



Санкт-Петербургский
государственный университет
Химический факультет

290

290 ЛЕТ СПбГУ —
ПЕРВОМУ
УНИВЕРСИТЕТУ
РОССИИ

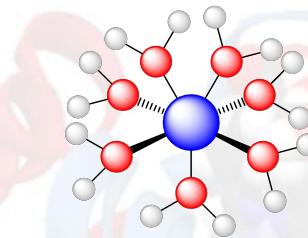
Бионеорганическая химия

Лекция №3
Комплексообразование в организме

2014

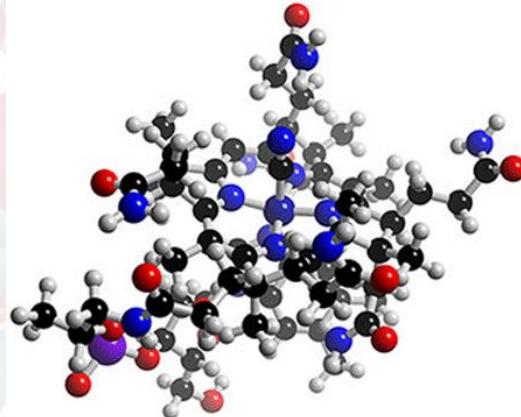
Формы существования ионов

Акватированные (свободные) ионы



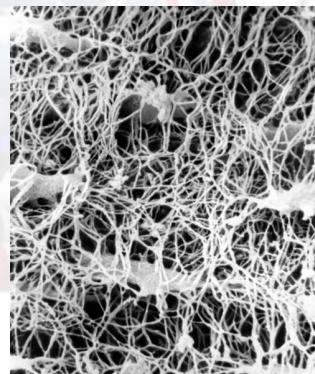
K^+ , Na^+	100%
Mg^{2+}	55-60%
Ca^{2+}	45%

Комплексы с белками, фосфолипидами и т. д.



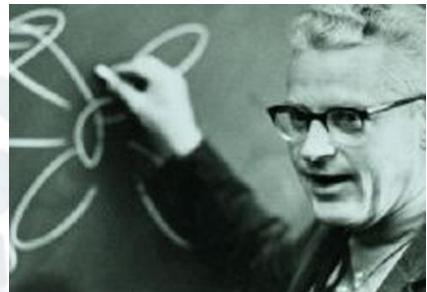
Mg^{2+}	40-45%
Ca^{2+}	55%
d-металлы	100%

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/HOMO
низкая поляризация

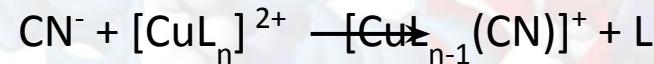
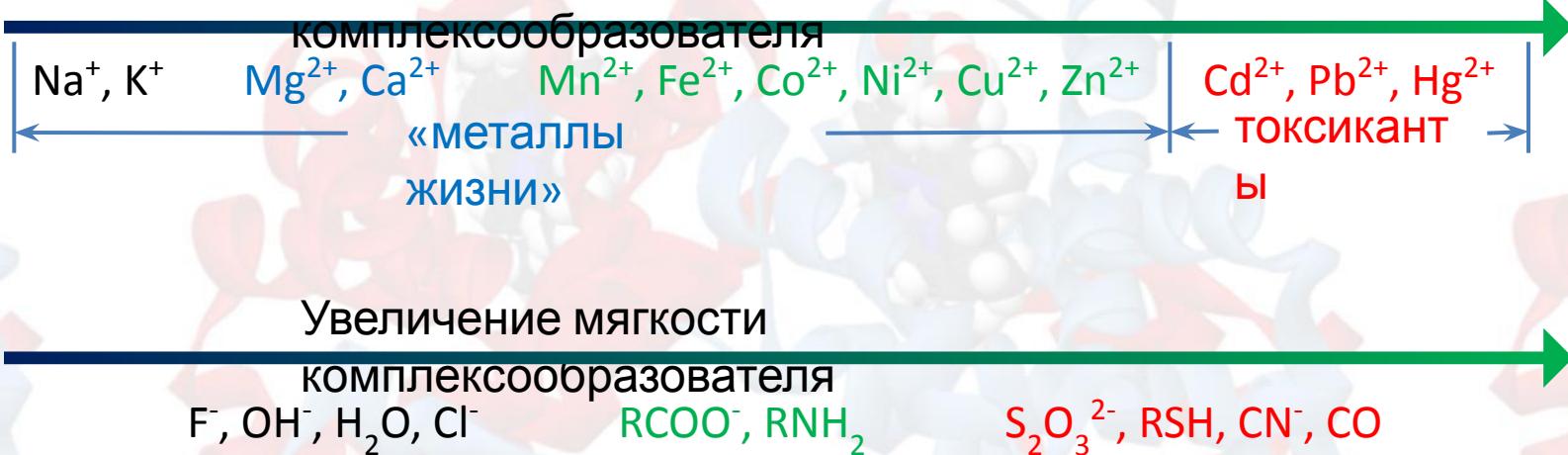
Мягкие
большой размер
малый заряд
высокая энергия LUMO/HOMO
высокая поляризация

Основная идея: жесткое с
жестким
мягкое с мягким

$K_{\text{уст}}$
максимальна

Теория ЖМКО (HSAB)

Увеличение мягкости



Металлолигандный гомосостаз



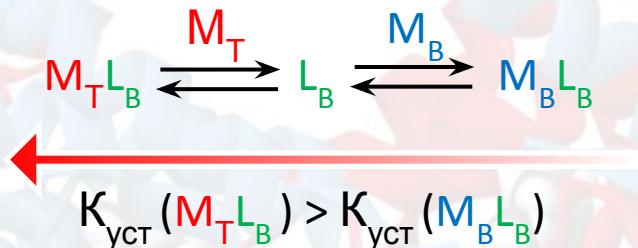
Гомеостаз – постоянство неравновесных концентраций

Причины нарушения металлолигандного гомеостаза

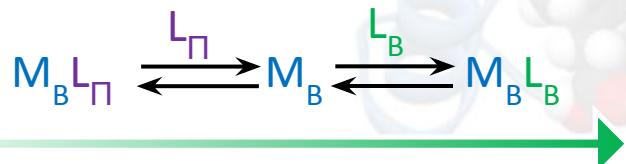
1. Нехватка или избыток биометалла

M_B

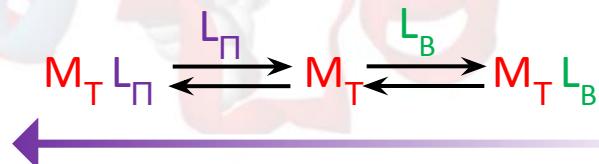
2. Появление в организме **металла-токсиканта M_T** (поступает извне)



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



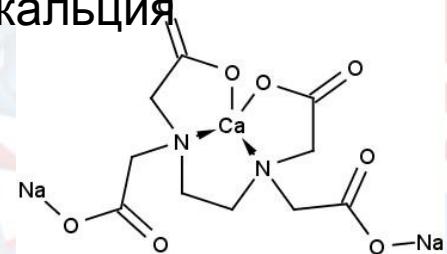
$$K_{yCT}(M_B L_\Pi) < K_{yCT}(M_B L_B)$$



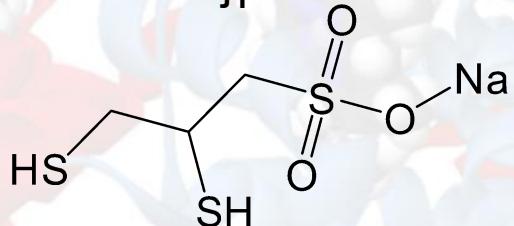
$$K_{yCT}(M_T L_{\Pi}) > K_{yCT}(M_T L_B)$$

Металлолигандный гомеостаз хелатирующие препараты

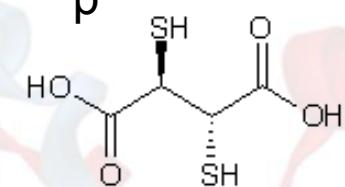
EDTA в виде тетацин- кальция



УНИТИО



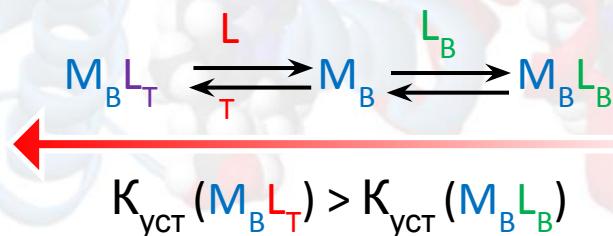
Сукцимे



Тиосульфат натрия

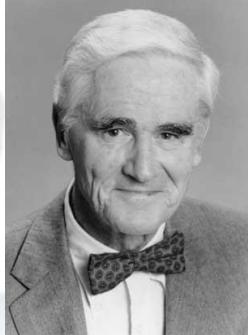
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

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



Комплексы «хозяин-гость»

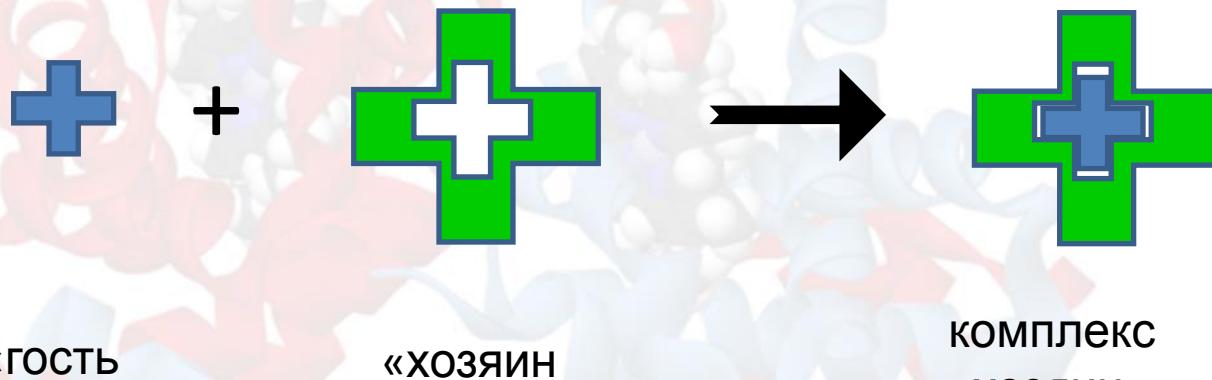
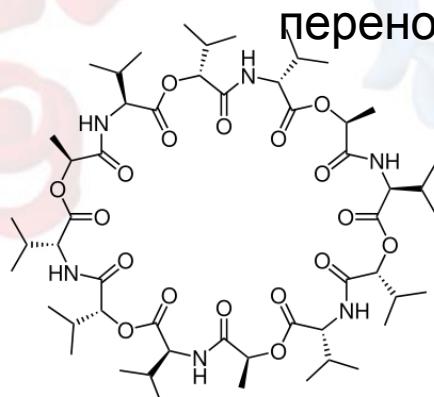
Нобелевская премия по химии,
1987



Дональд
Крам
(Cram)

Ионофоры – органические вещества, осуществляющие перенос ионов

Валиномицин – природный
депептид

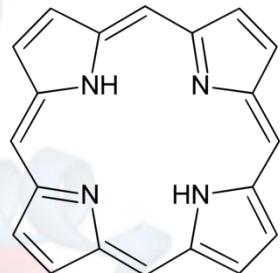


Грамицидин А – спиралевидный
полипептид

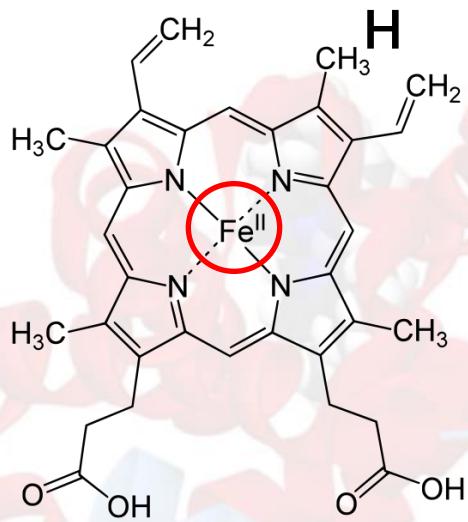
«эстафетный» транспорт Na^+



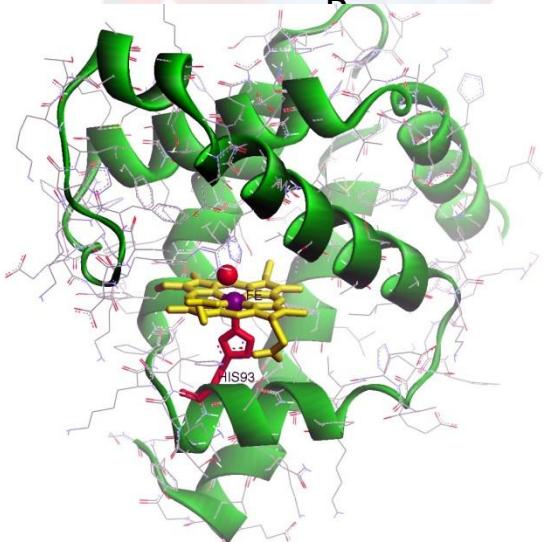
Гемоглоби



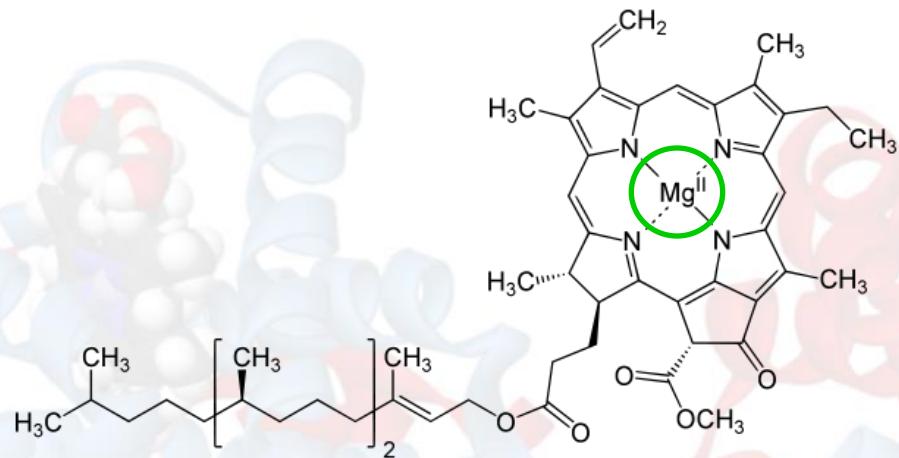
Порфи
н



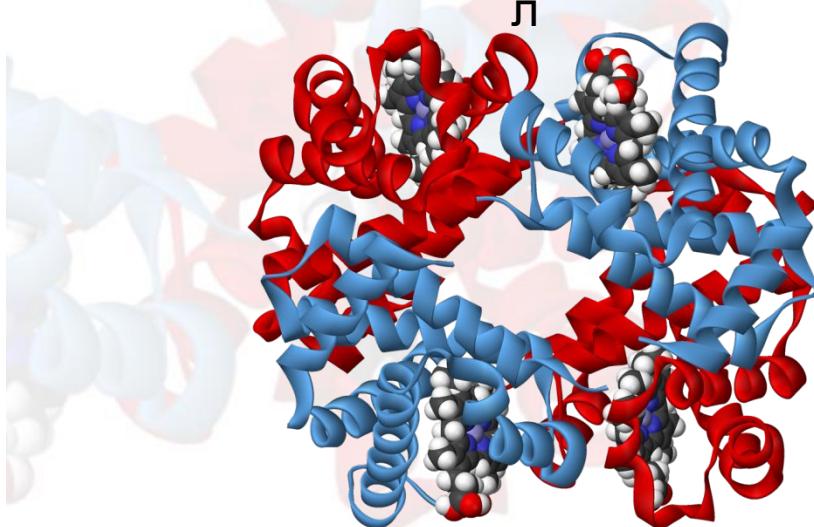
Гем



Миоглобин: гем В +
глобин



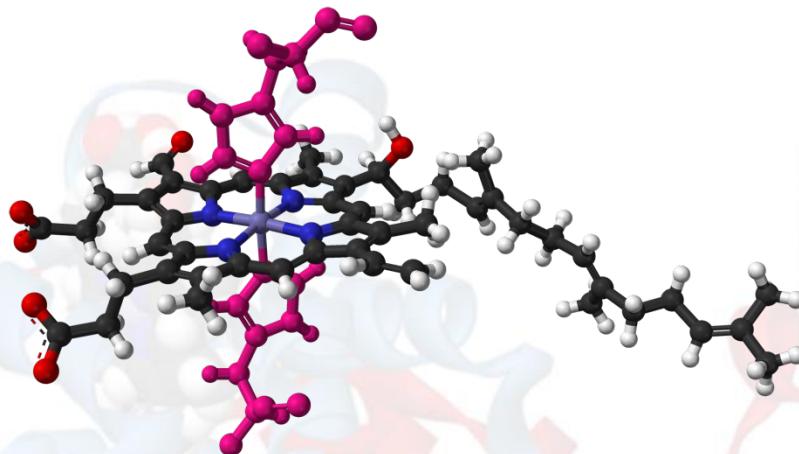
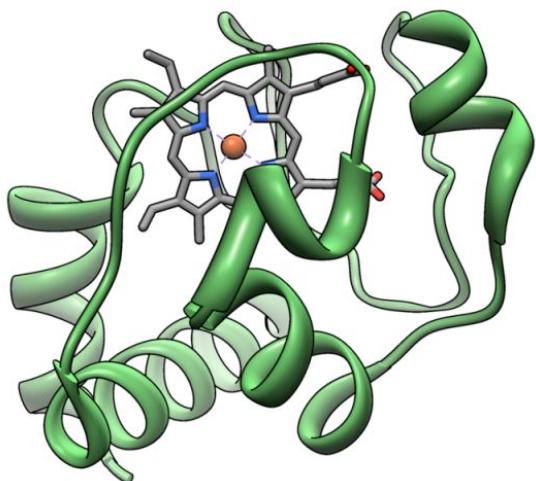
Хлорофил
л



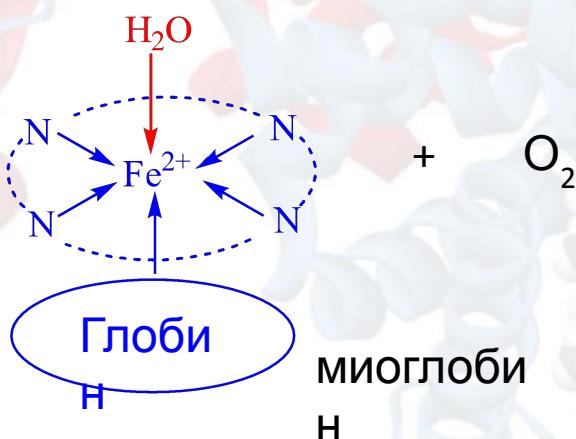
Гемоглобин: 4 гема В + 4
глобина

Гемоглоби

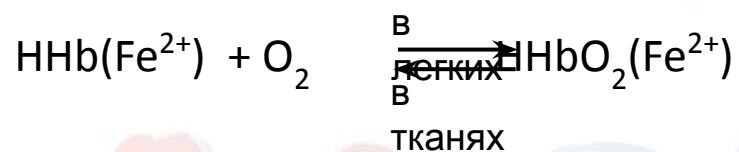
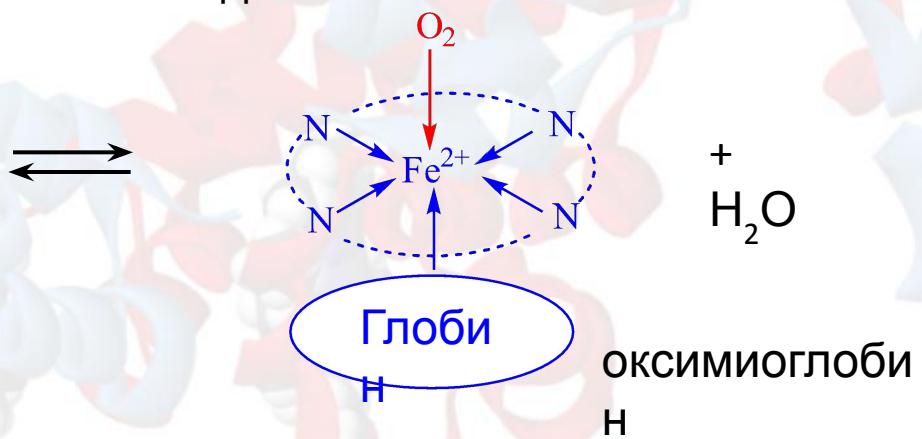
н



Цитохром с – содержит гем

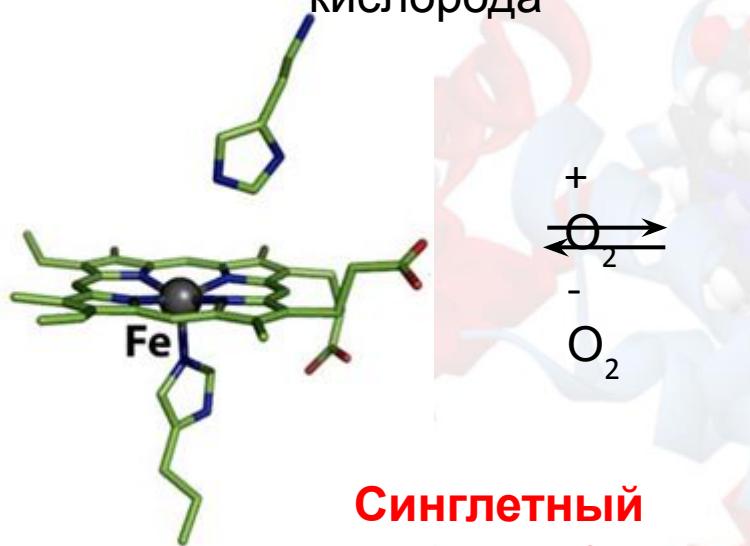


Гем А в цитохром с-оксидазе

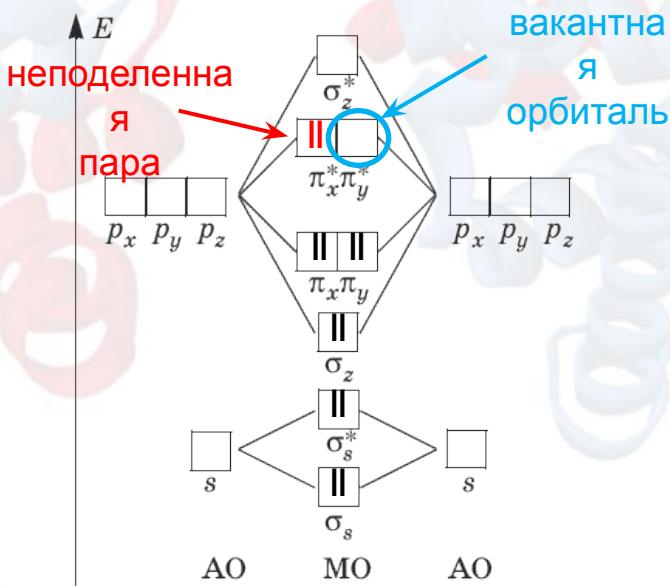
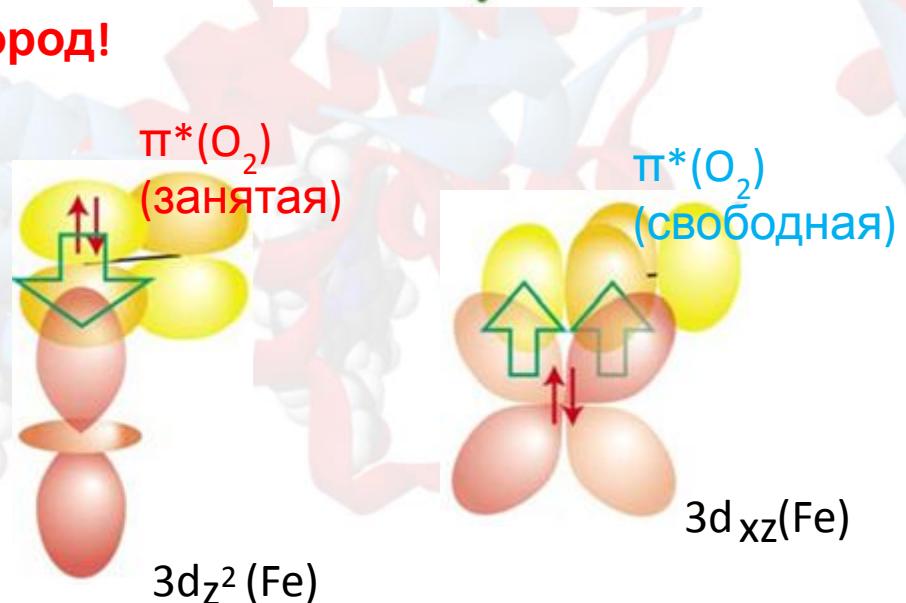
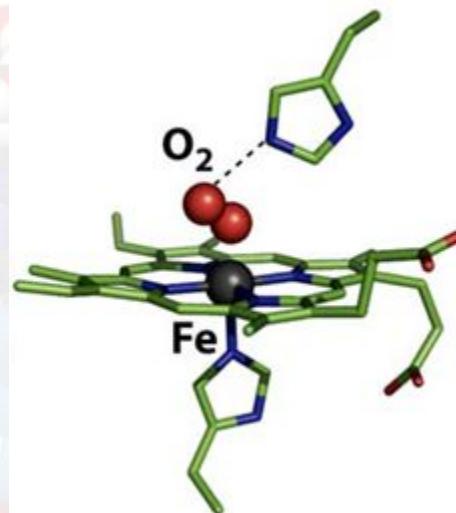


Гемоглоби

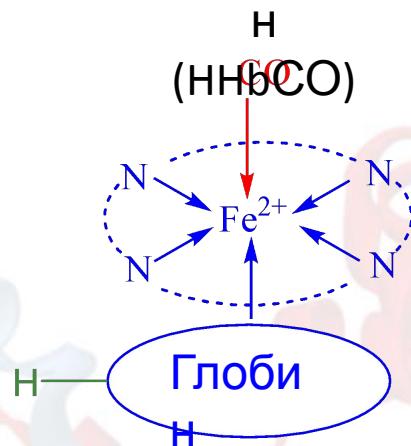
Координация
кислорода



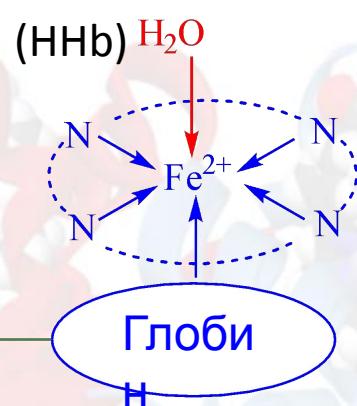
Синглетный
кислород!



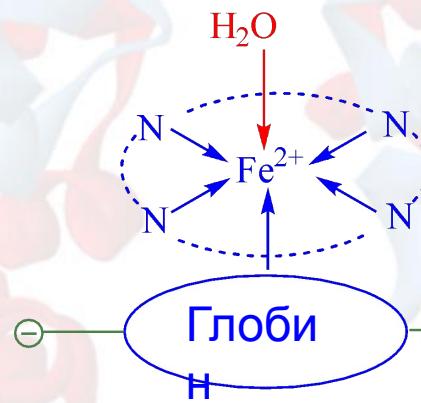
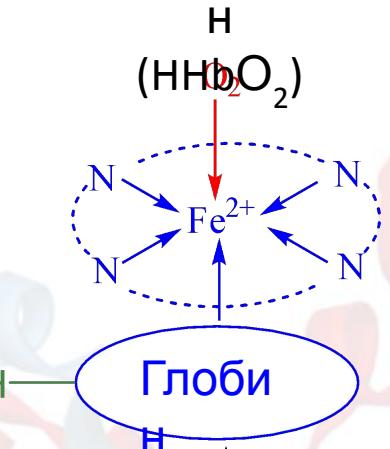
карбоксигемоглобин



гемоглобин

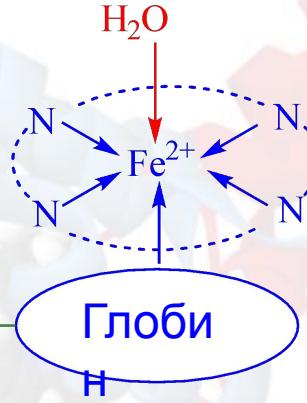


оксигемоглобин



анион
карбаминохемоглобин
на
 $\text{Hb}\cdot\text{CO}_2^-$

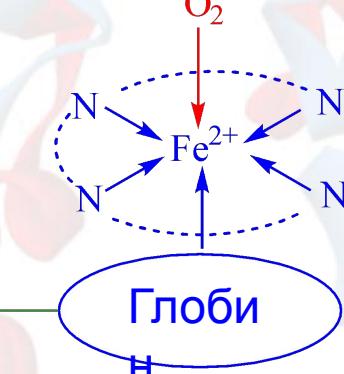
в
тканях
 \rightleftharpoons
в
легких



анион
гемоглобин
а
 Hb^-

$\text{pK}_a = 6,95$

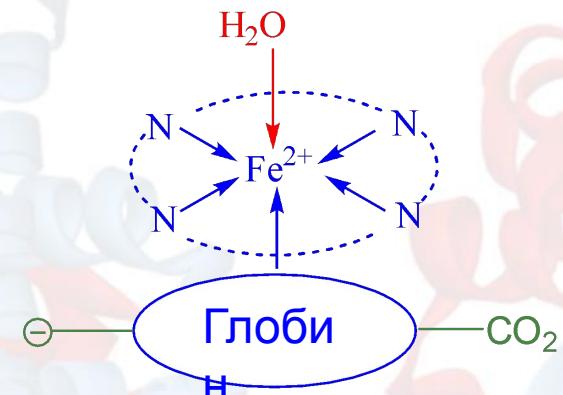
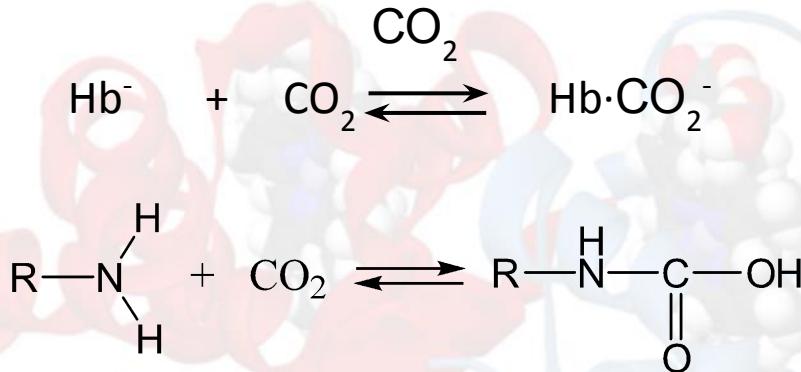
$\text{pK}_a = 8,20$



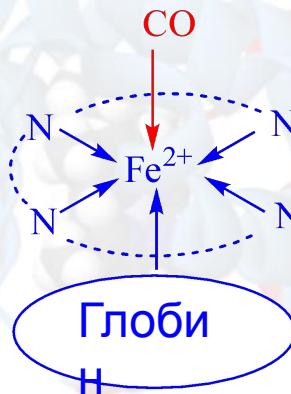
анион
оксигемоглобин
а
 HbO_2^-

Гемоглоби

Фиксация



Координация CO

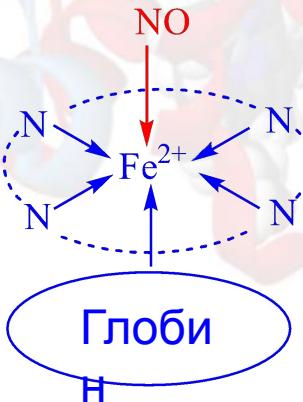
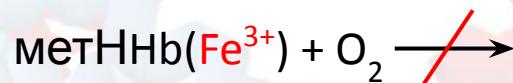
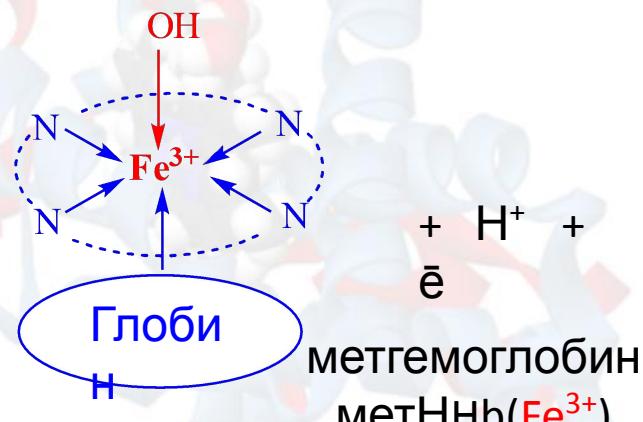
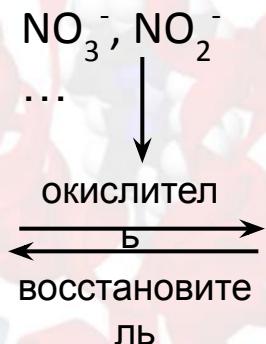
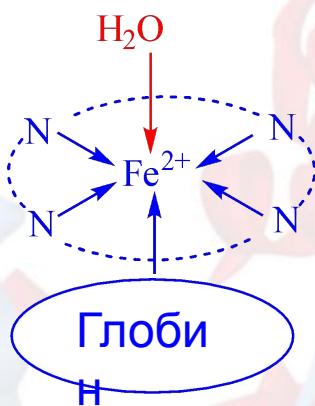


Летальная концентрация CO
($\approx 60\% \text{ HHbCO}$)

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

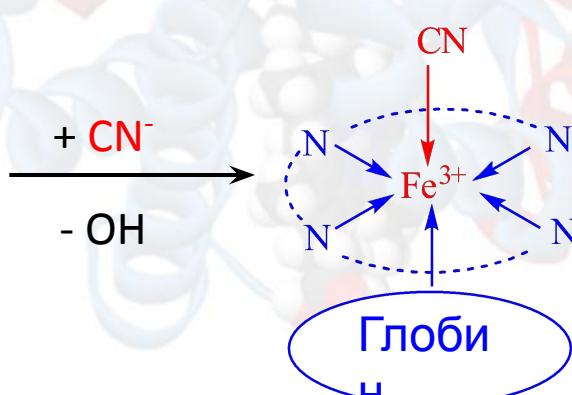
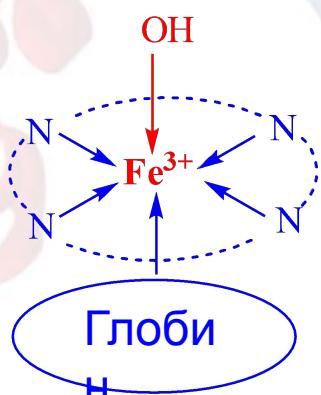
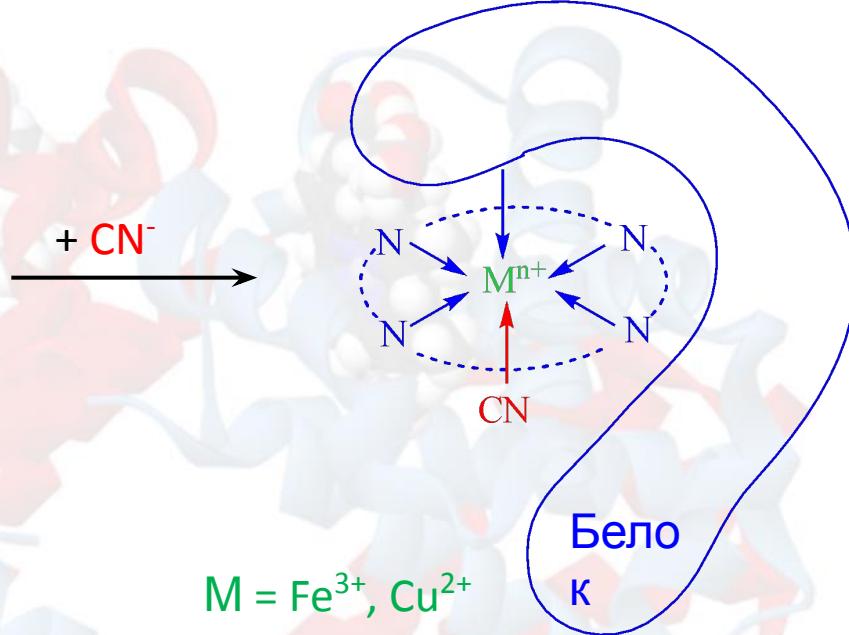
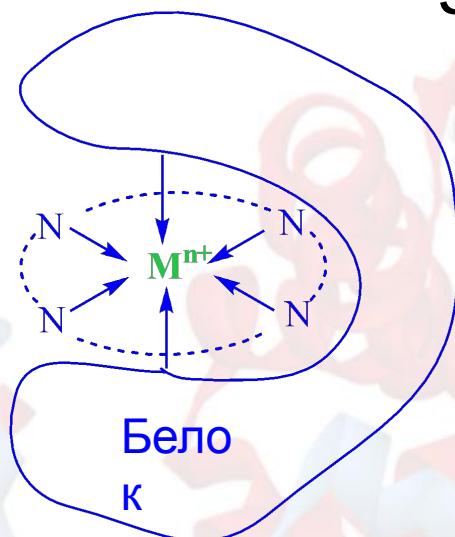
Гемоглоби

Влияние
окислителей



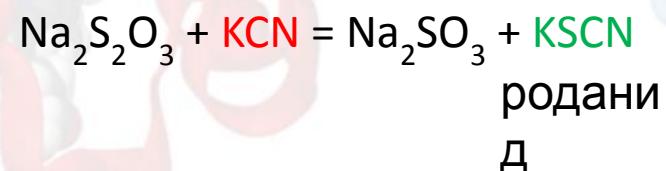
нитрозогемоглоби
н

Цитохромоксида за



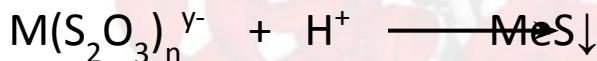
метгемоглоби
н

цианметгемоглоби
н



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

Связывание тяжелых металлов



комплексообразование
образование
нерасторимых
сульфидов

Превращение цианидного иона в роданидный



Нейтрализация окислителей
(антихлор)



Противочесоточная активность

