

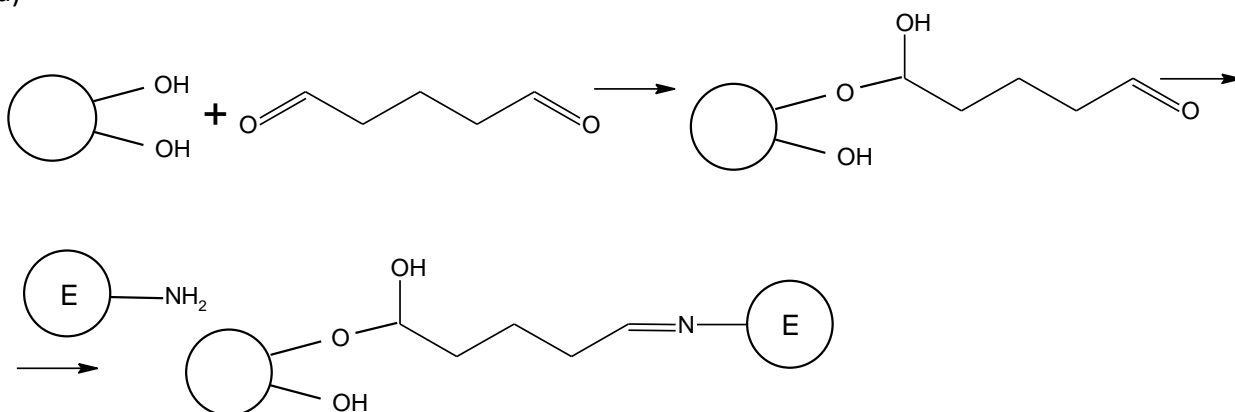


Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)
Решение задачи 8. Надежные ферменты

1. Носитель обозначен неподписанным кружком, фермент обозначен «Е».

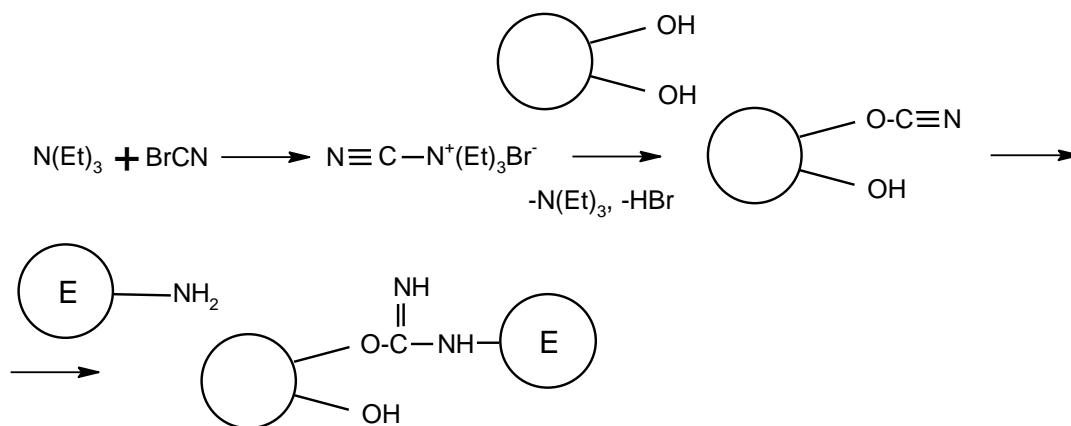
Принимаются протонированная и депротонированные формы аминокруппы фермента.

a)



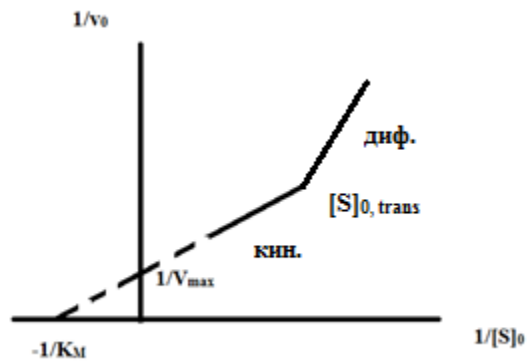
Возможно образование не только полуацетальной связи глутарового диальдегида с одной OH-группой носителя, но и полного ацетала с двумя OH-группами носителя (не показано на схеме).

b)



2. Активация носителя глутаровым диальдегидом или бромцианом приводит к возникновению связанной с носителем электрофильной группировки. Соответственно, фермент должен вступить в реакцию нуклеофильной группой, к которым следует отнести группы –SH, –NH₂ и –OH. Тиольная группа является наиболее реакционноспособной из приведенных, но они критичны для поддержания структуры белка (образуют дисульфидные мостики) либо для проявления каталитической функции (например, в тиоловых протеазах). Гидроксильные группы при нейтральных значениях pH не проявляют достаточной нуклеофильности. Таким образом, оптимальный выбор – аминокруппы, поскольку они реакционноспособны, их много в составе белков и, как правило, большинство доступных аминокрупп не задействовано в поддержании структуры или проявлении функции белка.

3. К основным побочным реакциям следует отнести взаимодействие глутарового диальдегида обеими карбонильными группами с ОН-группами носителя, самоконденсацию глутарового диальдегида, превращение цианата в неактивный карбамат вместо имидокарбоната (данный интермедиат не показан на схеме выше).
4. Триэтиламин, вступая в реакцию с бромцианом, повышает электрофильность реагента, в результате чего можно осуществлять взаимодействие в ОН-группами носителя при нейтральных значениях рН, при которых нуклеофильность ОН-групп не высока (реакция с бромцианом в отсутствие триэтиламина при нейтральных рН практически не идет).
- 5.



6. Нет, такой вариант невозможен: с увеличением температуры разница в скорости ферментативной реакции и диффузии будет только возрастать (пока не произойдет термоденатурация фермента).
7. Режим диффузионных ограничений возникает в связи с тем, что у поверхности макроскопического носителя есть перемешивающийся слой, движение субстрата в котором определяется исключительно диффузией. Один из путей преодоления диффузионных ограничений – измельчение частиц носителя. Переход к наноразмерным частицам исключает вероятность диффузионных ограничений такого рода.