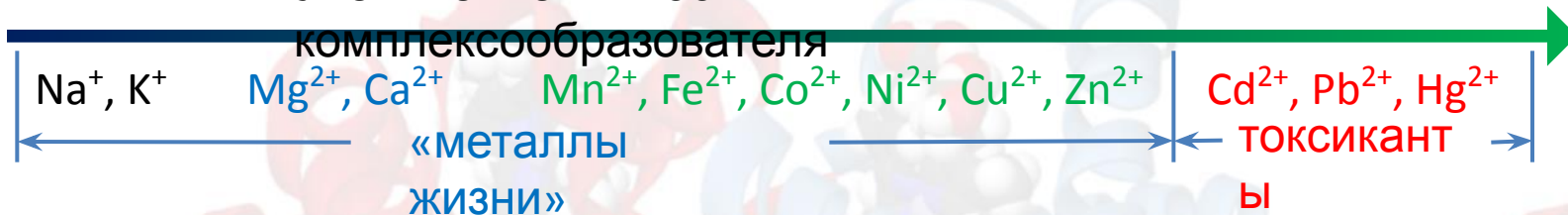
$K_{уст}$
максимальна

Теория ЖМКО

(HSAB)

Увеличение мягкости

комплексообразователя



Na^+, K^+

$\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$

$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$

$\text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$

«металлы

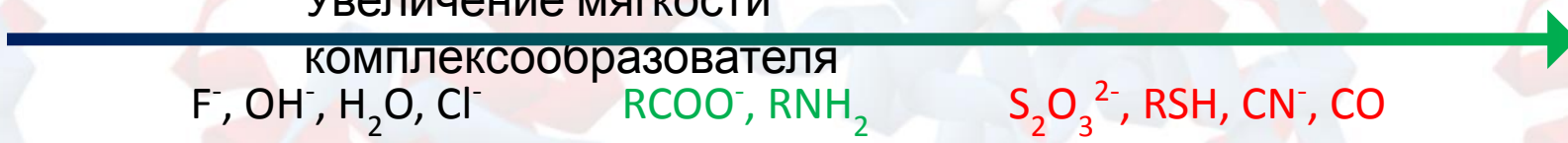
жизни»

ТОКСИКАНТ

Ы

Увеличение мягкости

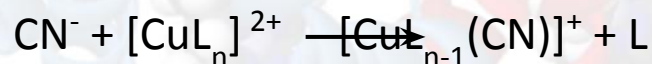
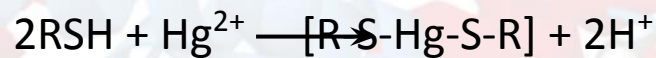
комплексообразователя



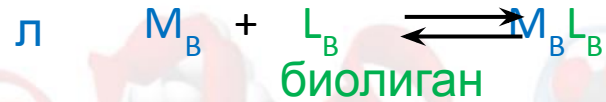
$\text{F}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{Cl}^-$

$\text{RCOO}^-, \text{RNH}_2$

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{RSH}, \text{CN}^-, \text{CO}$



Металлолигандный гомеостаз

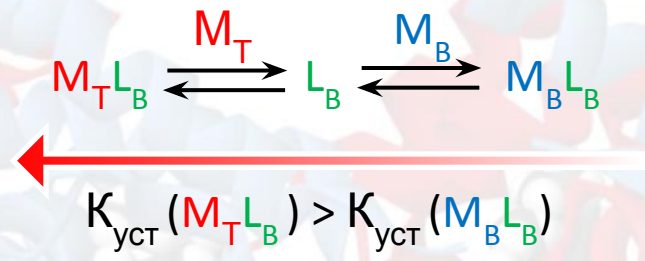


Гомеостаз – постоянство неравновесных концентраций

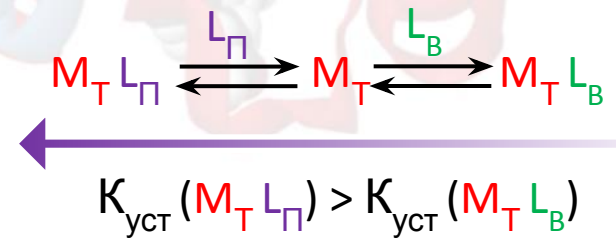
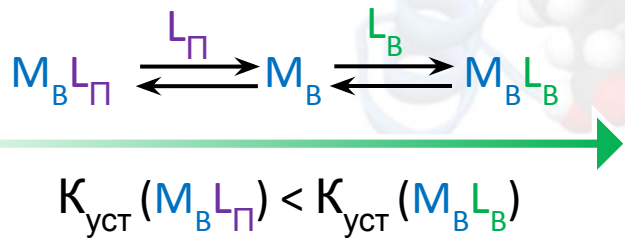
Причины нарушения металлолигандного гомеостаза

1. Нехватка или избыток **биометалла**

2. Появление в организме **металла-токсиканта** M_T (поступает извне)



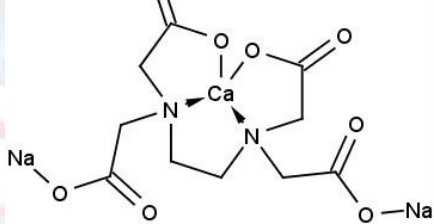
Хелатотерапия – введение хелатного препарата L_{Π} , эффективно связывающегося с M_T и не затрагивающего M_B



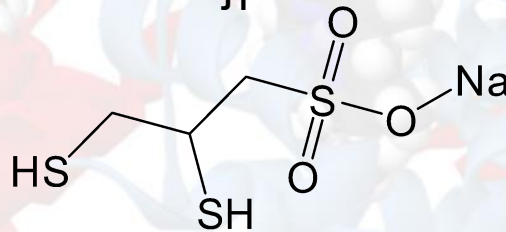
Металлолигандный гомеостаз

Хелатирующие препараты

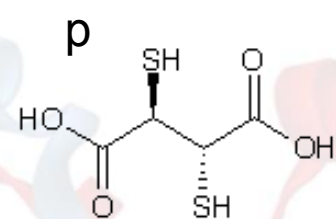
EDTA в виде тетацинкальция



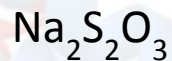
Унитиол



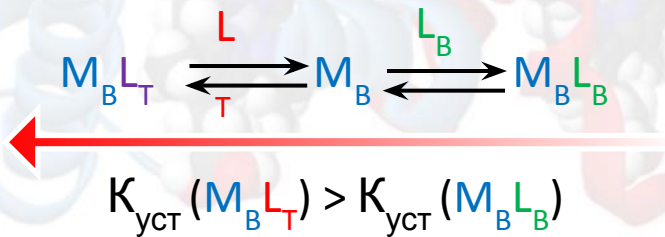
Сукцимер



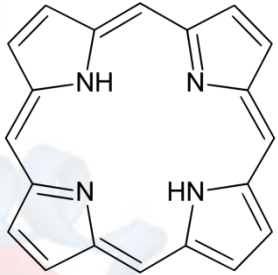
Тиосульфат натрия



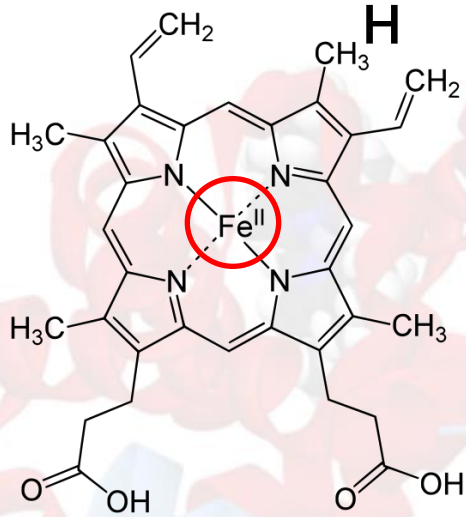
3. Появление в организме лигандов-токсикантов L_T поступают извне образуются в результате лигандной патологии



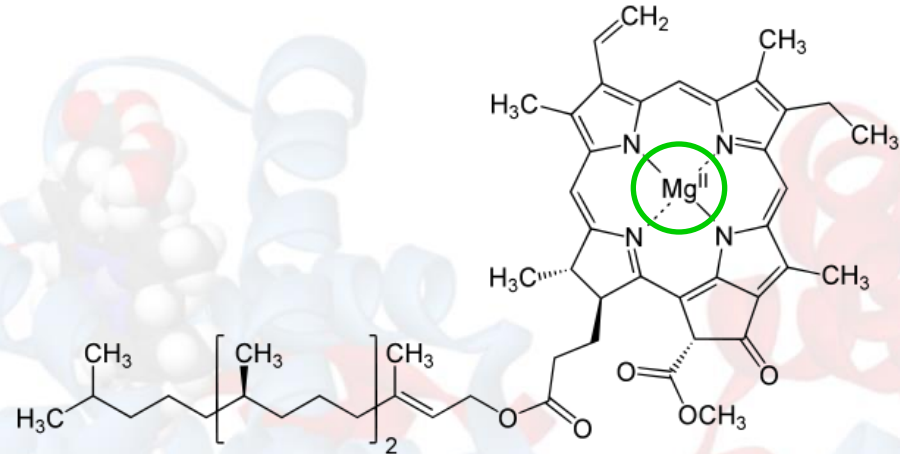
Гемоглоби



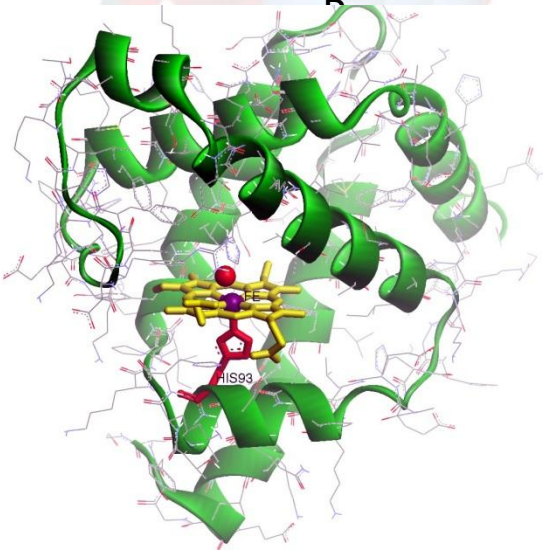
Порфи
H



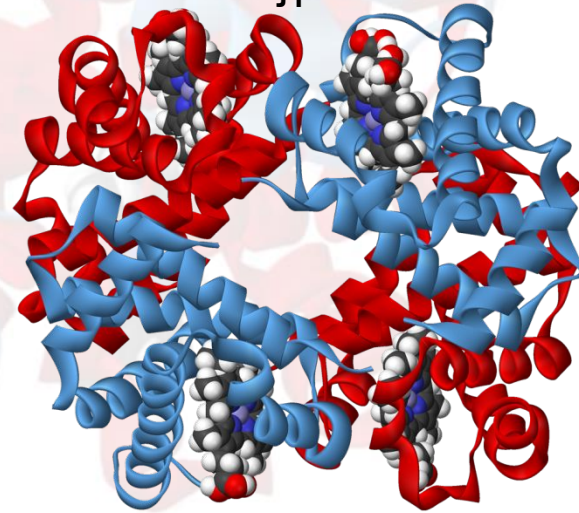
Гем



Хлорофил
Л



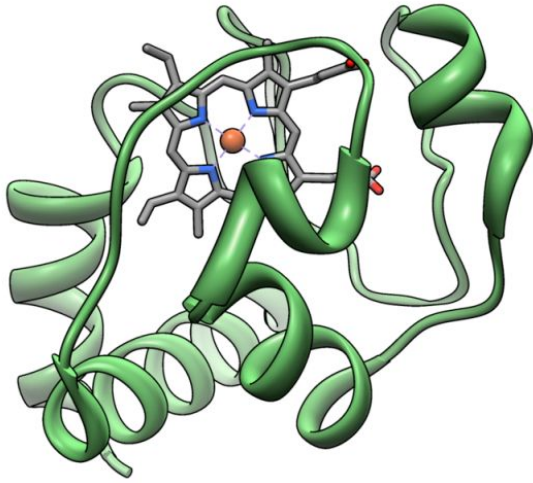
Миоглобин: гем В +
глобин



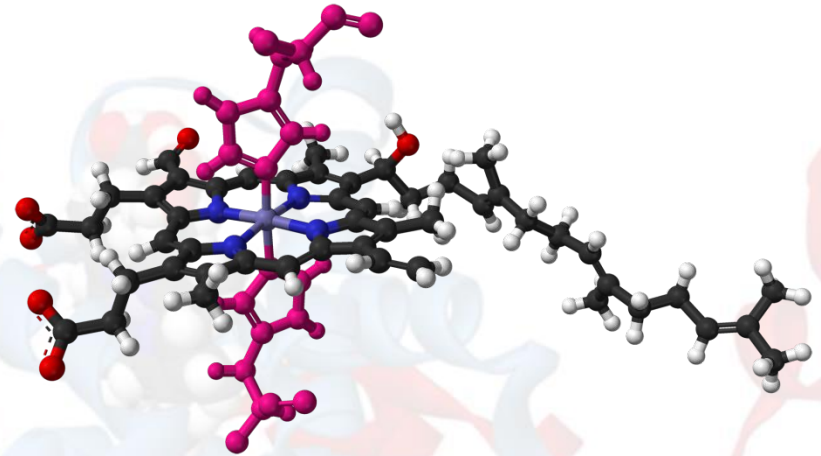
Гемоглобин: 4 гема В + 4
глобина

Гемоглоби

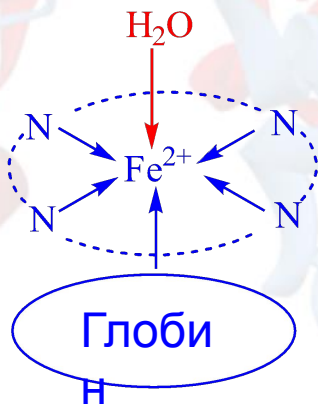
H



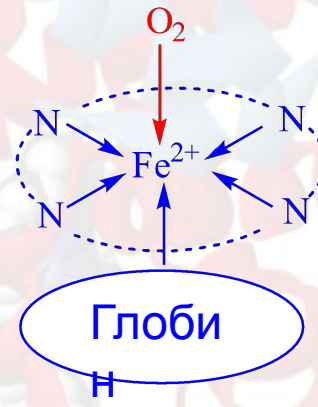
Цитохром с – содержит гем



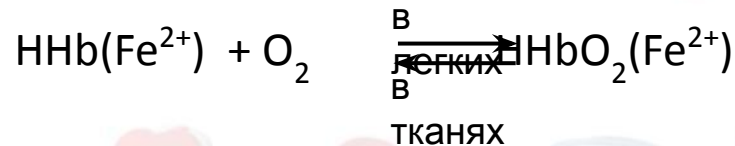
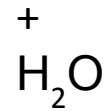
Гем А в цитохром с-оксидазе



миоглоби
H



оксимиоглоби
H

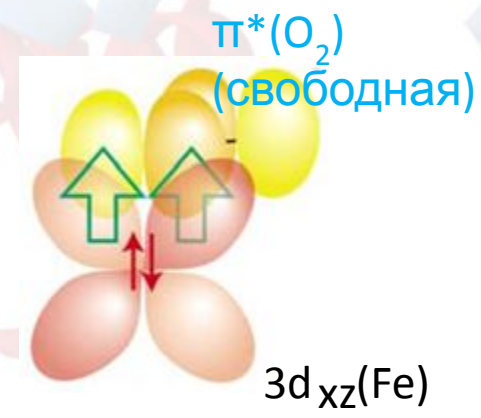
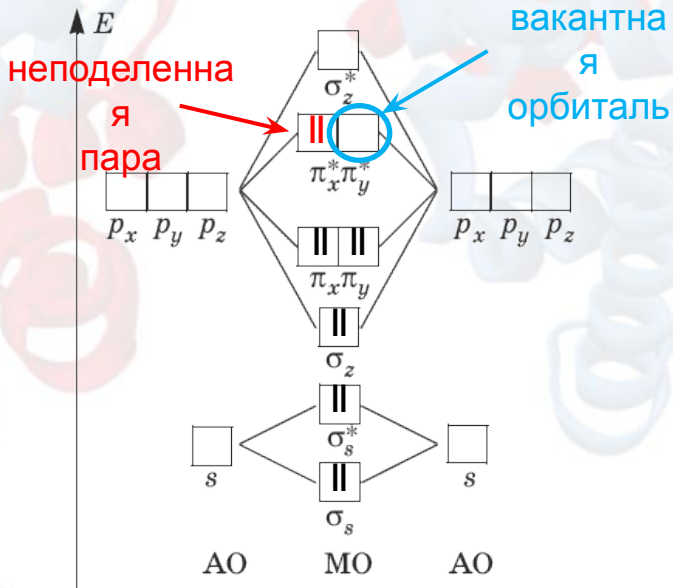


Гемоглоби

Координация кислорода



Синглетный кислород!

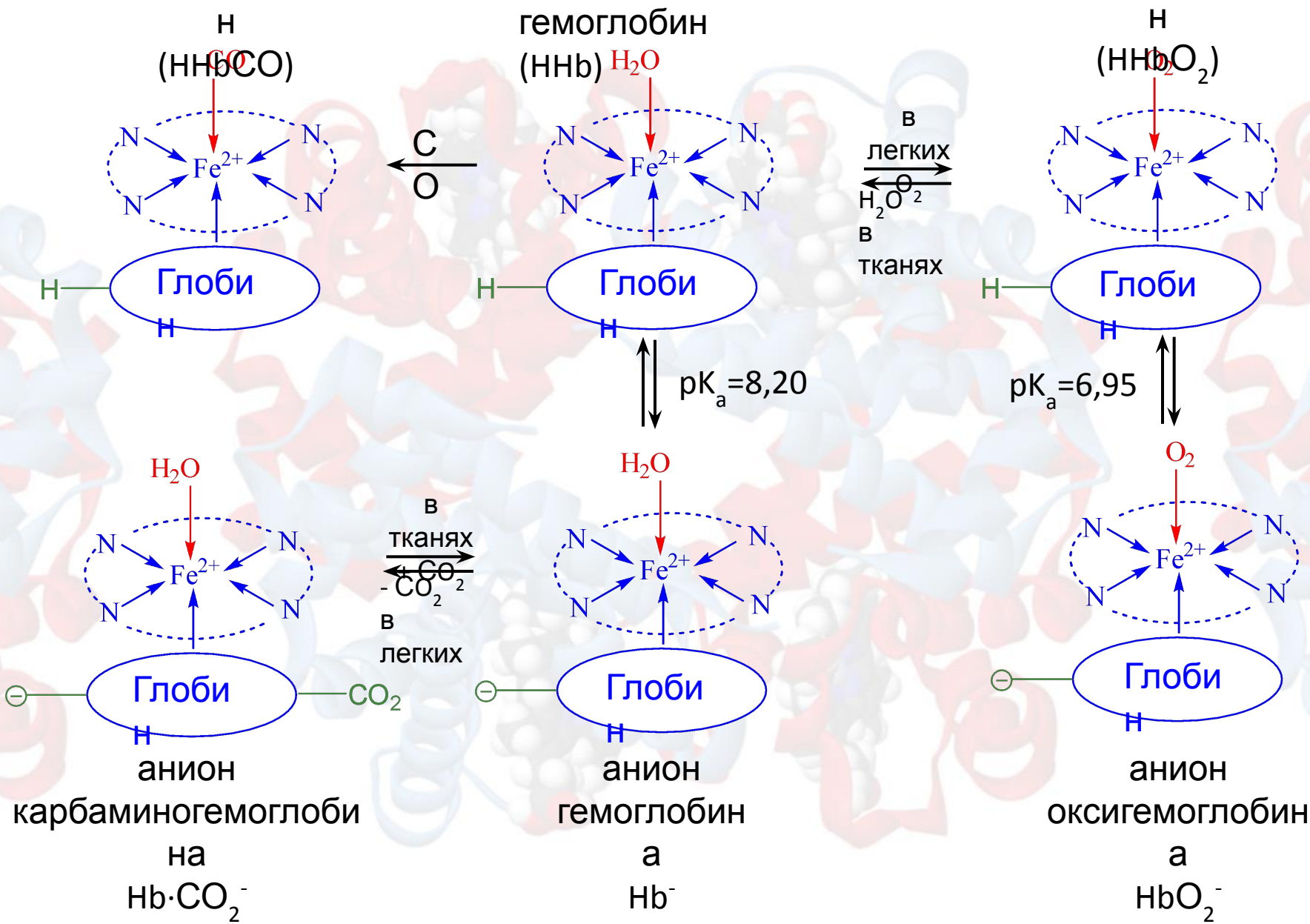


3d_z²(Fe)

3d_{xz}(Fe)

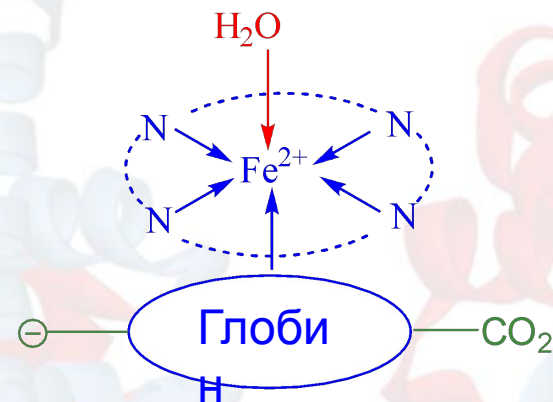
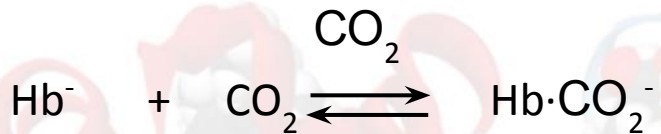
карбоксигемоглоби

оксигемоглоби

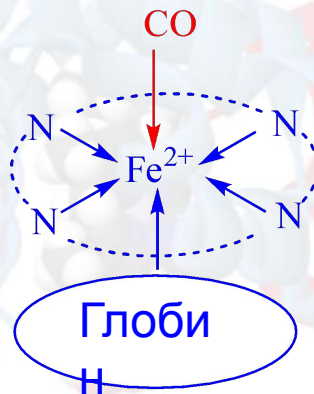
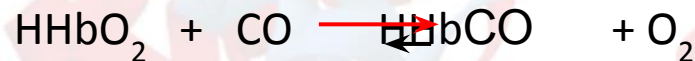


Гемоглоби

Фиксация



Координация CO



Летальная концентрация CO
(≈60% HbCO)

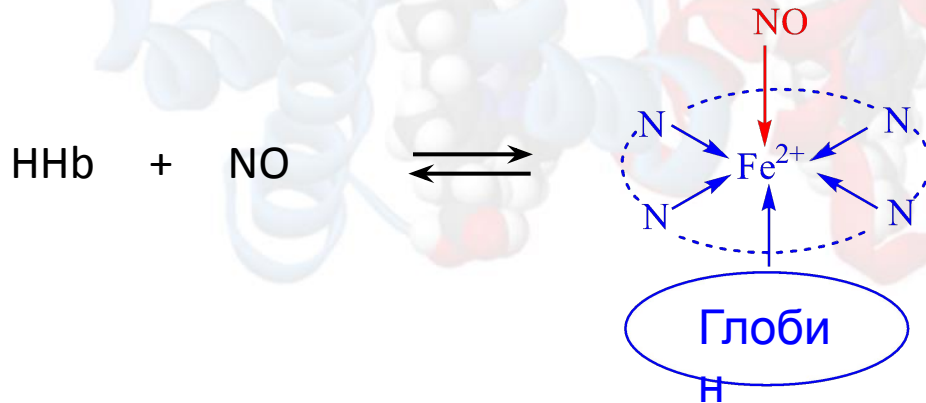
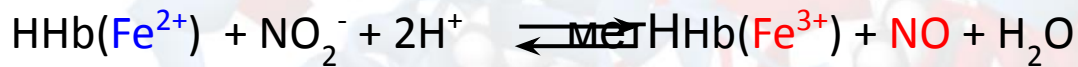
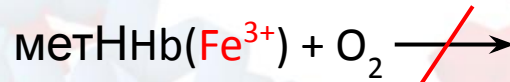
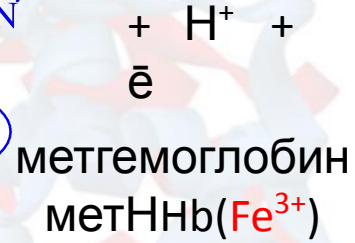
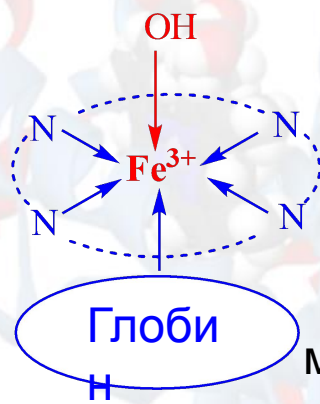
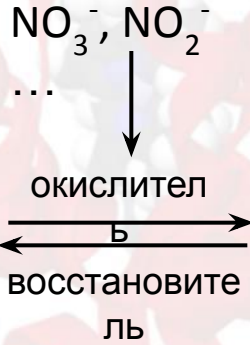
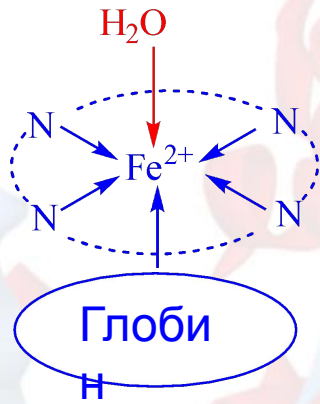
2 мг/л при 60-минутной экспозиции
5 мг/л при 2-минутной экспозиции



Сеченов И.
М.

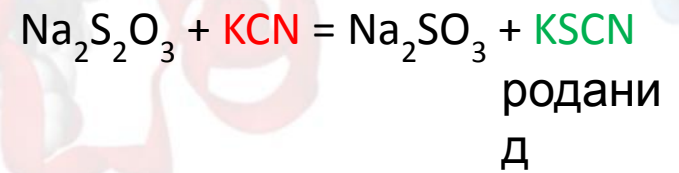
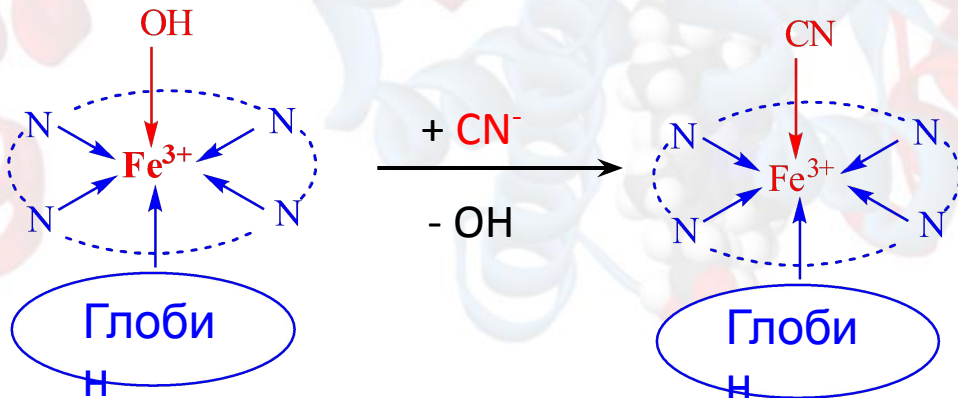
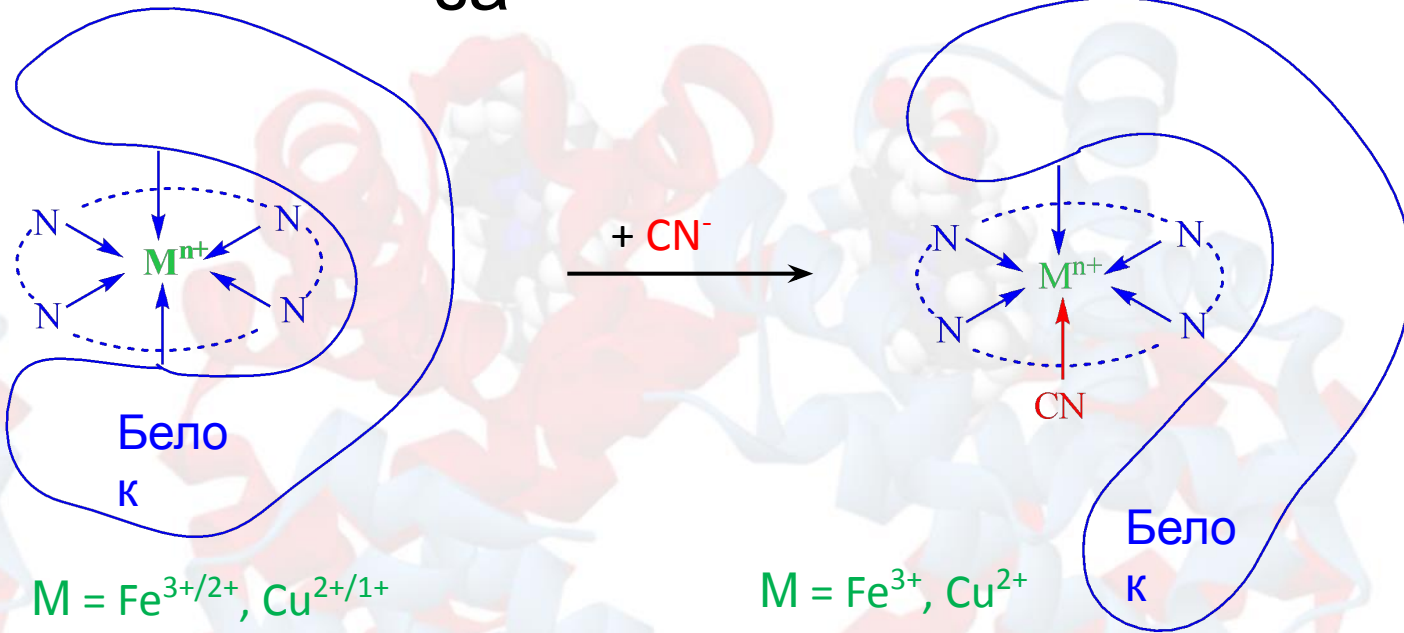
Гемоглоби

Влияние окислителей



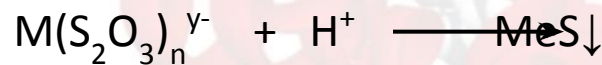
нитрозогемоглоби
 H

Цитохромоксидаза



$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – универсальный антидот

Связывание тяжелых металлов



комплексобразование
и образование
нерастворимых
сульфидов

Превращение цианидного иона в роданидный



Нейтрализация окислителей
(антихлор)



Противочесоточная
активность

