УДК 577+546

ББК 28.072

Б52

Серия основана в 2006 г.

Бертини И.

Б52 Биологическая неорганическая химия: структура и реакционная способность : в 2 т. Т. 1 / И. Бертини, Г. Грей, Э. Стифель, Дж. Валентине ; пер. с англ. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013, —456 с. : ил., [16] с. цв. вкл.— (Лучший зарубежный учебник).

ISBN 978-5-9963-1145-3 (Т. 1)

ISBN 978-5-9963-0534-6

В учебном издании, написанном ведущими зарубежными учеными, изложены фундаментальные теоретические представления, лежащие в основе функционирования природных биологических систем, содержащих ионы металлов, а также прикладные проблемы в этой области. Бионеорганическая химия занимает междисциплинарную нишу на стыке координационной, неорганической, металлоорганической и медицинской химии, фармакологии и химии окружающей среды. В научном сообществе эта книга признана наиболее полным и фундаментальным на сегодняшний день трудом в этой области.

В русском переводе выходит в двух томах. Т. 1 содержит главы 1-Х.

Для студентов старших курсов и аспирантов, а также научных работников_

УДК 577+546

ББК 28.072

ISBN 978-5-9963-1145-3 (Т. 1)

ISBN 978-5-9963-0534-6

© Copyright © 2007 by University
Science Books

© Перевод на русский язык,
оформление, БИНОМ. Лаборатория
знаний, 2013

Оглавление

Предисловие редакторов перевода	5
Предисловие к русскому изданию	i
Предисловие	9
Благодарности	ю
Авторы	и
I. Введение	15
1.1. Элементы жизни	15
1.2. Функциональная роль биологически значимых элементов	15
1.3. Структура книги	17

Часть А

Основы биологической неорганической химии

II. Бионеорганическая химия и биогеохимические циклы	20
11.1. Введение	20
11.2. Происхождение и распространенность химических элементов	21
И.2.1. Общие представления. Связь с астробиологией.	21
И.2.2. Распространенность элементов и молекул в Солнечной системе	22
И.2.3. Земля как планета: сравнение с Венерой и Марсом.	22
И.2.4. Распространенность элементов в земной коре.	24
И.2.5. Распространенность элементов в Мировом океане.	25
И.2.6. Пригодность химических элементов.	26
11.3. Биогеохимические циклы углерода, кислорода и водорода	27
11.3.1. Циклы углерода и кислорода.	27
11.3.2. Анаэробные процессы и цикл водорода.	30

11.4.	Цикл азота.	33
И.4.1.	Фиксация азота.	34
И.4.2.	Нитрификация.	36
И.4.3.	Ассимиляция нитратов.	37
И.4.4.	Денитрификация.	38
И.4.5.	Антропогенный фактор.	39
11.5.	Цикл серы.	39
11.5.1.	Сульфатредуцирующие бактерии.	40
11.5.2.	Окисление сульфидов.	41
И.5.3.	Глубоководные гидротермальные источники.	41
11.5.4.	Летучая органическая сера: диметилсульфид.	42
11.6.	Взаимосвязь и интеграция биогеохимических циклов.	44
11.6.1.	Прямое перекрытие циклов серы и азота: Бактерии <i>thioploca</i>	44
11.6.2.	Цикл кислорода.	44
11.6.3.	Антропогенное воздействие на циклы элементов.	45
И.6.4.	Биоэнергетический аспект природных циклов.	47
11.6.5.	Ключевая роль прокариот.	48
11.7.	Выводы.	49
	Литература.	51
III.	Ионы металлов и белки: связывание, устойчивость и структура.	54
III.1.	Введение.	54
III.2.	Металлы-кофакторы.	54
III.3.	Фрагменты белков как лиганды для ионов металлов.	56
III.4.	Браунинг генома.	65
III.5.	Сворачивание и устойчивость металлопротеинов.	66
III.6.	Кинетический контроль доставки ионов металлов.	69
	Литература.	70
IV.	Специфические кофакторы и кластеры металлов.	и
IV.1.	Почему металлы - особые кофакторы?.	72
IV.2.	Типы кофакторов, структурные свойства и распространенность.	75
IV.2.1.	Fe-S-Кофакторы.	75
IV.2.2.	Темы.	81

IV.3.	Биосинтез кофакторов.	86
	Литература	88
V.	Транспорт и накопление ионов металлов в биологии.	90
УЛ	Введение.	90
V.2.	Биодоступность ионов металлов.	93
V.2.1.	Железо: анализ проблемы.	94
V.3.	Общие свойства транспортных систем.	96
V.3.1.	Каналы.	98
V.3.2.	Переносчики.	98
V.3.3.	Насосы.	99
V.4.	Проблемы транспорта ионов металлов на примере железа.	102
V.4.1.	Хелатирование.	103
V.4.2.	Восстановление.	103
V.4.3.	Повышение кислотности.	106
V.4.4.	Система транспорта железа: транспортеры Fe ²⁺	106
V.4.5.	Системы транспорта железа: транспорт железа(II) с участием оксидаз и пермеаз.	107
V.4.6.	Транспорт Fe ²⁺ и транспорт с участием оксидаз и пермеаз: сравнение стратегий.	107
V.4.7.	Транспорт железа у млекопитающих: комбинация стратегий.	108
V.5.	Транспорт других ионов металлов, отличных от железа.	109
V.6.	Механизмы накопления ионов металлов и резистентность организмов.	110
V.6.1.	Ферритин.	111
V.6.2.	Металлотнионин.	112
V.6.3.	Другие внутриклеточные хелатирующие агенты.	112
V.6.4.	Внутриклеточный транспорт в накоплении ионов металлов и/или резистентности.	113
V.6.5.	Вытеснение.	114
V.6.6.	Детоксикация.	114
V.6.7.	Экструзия.	114
V.7.	Внутриклеточный транспорт ионов металлов и пути их переноса.	115
V.7.1.	Пути переноса.	115
V.7.2.	Металлошапероны.	116
V.8.	Заключение.	116
	Литература.	117

VI.	Биоминералы и биоминерализация	120
VI.1.	Введение	120
VI.2.	Биоминералы: типы и функции.	120
VI.2.1.	Кальцийсодержащие биоминералы.	122
VI.2.2.	Диоксид кремния (кремнезем).	124
VI.2.3.	Оксиды железа.	124
VI.2.4.	Сульфиды.	125
VI.3.	Общие принципы биоминерализации.	126
VI.3.1.	Биологически индуцируемая и биологически контролируемая биоминерализация.	126
VI.3.2.	Биоминерализация на границе раздела.	127
VI.3.3.	Биоминерализация на органической матрице.	129
VI.3.4.	Зарождение кристаллов на матрице.	131
VI.3.5.	Рост биоминералов.	134
VI.3.6.	Образование структуры и формы в процессе биоминерализации (морфогенез).	135
VI.3.7.	Агрегаты высокого порядка.	137
VI.4.	Заключение.	139
	Литература	140
VII.	Металлы в медицине	142
VII.1.	Введение.	142
VII.2.	Терапевтические средства, содержащие металл.	145
VII.2.1.	Противоопухолевые терапевтические агенты.	145
VII.2.2.	Противоартритные (противоревматоидные) препараты, содержащие золото.	163
VII.2.3.	Литий: контроль биполярных эмоциональных расстройств.	166
VII.2.4.	Противоязвенные препараты, содержащие висмут.	167
VII.3.	Контрастные и диагностические агенты.	169
VII.3.1.	Радиодиагностические и радиотерапевтические агенты.	169
VII.3.2.	Контрастные агенты для МРТ.	176
VII.4.	Молекулярные мишени.	181
VII.4.1.	Металлоферменты.	181
VII.4.2.	Миметики инсулина.	182
VII.4.3.	Противомикробные и противовирусные агенты.	185
VII.4.4.	Миметики супероксиддисмутазы.	188
VII.4.5.	Оксид азота.	190

VII.5.	Метаболизм металлов как цель терапии.	.191
VII.5.1.	Минеральные добавки.	.191
VII.5.2.	Медь: болезни Вильсона и Менкеса.	.193
VII.5.3.	Талассемия.	.194
VII.6.	Заключение.	.195
	Благодарности.	.197
	Литература.	.197

Часть Б

Биологические системы, содержащие ионы

VIII.	Транспорт и накопление ионов металлов.	.202
VIII.1.	Трансферрин.	.202
VIII.1.1.	Введение: метаболизм и химия железа в водной среде.	.202
	VIII.1.1.1. Польза и вред железа в биологических системах.	.202
VIII.1.2.	Трансферрин: транспортный белок сложных организмов.	.203
	VIII.1.2.1. Номенклатура и полная структура.	.203
	VIII.1.2.2. Анион-зависимое связывание железа в трансферринах.	.204
	VIII.1.2.3. Лиганды для связывания железа.	.204
VIII.1.3.	Функция трансферрина как донора железа.	.205
VIII.1.4.	Взаимодействие трансферрина с НФЕ.	.207
	Литература.	.207
VIII.2.	Ферритин.	.209
VIII.2.1.	Введение: потребность в ферритине.	.209
VIII.2.2.	Ферритин: природный нанореактор для железа и кислорода.	.210
	VIII.2.2.1. Минерализация ферритина: поступление железа.	.211
	VIII.2.2.2. Деминерализация ферритина и поры, управляемые ферритином.	.215
	VIII.2.2.3. Гены ферритина.	.216
	Литература.	.217
VIII.3.	Сидерофоры.	.218
VIII.3.1.	Введение: необходимость сидерофоров.	.218
VIII.3.2.	Структура сидерофоров.	.218
VIII.3.3.	Термодинамика координации иона Fe(III) сидерофорами.	.220
VIII.3.4.	Внешнемембранные рецепторные белки Fe(III)-сидерофоров.	.221
VIII.3.5.	Морские сидерофоры.	.223
	Литература.	.226

VIII.4.	Металлотионеины	226
VIII.4.1.	Введение	226
VIII.4.2.	Классы металлотионеинов	227
VIII.4.3.	Индукция и выделение	228
VIII.4.4.	Структурные и спектральные свойства	229
VIII.4.5.	Реакционная способность и функции	232
	Литература	234
VIII.5.	Транспортирующие медь АТФазы	235
VIII.5.1.	Введение: болезни Вильсона и Менкеса	235
VIII.5.2.	Структура и функции	235
VIII.5.3.	Связывание иона металла и изменения конформации	237
	Литература	239
VIII.6.	Металлошапероны	239
VIII.6.1.	Введение	239
VIII.6.2.	Потребность в металлошаперонах	240
VIII.6.3.	СОХ17	242
VIII.6.4.	АТХ1	243
VIII.6.5.	Медный шаперон для SOD1	246
VIII.6.6.	Металлошапероны для других металлов?	247
VIII.6.7.	Заключение	248
	Литература	248
IX.	Химия гидролиза	251
X.1.	Металлозависимые лиазы и гидролазы.	
	(I) Общий метаболизм	251
IX. 1.1.	Введение	251
IX. 1.2.	Магний	252
	IX. 1.2.1. Ксилоизомераза и изоцитратлиаза	253
	IX. 1.2.2. Глутаминсинтетаза и L-аспартаза	255
IX. 1.3.	Цинк	256
	IX. 1.3.1. Карбоангидраза	257
	IX. 1.3.2. Карбоксипептидаза А	258
	IX. 1.3.3. Алкогольдегидрогеназа печени	260
IX. 1.4.	Марганец	260
	IX. 1.4.1. Аргиназа	260
	Литература	263
IX.2.	Металлозависимые лиазы и гидролазы.	
	(II) Биохимия нуклеиновых кислот	264
IX.2.1	Введение	264
IX.2.2	Магний-зависимые ферменты	264
	IX.2.2.1. Характеристика промотируемой магнием активности в биохимии нуклеиновых кислот	264

IX.2.2.2.	Аналоги магния в исследованиях механизма	267
IX.2.2.3.	Исследование механизма	268
IX.2.2.4.	Примеры металлоферментов в биохимии нуклеиновых кислот	269
IX.2.3.	Кальций	273
IX.2.3.1.	Стафилококковая нуклеаза и ДНКаза I	273
IX.2.3.2.	Фосфолипаза A2.	274
IX.2.4.	Цинк	276
IX.2.4.1.	Щелочная фосфатаза	276
IX.2.4.2.	Пурпурная кислая фосфатаза	277
IX.2.4.3.	Трехъядерные цинксодержащие ферменты.	278
Литература		280
IX.3.	Уреаза	281
IX.3.1.	Введение	281
IX.3.2.	Структура нативной уреазы.	281
IX.3.3.	Структура комплекса уреазы с аналогом переходного состояния при гидролизе мочевины и с аналогом субстрата.	282
IX.3.4.	Механизм действия уреазы, основанный на структуре ее комплексов.	285
IX.3.5.	Структура комплексов уреазы с конкурентными ингибиторами	287
IX.3.6.	Молекулярные основы активации уреазы <i>in vivo</i> и транспорта никеля	290
Литература		293
IX.4.	Аконитаза	295
IX.4.1.	Введение.	295
IX.4.2.	Стереохимия реакции изомеризации цитрата в изоцитрат.	296
IX.4.3.	Характеристики и функция Fe-S-кластера.	297
IX.4.4.	Остатки аминокислот в активном центре и механизм реакции	299
IX.4.5.	Реакционная способность кластеров и клеточная функция.	302
Литература		303
IX.5.	Каталитические нуклеиновые кислоты.	303
IX.5.1.	Введение и открытие каталитических нуклеиновых кислот.	303
IX.5.2.	Возможности и эффективность каталитических нуклеиновых кислот.	304
IX.5.3.	Классификация каталитических нуклеиновых кислот с гидролитической активностью	304
IX.5.4.	Ионы металлов как важные кофакторы каталитических нуклеиновых кислот.	311
IX.5.5.	Взаимодействие ионов металлов с каталитическими нуклеиновыми кислотами.	311
IX.5.6.	Роль ионов металлов в каталитических нуклеиновых кислотах	312
IX.5.7.	Расширение круга каталитических нуклеиновых кислот с использованием ионов переходных металлов.	314

IX.5.8.	Применение каталитических нуклеиновых кислот.	316
IX.5.9.	От металлопротеинов к металлокаталитическим нуклеиновым кислотам.	317
	Литература.	317
X.	Перенос электронов, дыхание и фотосинтез.	322
X.1.	Белки переносчики электронов.	322
X.1.1.	Введение.	322
X.1.2.	Определяющая роль восстановительных потенциалов.	324
	X.1.2.1. Координационная сфера.	326
	X.1.2.2. Доступность растворителя.	326
	X.1.2.3. Влияние общего заряда координационного полиэдра металла в присутствии большого числа ионов металла.	327
	X.1.2.4. Влияние дробных зарядов белка.	328
	X.1.2.5. Влияние зарядов на поверхности белка.	330
	X.1.2.6. Гемовые и голубые медные белки.	331
	X.1.2.7. Влияние присутствия более одного окислительно-восстановительного центра.	333
X.1.3.	Железосерные белки.	334
	X.1.3.1. Рубредоксины.	336
	X.1.3.2. Высокопотенциальные железосерные белки.	338
	X.1.3.3. Белки Риске.	340
	X.1.3.4. 2Fe-28-Ферредоксины.	341
	X.1.3.5. 4Fe ⁸ -Ферредоксины.	342
X.1.4	Цитохромы.	344
	X.1.4.1. Моногемовые цитохромы.	346
	X.1.4.2. Мультигемовые цитохромы.	350
X.1.5.	Медьсодержащие белки.	353
	X.1.5.1. Укладка купредоксина.	354
	X.1.5.2. Голубые медные белки.	356
	X.1.5.3. Биядерный центр Си ₄	357
X.1.6.	Роль размера кофактора.	359
X.1.7.	Взаимодействия донор-акцептор.	361
	Литература.	364
X.2.	Перенос электрона белками.	369
X.2.1.	Введение.	369
X.2.2.	Основные концепции.	370
	X.2.2.1. Теория Маркуса.	371
X.2.3.	Полуклассическая теория переноса электрона.	373
	X.2.3.1. Энергии реорганизации Ru-модифицированных металлопротеинов.	375
	X.2.3.2. Электронное взаимодействие.	380
	X.2.3.3. График туннелирования.	383
	Литература.	390

X.3.	Фотосинтез и дыхание.	393
X.3.1.	Введение.	393
X.3.2.	Качественные аспекты хемиосмотической гипотезы фосфорилирования Митчелла.	394
X.3.3.	Восстановительные потенциалы.	394
X.3.4.	Увеличение до максимума свободной энергии и производство АТФ . . .	397
X.3.5.	Количественные аспекты хемиосмотической гипотезы фосфорилирования Митчелла.	398
X.3.6.	Клеточные структуры, участвующие в процессе преобразования энергии: сходство бактерий, митохондрий и хлоропластов.	401
X.3.7.	Дыхательная цепь.	403
X.3.8.	Фотосинтетическая электронтранспортная цепь.	411
X.3.9.	Основа биологического метаболизма O_2/H_2O : активные центры, содержащие металлы и радикалы.	422
	Литература.	424
X.4.	Образование дикислорода: фотосистема II.	426
X.4.1.	Введение.	426
X.4.2.	Активность фотосистемы II: катализируемые светом 2- и 4-электронные окислительно-восстановительные химические реакции.	428
X.4.3.	Структура белков ФС II и редокс-кофакторы.	429
X.4.4.	Неорганические ионы фотосистемы II.	434
	X.4.4.1. Марганец.	434
	X.4.4.2. Кальций.	438
	X.4.4.3. Хлорид-ион.	440
X.4.5.	Моделирование структуры Mn-кластера фотосистемы II.	441
X.4.6.	Модели механизма фотосинтетического окисления воды.	442
	Литература.	445