

Barbara BECKER



Skrzyp olbrzymi  
*Equisetum maximum*

# Wstęp do Chemii Bionieorganicznej



Kryształy kwarcu

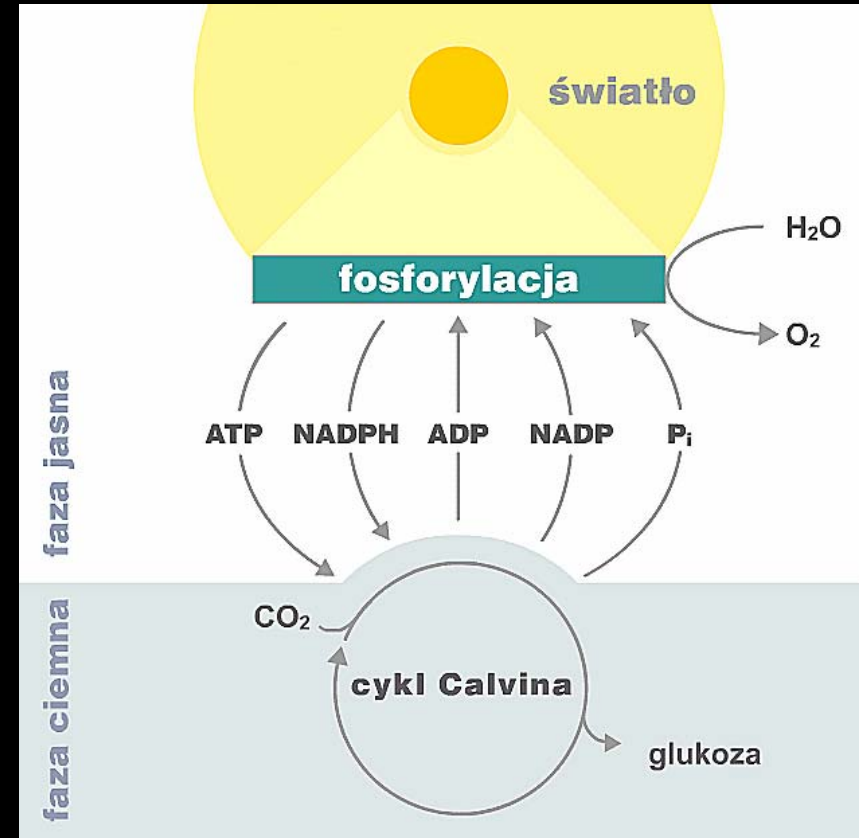
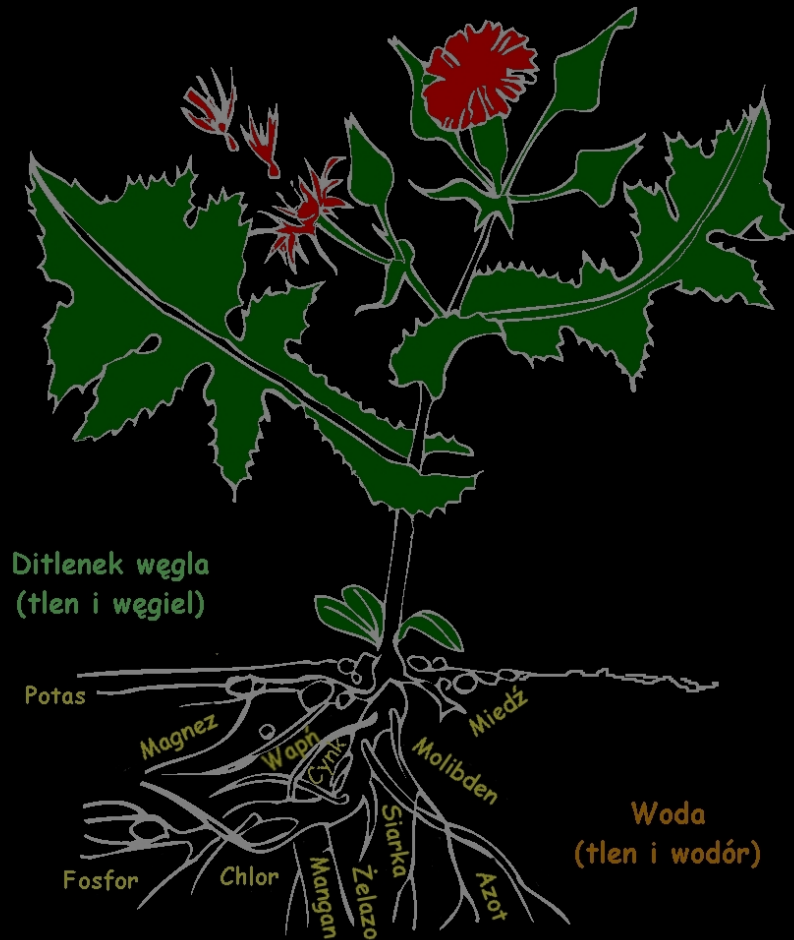


Chemia  
bionieorganiczna  
czy nieorganiczna  
biochemia



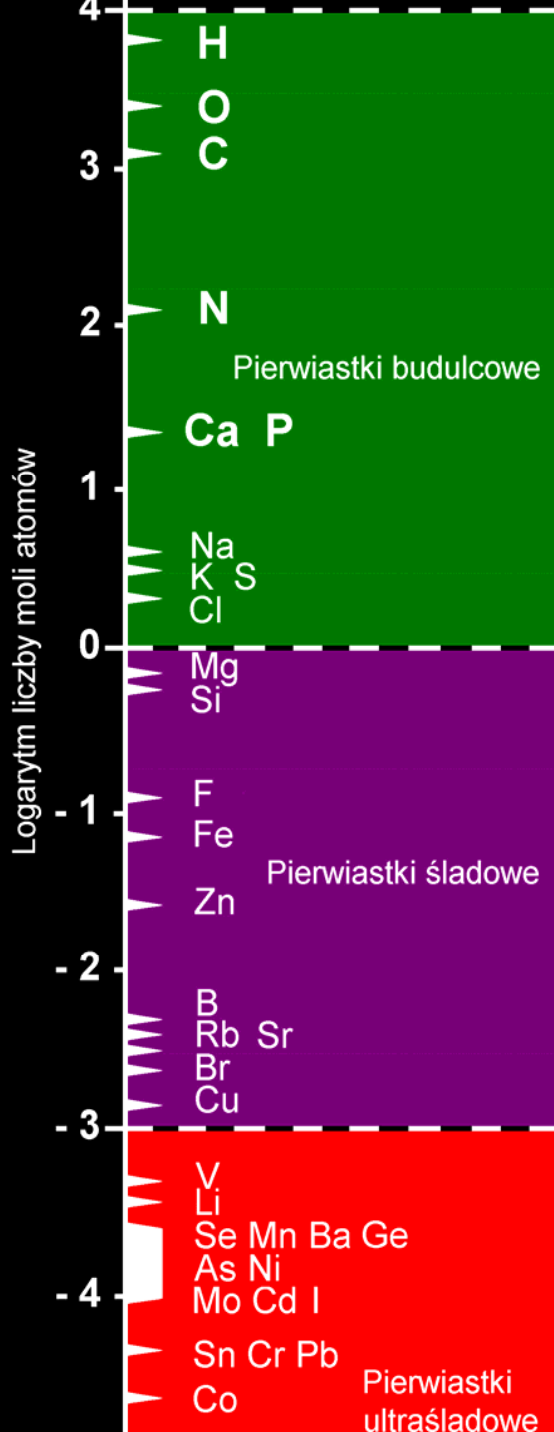
**Cel** - wyjaśnienie roli jaką pierwiastki takie jak np. Na, K, Ca i Mg oraz tzw. niezbędne pierwiastki śladowe (np. Cu, Zn, Fe, Co, Ni, F, I, Se) spełniają w procesach życiowych.

# Fotosynteza



Angażuje takie pierwiastki jak Mn (centrum utleniania O<sup>2-</sup> do O<sub>2</sub>), Fe i Cu (przenoszą elektrony) czy Mg (światło → chlorofil).

Skład pierwiastkowy ciała dorosłego człowieka



Tylko 11 pierwiastków:

H, O, C, N, Ca, P, Na, K, S, Cl i Mg

dostarcza około **99,9 %** wszystkich atomów składających się na ciało statystycznego człowieka !!!

Pierwiastki budulcowe

- Białka, tłuszcze, cukry itp.
- Płyny ustrojowe (woda i np. NaCl)
- Szkielet (Ca, C, P)

<b>Tlen</b>	<b>45500</b>
<b>Węgiel</b>	<b>12600</b>
<b>wodór</b>	<b>7000</b>
<b>azot</b>	<b>2100</b>
<b>wapń</b>	<b>1050</b>
<b>fosfor</b>	<b>700</b>
<b>potas</b>	<b>245</b>
<b>siarka</b>	<b>175</b>
<b>sód</b>	<b>105</b>
<b>Chlor</b>	<b>105</b>
<b>Magnez</b>	<b>35</b>
<b>Żelazo</b>	<b>4</b>
<b>Cynk</b>	<b>1,9</b>
<b>Miedź</b>	<b>0,2</b>
<b>Mangan</b>	<b>0,02</b>
<b>Molibden</b>	<b>0,015</b>
<b>Jod</b>	<b>0,030</b>
<b>Kobalt</b>	<b>0,003</b>

Zawartość pierwiastków (g)  
w „standardowym”  
organizmie ludzkim (70 kg)



Neandertalczyk - ok. 50 tys. lat p.n.e.  
(rekonstrukcja)

# Pierwiastki niezbędne a układ okresowy

1 H 1766																	2 He 1895
3 Li 1817	4 Be 1798											5 B 1828	6 C nn	7 N 1772	8 O 1774	9 F 1886	10 Ne 1898
11 Na 1807	12 Mg 1808											13 Al 1825	14 Si 1823	15 P 1669	16 S nn	17 Cl 1774	18 Ar 1894
19 K 1807	20 Ca 1808	21 Sc 1879	22 Ti 1791	23 V 1830	24 Cr 1797	25 Mn 1774	26 Fe nn	27 Co 1737	28 Ni 1751	29 Cu nn	30 Zn 1746	31 Ga 1875	32 Ge 1886	33 As nn	34 Se 1817	35 Br 1826	36 Kr 1898
37 Rb 1861	38 Sr 1790	39 Y 1794	40 Zr 1789	41 Nb 1801	42 Mo 1778	43 Tc 1937	44 Ru 1844	45 Rh 1803	46 Pd 1803	47 Ag nn	48 Cd 1817	49 In 1863	50 Sn nn	51 Sb nn	52 Te 1782	53 I 1804	54 Xe 1898
55 Cs 1860	56 Ba 1808	57 La 1839	72 Hf 1923	73 Ta 1802	74 W 1783	75 Re 1925	76 Os 1804	77 Ir 1804	78 Pt 1735	79 Au nn	80 Hg nn	81 Tl 1861	82 Pb nn	83 Bi nn	84 Po 1898	85 At 1940	86 Rn 1898
87 Fr 1939	88 Ra 1898	89 Ac 1899	104 Db 1969	105 Jl 1970	106 Rf 1974	107 Bh 1976	108 Hn	109 Mt 1982	110 1987	111	112						

- Pierwiastki budulcowe
- Pierwiastki śladowe
- Pierwiastki ultraśladowe



Lantanowce

Aktynowce

58 Ce 1803	59 Pr 1885	60 Nd 1925	61 Pm 1945	62 Sm 1879	63 Eu 1901	64 Gd 1880	65 Tb 1843	66 Dy 1886	67 Ho 1878	68 Er 1843	69 Tm 1879	70 Yb 1878	71 Lu 1907
90 Th 1828	91 Pa 1917	92 U 1789	93 Np 1940	94 Pu 1940	95 Am 1945	96 Cm 1944	97 Bk 1949	98 Cf 1950	99 Es 1952	100 Fm 1953	101 Md 1955	102 No 1957	103 Lr 1961

# FLUOR

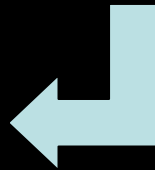
pierwiastek potrzebny ... i niebezpieczny

Szklivo zębów - głównie :  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  (hydroksyapatyt)

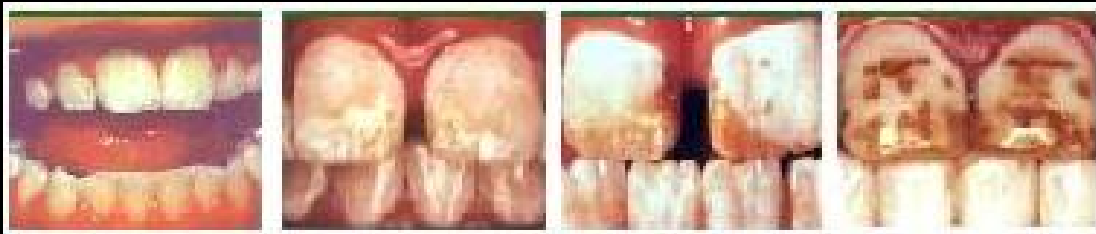


fluoroapatyt

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  (trudniej rozpuszczalny)



FLUROZA



# Pierwiastki niezbędne a układ okresowy

IA 1 H 1766																	VIIIA 2 He 1895
3 Li 1817	IIA 4 Be 1799											III A 5 B 1828	IV A 6 C nn	V A 7 N 1772	VIA 8 O 1774	VII A 9 F 1886	10 Ne 1898
11 Na 1807	12 Mg 1808	III B 21 Sc 1879	IV B 22 Ti 1791	V B 23 V 1830	VIB 24 Cr 1797	VII B 25 Mn 1774	VIII B 26 Fe nn	IB 27 Co 1737	IIB 28 Ni 1751	29 Cu nn	30 Zn 1746	31 Ga 1875	32 Ge 1886	33 As nn	34 Se 1817	35 Br 1826	36 Kr 1898
37 Rb 1861	38 Sr 1790	39 Y 1794	40 Zr 1789	41 Nb 1801	42 Mo 1778	43 Tc 1937	44 Ru 1844	45 Rh 1803	46 Pd 1803	47 Ag nn	48 Cd 1817	49 In 1863	50 Sn nn	51 Sb nn	52 Te 1782	53 I 1804	54 Xe 1898
55 Cs 1860	56 Ba 1808	57 La 1839	72 Hf 1923	73 Ta 1802	74 W 1783	75 Re 1925	76 Os 1804	77 Ir 1804	78 Pt 1735	79 Au nn	80 Hg nn	81 Tl 1861	82 Pb nn	83 Bi nn	84 Po 1898	85 At 1940	86 Rn 1898
87 Fr 1939	88 Ra 1898	89 Ac 1899	104 Db 1969	105 Jl 1970	106 Rf 1974	107 Bh 1976	108 Hn	109 Mt 1982	110 1987	111	112						

- Pierwiastki budulcowe
- Pierwiastki śladowe
- Pierwiastki ultraśladowe



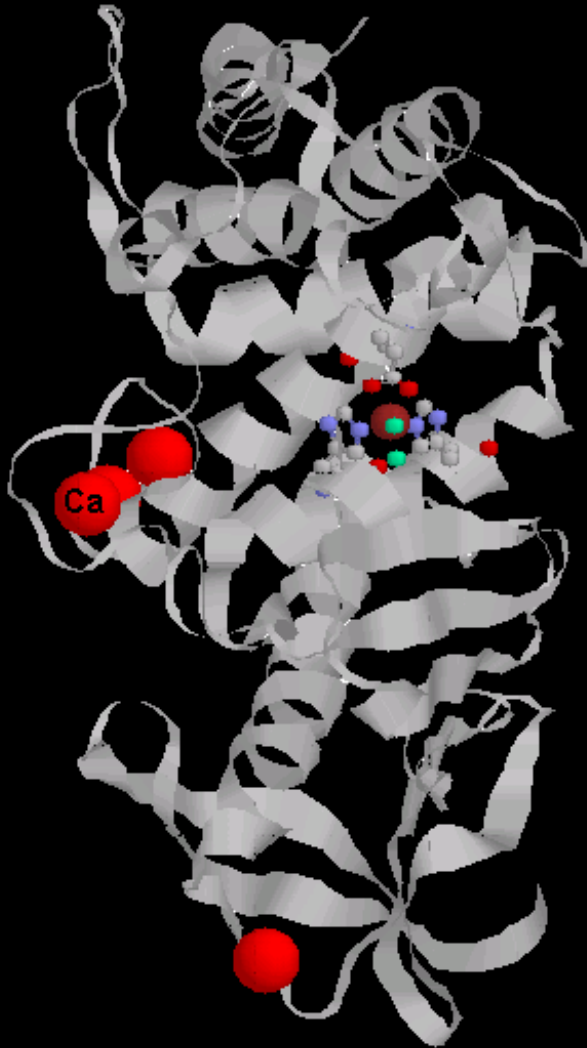
Lantanowce

Aktynowce

58 Ce 1803	59 Pr 1885	60 Nd 1925	61 Pm 1945	62 Sm 1879	63 Eu 1901	64 Gd 1880	65 Tb 1843	66 Dy 1886	67 Ho 1878	68 Er 1843	69 Tm 1879	70 Yb 1878	71 Lu 1907
90 Th 1828	91 Pa 1917	92 U 1789	93 Np 1940	94 Pu 1940	95 Am 1945	96 Cm 1944	97 Bk 1949	98 Cf 1950	99 Es 1952	100 Fm 1953	101 Md 1955	102 No 1957	103 Lr 1961



# WAPŃ



- Osadzanie soli wapniowych jest niezbędne do rozwoju struktur poza-komórkowych – **pancerzy, kości, zębów.**
- Przekaznik drugiego rodzaju – swoisty **pośrednik w przekazywaniu informacji** od jej źródła do "wykonawców" na poziomie komórki
- Bardzo ważna rola wapnia w procesie **skurczu mięśni**
- Procesy **krzepnięcia krwi**
- Czynniki **stabilizujące strukturę** niektórych białek



Termolizyna -endopeptydaza cynkowa obecna w *Bacillus thermoproteolyticus*. Jon Zn (II) jest niezbędny dla właściwego działania enzymu. Enzym działa prawidłowo w temperaturze ok. 80°C, ale tylko do ok. 48°C gdy usunąć z niego Ca(II).

# Pierwiastki niezbędne a układ okresowy

IA 1 H 1766																	VIIIA 2 He 1895
3 Li 1817	IIA 4 Be 1798											III A 5 B 1828	IV A 6 C nn	V A 7 N 1772	VIA 8 O 1774	VII A 9 F 1886	10 Ne 1898
11 Na 1807	12 Mg 1808	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B				IB	13 Al 1825	14 Si 1823	15 P 1669	16 S nn	17 Cl 1774	18 Ar 1894
19 K 1807	20 Ca 1808	21 Sc 1879	22 Ti 1791	23 V 1830	24 Cr 1797	25 Mn 1774	26 Fe nn	27 Co 1737	28 Ni 1751	29 Cu nn	30 Zn 1746	31 Ga 1875	32 Ge 1886	33 As nn	34 Se 1817	35 Br 1826	36 Kr 1898
37 Rb 1861	38 Sr 1790	39 Y 1794	40 Zr 1789	41 Nb 1801	42 Mo 1778	43 Tc 1937	44 Ru 1844	45 Rh 1803	46 Pd 1803	47 Ag nn	48 Cd 1817	49 In 1863	50 Sn nn	51 Sb nn	52 Te 1782	53 I 1804	54 Xe 1898
55 Cs 1860	56 Ba 1808	57 La 1839	72 Hf 1923	73 Ta 1802	74 W 1783	75 Re 1925	76 Os 1804	77 Ir 1804	78 Pt 1735	79 Au nn	80 Hg nn	81 Tl 1861	82 Pb nn	83 Bi nn	84 Po 1898	85 At 1940	86 Rn 1898
87 Fr 1939	88 Ra 1898	89 Ac 1899	104 Db 1969	105 Jl 1970	106 Rf 1974	107 Bh 1976	108 Hn	109 Mt 1982	110 1987	111	112						

- Pierwiastki budulcowe
- Pierwiastki śladowe
- Pierwiastki ultraśladowe



Lantanowce

58 Ce 1803	59 Pr 1885	60 Nd 1925	61 Pm 1945	62 Sm 1879	63 Eu 1901	64 Gd 1880	65 Tb 1843	66 Dy 1886	67 Ho 1878	68 Er 1843	69 Tm 1879	70 Yb 1878	71 Lu 1907
------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------

Aktynowce

90 Th 1828	91 Pa 1917	92 U 1789	93 Np 1940	94 Pu 1940	95 Am 1945	96 Cm 1944	97 Bk 1949	98 Cf 1950	99 Es 1952	100 Fm 1953	101 Md 1955	102 No 1957	103 Lr 1961
------------------	------------------	-----------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------

Każdy z nas (i nie tylko nas) musi oddychać ...

# CYNK

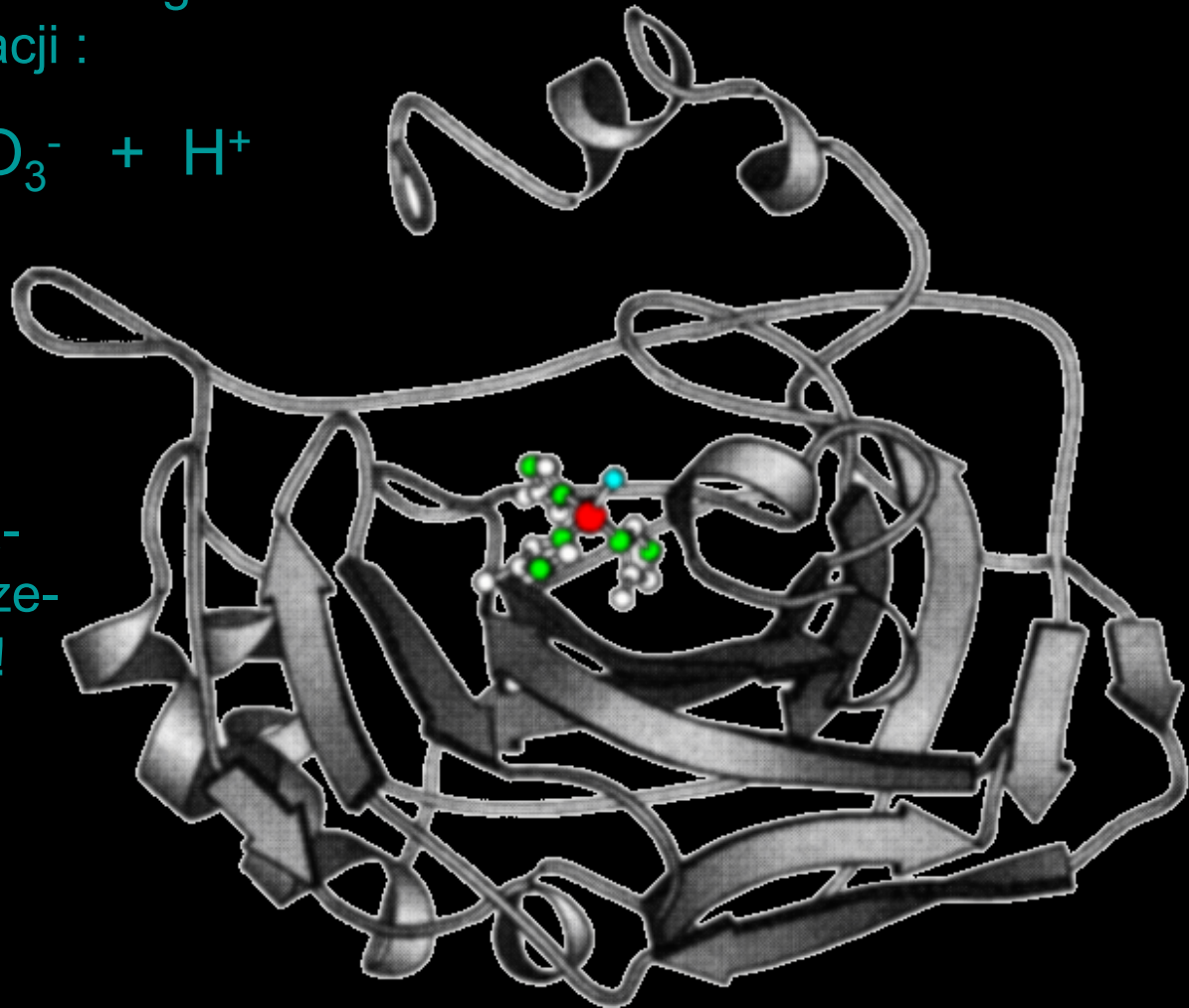
**ANHYDRAZA WĘGLANOWA** - jest pierwszą biocząsteczką, w której odkryto cynk.

W jej **centrum aktywnym** przebiega odwracalna reakcja hydratacji :



Anhydraza węglanowa jest niezmiernie efektywnym katalizatorem - z jej udziałem powyższe reakcje przebiegają  $10^7$  razy szybciej !!!

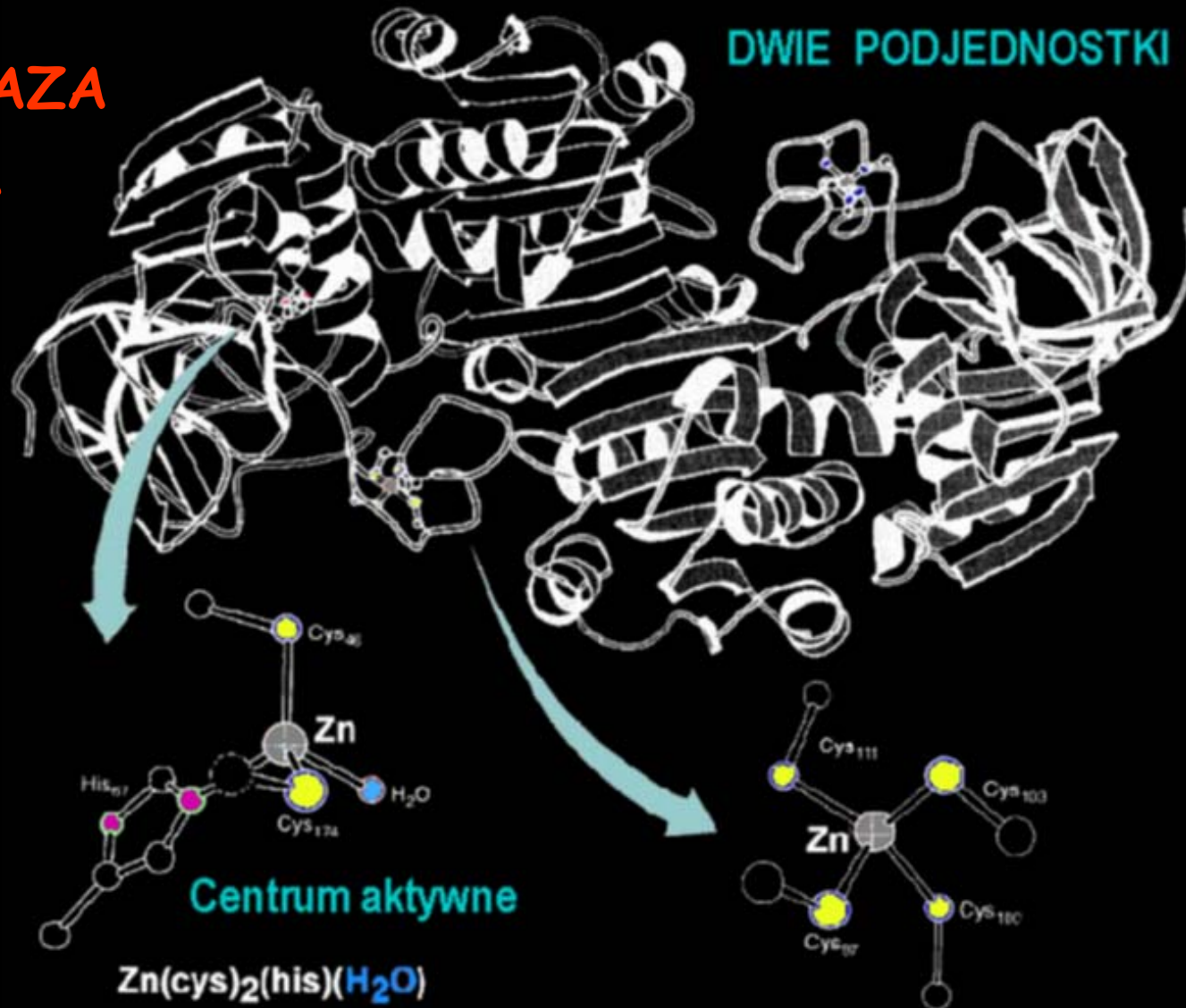
**1 mol cząsteczek enzymu** może uwolnić w czasie 1 sek. w temp. **37°C** aż  **$10^5$  moli  $\text{CO}_2$  !!!**



# DEHYDROGENAZA ALKOHOLOWA

z wątroby konia  
(LADH)

DWIE PODJEDNOSTKI

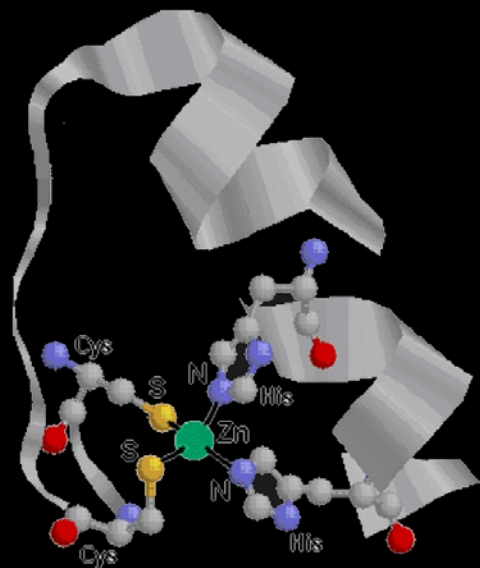


I odpowiednio alkohole II-rzędowe do ketonów

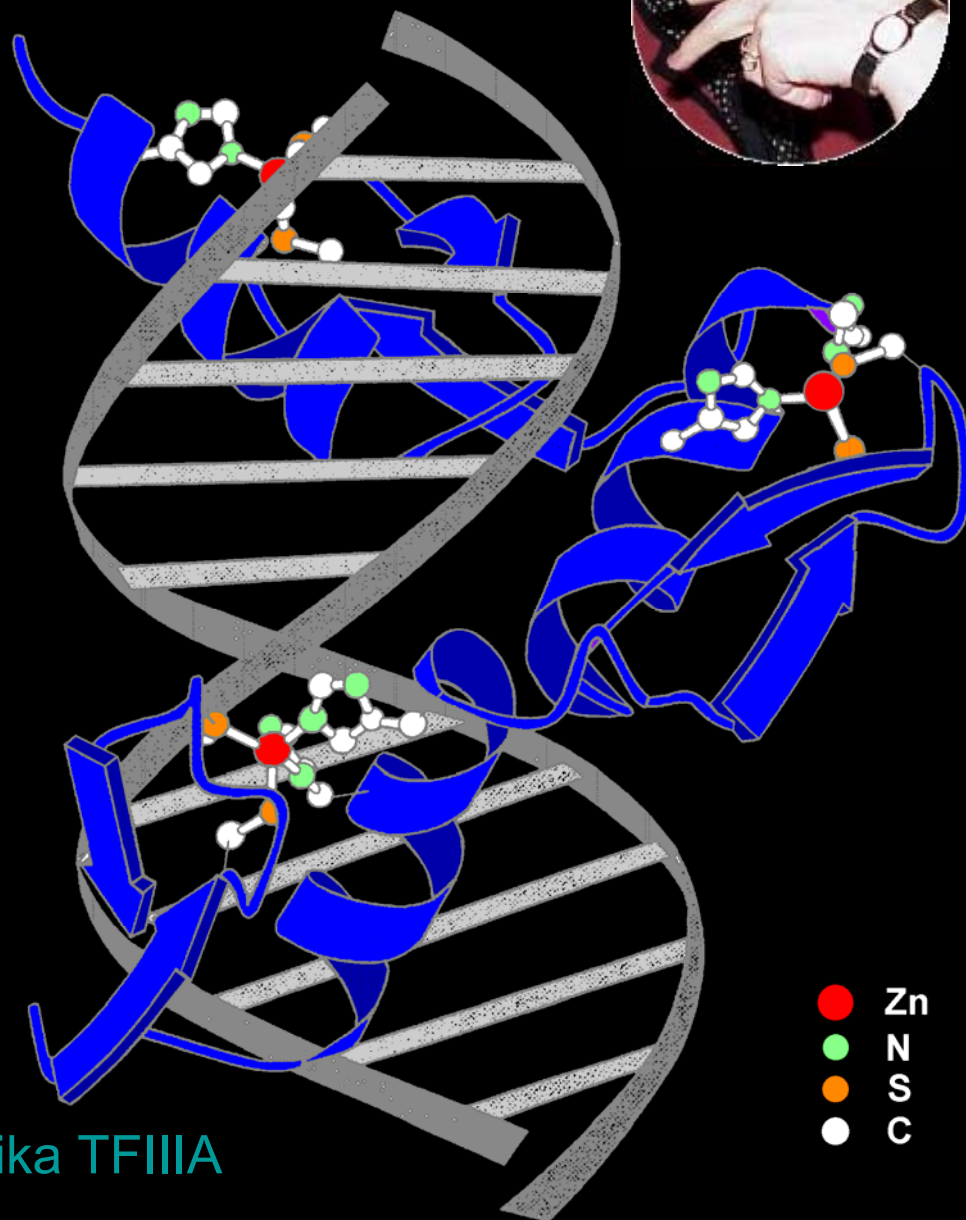
# Palce cynkowe - czyli jak czytać informację zawartą w DNA



Regulatorowe białko drożdży GAL4 z domeną  $Zn_2(Cys)_6$



Palce cynkowe czynnika TFIIIA



- Zn
- N
- S
- C

# Pierwiastki niezbędne a układ okresowy

IA																				VIII A				
1 H 1766	IIA										III A					6 C nn	7 N 1772	8 O 1774	9 F 1886	2 He 1895				
3 Li 1817	4 Be 1798											5 B 1828	14 Si 1823	15 P 1669	16 S nn	17 Cl 1774	10 Ne 1898							
11 Na 1807	12 Mg 1808	III B	IV B	VB	VIB	VII B	VIII B					IIB	13 Al 1825	18 Ar 1894										
19 K 1807	20 Ca 1808	21 Sc 1879	22 Ti 1791	23 V 1830	24 Cr 1797	25 Mn 1774	26 Fe nn	27 Co 1737	28 Ni 1751	29 Cu nn	30 Zn 1746	31 Ga 1875	32 Ge 1886	33 As nn	34 Se 1817	35 Br 1826	36 Kr 1898							
37 Rb 1861	38 Sr 1790	39 Y 1794	40 Zr 1789	41 Nb 1801	42 Mo 1778	43 Tc 1937	44 Ru 1844	45 Rh 1803	46 Pd 1803	47 Ag nn	48 Cd 1817	49 In 1863	50 Sn nn	51 Sb nn	52 Te 1782	53 I 1804	54 Xe 1898							
55 Cs 1860	56 Ba 1808	57 La 1839	72 Hf 1923	73 Ta 1802	74 W 1783	75 Re 1925	76 Os 1804	77 Ir 1804	78 Pt 1735	79 Au nn	80 Hg nn	81 Tl 1861	82 Pb nn	83 Bi nn	84 Po 1898	85 At 1940	86 Rn 1898							
87 Fr 1939	88 Ra 1898	89 Ac 1899	104 Db 1969	105 Jl 1970	106 Rf 1974	107 Bh 1976	108 Hn	109 Mt 1982	110 1987	111	112													

- Pierwiastki budulcowe
- Pierwiastki śladowe
- Pierwiastki ultraśladowe



Lantanowce

Aktynowce

58 Ce 1803	59 Pr 1885	60 Nd 1925	61 Pm 1945	62 Sm 1879	63 Eu 1901	64 Gd 1880	65 Tb 1843	66 Dy 1886	67 Ho 1878	68 Er 1843	69 Tm 1879	70 Yb 1878	71 Lu 1907
90 Th 1828	91 Pa 1917	92 U 1789	93 Np 1940	94 Pu 1940	95 Am 1945	96 Cm 1944	97 Bk 1949	98 Cf 1950	99 Es 1952	100 Fm 1953	101 Md 1955	102 No 1957	103 Lr 1961

# MIEDŹ

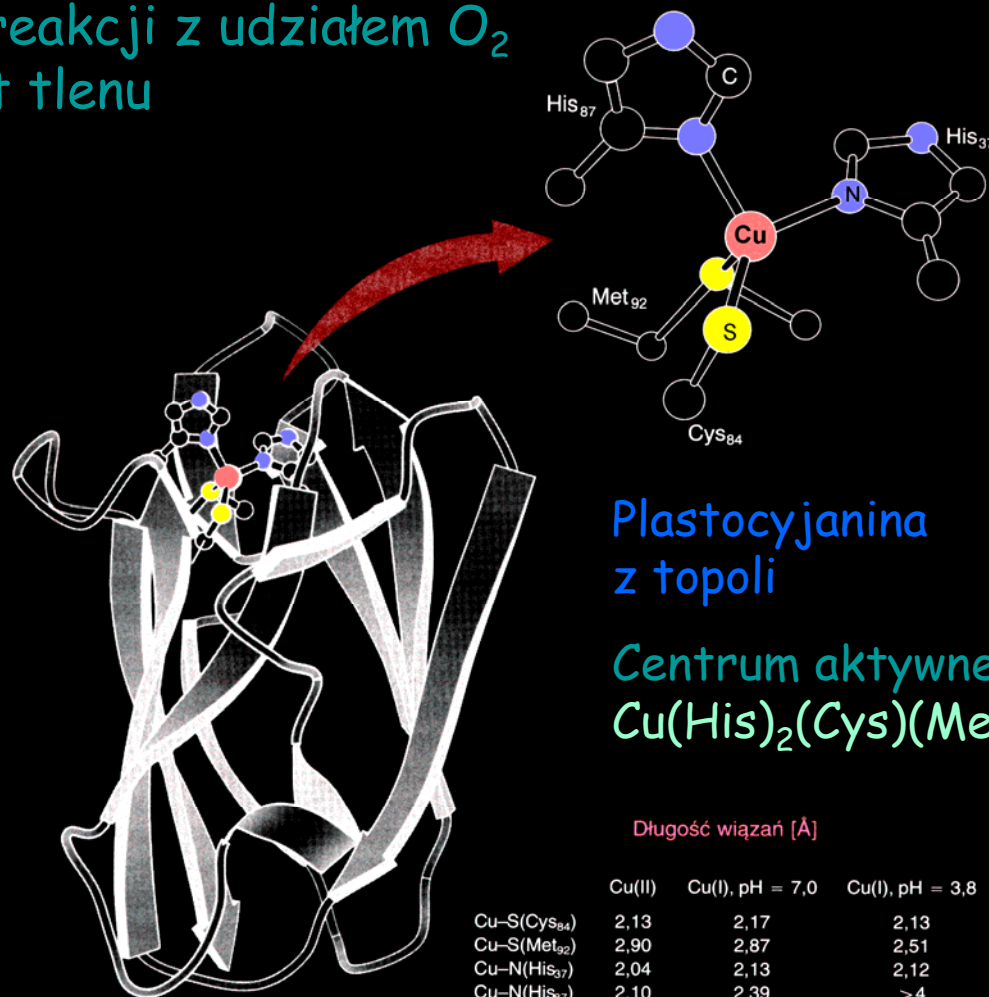
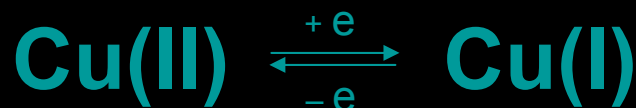
W organizmach żywych szeroko rozpowszechniona ale w śladowych ilościach.

Podstawowa rola w wielu enzymach:

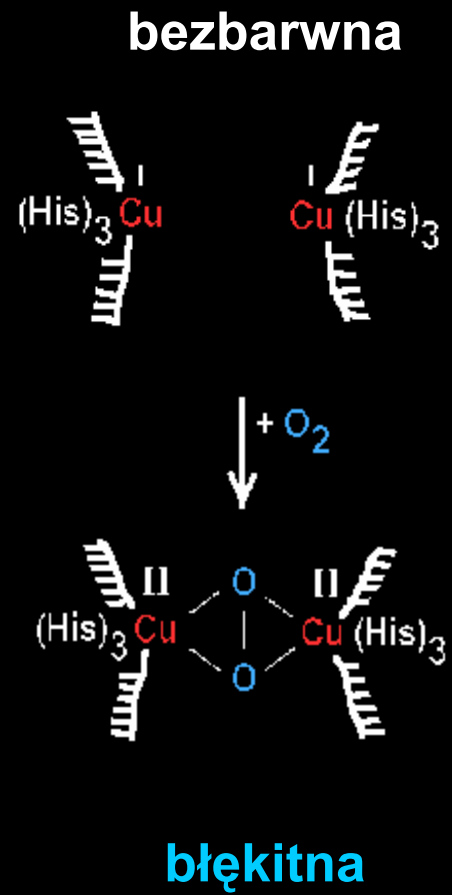
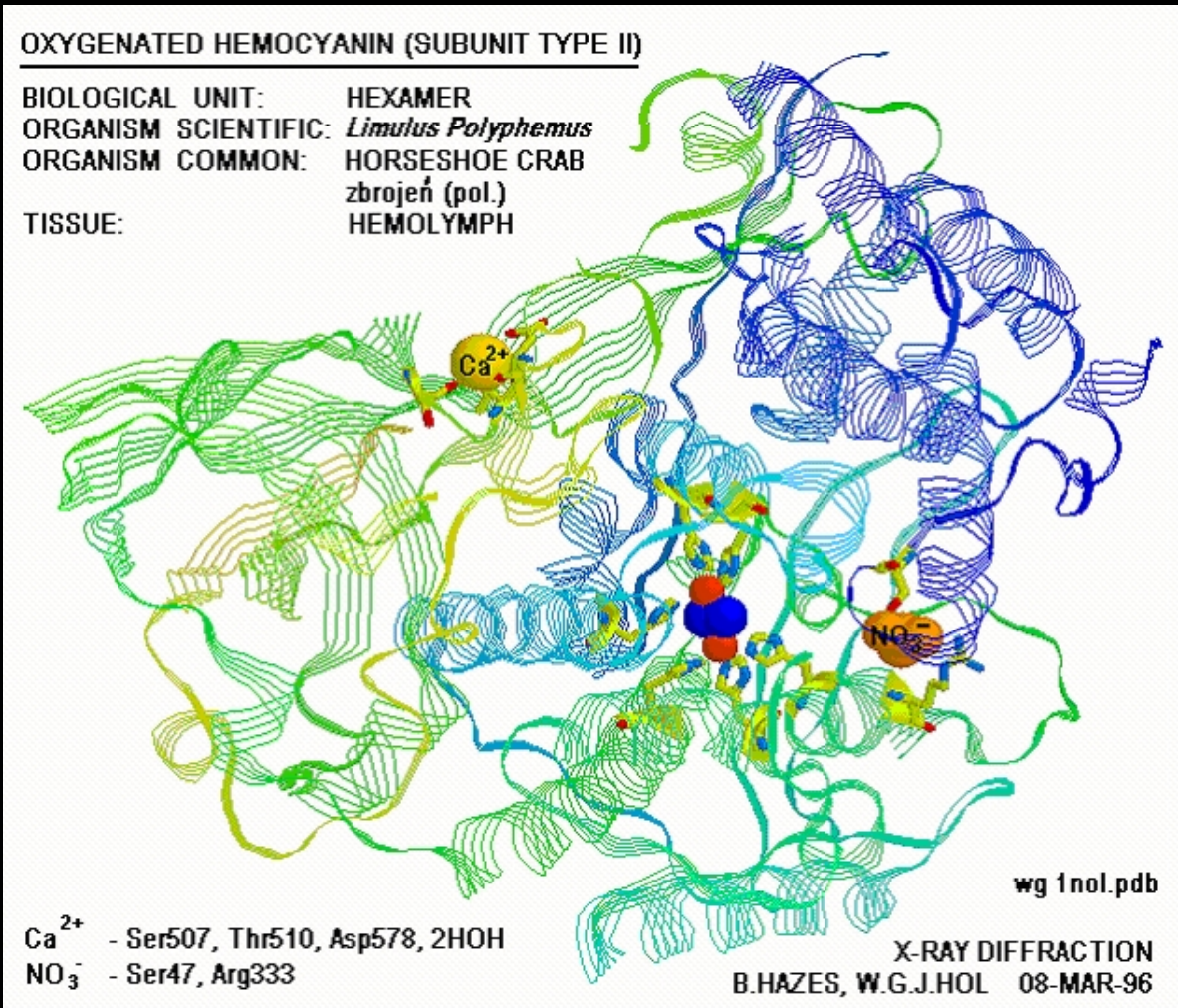
- kataliza reakcji z przeniesieniem elektronu
- kataliza reakcji z udziałem O<sub>2</sub>
- transport tlenu

Niebieskie białka -  
przenośniki elektronów

**AZURYNY** oraz  
**PLASTOCYJANINY**  
izolowane z chloroplastów  
roślin i innych organizmów  
zdolnych do fotosyntezy



# Hemocyanina (Hc) – Kto ma naprawdę błękitną krew ? (przenośnik tlenu) **MIĘCZAKI i STAWONOGI ...**





# Choroba Menkesa

- **Przyczyna**

Choroba Menkesa pojawia się na skutek uszkodzenia genu regulującego metabolizm miedzi. Jest to gen związany z chromosomem X, chorują głównie osobniki płci męskiej. Poziom miedzi w wątrobie i mózgu jest nienormalnie niski osiągając jednocześnie poziom wyższy niż normalny w nerkach i wyściółce jelit. Symptomy choroby pojawiają się w dzieciństwie. Normalny lub nieco wolniejszy rozwój może trwać 2 do 3 miesięcy. Po nim następuje istotne zahamowanie, a nawet utrata wcześniej nabytych umiejętności. Charakterystyczne dla choroby Menkesa jest także zahamowanie wzrostu, niższa niż normalna ciepłota ciała i bardzo specyficzne uwłosienie, gdyż włosy są poskręcane, pozbawione barwy lub stalowo-szare oraz łamliwe. Obserwuje się uszkodzenia arterii w obrębie mózgu, a występująca równolegle osteoporoza sprawia, że kości są łamliwe.

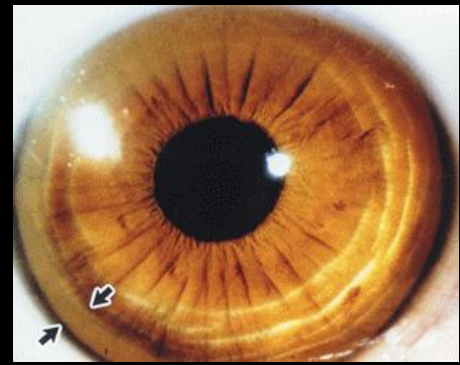
- **Leczenie?**

Wcześnie rozpoczęte podawanie (zastrzyki podskórne lub dożyłne) preparatów miedzi może mieć skutek pozytywny. Inne metody sprowadzają się do łagodzenia symptomów i mogą być tylko uzupełnieniem.

- **Prognozy**

Pronozowanie dla osobników dotkniętych chorobą Menkesa jest złe. Większość dzieci chorych na tę chorobę umiera w czasie pierwszej dekady życia.

# Choroba Wilsona



- **Przyczyna**

W chorobie Wilsona wątroba nie jest zdolna do wydzielania nadmiaru miedzi do żółci. W rezultacie kumulowania się miedzi dochodzi do uszkodzenia wątroby. Pojawiające się na skutek tego uszkodzenia niekontrolowane wydzielanie miedzi bezpośrednio do krwioobiegu uszkadza także nerki, mózg i oczy. Nie leczona choroba Wilsona kończy się ciężkim uszkodzeniem wątroby i śmiercią.

- **Objawy**

Choroba jest dziedziczna. Symptomy pojawiają się zazwyczaj ok. 6-20 roku życia. Najbardziej charakterystyczną oznaką jest występowanie rdzawych pierścieni w okolicy narożników oka. Pojawiająca się żółtaczka, krwawe wymioty i np. drżenie rąk, zaburzenia mowy czy sztywnienie mięśni to inne, również często spotykane objawy.

- **Prognozy**

Chorzy na chorobę Wilsona, u których rozpoznano chorobę dość wcześnie, przez całe życie przyjmują takie leki jak np. D-penicylamina, wiążąca się łatwo z miedzią i usuwająca ją z ustroju. Prawidłowe leczenie pozwala pacjentowi prowadzić zupełnie normalne życie.

# Pierwiastki niezbędne a układ okresowy

IA																				VIII A				
1 H 1766	IIA										III A					6 C nn	7 N 1772	8 O 1774	9 F 1886	2 He 1895				
3 Li 1817	4 Be 1798											5 B 1828	14 Si 1823	15 P 1669	16 S nn	17 Cl 1774	10 Ne 1898							
11 Na 1807	12 Mg 1808	III B	IV B	VB	VIB	VII B	VIII B			IB	IIB	13 Al 1825	18 Ar 1894											
19 K 1807	20 Ca 1808	21 Sc 1879	22 Ti 1791	23 V 1830	24 Cr 1797	25 Mn 1774	26 Fe nn	27 Co 1737	28 Ni 1751	29 Cu nn	30 Zn 1746	31 Ga 1875	32 Ge 1886	33 As nn	34 Se 1817	35 Br 1826	36 Kr 1898							
37 Rb 1861	38 Sr 1790	39 Y 1794	40 Zr 1789	41 Nb 1801	42 Mo 1778	43 Tc 1937	44 Ru 1844	45 Rh 1803	46 Pd 1803	47 Ag nn	48 Cd 1817	49 In 1863	50 Sn nn	51 Sb nn	52 Te 1782	53 I 1804	54 Xe 1898							
55 Cs 1860	56 Ba 1808	57 La 1839	72 Hf 1923	73 Ta 1802	74 W 1783	75 Re 1925	76 Os 1804	77 Ir 1804	78 Pt 1735	79 Au nn	80 Hg nn	81 Tl 1861	82 Pb nn	83 Bi nn	84 Po 1898	85 At 1940	86 Rn 1898							
87 Fr 1939	88 Ra 1898	89 Ac 1899	104 Db 1969	105 Jl 1970	106 Rf 1974	107 Bh 1976	108 Hn	109 Mt 1982	110 1987	111	112													

Pierwiastki budulcowe  
 Pierwiastki śladowe  
 Pierwiastki ultraśladowe



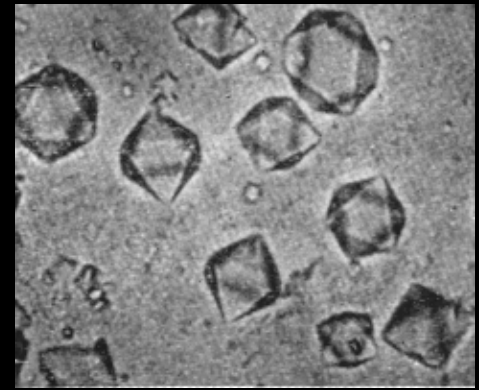
Lantanowce

Aktynowce

58 Ce 1803	59 Pr 1885	60 Nd 1925	61 Pm 1945	62 Sm 1879	63 Eu 1901	64 Gd 1880	65 Tb 1843	66 Dy 1886	67 Ho 1878	68 Er 1843	69 Tm 1879	70 Yb 1878	71 Lu 1907
90 Th 1828	91 Pa 1917	92 U 1789	93 Np 1940	94 Pu 1940	95 Am 1945	96 Cm 1944	97 Bk 1949	98 Cf 1950	99 Es 1952	100 Fm 1953	101 Md 1955	102 No 1957	103 Lr 1961

# Nikiel i pierwsze kryształy enzymu

B. Sumner 1946 - nagroda Nobla



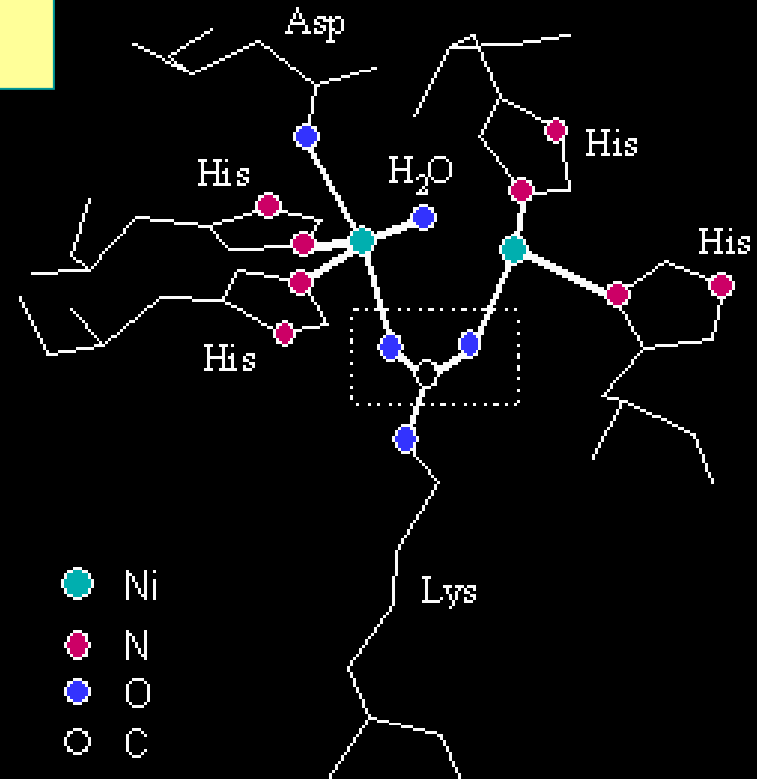
**UREAZA** - katalizuje hydrolizę mocznika:



samorzutnie



- Otrzymana w postaci krystalicznej w 1926 r. (z fasoli Jaś)
- Znaleziono w niej nikiel w 1946 r.
- Występuje w bakterjach, grzybach, niektórych roślinach.
- Określono strukturę centrum aktywnego w ureazie bakteryjnej (*Klebsiella Aerogenes*) w 1995 r. !!!



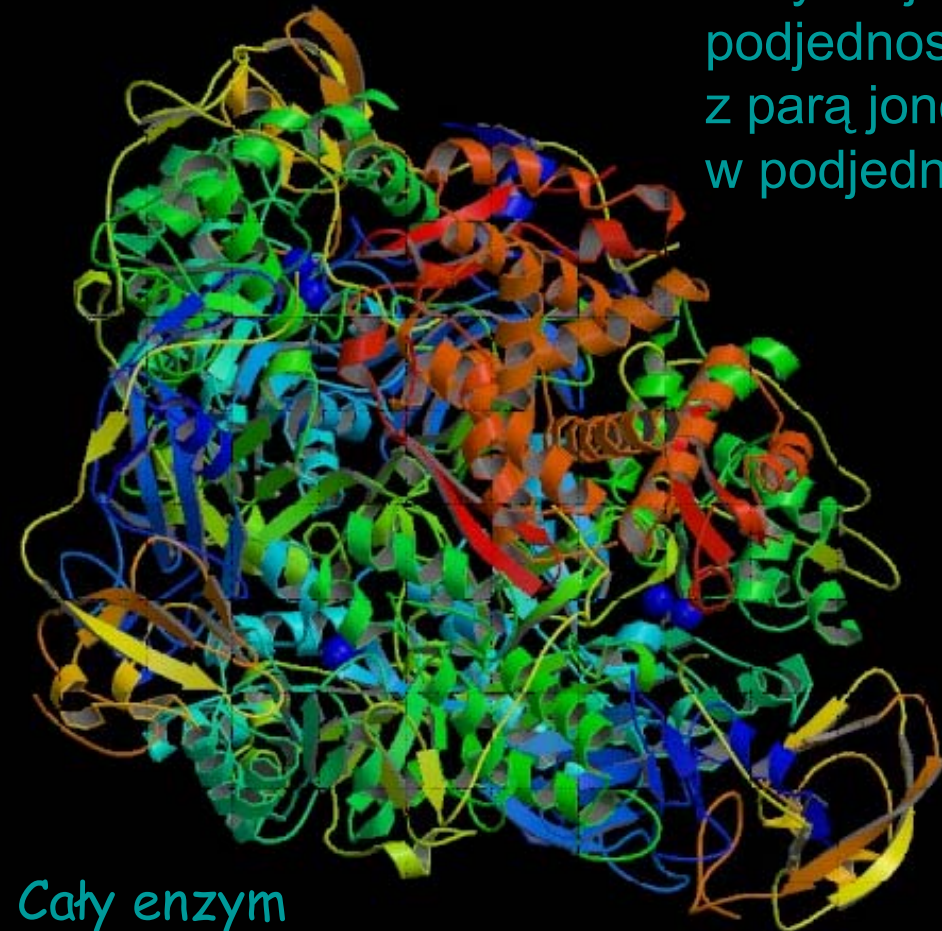
# Ureaza z *Klebsiella Aerogenes*

Podstawową jednostką enzymu jest trimer = podjednostki  $\alpha + \beta + \gamma$ , z parą jonów Ni w podjednostce  $\alpha$



Pearson, M. A., Karplus, P. A.: Crystal Structure of Wild-Type *Klebsiella Aerogenes* Urease at 100K (To be Published)

Protein Data Bank Deposition Date: 04-03-2000  
X-Ray  
Resolution [ $\text{\AA}$ ]: 1.60  
R-Value: 0.172



Cały enzym to kilka jednakowych jednostek

# Pierwiastki niezbędne a układ okresowy

IA																				VIII A				
1 H 1766	IIA										III A					6 C nn	7 N 1772	8 O 1774	9 F 1886	10 He 1895				
3 Li 1817	4 Be 1798											13 Al 1825	14 Si 1823	15 P 1669	16 S nn	17 Cl 1774	18 Ar 1894							
11 Na 1807	12 Mg 1808	III B	IV B	VB	VIB	VII B	VIII B	IX B	X B	IB	IIB	31 Ga 1875	32 Ge 1886	33 As nn	34 Se 1817	35 Br 1826	36 Kr 1898							
19 K 1807	20 Ca 1808	21 Sc 1879	22 Ti 1791	23 V 1830	24 Cr 1797	25 Mn 1774	26 Fe nn	27 Co 1737	28 Ni 1751	29 Cu nn	30 Zn 1746	49 In 1863	50 Sn nn	51 Sb nn	52 Te 1782	53 I 1804	54 Xe 1898							
37 Rb 1861	38 Sr 1790	39 Y 1794	40 Zr 1789	41 Nb 1801	42 Mo 1778	43 Tc 1937	44 Ru 1844	45 Rh 1803	46 Pd 1803	47 Ag nn	48 Cd 1817	81 Tl 1861	82 Pb nn	83 Bi nn	84 Po 1898	85 At 1940	86 Rn 1898							
55 Cs 1860	56 Ba 1808	57 La 1839	72 Hf 1923	73 Ta 1802	74 W 1783	75 Re 1925	76 Os 1804	77 Ir 1804	78 Pt 1735	79 Au nn	80 Hg nn	81 Tl 1861	82 Pb nn	83 Bi nn	84 Po 1898	85 At 1940	86 Rn 1898							
87 Fr 1939	88 Ra 1898	89 Ac 1899	104 Db 1969	105 Jl 1970	106 Rf 1974	107 Bh 1976	108 Hn	109 Mt 1982	110 Uu	111 Uuh	112 Uuq													

Pierwiastki budulcowe  
 Pierwiastki śladowe  
 Pierwiastki ultranajcięższe



Lantanowce

Aktynowce

58 Ce 1803	59 Pr 1885	60 Nd 1925	61 Pm 1945	62 Sm 1879	63 Eu 1901	64 Gd 1880	65 Tb 1843	66 Dy 1886	67 Ho 1878	68 Er 1843	69 Tm 1879	70 Yb 1878	71 Lu 1907
90 Th 1828	91 Pa 1917	92 U 1789	93 Np 1940	94 Pu 1940	95 Am 1945	96 Cm 1944	97 Bk 1949	98 Cf 1950	99 Es 1952	100 Fm 1953	101 Md 1955	102 No 1957	103 Lr 1961

# Kobalt i witamina B12, związek z wiązaniem metal-węgiel

- CHOROBA ADDISONA-BIERMERA, dawniej nazywana anemią złośliwą, została opisana po raz pierwszy w 1821 roku !!!
  - W 1926 roku odkryto, że można jej przeciwdziałać podając w diecie wątrobę. Rozpoczęto to poszukiwania „czynnika wątrobowego”.
  - W roku 1948 wyizolowano czerwone kryształy „czynnika” - nazwano go witaminą B12.
  - Zespół Dorothy Hodgkin w Oksfordzie przez ok. 10 lat pracował nad określeniem struktury związku metodą analizy rentgenowskiej.
  - Podjęto prace nad syntezą wit. B12 - zajęty ponad 10 lat...
- 
- **WYNIK:** wiedza na temat wit. B12 oraz 3 nagrody Nobla z chemii i 1 z medycyny...

# Nagrody Nobla

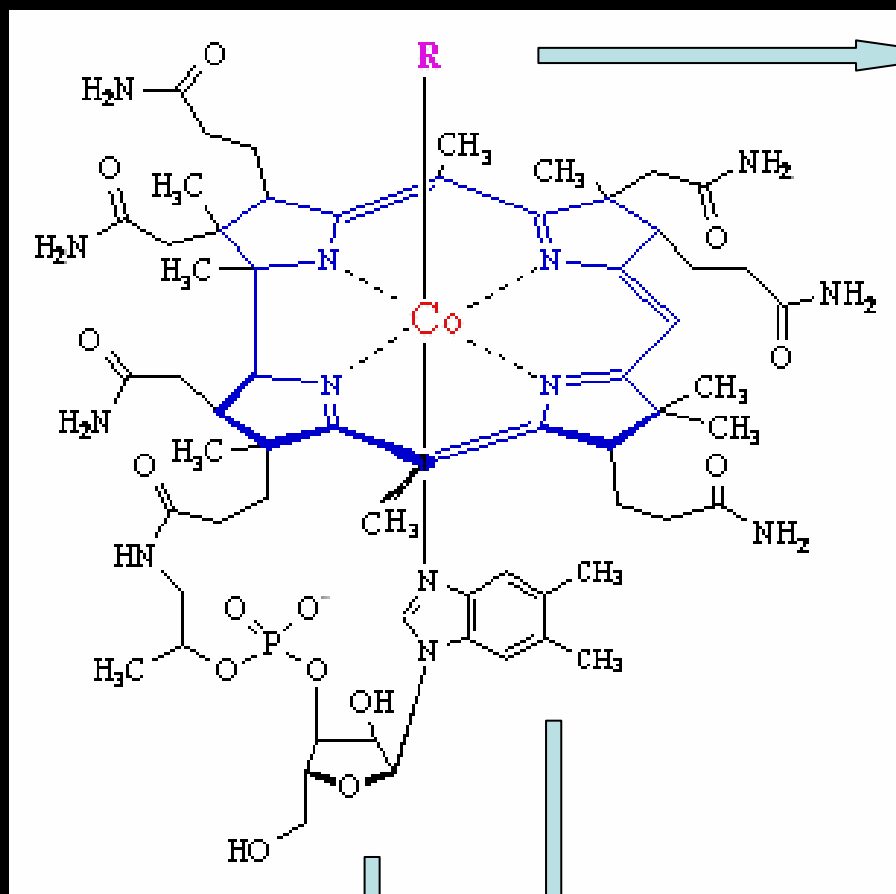


- 1934.Whipple(California), Minot and Murphy (Massachusetts) : (Physiology and Medicine) : the discovery of "anti-pernicious anemia factor", obecnie nazywany witaminą B12
- 1964.Dorothy Crowfoot Hodgkin (Oxford) : (Chemistry) : determinations by X-ray techniques of the structures of important biochemical substances.
- 1965.R.B.Woodward (Harvard) : (Chemistry) : outstanding achievements in the art of organic synthesis
- 1981.K.Fukui (Kyoto) and R.Hoffman (Cornell) : (Chemistry) : quantum mechanical studies of chemical reactivity





# Witamina B12



Rolę R może spełniać:

Grupa 5'-deoxyadenozylowa,  
 $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CN}$  (handlowa)

**Jedyna znana biocząsteczka  
z wiązaniem metal-węgiel !!!**

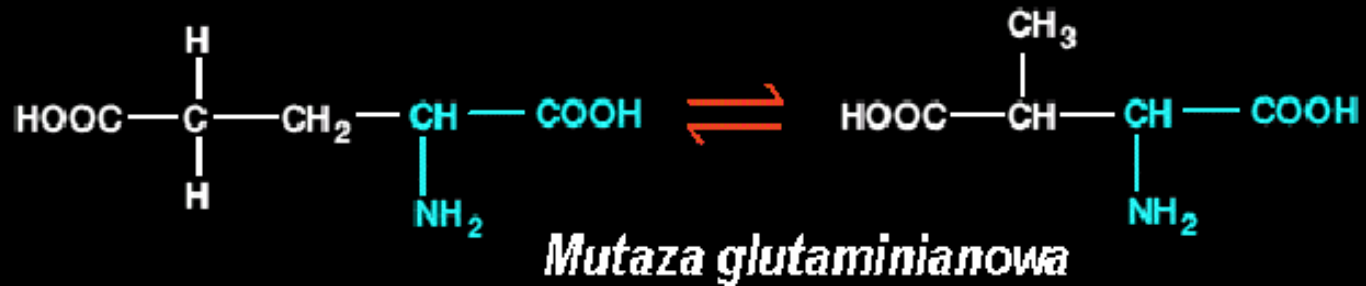
Potrzebujemy jedynie śladowych ilości witaminy B12, ok.  $1 \mu\text{g}$  dziennie. Człowiek jej nie wytwarza w przeciwieństwie do bakterii, obecnych w wolu przeżuwaczy. Zaburzenia wchłaniania B12 z przewodu pokarmowego prowadzą do anemii.

ryboza

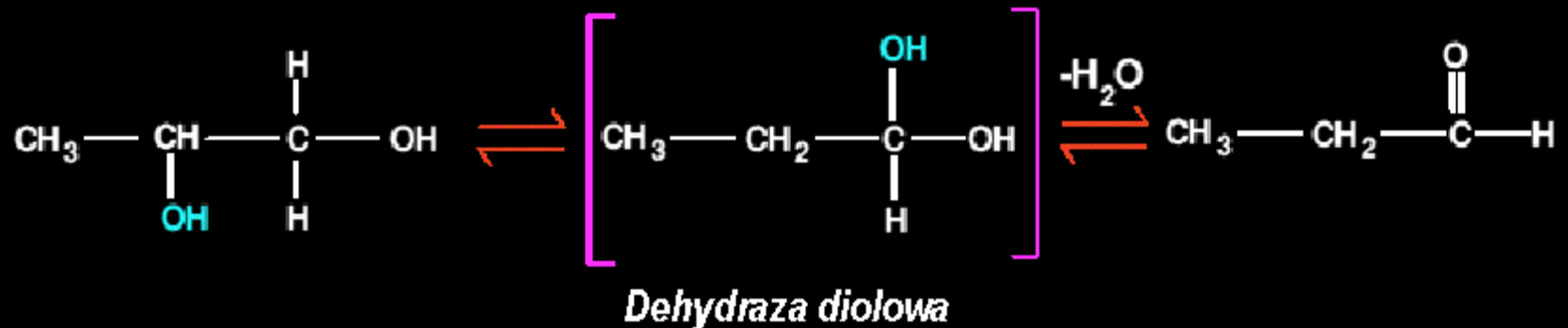
5,6-dimetylobenzimidazol

# Trzy typy reakcji przebiegających z udziałem witaminy B12

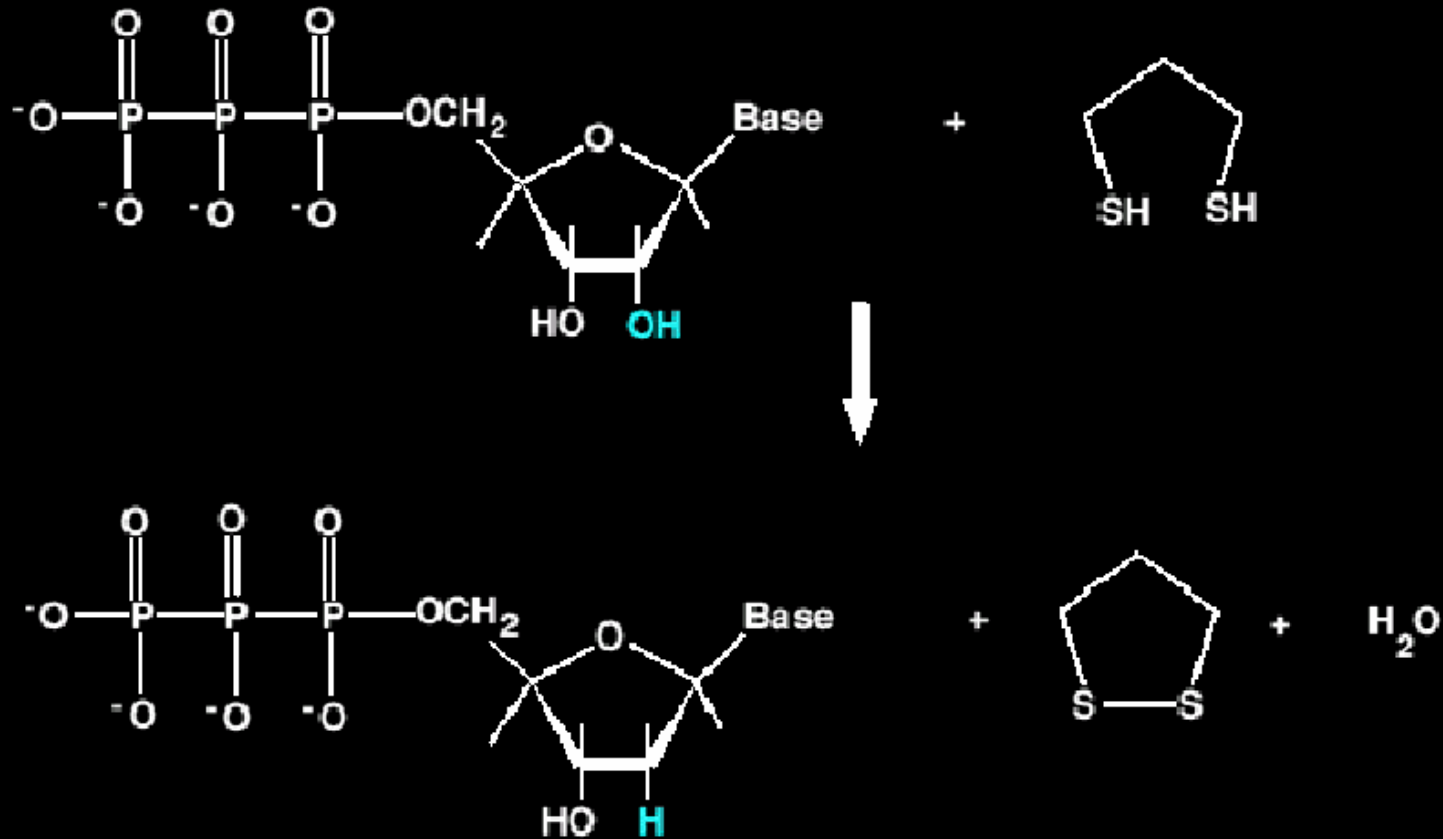
1. Procesy realizowane przez **mutazy** - wodór i grupa związana z sąsiednim atomem węgla zamieniają się miejscami.



Niekiedy towarzyszy takim procesom eliminacja  $\text{NH}_3$  lub  $\text{H}_2\text{O}$ .



## 2. Redukcja rybozy do deoksyrybozy



*Reduktaza rybonukleotydoma (Lactobacillus leichmanni)*

## 3. Przeniesienie grupy metylowej (wytwarzanie znacznych ilości metanu przez przeżuwacze)

# Pierwiastki niezbędne a układ okresowy

1 H 1766																	2 He 1895																		
3 Li 1817	4 Be 1798											5 B 1828	6 C nn	7 N 1772	8 O 1774	9 F 1886	10 Ne 1898																		
11 Na 1807	12 Mg 1808	13 Al 1825	14 Si 1823	15 P 1669	16 S nn	17 Cl 1774	18 Ar 1894	19 K 1807	20 Ca 1808	21 Sc 1879	22 Ti 1791	23 V 1830	24 Cr 1797	25 Mn 1774	26 Fe nn	27 Co 1737	28 Ni 1751	29 Cu nn	30 Zn 1746	31 Ga 1875	32 Ge 1886	33 As nn	34 Se 1817	35 Br 1826	36 Kr 1898										
37 Rb 1861	38 Sr 1790	39 Y 1794	40 Zr 1789	41 Nb 1801	42 Mo 1778	43 Tc 1937	44 Ru 1844	45 Rh 1803	46 Pd 1803	47 Ag nn	48 Cd 1817	49 In 1863	50 Sn nn	51 Sb nn	52 Te 1782	53 I 1804	54 Xe 1898	55 Cs 1860	56 Ba 1808	57 La 1839	72 Hf 1923	73 Ta 1802	74 W 1783	75 Re 1925	76 Os 1804	77 Ir 1804	78 Pt 1735	79 Au nn	80 Hg nn	81 Tl 1861	82 Pb nn	83 Bi nn	84 Po 1898	85 At 1940	86 Rn 1898
87 Fr 1939	88 Ra 1898	89 Ac 1899	104 Db 1969	105 Jl 1970	106 Rf 1974	107 Bh 1976	108 Hn	109 Mt 1982	110 1987	111	112																								

- Pierwiastki budulcowe
- Pierwiastki śladowe
- Pierwiastki ultraśladowe



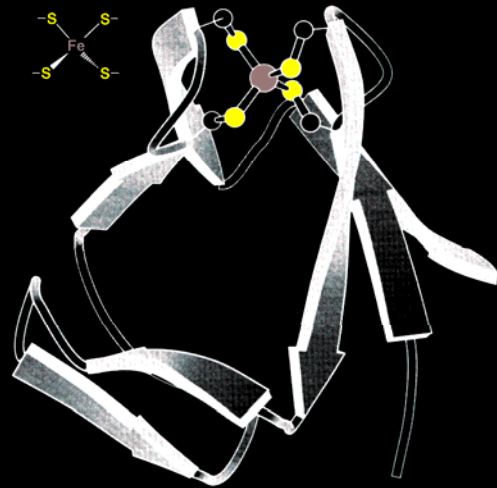
Lantanowce

58 Ce 1803	59 Pr 1885	60 Nd 1925	61 Pm 1945	62 Sm 1879	63 Eu 1901	64 Gd 1880	65 Tb 1843	66 Dy 1886	67 Ho 1878	68 Er 1843	69 Tm 1879	70 Yb 1878	71 Lu 1907
------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------

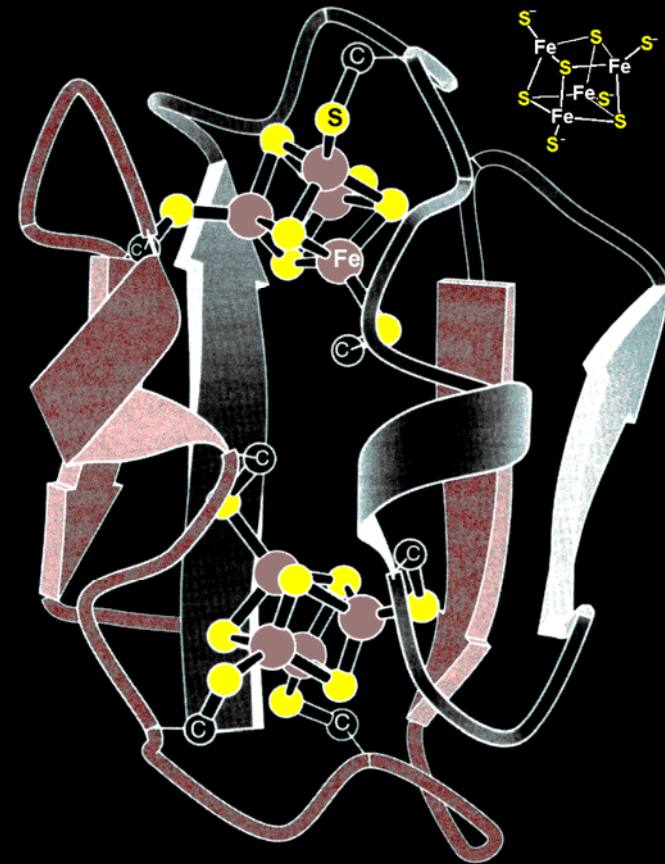
Aktynowce

90 Th 1828	91 Pa 1917	92 U 1789	93 Np 1940	94 Pu 1940	95 Am 1945	96 Cm 1944	97 Bk 1949	98 Cf 1950	99 Es 1952	100 Fm 1953	101 Md 1955	102 No 1957	103 Lr 1961
------------------	------------------	-----------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------

# Żelazo i przenoszące elektrony białka żelazowo-siarkowe

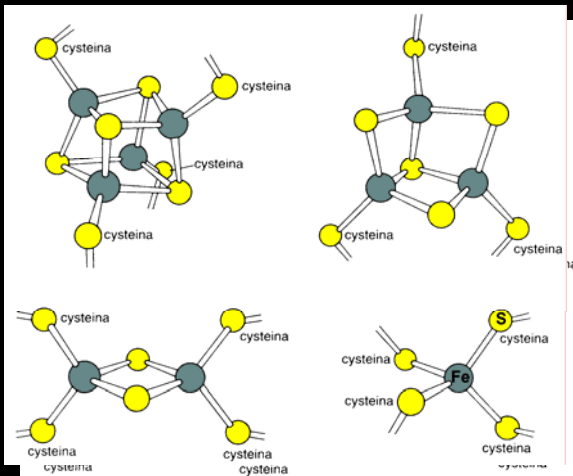


ferredoksyina z *Spirulina platensis*



8Fe-ferredoksyina

rubredoksyina z *Clostridium pasteurianum*



# Pierwiastki niezbędne a układ okresowy

IA 1 H 1766																	VIIIA 2 He 1895
3 Li 1817	IIA 4 Be 1798											III A 5 B 1828	IV A 6 C nn	V A 7 N 1772	VIA 8 O 1774	VII A 9 F 1886	10 Ne 1898
11 Na 1807	12 Mg 1808	IIIB 21 Sc 1879	IVB 22 Ti 1791	VB 23 V 1830	VI B 24 Cr 1774	VII B 25 Mn 1774	VIII B 26 Fe nn	27 Co 1737	28 Ni 1751	IB 29 Cu nn	IIB 30 Zn 1746	31 Ga 1875	32 Ge 1886	33 As nn	34 Se 1817	35 Br 1826	36 Kr 1898
37 Rb 1861	38 Sr 1790	39 Y 1794	40 Zr 1789	41 Nb 1801	42 Mo 1778	43 Tc 1937	44 Ru 1844	45 Rh 1803	46 Pd 1803	47 Ag nn	48 Cd 1817	49 In 1863	50 Sn nn	51 Sb nn	52 Te 1782	53 I 1804	54 Xe 1898
55 Cs 1860	56 Ba 1808	57 La 1839	72 Hf 1923	73 Ta 1802	74 W 1783	75 Re 1925	76 Os 1804	77 Ir 1804	78 Pt 1735	79 Au nn	80 Hg nn	81 Tl 1861	82 Pb nn	83 Bi nn	84 Po 1898	85 At 1940	86 Rn 1898
87 Fr 1939	88 Ra 1898	89 Ac 1899	104 Db 1969	105 Jl 1970	106 Rf 1974	107 Bh 1976	108 Hn	109 Mt 1982	110 1987	111	112						



Pierwiastki budulcowe



Pierwiastki śladowe



Pierwiastki ultraśladowe



Lantanowce

58 Ce 1803	59 Pr 1885	60 Nd 1925	61 Pm 1945	62 Sm 1879	63 Eu 1901	64 Gd 1880	65 Tb 1843	66 Dy 1886	67 Ho 1878	68 Er 1843	69 Tm 1879	70 Yb 1878	71 Lu 1907
------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------

Aktynowce

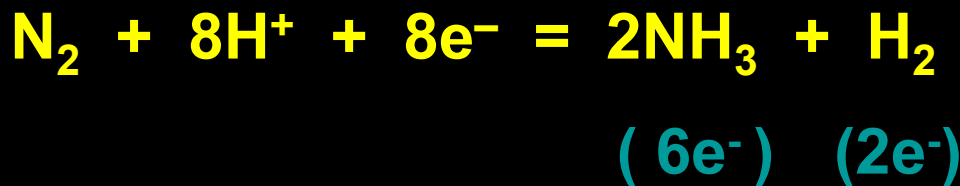
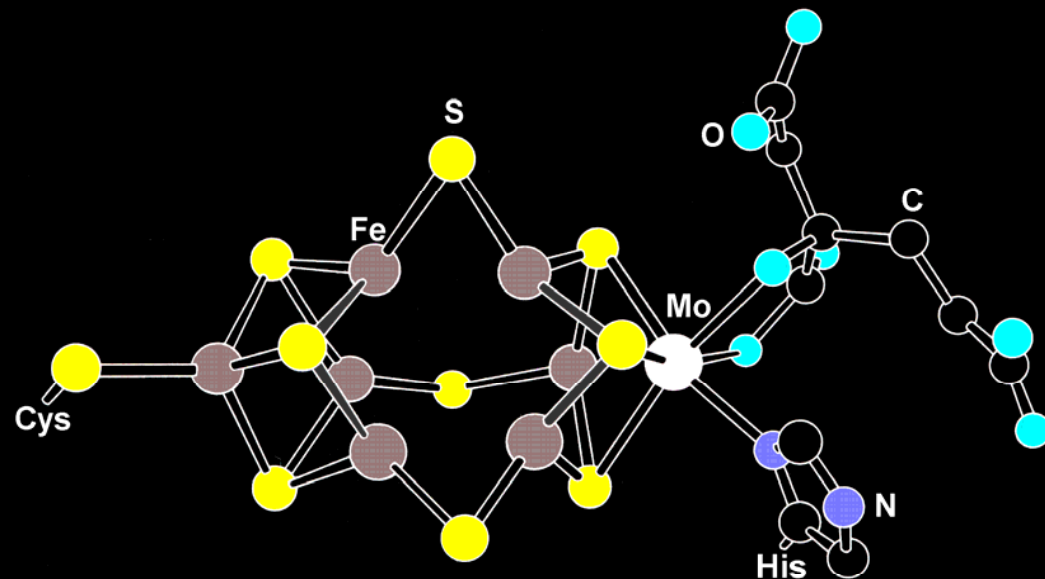
90 Th 1828	91 Pa 1917	92 U 1789	93 Np 1940	94 Pu 1940	95 Am 1945	96 Cm 1944	97 Bk 1949	98 Cf 1950	99 Es 1952	100 Fm 1953	101 Md 1955	102 No 1957	103 Lr 1961
------------------	------------------	-----------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------

# Molibden i nitrogenaza (wiązanie N<sub>2</sub> z atmosfery)

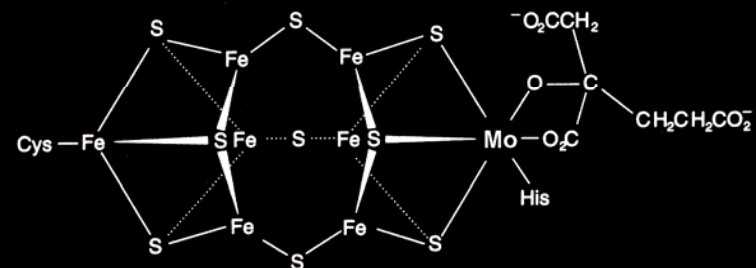
Katalizuje redukcję azotu do amoniaku - kluczową reakcję biologicznego obiegu azotu.

Jest układem enzymatycznym złożonym z :

- białka przenoszącego elektrony, z klasterem [4Fe-4S],
- homocytrynianu białka, w skład którego wchodzi tzw. kofaktor żelazo-molibdenowy (FeMoco).



Enzym realizuje też reakcje inne, np.:



Struktura kofaktora Fe-Mo w FeMo-proteinie nitrogenazy

# BIOMINERALIZACJA

Ponad **60 minerałów** jest wytwarzanych przez żywe organizmy:

- minerały amorficzne,
  - kryształy nieorganiczne i organiczne,
- zazwyczaj w celu usztywnienia, bądź ochrony.

Obfitość Ca w oceanach, oraz rola wapnia jako przekaźnika drugiego rodzaju w komórkach mogą tłumaczyć, dlaczego ok. 50 % spośród nich to **sole wapnia** w tym dwa główne **minerały szkieletowe** - węglan wapnia (kalcyt i aragonit) oraz fosforan wapnia.

Tylko kilka minerałów amorficznych spełnia funkcje szkieletowe - najważniejszym z nich jest **krzemionka**.



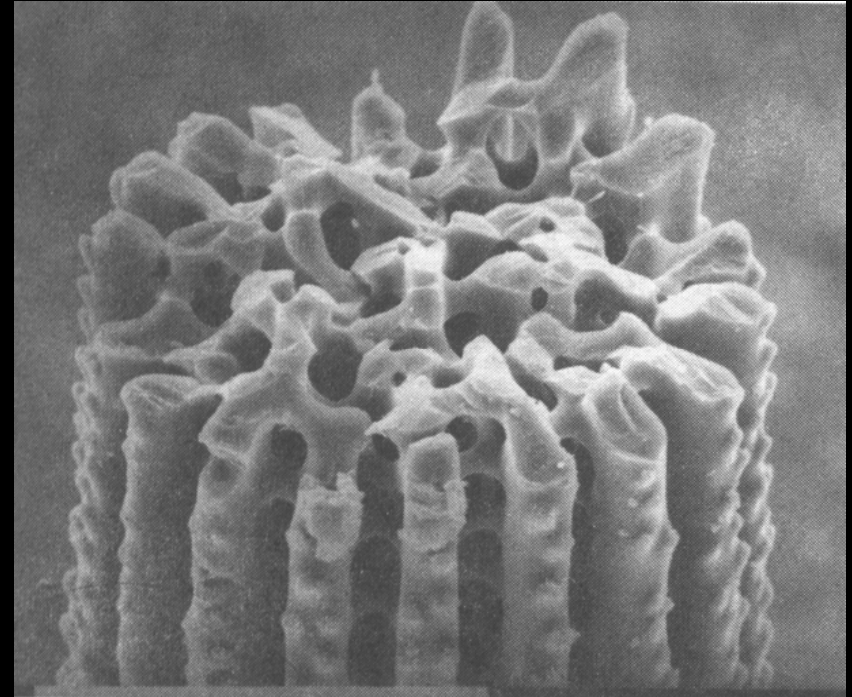
# Węglan wapnia $\text{CaCO}_3$

Odmianny polimorficzne węglanu wapnia :

aragonit – układ rombowy (rzadko), kalcyt – układ trygonalny (często)



Sferulity głowonoga *Nautilus pompilius* (Aragonit)



Cierń jeżowca morskiego *Paracentrotus lividus* (Kalcyt)

# BIOMINERALIZACJA

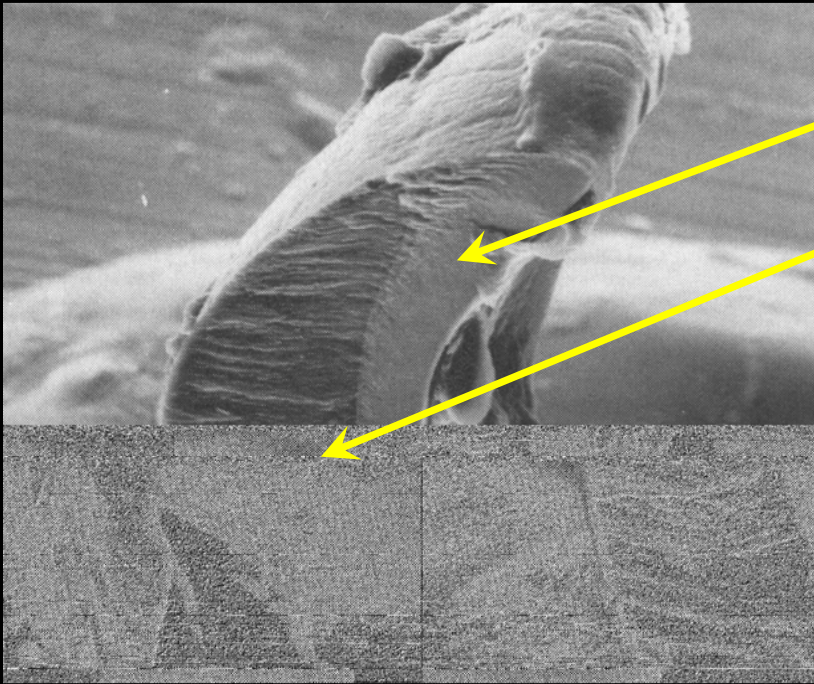
Inne, przykładowe funkcje minerałów amorficznych:

- amorficzne węglan i fosforan wapnia często służą jako "magazyn" jonów niezbędnych dla metabolizmu komórki,
- amorficzny pirofosforan wapnia często pełni rolę "gospodarza" dla metali toksycznych.

Inne, specyficzne funkcje minerałów krystalicznych:

- systemy postrzegania zmian grawitacji (kryształy w roli specyficznych ciężarków, których ruch jest odczuwalny przez odp. układy czujników),
- pojedyncze kryształy magnetytu są używane przez wiele bakterii, alg i zwierząt do orientacji względem pola magnetycznego Ziemi.

# BIOMINERALIZACJA



warstwa twardego magnetytu  
(mięczak zdrapuje pożywienie)

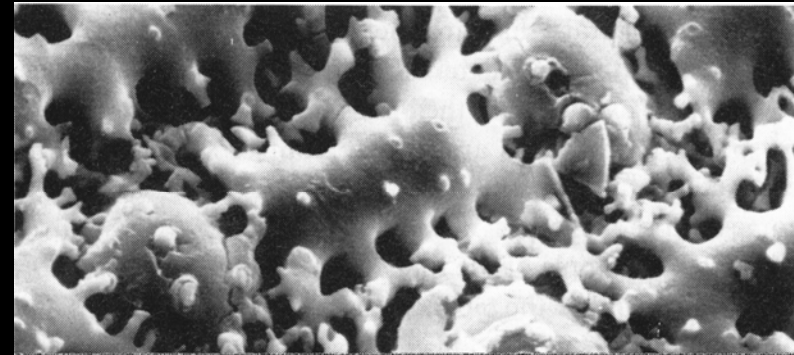


dallit (amorficzny fosforan wapnia)

Przekrój pojedynczego "zęba"  
(zmineralizowanego) z płytki zębowej  
mięczaka *Accanthopleura haddoni*

Zmineralizowane ściany komórkowe  
*Triticum aestivum*

Wiele roślin, szczególnie traw, stosuje amorficzną krzemionkę jako swoistego rodzaju "materiał ścierny", odstręczający roślinożerców.



# Pierwiastki niezbędne a układ okresowy

1 H 1766																	2 He 1895
3 Li 1817	4 Be 1798											5 B 1828	6 C 1767	7 N 1772	8 O 1774	9 F 1886	10 Ne 1898
11 Na 1807	12 Mg 1808											13 Al 1825	14 Si 1823	15 P 1669	16 S nn	17 Cl 1774	18 Ar 1894
19 K 1807	20 Ca 1808	21 Sc 1879	22 Ti 1791	23 V 1830	24 Cr 1797	25 Mn 1774	26 Fe nn	27 Co 1737	28 Ni 1751	29 Cu nn	30 Zn 1746	31 Ga 1875	32 Ge 1886	33 As nn	34 Se 1817	35 Br 1826	36 Kr 1898
37 Rb 1861	38 Sr 1790	39 Y 1794	40 Zr 1789	41 Nb 1801	42 Mo 1778	43 Tc 1937	44 Ru 1844	45 Rh 1803	46 Pd 1803	47 Ag nn	48 Cd 1817	49 In 1863	50 Sn nn	51 Sb nn	52 Te 1782	53 I 1804	54 Xe 1898
55 Cs 1860	56 Ba 1808	57 La 1839	72 Hf 1923	73 Ta 1802	74 W 1783	75 Re 1925	76 Os 1804	77 Ir 1804	78 Pt 1735	79 Au nn	80 Hg nn	81 Tl 1861	82 Pb nn	83 Bi nn	84 Po 1898	85 At 1940	86 Rn 1898
87 Fr 1939	88 Ra 1898	89 Ac 1899	104 Db 1969	105 Jl 1970	106 Rf 1974	107 Bh 1976	108 Hn	109 Mt 1982	110 Ds	111 Nh	112 Fl						

- Pierwiastki budulcowe
- Pierwiastki śladowe
- Pierwiastki ultraśladowe



Lantanowce

Aktynowce

58 Ce 1803	59 Pr 1885	60 Nd 1925	61 Pm 1945	62 Sm 1879	63 Eu 1901	64 Gd 1880	65 Tb 1843	66 Dy 1886	67 Ho 1878	68 Er 1843	69 Tm 1879	70 Yb 1878	71 Lu 1907
90 Th 1828	91 Pa 1917	92 U 1789	93 Np 1940	94 Pu 1940	95 Am 1945	96 Cm 1944	97 Bk 1949	98 Cf 1950	99 Es 1952	100 Fm 1953	101 Md 1955	102 No 1957	103 Lr 1961

# o KRZEM ki

Anna Kropidłowska

piątek, 14 listopada 2003 r.

