

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. 2 / И. Бертини, Г. Грей, Э. Стифель, Дж. Валентине ; пер. с англ. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. — 623 с. : ил., [16] с. цв. вкл. — (Лучший зарубежный учебник).

ISBN 978-5-9963-1146-0 (Т. 2)

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. 2 содержит главы XI—XIV, дополнительный материал по основам биологии, биохимии и координационной химии, а также приложение и предметный указатель.

Для студентов старших курсов и аспирантов, а также научных

работников-

УДК 577+546

ББК 28.072

ISBN 978-5-9963-1146-0 (Т. 2)

ISBN 978-5-9963-0534-6

© Copyright © 2007 by University  
Science Books

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

# Оглавление

|              |   |           |
|--------------|---|-----------|
| <b>XI.</b>   | <b>Метаболизм кислорода</b>   | <b>5</b>  |
| <b>XI.1.</b> | <b>Реакционная способность и токсичность кислорода</b>                        | <b>5</b>  |
| XI.1.1.      | Введение  | 5         |
| XI.1.2.      | Химия дикислорода   | 6         |
| XI.1.2.1.    | Термодинамика   | 6         |
| XI.1.2.2.    | Кинетика  | 8         |
| XI.1.2.3.    | Свободнорадикальное автоокисление   | 10        |
| XI.1.2.4.    | Каким образом ферменты преодолевают кинетические барьеры?                     | 12        |
| XI.1.3.      | Токсичность дикислорода   | 12        |
| XI.1.3.1.    | Введение  | 12        |
| XI.1.3.2.    | Образование реакционноспособных активных метаболитов кислорода <i>in vivo</i> | 13        |
| XI.1.3.3.    | Низкомолекулярные антиоксиданты   | 14        |
| XI.1.3.4.    | Окислительное повреждение биологических молекул                               | 16        |
| XI.1.3.5.    | Связь между биохимией оксида азота и молекулярного кислорода                  | 20        |
| Литература   |   | 20        |
| <b>XI.2.</b> | <b>Супероксиддисмутазы и супероксидредуктазы</b>                              | <b>21</b> |
| XI.2.1.      | Введение  | 21        |
| XI.2.2.      | Химия супероксида   | 22        |
| XI.2.3.      | Механизм действия супероксиддисмутазы и супероксидредуктазы                   | 24        |
| XI.2.3.1.    | Окисление супероксида с образованием молекулярного кислорода                  | 24        |
| XI.2.3.2.    | Восстановление супероксида с образованием пероксида водорода                  | 24        |
| XI.2.4.      | Ферменты супероксиддисмутаза и супероксидредуктаза                            | 26        |
| XI.2.4.1.    | Медь/цинк-зависимая супероксиддисмутаза                                       | 26        |
| XI.2.4.2.    | Марганец-зависимая супероксиддисмутаза и железо-зависимая супероксиддисмутаза | 30        |
| XI.2.4.3.    | Никель-зависимая супероксиддисмутаза  | 32        |
| XI.2.4.4.    | Супероксидредуктаза   | 33        |
| Литература   |   | 34        |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>XI.3. Пероксидаза и каталазы . . . . .</b>  | <b>35</b> |
| XI.3.1. Введение. . . . .  | 35        |
| XI.3.2. Общая структура. . . . .   | 37        |
| XI.3.3. Структура активного центра. . . . .  | 38        |
| XI.3.4. Механизм. . . . .  | 40        |
| XI.3.5. Восстановление соединений I и II. . . . .  | 43        |
| Литература. . . . .  | 48        |
| <b>XI.4. Переносчики дикислорода. . . . .</b>  | <b>50</b> |
| XI.4.1. Введение: биологическая система транспорта дикислорода. . . . .  | 50        |
| XI.4.2. Термодинамические и кинетические аспекты<br>транспорта дикислорода. . . . .                            | 51        |
| XI.4.2.1. Термодинамические аспекты связывания дикислорода. . . . .  | 53        |
| XI.4.2.2. Кинетические аспекты связывания молекулярного кислорода . . . . .                                    | 55        |
| XI.4.3. Кооперативный эффект и транспорт дикислорода. . . . .  | 56        |
| XI.4.3.1. Некооперативное связывание дикислорода. . . . .  | 56        |
| XI.4.3.2. Кооперативное связывание дикислорода. . . . .  | 56        |
| XI.4.3.3. Физиологические выгоды кооперативного<br>связывания кислорода. . . . .                               | 58        |
| XI.4.3.4. Модель кооперативного эффекта<br>Моно-Уаймена-Шанжё. . . . .   | 59        |
| XI.4.4. Биологические переносчики дикислорода. . . . .   | 60        |
| XI.4.4.1. Семейство гемоглобинов. . . . .  | 60        |
| XI.4.4.2. Семейство гемоцианинов. . . . .  | 68        |
| XI.4.4.3. Семейство гемэритринов. . . . .  | 70        |
| XI.4.5. Белковый контроль химии молекулярного кислорода,<br>железа, меди и кобальта. . . . .                   | 74        |
| XI.4.5.1. Роль белка в защите фрагмента M-0 <sub>2</sub> . . . . .   | 74        |
| XI.4.5.2. Модулирование сродства к лиганду при помощи белка . . . . .  | 77        |
| XI.4.6. Структурное обоснование сродства к лигандам<br>для переносчиков кислорода. . . . .                     | 84        |
| XI.4.6.1. Избирательность связывания молекулярного кислорода<br>и монооксида углерода с миоглобинами. . . . .  | 85        |
| XI.4.6.2. Структурное обоснование очень высокого сродства<br>к молекулярному кислороду. . . . .                | 90        |
| XI.4.6.3. Структурное обоснование кооперативного<br>связывания лигандов в гемоглобинах млекопитающих. . . . .  | 91        |
| XI.4.7. Заключение. . . . .  | 95        |
| XI.4.7.1. Будущее модельных систем. . . . .  | 95        |
| XI.4.7.2. Осталось ли что-то неясное в механизме<br>биологического транспорта и накопления кислорода?. . . . . | 95        |
| Литература. . . . .  | 96        |

|   |            |
|---|------------|
| <b>XI.5. Ферменты, активирующие молекулярный кислород . . . .</b>                 | <b>100</b> |
| <b>XI.5.1. Введение: превращение переносчиков в активаторы. . . . .</b>           | <b>100</b> |
| XI.5.1.1. Цитохром P450: парадигма гема. . . . .                                  | 101        |
| XI.5.1.2. Моноксигеназы с биядерными активными центрами. . . .                    | 109        |
| <b>XI.5.2. Моноядерные негемовые металлоцентры,</b>                               |            |
| <b>  активирующие молекулярный кислород. . . . .</b>                              | <b>116</b> |
| XI.5.2.1. Противоопухолевый препарат блеомицин. . . . .                           | 117        |
| XI.5.2.2. Медьсодержащие гидроксилазы: DBN и РИМ. . . . .                         | 119        |
| XI.5.2.3. Ферменты, содержащие Fe(II)   |            |
| и фациальную триаду 2-His-I-карбоксилах. . . . .                                  | 121        |
| XI.5.2.4. Ре(III)-Диоксигеназы:   |            |
| исключение из общей модели механизма. . . . .                                     | 128        |
| <b>Литература. . . . .</b>  | <b>130</b> |
| <br><b>XI.6. Восстановление дикислорода до воды:</b>                              |            |
| <b>  цитохром-с-оксидаза. . . . .</b>   | <b>135</b> |
| <b>XI.6.1. Введение. . . . .</b>  | <b>135</b> |
| <b>XI.6.2. Кристаллическая структура цитохром-с-оксидазы бычьего сердца . . .</b> | <b>137</b> |
| XI.6.2.1. Структура белковой части. . . . .                                       | 137        |
| XI.6.2.2. Структуры металлоцентров в самой крупной субъединице. . .               | 139        |
| XI.6.2.3. Структура Си <sub>A</sub> -центра. . . . .                              | 142        |
| <b>XI.6.3. Механизм реакции. . . . .</b>  | <b>142</b> |
| XI.6.3.1. Перенос электронов внутри фермента. . . . .                             | 142        |
| XI.6.3.2. Восстановление молекулярного кислорода. . . . .                         | 144        |
| XI.6.3.3. Перенос протонов в цитохром-с-оксидазе. . . . .                         | 145        |
| XI.6.3.4. Идентификация путей переноса протонов посредством                       |            |
| сайт-направленного мутагенеза. . . . .  | 148        |
| XI.6.3.5. Перенос протонов. . . . .   | 149        |
| <b>Литература. . . . .</b>  | <b>151</b> |
| <br><b>XI.7. Восстановление O<sub>2</sub> до воды: мультимедные оксидазы</b>      | <b>154</b> |
| <b>XI.7.1. Введение. . . . .</b>  | <b>154</b> |
| <b>XI.7.2. Распространенность и общие свойства. . . . .</b>                       | <b>155</b> |
| XI.7.2.1. Аскорбатоксидаза. . . . .   | 155        |
| XI.7.2.2. Лакказы. . . . .  | 155        |
| XI.7.2.3. Церулоплазмин. . . . .  | 155        |
| XI.7.2.4. Нитритредуктаза. . . . .  | 155        |
| <b>XI.7.3. Функции. . . . .</b>   | <b>156</b> |
| XI.7.3.1. Аскорбатоксидаза. . . . .   | 156        |
| XI.7.3.2. Лакказы. . . . .  | 156        |
| XI.7.3.3. Церулоплазмин. . . . .  | 156        |
| XI.7.3.4. Нитритредуктаза. . . . .  | 157        |
| <b>XI.7.4. Кристаллические структуры. . . . .</b>                                 | <b>157</b> |
| XI.7.4.1. Общая молекулярная организация. . . . .                                 | 157        |
| XI.7.4.2. Медные центры. . . . .  | 160        |

|             |   |     |
|-------------|---|-----|
| XI.7.5.     | Взаимосвязь структуры и функций. . . . .  | 165 |
| XI.7.5.1.   | Аскорбатоксидаза и лакказы. . . . .   | 165 |
| XI.7.5.2.   | Церулоплазмин. . . . .  | 167 |
| XI.7.6.     | Перспективы. . . . .  | 169 |
| Литература. | . . . . .   | 170 |
| XI.8.       | Механизмы восстановления дикислорода до $H_2O$ . . . . .  | 173 |
| Литература. | . . . . .   | 176 |
| XII.        | Метаболизм водорода, углерода, азота и серы. . . . .  | 177 |
| XII.1.      | Метаболизм водорода и гидрогеназы. . . . .  | 177 |
| XII.1.1.    | Введение: микробиология и биохимия водорода. . . . .  | 177 |
| XII.1.2.    | Структуры гидрогеназ. . . . .   | 178 |
| XII.1.2.1.  | Fe-Fe-Гидрогеназы. . . . .  | 178 |
| XII.1.2.2.  | Ni-Fe-Гидрогеназы. . . . .  | 180 |
| XII.1.3.    | Биосинтез. . . . .  | 182 |
| XII.1.4.    | Механизм действия гидрогеназ. . . . .   | 182 |
| XII.1.5.    | Регуляция молекулярным водородом. . . . .   | 186 |
| Литература. | . . . . .   | 187 |
| XII.2.      | Роль металлоферментов в восстановлении соединений с одним атомом углерода. . . . .                                      | 190 |
| XII.2.1.    | Введение: участие металлоферментов в восстановлении соединений с одним атомом углерода до $CH_4$ и $CH_3COOH$ . . . . . | 190 |
| XII.2.2.    | Доноры и акцепторы электронов в окислительно-восстановительных реакциях одноуглеродных соединений. . . . .              | 193 |
| XII.2.2.1.  | Водород как донор электронов для окислительно-восстановительных реакций одноуглеродных соединений. . . . .              | 193 |
| XII.2.2.2.  | Акцепторы электронов. . . . .   | 194 |
| XII.2.3.    | Двухэлектронное восстановление $CO_2$ до формиат-иона. . . . .  | 194 |
| XII.2.3.1.  | СО-Дегидрогеназа. . . . .   | 194 |
| XII.2.3.2.  | Формиатдегидрогеназа. . . . .   | 197 |
| XII.2.3.3.  | Формилметанофурандегидрогеназа. . . . .   | 197 |
| XII.2.4.    | Превращение между окислительными уровнями формиат $\rightarrow$ формальдегид $\rightarrow$ метанол. . . . .             | 198 |
| XII.2.5.    | Перенос металлической группы: метилтрансферазы. . . . .   | 199 |
| XII.2.6.    | Восстановление или карбонилирование металлической группы. . . . .   | 201 |
| XII.2.6.1.  | Ацетил-СоА-синтаза. . . . .   | 202 |
| XII.2.6.2.  | Метил-СоМ-редуктаза. . . . .  | 203 |
| XII.2.6.3.  | Гетеродисульфидредуктаза. . . . .   | 205 |
| XII.2.7.    | Заключение. . . . .   | 206 |
| Литература. | . . . . .   | 206 |

|   |     |
|---|-----|
| ХИ.3. Биологическая фиксация азота и нитрификация. . . . .                                      | 211 |
| ХП.3.1. Введение. . . . .   | 211 |
| ХП.3.2. Биологическая фиксация азота:<br>когда и как она появилась в процессе эволюции. . . . . | 212 |
| ХП.3.2.1. Биологическая фиксация азота и фотосинтез. . . . .                                    | 213 |
| ХП.3.2.2. Типы нитрогеназ. . . . .  | 213 |
| ХП.3.3. Азотфиксирующие микроорганизмы и злаковые культуры. . . . .                             | 215 |
| ХП.3.4. Взаимосвязь между нитрогеназами. . . . .  | 216 |
| ХП.3.4.1. Мо-Нитрогеназа. . . . .   | 217 |
| ХП.3.4.2. V-Нитрогеназа и железосодержащая нитрогеназа. . . . .                                 | 219 |
| ХП.3.4.3. Нитрогеназа бактерий <i>Streptomyces thermoautotrophicus</i> . . . . .                | 219 |
| ХП.3.5. Структуры белковых компонентов Мо-нитрогеназы и их комплекса. . . . .                   | 220 |
| ХИ.3.5.1. Fe-Блок. . . . .  | 220 |
| ХП.3.5.2. МоFe-Блок. . . . .  | 222 |
| ХП.3.5.3. Простетическая группа FeМо-кофактора. . . . .   | 224 |
| ХИ.3.5.4. Простетическая группа Р-кластера. . . . .   | 225 |
| ХИ.3.5.5. Комплекс МоFe-белка с Fe-белком. . . . .  | 227 |
| ХП.3.6. Механизм действия нитрогеназы. . . . .  | 229 |
| ХП.3.6.1. Модель Лью Торнели (Lowe-Thorneley model). . . . .                                    | 229 |
| ХП.3.6.2. Роль $MgATP \rightleftharpoons$ в катализе. . . . .                                   | 231 |
| ХП.3.6.3. Где и как происходит связывание субстратов и ингибиторов?. . . . .                    | 232 |
| ХП.3.6.4. Каким образом поставляются протоны и электроны?. . . . .                              | 233 |
| ХИ.3.7. Нерешенные вопросы в механизме фиксации азота. . . . .                                  | 235 |
| ХП.3.8. Что такое биологическая нитрификация?. . . . .  | 236 |
| ХП.3.9. Ферменты нитрификации у автотрофов. . . . .   | 237 |
| ХП.3.9.1. Аммиакмонооксигеназа. . . . .   | 237 |
| ХП.3.9.2. Гидроксиламинооксидоредуктаза. . . . .  | 238 |
| ХП.3.9.3. Нитритоксидоредуктаза. . . . .  | 242 |
| ХП.3.10. Нитрификация у гетеротрофов. . . . .   | 242 |
| ХП.3.11. Анаэробное окисление $NH_3$ (процесс Анамтмох). . . . .                                | 244 |
| ХП.3.12. Нерешенные вопросы в механизме нитрификации. . . . .                                   | 244 |
| Литература. . . . .   | 245 |
| ХИ.4. Метаболизм азота: денитрификация. . . . .   | 249 |
| ХП.4.1. Введение. . . . .   | 249 |
| ХП.4.2. Ферменты денитрификации. . . . .  | 250 |
| ХП.4.2.1. Диссимиляционные нитратредуктазы. . . . .   | 250 |
| ХП.4.2.2. Диссимиляционные нитритредуктазы. . . . .   | 251 |
| ХИ.4.2.3. Редуктазы оксида азота(II). . . . .   | 260 |
| ХП.4.2.4. Редуктаза оксида азота(I). . . . .  | 262 |
| ХП.4.3. Заключение. . . . .   | 263 |
| Литература. . . . .   | 265 |

|  |            |
|--|------------|
| <b>ХII.5. Метаболизм серы</b> . . . . .  | <b>269</b> |
| ХII.5.1. Введение. . . . .   | 269        |
| ХII.5.2. Биологическая роль соединений серы. . . . .                               | 270        |
| ХII.5.3. Биологический цикл серы . . . . .   | 272        |
| ХII.5.3.1. Диссимиляция. . . . .   | 274        |
| ХII.5.3.2. Ассимиляция. . . . .  | 278        |
| ХII.5.3.3. Металлоферменты сульфатовосстанавливающих бактерий . . . . .            | 279        |
| Литература. . . . .  | 281        |
| <b>ХII.6. Ферменты, содержащие молибден</b> . . . . .                              | <b>283</b> |
| ХII.6.1. Введение. . . . .   | 283        |
| ХII.6.2. Активные центры ферментов, содержащих Мо. . . . .                         | 286        |
| ХII.6.2.1. Семейства Мо-содержащих ферментов. . . . .                              | 287        |
| ХII.6.2.2. Оксомолибденовые центры и перенос атома кислорода . . . . .             | 288        |
| ХII.6.2.3. Лиганд МРТ<br>и связывание дитиолоновых лигандов на Мо-центрах. . . . . | 294        |
| ХII.6.3. Молибденсодержащие ферменты. . . . .                                      | 299        |
| ХII.6.3.1. Семейство ДМСО-редуктазы. . . . .                                       | 299        |
| ХII.6.3.2. Семейство сульфитоксидазы. . . . .                                      | 304        |
| ХII.6.3.3. Семейство ксантиндегидрогеназы/оксидазы. . . . .                        | 308        |
| ХII.6.3.4. СО-Дегидрогеназы. . . . .   | 312        |
| ХII.6.4. Заключение. . . . .   | 315        |
| Литература. . . . .  | 315        |
| <b>ХII.7. Ферменты, содержащие вольфрам</b> . . . . .                              | <b>318</b> |
| ХII.7.1. Введение. . . . .   | 318        |
| ХII.7.2. Биохимические свойства W-содержащих ферментов. . . . .                    | 320        |
| ХII.7.2.1. Семейство альдегид-ферредоксин-оксидоредуктаз. . . . .                  | 320        |
| ХII.7.2.2. Семейство форматдегидрогеназ. . . . .                                   | 323        |
| ХII.7.2.3. Семейство ацетиленгидратаз. . . . .                                     | 324        |
| ХII.7.3. Структурные свойства W-содержащих ферментов. . . . .                      | 325        |
| ХII.7.4. Спектральные свойства W-содержащих ферментов. . . . .                     | 328        |
| ХII.7.5. Механизм действия W-содержащих ферментов. . . . .                         | 330        |
| ХII.7.6. Модельные комплексы вольфрама. . . . .                                    | 330        |
| ХII.7.7. Сравнение вольфрама и молибдена. . . . .                                  | 331        |
| Литература. . . . .  | 333        |
| <b>ХIII. Металлоферменты с радикальными интермедиатами</b> . . . . .               | <b>335</b> |
| ХIII.1. Введение в химию свободных радикалов. . . . .                              | 335        |
| ХIII.1.1. Введение. . . . .  | 335        |
| ХIII.1.2. Стабильность и реакционная способность свободных радикалов . . . . .     | 337        |

|   |            |
|---|------------|
| XIII.1.3. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса. . . . .                                    | 338        |
| XIII.1.4. Биологические радикальные комплексы. . . . .  | 339        |
| Литература. . . . .   | 340        |
| <b>XIII.2. Кобаламины. . . . .</b>  | <b>341</b> |
| XIII.2.1. Введение. . . . .   | 341        |
| XIII.2.2. Номенклатура и химические свойства. . . . .   | 342        |
| XIII.2.3. Ферментативные системы, использующие AdoCbl. . . . .  | 343        |
| XIII.2.3.1. Общие сведения о механизмах<br>AdoCbl-зависимых ферментов. . . . .                            | 343        |
| XIII.2.3.2. Диолдегидраза и метилмалонил-СоА-мутаза. . . . .  | 346        |
| XIII.2.3.3. Этаноламин-аммиак-лиаза: определение структуры<br>интермедиатов методами ЭПР и ENDOR. . . . . | 349        |
| XIII.2.4. Нерешенные вопросы<br>функционирования AdoCbl-зависимых ферментов. . . . .                      | 351        |
| XIII.2.4.1. Механизм гомолиза связи углерод-кобальт<br>остается неизвестным. . . . .                      | 351        |
| XIII.2.4.2. Термодинамика гомолиза связи углерод-кобальт<br>остается неизвестной. . . . .                 | 351        |
| XIII.2.4.3.5'-dA <sup>+</sup> : интермедиат или переходное состояние?. . . . .                            | 352        |
| XIII.2.4.4. Механизмы перегруппировок остаются неизвестными. . . . .                                      | 352        |
| XIII.2.5. MeCbl-Зависимая метионинсинтаза в качестве примера. . . . .                                     | 352        |
| XIII.2.6. Нерешенные вопросы механизма реакций переноса<br>метиловой группы с участием MeCbl. . . . .     | 355        |
| Литература. . . . .   | 355        |
| <b>XIII.3. Рибонуклеотидредуктазы. . . . .</b>  | <b>360</b> |
| XIII.3.1. Введение: три класса рибонуклеотидредуктаз. . . . .   | 360        |
| XIII.3.1.1. Различные металлы-кофакторы и свободные радикалы. . . . .                                     | 360        |
| XIII.3.1.2. Химическое обоснование<br>необходимости образования радикалов. . . . .                        | 362        |
| XIII.3.2. Механизмы образования радикалов. . . . .  | 362        |
| XIII.3.2.1. I класс: активация молекулярного кислорода<br>и образование тирозильного радикала. . . . .    | 363        |
| XIII.3.2.2. II класс: активация аденозилкобаламина<br>и образование радикала цистеинила. . . . .          | 364        |
| XIII.3.2.3. III класс: активация S-аденозилметионина<br>и образование глицильного радикала. . . . .       | 366        |
| XIII.3.3. Заключение. . . . .   | 367        |
| Литература. . . . .   | 368        |
| <b>XIII.4. Роль Fe-S-кластеров в генерировании радикалов. . . . .</b>                                     | <b>369</b> |
| XIII.4.1. Введение. . . . .   | 369        |
| XIII.4.1.1. Использование SAM. . . . .  | 370        |
| XIII.4.1.2. Железосерные кластеры. . . . .  | 370        |
| XIII.4.1.3. Механизмы катализа. . . . .   | 373        |



|  |     |
|--|-----|
| XIII.4.2. Образование глицильного радикала. . . . .                            | 376 |
| XIII.4.2.1. Активирующий фермент пируват-формат-лиазы. . . . .                 | 377 |
| XIII.4.2.2. Активирующий фермент анаэробной<br>рибонуклеотидредуктазы. . . . . | 378 |
| XIII.4.2.3. Активирующий фермент бензилсукцинатсинтазы. . . . .                | 379 |
| XIII.4.3. Реакции изомеризации. . . . .  | 379 |
| XIII.4.4. Биосинтез коферментов. . . . .                                       | 380 |
| XIII.4.4.1. Биотинсинтаза. . . . .   | 380 |
| XIII.4.4.2. Синтаза липосвой кислоты. . . . .                                  | 382 |
| XIII.4.4.3. Копропорфириноген-III-оксидаза. . . . .                            | 382 |
| XIII.4.5. Репарация ДНК. . . . .   | 383 |
| XIII.4.6. SAM-Радикальные ферменты: общие свойства. . . . .                    | 385 |
| Литература. . . . .  | 386 |
| XIII.5. Галактозооксидаза. . . . .   | 387 |
| XIII.5.1. Введение. . . . .  | 387 |
| XIII.5.2. Структура активного центра. . . . .                                  | 388 |
| XIII.5.3. Окислительно-восстановительные реакции. . . . .                      | 388 |
| XIII.5.4. Механизм каталитического цикла. . . . .                              | 391 |
| XIII.5.5. Механизм биогенеза кофермента. . . . .                               | 393 |
| Литература. . . . .  | 395 |
| XIII.6. Аминоксидазы. . . . .  | 396 |
| XIII.6.1. Введение. . . . .  | 396 |
| XIII.6.2. Описание структуры. . . . .  | 396 |
| XIII.6.3. Взаимосвязь структуры и функций. . . . .                             | 398 |
| XIII.6.4. Обсуждение механизмов. . . . .                                       | 398 |
| XIII.6.5. Биогенез аминоксидаз. . . . .  | 401 |
| XIII.6.6. Заключение. . . . .  | 401 |
| Литература. . . . .  | 403 |
| XIII.7. Липоксигеназа. . . . .   | 404 |
| XIII.7.1. Введение. . . . .  | 404 |
| XIII.7.2. Структура. . . . .   | 405 |
| XIII.7.3. Механизм. . . . .  | 406 |
| XIII.7.4. Кинетика. . . . .  | 409 |
| Литература. . . . .  | 410 |
| XIV.    Рецепторы ионов металлов и передача сигнала. . . . .                   | 412 |
| XIV.1. Металлорегуляторные белки. . . . .                                      | 412 |
| XIV.1.1. Введение: сайты структурных ионов металлов. . . . .                   | 412 |

|   |     |
|---|-----|
| XIV.1.2. Структурные цинковые домены . . . . .  | 413 |
| XIV.1.3. Передача сигнала с участием ионов металлов. . . . .  | 419 |
| XIV.1.4. Металлорегуляторные белки. . . . .   | 422 |
| XIV.1.5. Регуляция транскрипции металлами. . . . .  | 423 |
| XIV.1.6. Регуляция посттранскрипционных<br>процессов металлами. . . . .   | 430 |
| XIV.1.7. Регуляция металлами посттрансляционных процессов. . . . .  | 431 |
| Литература. . . . .   | 433 |
| XIV.2. Структурные цинк-связывающие домены. . . . .   | 434 |
| XIV.2.1. Введение. . . . .  | 434 |
| XIV.2.2. Молекулярные и макромолекулярные взаимодействия. . . . .   | 435 |
| XIV.2.3. Координация и замещение металла. . . . .   | 437 |
| XIV.2.3.1. Цинк и кобальт. . . . .  | 437 |
| XIV.2.3.2. Мышьяк, кадмий и свинец. . . . .   | 440 |
| XIV.2.4. «Цинковые пальцы» и дизайн белков. . . . .   | 441 |
| Литература. . . . .   | 442 |
| XIV.3. Кальций в клетках млекопитающих. . . . .   | 445 |
| XIV.3.1. Введение. . . . .  | 445 |
| XIV.3.2. Концентрации $\text{Ca}^{2+}$ в высших организмах. . . . .   | 445 |
| XIV.3.3. Внутриклеточная $\text{Ca}^{2+}$ -система передачи сигнала. . . . .  | 447 |
| XIV.3.4. Распространенный сайт связывания $\text{Ca}^{2+}$ : EF-рука. . . . .   | 450 |
| XIV.3.5. Структурные изменения белков-модуляторов<br>(кальмодулина, тропонина С), индуцированные $\text{Ca}^{2+}$ . . . . . | 452 |
| XIV.3.6. Связывание $\text{Ca}^{2+}$ в буферных или транспортных белках. . . . .  | 458 |
| Литература. . . . .   | 461 |
| XIV.4. Монооксид азота. . . . .   | 462 |
| XIV.4.1. Введение: физиологическая роль и химические свойства<br>оксида азота. . . . .                                      | 462 |
| XIV.4.2. Химия активации кислорода. . . . .   | 465 |
| XIV.4.3. Общие сведения о структуре NO-синтазы. . . . .   | 466 |
| XIV.4.4. Механизм действия NO-синтазы. . . . .  | 470 |
| Литература. . . . .   | 470 |

## Дополнительный материал

|  |     |
|--|-----|
| Д.1. БИОЛОГИЯ, биохимия И ЭВОЛЮЦИЯ клетки. . . . . | 474 |
| Д.1.1. Многообразие жизни. . . . .                 | 474 |
| Д.1.2. Эволюция. . . . .                           | 479 |

|              |   |            |
|--------------|---|------------|
| Д.1.3.       | Геномы и протеомы. . . . .  | 487        |
| Д.1.4.       | Клеточные компоненты. . . . .   | 489        |
| Д.1.4.1.     | Нуклеиновые кислоты: ДНК и РНК. . . . .   | 491        |
| Д.1.4.2.     | Белки. . . . .  | 497        |
| Д.1.4.3.     | Липиды и мембраны. . . . .  | 503        |
| Д.1.4.4.     | Углеводы. . . . .   | 506        |
| Д.1.5.       | Метаболизм. . . . .   | 509        |
| Д.1.5.1.     | Запасание энергии. . . . .  | 514        |
| Д.1.5.2.     | Гликолиз. . . . .   | 515        |
| Д.1.5.3.     | Цикл лимонной кислоты. . . . .  | 516        |
| Д.1.5.4.     | Дыхание. . . . .  | 516        |
| Д.1.5.5.     | Брожение. . . . .   | 518        |
| Д.1.5.6.     | Фотосинтез. . . . .   | 518        |
| Литература.  | . . . . .   | 520        |
| <b>Д.11.</b> | <b>Основы координационной химии. . . . .</b>  | <b>522</b> |
| Д.П.1.       | Введение. . . . .   | 522        |
| Д.И.2.       | Комплексообразование в воде. . . . .  | 522        |
| Д.И.3.       | Влияние ионов металлов на $pK_a$ лигандов. . . . .                                      | 525        |
| Д.П.4.       | Специфичность лигандов: жесткие и мягкие. . . . .                                       | 526        |
| Д.Н.5.       | Координационная химия и теория поля лигандов. . . . .                                   | 528        |
| Д.П.5.1.     | Октаэдрическое поле. . . . .  | 528        |
| Д.И.5.2.     | Тетраэдрическое поле. . . . .   | 529        |
| Д.П.5.3.     | Другие случаи: аксиально искаженные октаэдрические<br>и плоско-квадратные поля. . . . . | 530        |
| Д.П.5.4.     | Расщепление полей лигандов: спектроскопический ряд. . . . .                             | 531        |
| Д.Н.6.       | Следствия из теории поля лигандов. . . . .  | 532        |
| Д.Н.6.1.     | Электронная спектроскопия поглощения. . . . .   | 532        |
| Д.П.6.2.     | Парамагнетизм. . . . .  | 534        |
| Д.И.6.3.     | Энергии стабилизации полей лигандов<br>и периодические свойства. . . . .                | 535        |
| Д.П.6.4.     | Эффект Яна-Теллера и комплексы<br>с искаженной координацией. . . . .                    | 536        |
| Д.П.7.       | Кинетические аспекты связывания ионов металлов. . . . .                                 | 538        |
| Д.П.7.1.     | Скорость обмена лигандов. . . . .   | 538        |
| Д.П.7.2.     | Механизмы обмена. . . . .   | 540        |
| Д.И.8.       | Окислительно-восстановительные потенциалы<br>и реакции переноса электронов. . . . .     | 540        |
| Д.П.8.1.     | Окислительно-восстановительные реакции. . . . .   | 540        |
| Д.И.8.2.     | Механизмы реакций переноса электронов. . . . .  | 542        |
| Д.И.8.3.     | Внешнесферный механизм. . . . .   | 542        |
| Д.П.8.4.     | Внутрисферный механизм. . . . .   | 542        |
| Литература.  | . . . . .   | 544        |

## Приложения

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| Пл.    | Список сокращений . . . . .                      | 546 |
| П.Н.   | Перечень основных понятий . . . . .              | 556 |
| П.Ш.   | Литература по бионеорганической химии            | 575 |
| fl.IV. | База данных по структурам белков (PDB): введение | 579 |
|        | Предметный указатель . . . . .                   | 581 |