

Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, Т.Р. Татарчук

Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Біонеорганічна хемія»

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Сіренко Г.О., Кузишин О.В., Татарчук Т.Р. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Біонеорганічна хемія». – Методична розробка. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В.Стефаника, 2010. – 8 с.

Репрезентовано навчальну програму поглибленого вивчення спеціального курсу «Біонеорганічна хемія». Програма містить розділи: координаційна хемія; взаємодія йонів металів з амінокислотами і пептидами та хелатними агентами і білками; роль металопротеїнів у накопиченні і транспорті первнів; реакції лігандів, що зумовлені координацією з металом, і металоферменти; оксидаційно-відновні процеси; порфіринові сполуки та їх ліганди; взаємодія металів з іншими простетичними групами; фізико-хемічні методи дослідження тощо. Затверджено на засіданні катедри неорганічної та фізичної хемії 29 грудня 2010 року (протокол № 5).

Навчальна програма призначена для підготовки студентів за спеціальністю «Хемія» в університетах класичного типу. Літ. джерел 21.

Ключові слова: стереохемія, амінокислоти, пептиди, сидерохроми, феритин, трансферини, церулоплазмін, гемеритрин, гемоціанін, карбоксипептидаза, карбоангідрази, кінази, оксидази, гемоглобін, міоглобін, цитохроми, пероксидази, хлорофіл.

Програма постуила до редакції 31.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.

I. Координаційна хемія

Розділ 1. Структура і стереохемія координаційних сполук.

Координаційне число і стереохемія. Координаційне число 2. Координаційне число 3. Координаційне число 4. Тетраedr. Плоский квадрат. Координаційне число 5. Координаційне число 6. Координаційне число 7. Координаційне число 8. Координаційне число 9. Координаційні числа більше 9. Координаційні числа і стереохемія комплексів звичайних перехідних первнів. Титан. Ванадій. Хром. Манган. Ферум. Кобальт. Нікол. Купрум. Цинк. Молибден і Вольфрам. Чинники, які впливають на координаційне число і стереохемію. Ефекти йонів металів. Йони лужних і лужноземельних металів. Йони перехідних металів. Властивості ліганда. Донорні атоми. Розмір ліганда. Стереохемія ліганда. Хелатні кільця. Стереоізомерія. Конфігураційні ізомери. Діастереомери. Оптичні ізомери. Конформаційна ізомерія. Конформаційна ізомерія в хелатах.

Розділ 2. Стійкість координаційних сполук.

Чинники, які впливають на стійкість комплексів йонів металів. Природа йона металу. Заряд і розмір йона металу. Жорстка і м'яка природа йонів металів і донорних атомів лігандів.

Послідовність Ірвінга-Уільямса стійкості комплексів йонів металів першого перехідного ряду. Природа ліганда. Основність ліганда. Хелатний ефект. Макроциклічний ефект. Змішані (або потрійні) комплекси. Оптично активні ліганди і стереоселективність. Деякі біохемічні ліганди. Амінокислоти. Пептиди. Нуклеотиди і нуклеїнові кислоти. Порфірини.

Розділ 3. Електронна будова комплексів феруму.

Теорія поля лігандів для октаедричних комплексів. Комплекси Fe^{2+} . Комплекси Fe^{3+} . Спектри переносу заряду. Димерні комплекси Fe^{3+} . Оксомостикові димери. Дигідроксомостикові димери. Електронна будова модельних хелатів Феруму і споріднених сполук, які є показними для біології. Димери ферумпорфірину. Гідроксиди ферум(III)гемопроетейнів. Гемеритрин та проблема зв'язування кисню.

II. Взаємодія йонів металів з амінокислотами і пептидами та хелатними агентами і білками

Розділ 4. Комплекси металів з амінокислотами і пептидами.

Функціональні групи амінокислот і пептидів як металзв'язуючі центри. Кінцеві аміногрупи.

Кінцеві карбоксильні групи та карбоксильні групи бічних ланцюгів. Пептидні групи. Атоми Оксигену пептидних груп. Пептидні атоми Нітрогену. Імідазольні атоми Нітрогену. Взаємодії метал-імідазолів без утворення хелатів. Хелатоутворення з гістидином. Гідроксильні атоми Оксигену бічних ланцюгів. Сульфгідрильні атоми Сульфуру. Тіоестерні атоми Сульфуру. Мостикові (дисульфідні) атоми Сульфуру. Інформація, яку отримують під час дослідження «модельних сполук».

Розділ 5. Транспорт сполук феруму мікробами (сидерохром).

Термінологія. Класифікація. Біосинтез. Біологічна дія. Структура сидерохром. Розповсюдження. Властивості. Методи дослідження. Феноляти. Ентеробактин. 2-N-6-N-Ди(2,3-діоксибензоїл)-L-лізин(II). 2,3-Діоксибензоїлгліцин (ітоєва кислота). Гідроксамати. Родина феріхрому. Родина родоторулієвої кислоти. Аеробактин. Родина мікобактину. Родина фузариніну. Родина феріоксаміну. Інші сполуки.

Розділ 6. Йонофори – хелатні агенти для лужних металів.

Основні структурні особливості йонофорів. Специфічні групи йонофорів. Макротетралічні актини. Еніатин. Валіноміцин. Граміцидин. Поліциклічні естери. Катйонна селективність. Карбоксилатні йонофори. Динаміка комплексоутворення з йонофорами. Транспортні рівноваги, які каталізуються йонофорами. Застосування йонофорів.

Розділ 7. Комплекси металів з білками.

Комплекси металів з білками і методи їх дослідження. рН та інші чинники, які впливають на спорідненість йона металу до ліганду. Йони Цинку і сироватковий альбумін. Взаємодія Цинку з інсуліном. Комплекси йону Купруму з окситоцином і вазопресином. Взаємодія метміоглобіну кашалота з йонами Купруму і Цинку. Комплекси йонів Купруму з сироватковим альбуміном. Взаємодія йонів металів з рибонуклеазою.

III. Роля металопротейнів у накопиченні і транспорті первнів

Розділ 8. Феритин.

Феритин як сполука, яка накопичує Ферум. Отримання і характеристика феритину. Видалення Феруму з феритину: отримання і властивості білка апоферитина, який не містить Феруму. Четвертинна структура апоферитину. Морфологія та атомна структура феритинових ядер. Електронна мікроскопія. Розсіяння Х-променів під малими кутами. Дослідження дифракції Х-променів з великими кутами розсіяння і

дифракції електронів на Ферумвмісних ядрах феритину та їх аналогах. Магнітна сприйнятливості і спектри Мессбауера феритину і гідролізатів Fe(III). Атомна структура ядер феритину. Зв'язок білкової оболонки з ядром, яке містить гідрат Ферум оксиду. Вплив ферумвмісного компоненту на властивості і структуру білка. Біосинтез феритину і його синтез *in vitro*. Механізм утворення феритину з апоферитину. Мобілізація феруму з феритину.

Розділ 9. Трансферини (сидерофіліни).

Історія і номенклатура. Виділення і очищення. Сироватковий трансферин. Кональбумін. Лактоферин. Хемічний склад. Амінокислотний склад. Пептидні карти. Вуглеводний склад і структура. Імунохемія. Основні фізичні властивості. Молекулярна маса. Оптичні властивості. Гідродинамічні властивості. Субодична структура. Металзв'язуючі центри. Значення констант зв'язування. Типи і стани йонів металів, специфічно зв'язаних з трансферином. Роля бікарбонату. Кінетика зв'язування Феруму. Спектроскопічні дослідження. Оптичні дослідження. Дослідження дисперсії оптичного обертання і кругового дихроїзму. Спектроскопія магнітного резонансу. Вивчення хемічної модифікації. Металзв'язуючі центри сидерофілінів. Біологічні функції сидерофілінів. Фізіологічна потреба. Взаємодія трансфери-ретiculoцит. Трансферин як буфер для йонів Феруму. Біологічна функція кональбуміну і лактоферину. Генетична різноманітність трансферинів.

Розділ 10. Церулоплазмін.

Фізичні і хемічні властивості церулоплазміну. Стан Купруму в церулоплазміні. Число атомів Купруму в молекулі церулоплазміну. Властивості церулоплазміну, зумовлені наявністю Купруму. Ступінь окиснення Купруму в церулоплазміні. Обмін Купруму церулоплазміну на Купрум з розчинів його солей. Апоцерулоплазмін. Оксидазні властивості церулоплазміну. Неоднорідність і генетичний поліморфізм церулоплазміну. Характеристика церулоплазміну як глікопротеїду. Біосинтез церулоплазміну.

Розділ 11. Гемеритрин.

Розповсюдження білка серед живих організмів і його виділення. Хемічні форми гемеритрину. Рівновага взаємодії з киснем. Процеси окиснення і реакції з малими молекулами. Утворення субодичиць. Координація Феруму в білку. Магнітні і спектральні властивості активного центру. Модельні сполуки. Гемеритрин. Спектри поглинання і кругового дихроїзму (КД). Магнітна сприйнятливості. Спектри Мессбауера. Електронний парамагнітний резонанс. Будова активного центру. Метгемеритрин. Оксигемеритрин. Деоксогемеритрин. Будова і функції гемеритрину.

Розділ 12. Гемоціанін.

Розповсюдження в тваринному світі. Молекулярна маса і четвертинна структура. Спектри поглинання. Зв'язування кисню. Зв'язування інших лігандів. Старіння і регенерація. Апогемоціанін і реставрація гемоціаніну. Центри зв'язування Купруму.

IV. Реакції лігандів, що зумовлені координацією з металом, і металоферменти

Розділ 13. Активація малих молекул під час координації з металами.

Основні ефекти координації. Каталіз нуклеофільної атаки. Деякі важливі гідролітичні процеси. Естери амінокислот. Пептидні зв'язки. Фосфатні зв'язки. Окисно-відновні властивості лігандів. Маскування реакційної здатності лігандів у комплексах. Активація малих молекул за допомогою координації.

Розділ 14. Металоферменти.

Роль йонів металів у механізмі каталітичної дії ферментів. Комплекси з містковими лігандами. Комплекси з містковими металами. Комплекси з ферментом в якості містка. Експериментальні підходи до вивчення металоферментів. Електронний парамагнітний резонанс (ЕПР). Парамагнітні ефекти на швидкості ядерної магнітної релаксації ядер лігандів. Загальні положення. Явище посилення та його застосування. Заміна металу на інший метал. Дегідрогенази. Вміст металу і деякі загальні підходи під час виявлення та кількісної оцінки йонів металу, зв'язаних з білком. Каталітична роль зв'язаного металу. Піридиннуклеотидзалежні окисні декарбоксилази. Ферменти метаболізму CO₂. Біотинвмісні ферменти. Ферменти карбоксилювання фосфоеноліпівуату. Рибулозо-1,5-дифосфаткарбоксилаза. Декарбоксилази. Тіамінпірофосфатзалежні ферменти. Ізомерази. Пентозізомерази. Гексозо- і пентозофосфатізомерази. Інші ізомерази. Мутази і трансферази. Фосфоглюкомутаза і інші мутази. Трансферази. Альдолази. Гідролази і амонійліази. Гідролази. Енолаза. Аконітаза. Інші гідролази. Амонійліази. Гідролази. Гідролази, які містять Ca²⁺. Аргіназа. Синтетази. Синтетази, що каталізують відщеплення пірофосфату. Ацетилкофермент А-синтетаза. Аміноацил-тРНК-синтетази. Синтетази, що каталізують відщеплення ортофосфату. Формілтетрагідрофолатсинтетаза. Біотинкарбоксилази. Глутамінсинтетаза.

Розділ 15. Карбоксипептидаза А та інші пептидази.

Карбоксипептидаза А бика: виділення,

властивості і специфічність. Структура карбоксипептидази А та її комплексу з гліцилтирозином. Загальний опис конформації білка. Активний центр. Конформація білка. Цинк. Комплекс КПА з гліцилтирозином. Додаткові структурні дослідження. Моделювання. Комплекси з інгібіторами. Апофермент і метали, що відрізняються від Цинку. Ферментативна активність карбоксипептидази А. Кінетика (огляд). Кінетико-структурні кореляції. Приєднання субстратів і інгібіторів. Залежність активності від рН. Хемічне вивчення ролі різних залишків в активному центрі. Модифікація залишків в центрі зв'язування субстратів. Хемічна природа лігандів, зв'язаних з металом, і дисульфідний зв'язок. Механізм дії. Аналіза кристалічної структури. Деякі альтернативні механізми. Специфічність та зміна конформації. Проміжні сполуки і стадія, яка лімітує швидкість. Інші пептидази. Карбоксипептидаза В. Інші карбоксипептидази і прокарбоксипептидази. Лейцинамінопептидаза. Деякі інші металвмісні протеїнази.

Розділ 16. Карбоангідраза.

Ізоферменти і видові варіанти – фізико-хемічні властивості. Амінокислотний склад. Карбоангідрази рослин. Інші карбоангідрази. Послідовність амінокислот. Кислотно-основні властивості. Спектри поглинання і оптична активність. Оптичне обертання. Металокарбоангідрази: апоферменти, зв'язування металу, спектри поглинання і зв'язування інгібіторів. Апофермент. Ферментативна активність і стійкість комплексів метал-білок. Спектри поглинання і оптична активність. Зв'язування інгібіторів. Комплекси карбоангідрази з сульфамідами. Утворення комплексів, константи дисоціації. Спектри поглинання і круговий дихроїзм. Взаємодія з сульфамідами, які містять хромофори. Оптичні спектри. Флуоресценція. Фосфоресценція. Ядерний магнітний резонанс (ЯМР) і електронний парамагнітний резонанс (ЕПР). Карбоангідраза з спіновими мітками. Магнітна сприйнятливості. Х-структурна аналіза карбоангідрази С людини. Механізм дії.

Розділ 17. Фосфатний перенос і його активація йонами металів; лужна фосфатаза.

Фосфати і біоенергетика. Потенціали переносу фосфорильної групи. Фосфорилування і фосфороліз. Механізми переносу фосфату. Розщеплювання зв'язків Р-О і Х-О. Гідроліз. Фосфатази і фосфотрансферази. Потреба йонів металів. Лужна фосфатаза. Приєднання металів. Фосфорилфермент. Приєднання фосфату. Моделі активного центру. Роль йонів металів. Потрійні комплекси ферментів з металами і субстратами. Нейтралізація заряду. Поляризація. Активація води. Стереохемічні моделі.

Розділ 18. Кінази.

Загальні властивості кіназ. Природа кіназних реакцій. Рівновага метал-субстрат. Швидкості утворення МАДФ⁻ і МАТФ²⁻. Структура комплексів метал-нуклеотид: у розчині; на ферменті. Кінетичні дослідження кіназ. Методи дослідження фермент-субстратних комплексів у рівновазі. Застосування методів магнітного резонансу. Електронний парамагнітний резонанс (ЕПР). Ядерний магнітний резонанс (ЯМР). Окремі ферменти. Креатинкіназа. Аргінінкіназа. Піруваткіназа. Фосфоенолпіруваткарбоксихіназа (фосфопіруваткарбоксиліаза). Аденілаткіназа. Гексокіназа. 3-Фосфогліцераткіназа. Фосфофруктокіназа. Нуклеозидифосфаткіназа.

V. Оксидатійно-відновні процеси

Розділ 19. Оксидатійно-відновні реакції координаційних сполук.

Теоретичні підходи. Поверхня потенційної енергії. Опис за допомогою методу резонансу. Опис за допомогою методу збурень. Тунельний ефект. Енергія взаємодії. Елементарні стадії. Утворення попереднього комплексу. Перебудова внутрішньої сфери. Перебудова розчинника. Теорія та експериментальні результати. Реакції обміну електроном. Перехресні реакції перенесення електрона. Одноелектронний і двоелектронний переноси. Мостикові групи. Гідроксил та інші неорганічні аніони. Органічні мостикові групи. Окисно-відновні реакції, які лімітуються конформаційними змінами або процесами заміщення. Окисне приєднання.

Розділ 20. Каталіз йонами металів реакцій молекулярного кисню.

Енергетика відновлення кисню. Реакції проникнення. Повне проникнення з розривом зв'язку O-O. Ферментативні системи. Модельні системи. Реакції неповного проникнення. Гідроген пероксид як окисник. Реакції гідроксилування. Гідроксилування за допомогою реактиву Фентона. Модельні пероксидазні системи. Ферменти пероксидазної дії. Гідроксилування під час безпосереднього відновлення молекулярного кисню. Монооксигенази або ферменти із змішаною оксидазною функцією. Природа відновника у ферментативних системах із змішаною оксидазною функцією. Механізм стадії проникнення кисню. Радикальні реакції неповного проникнення кисню. Проникнення без розриву зв'язку O-O. Реакції без проникнення, під час яких кисень відновлюється до гідроген пероксиду. Синтетичні і природні переносники кисню. Отримання і властивості синтетичних переносників кисню. Геометрична будова деяких переносників кисню. Реакції переносників кисню. Модельні системи. Окиснення аскорбінової кислоти, яке каталізується йонами металів та

йонами хелатованих металів. Окиснення катехінів. Системи, що моделюють амінооксидази. Ферментативні системи. Реакції повного відновлення O₂ до H₂O без проникнення кисню в субстрат. Вільнорадикальні реакції без проникнення кисню в субстрат. Диспропорціонування гідроген пероксиду. Моделі каталази. Комплекси Cu(II) з поліамінами. Комплекси Mn(II) і Fe(III) з триетилентетраміном. Ферменти каталазної дії.

Розділ 21. Купрумвмісні оксидази.

Форми Купруму в купрумвмісних оксидазах. «Синій» йон. Спектральні характеристики. Моделі оточення «синього» йона Cu²⁺. «Не синій» йон Cu²⁺. Спектральні характеристики. Роль «не синій» йонів Cu²⁺ в каталітичній активності оксидаз. «ЕПР-недетектований» Купрум. Каталітична активність купрумвмісних оксидаз. Кінетика окисно-відновних реакцій, які каталізуються лаказою. Функції різних типів атомів Купруму в оксидазних реакціях.

Розділ 22. Ферредоксини та інші ферум-сульфурвмісні білки.

Номенклатура. Білки типу 1-Fe-S і 2-Fe-S. Білки типу 4-Fe-S. Білки типу 8-Fe-S.

Розділ 23. Біонеорганічна хемія фіксації молекулярного азоту.

Хемія диНітрогену. Біологічна фіксація молекулярного азоту. Хемічні і фізичні властивості N₂-ази. Нітрогеназа. Мо-Fe-білок. Моделі. Нітрогеназна реакція. Джерела і переносники електронів. Енергія. Реакції відновлення, що каталізується нітрогеназою. Реакції молекулярного водню. Інгібітори. Механізми біологічної фіксації N₂. Нітридний механізм. Діазеновий і (або) гідразіновий механізми. Допоміжні функції металів в біологічній фіксації N₂. Абіологічна фіксація молекулярного азоту. Процес Габера-Боша. Гомогенний каталіз. Комплекси N₂ з перехідними металами. Комплекси, стабілізовані амоніаком та амінами. Комплекси, стабілізовані фосфінами. Зв'язок метал-N₂. Реакції некаталітичної фіксації N₂.

VI. Порфіринові сполуки та їх ліганди

Розділ 24. Ферумпорфірини-геми і геміни.

Структура порфіринів з природних гемів. Похідні природних гемів. Похідні гема *a*. Похідні гема *b* і гема *s*. Похідні гема *c*. Синтетичні порфірини. Вплив структури порфіринів на їх властивості. Геміни з одним аксіальним лігандом. Геміни з двома транс-аксіальними лігандами. μ -Оксобісгеміни. Ферум(III) порфірини.

Розділ 25. Гемоглобін і міоглобін.

Координаційна хемія гемоглобіну і міоглобіну. Геометрія комплексів. Спінний стан. Необхідність наявності ферум(II). Роль порфірину. Взаємодії, які включають порфірин та інші частини комплексу. Вплив виведення феруму з площини порфіринового кільця. Значення площинної будови порфірину. Роль ліганда в п'ятому координаційному положенні. Зв'язок Оксиген-Ферум. Орієнтація Оксигену відносно гема. Перенесення електронів від Феруму до Оксигену. Оборотно окиснення гема. Роль білка в попередженні автоокиснення гема. Зв'язування лігандів з міоглобіном. Роль амінокислотних залишків білка в оточенні гема. Вплив конформацій білкової частини гемоглобіну і міоглобіну. Конформаційні зміни, індуковані лігандами. Аlostеричний зв'язок між активним центром в шостому координаційному положенні та іншими центрами. Зв'язування лігандів з гемоглобіном. Конформаційні зміни, які викликаються взаємодією лігандів з гемоглобіном. Х-структурні дослідження. Спектральні методи. Функціональне значення конформаційних змін. Дистальна сторона гема. Проксимальна сторона гема. Рівноваги і кінетика зв'язування лігандів з гемоглобіном. Дослідження рівноваг. Кінетичні дослідження. Нееквівалентність α - і β -субодиноць. Дисоціація гемоглобіну. Чинники, які впливають на рівновагу і кінетику взаємодії з лігандами. Взаємодія між субодиноцями (міжгемова взаємодія). Вплив гема. Вплив білка. Ускладнення, викликані контактами субодиноць. Джерела енергії взаємодії.

Розділ 26. Цитохроми *b* і *c*.

Цитохроми *c*. Цитохроми *c* свавців. Первинна структура. Лігандні групи. Пропіонатні зв'язки. Міжгір'я для гема, яка утворюється поліпептидним ланцюгом. Повна структура цитохрому *c*. Взаємодія білка з простетичною групою. Перенос електронів. Інші цитохроми *c* евкаріотів. Цитохроми *c* прокаріотів. Цитохром *c*₂. Цитохром *c*₃. Цитохром *c'* і *ce'*. Цитохроми *b*-типу. Цитохром *b*. Цитохроми *b*₅. Цитохром *b*-555. Цитохром *b*-562. Цитохром *b*₂. Цитохроми *P*-450.

Розділ 27. Цитохромоксидаза.

Очищені препарати цитохромоксидази. Методи виділення. Визначення молекулярної маси ферменту. Склад цитохромоксидази. Спектральні властивості. Спектри поглинання. Круговий дихроїзм і дисперсія оптичного обергання. Простетичні групи. Гем *c*. Властивості Феруму. Властивості Купруму. Дослідження спектрів ЕПР Купруму. Оксидаційно-відновні потенціали. Реакції цитохромоксидази. Реакції з цитохромом *c*. Реакції з киснем. Реакції Купруму. Реакції з інгібіторами.

Розділ 28. Пероксидази і каталази.

Пероксидаза. Розповсюдження в природі. Ізоферменти. Номенклатура. Властивості пероксидази хрому (ПОХ). Сполуки пероксидази хрому (ПОХ) з гідроген пероксидом. Пероксидазне окиснення амінів. Анілін. Неорганічні каталізатори та анілін. *n*-Толуїдин. Неорганічні каталізатори і *n*-толуїдин. Мезидин (2,4,6-триметиланілін). Каталізатори і мезидин. 4-Метокси-2,6-диметиланілін. Диметиланілін. *n*-Анізидин. *n*-Хлоранілін. *n*-Флуоранілін: ферментативний розрив зв'язку С–F. Інші *n*-галогенаніліни. Реакції перелікування. Бензидинова проба крові і пов'язані з нею дослідження. Пероксидазне окиснення сумішей. Окиснення фенолів. Ферментативне окиснення –CH₃ до –CHO. 2,3,5,6-Тетраметилфенол. Гваякол. Гідроксильні радикали і система пероксидаза – гідроген пероксид. Механізм дії пероксидази. Окиснення системою пероксидази інших речовин. Манган. Хелатовані йони Феруму. Каталази. Розповсюдження в природі. Номенклатура. Механізм дії каталази. Деякі неорганічні моделі каталази. Сумісна дія каталази і пероксидази.

Розділ 29. Хлорофіл.

Загальні відомості. Властивості хлорофілів. Координаційні властивості Магнію в хлорофілі. Електронодонорні та електроноакцепторні властивості хлорофілу. Спектроскопія хлорофілів. Хлорофіл-хлорофільна (внутрішня) взаємодія. ІЧ-спектри в ділянці поглинання карбонільної групи (1800-1600 см⁻¹). Спектри ядерного магнітного резонансу (ЯМР). Хлорофіл-хлорофільні олігомери. Хлорофіл-лігандна (зовнішня) взаємодія. Дослідження взаємодії хлорофіл-ліганд методами ІЧ-спектроскопії. Взаємодія хлорофіл-ліганд за даними спектроскопії ЯМР. Взаємодія хлорофілу з біфункціональними лігандами. Взаємодія хлорофілу з водою. Взаємодія хлорофілу з феофітином. Рівноважні перетворення хлорофілвмісних частинок. Форми хлорофілу, які поглинають у довгохвильовій частині спектру. Розгортка електронних спектрів. Електронні спектри димерів хлорофілу *a*. Електронні спектри олігомерів хлорофілу *a*. Електронні спектри аддуктів хлорофілу з біфункціональними лігандами. Електронні спектри Triptonema aequalis. Фотоактивність частинок, які містять хлорофіл. Сигнали ЕПР мономерних комплексів хлорофілу. Сигнали ЕПР димерів та олігомерів хлорофілу. Сигнали ЕПР гідратованих олігомерів (Chl·H₂O)_n. Спектри ЕПР фотосинтезуючих організмів. Ширина ліній в спектрах ЕПР хлорофільних частинок. Походження сигналу I. Модель фотосинтезуючої одиниці.

Розділ 30. Коринноїди.

Номенклатура. Основні хемічні властивості. Порівняльна хемія кобальт(III)коринноїдів.

Структура кориноїдів. Деякі властивості, які визначаються атомом Кобальту та аксіальними лігандами. *цис*- і *транс*-Ефекти. Електронні спектри поглинання. Кобальт(II) кориноїди. Кобальт(I) кориноїди. Реакції кобальткориноїдів. Реакції з сульфурвмісними лігандами. Реакції з карбон оксидом. Реакції кобальторганічних комплексів. Фотоліз. Термоліз. Відновне розщеплення. Реакції нуклеофільного заміщення карбонвмісних лігандів. Реакції з електрофілами. Кислотне розщеплення. Реакції з йодом. Реакції з йонами металів. Ферментативні реакції, які залежать від кориноїдів. Біосинтез коферментів, що містять залишок 5'-дезоксаденозину. Метилмалоніл-КоА-мутаза. Глутаматмутаза і α -метилглютаратмутаза. Дегідратаза діолів. Дезаміназа етаноламіну. L- β -Лізинмутаза. Рибонуклеотидредуктаза. Метіонінсинтетаза (5-N-метилтетрагідрофолатгомоцистеїнкобаламін-трансфераза). Метіонін-синтетаза і метилтрансфераза. Ацетатсинтетаза. Механізм біохемічних реакцій, що проходять за участю коферменту B₁₂.

VII. Взаємодія металів з іншими простетичними групами

Розділ 31. Комплекси вітаміну B₆.

Тип і структура комплексів. Механізм утворення комплексів. Реакції в модельних системах. Реакції, що є результатом лабілізації α -гідрогену. Трансамінування. Рацемізація. β -Елюмінування. Синтез триптофану. Обмін β -протона. γ -Елюмінування. Синтез α -аміно- β -оксикислот. Реакції, що є результатом лабілізації карбоксильних груп. Реакції, що проходять внаслідок лабілізації групи R. Окисне дезамінування.

Розділ 32. Структура і реакційна здатність металофлавінових комплексів.

Хелати з переносом заряду. Хелати металів з флавохінонами. Хелати металів з флавосеміхінонами. Біохемічні функції флавінів.

VIII. Взаємодія йонів металів з нуклеїновими кислотами та їх мономерами

Розділ 33. Комплекси нуклеозидів і нуклеотидів.

Потенційні центри зв'язування металу. Стійкість комплексів металів з основами, нуклеозидами і нуклеотидами. Структура комплексів металів з нуклеозидами і нуклеотидами. Комплекси основ. Комплекси аденіннуклеозиду і аденіннуклеотиду. Комплекси інших нуклеозидів і нуклеотидів з металами.

Розділ 34. Комплекси полінуклеотидів і нуклеїнових кислот.

Йони металів і реплікація ДНК. Йони металів і транскрипція. Йони металів і трансляція. Стійкість комплексів металів з полінуклеотидами. Центри приєднання металів до полінуклеотидів. Вплив йонів металів на ДНК. Стабілізація. Розкручування і скручування. Взаємодія Hg(II) і Ag(I) з ДНК. Вплив йонів металів на РНК. Стабілізація. Стабілізація і дестабілізація різних конформацій йонами металів. Дестабілізація впорядкованої структури полірибонуклеотидів йонами металів. Деполімеризація РНК і полірибонуклеотидів йонами металів. Вплив йонів металів на ферментативне руйнування РНК і ДНК. Йони металів і нуклеопротейни.

IX. Фізико-хімічні методи дослідження

Розділ 35. X-променеве структурне дослідження металнуклеотидних і металнуклеозидних комплексів.

Металокомплекси нуклеозидів. Комплекси пуринових нуклеозидів. Комплекси піримідинових нуклеозидів. Металокомплекси нуклеотидів. Комплекси пуринових нуклеотидів. Комплекси піримідинових нуклеотидів. Динуклеотиди і транспортна РНК. Солі динуклеотидів. Металокомплекси транспортної РНК.

Розділ 36. Взаємодія між йонами металів та нуклеїновими основами, нуклеозидами і нуклеотидами в розчинах.

Місця протонування нуклеїнових основ. Фактори, що впливають на місця зв'язування йонів металів. Основність. рН. Утворення гідроксокомплексів. Природа донорного атома та йона металу. Непряме хелатування. Кінетичні фактори. Водневий зв'язок. Первинні аміногрупи. Зв'язування йона металу з нуклеїновими основами. Зв'язування уридину та тимідину; залежність від величини рН. Зв'язування гуанозину та інозиту. Зв'язування за кільцевими атомами Карбону. ЯМР-релаксаційні методи для визначення місць зв'язування. Зв'язування йона металу рибозою. *анти*-Конформація глікозидного зв'язку. Зв'язування йона металу нуклеотидами. Порівняння стійкості. Дефосфорилування, промотоване йонами металу. Кристалічні структури. Дослідження швидкості релаксації. Природа взаємодії нуклеотид – йон металу.

Розділ 37. Амбівалентні властивості нуклеотидів, які модифіковані за основами.

Нуклеотиди ряду аденін-N(1)-оксиду. Комплекси аденозин-5'-монофосфат-N(1)-оксиду. Комплекси аденозин-5'-дифосфат-N(1)-оксиду.

Нуклеотиди ряду інозин-N(1)-оксиду. Потенціальні амбівалентні властивості нуклеотидів і утворення змішаних комплексів. Інші нуклеотиди, модифіковані за основами з можливими амбівалентними властивостями.

Розділ 38. Електронна мікроскопія нуклеотидів і полінуклеотидів, які мічені важкими металами.

Електронна мікроскопія. Розрішення і контрастність. Прилади. Руйнування зразка під дією опромінення. Хемія процесу. Потенційні мітки. Прямі реакції. Селективна модифікація основ. Введення модифікованих нуклеотидів у біополімери. Визначення послідовності основ за

допомогою електронної мікроскопії.

Розділ 39. Природні макромолекули в комплексоутворенні.

Комплексоутворення з макромолекулами нуклеїнових кислот і поліпептидів. Можливі місця зв'язування і кооперативність. Структура координаційних центрів, рН-залежність і конформаційна мінливість. Модельні сполуки, низькомолекулярні і макромолекулярні. Оборотноість і її моделювання. Специфіка взаємодії макромолекула-метал. Різні підходи до процесу комплексоутворення з макромолекулами. Вплив полімерної природи лігандів.

Рекомендована література

1. **Йони металлов в биологических системах** / Под редакцией Хельмута Зигеля / Р. Геддерт, Р. Бау, Р. Мартин и др. / Пер. с англ. С.Л. Давыдовой. – Москва: Мир, 1982. – 168 с.
2. **Неорганическая биохимия** / Ред. Г. Эйхгорн / Пер. с англ. под ред. М.Е. Вольпина, К.Б. Яцимирского. – Москва: Мир, 1978. – 712 с. (I том); 736 с. (II том).

Використані джерела інформації

1. **Ахметов Н.С.** Общая и неорганическая химия. – Москва: Высш. шк., 2002. – 612с.
2. **Басов В.П., Родіонов В.М.** Хімія: Навч. посіб. 5-е вид. – Київ: Каравела, 2005. – 320 с.: іл. (13 рис.). – Табл. 7. – Бібліогр.: с. 318 (12 назв).
3. **Глінка Н.Л.** Загальна хімія / За ред. В.А.Рабіновича. – 5-е вид. – Київ: Вища шк., 1982. – 608 с.
4. **Делимарский Ю.К.** Неорганическая химия. – Киев: Высш. шк., 1973. – 196 с.
5. **Загальна та неорганічна хімія** у двох частинах: Підручник. Частина II [для студ. вищ. навч. закл.] / О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовських, С.В. Иванов; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 212 від 03.06.1999]. – Київ: Пед. преса, 2000. – 784с.: іл., 125 рис., 63 табл. – Бібліогр.: с. 771 (28 назв). – Імен. покажч.: с.772–773. – Предметн. покажч.: с.774–783. – ISBN 955-7320-13-8.
6. **Йони металлов в биологических системах** / Под редакцией Хельмута Зигеля / Р. Геддерт, Р. Бау, Р. Мартин и др. / Пер. с англ. С.Л. Давыдовой. – Москва: Мир, 1982. – 168 с.
7. **Карапетьянц М.Х., Дракин С.Н.** Общая и неорганическая химия. – Москва, 1981.
8. **Кириченко В.І.** Загальна хімія: Навчальний посібник. [для студ. інженер.-техн. спец. вищ. навч. закл.] / Віктор Іванович Кириченко; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №14/18.2–1285 від 03.06.2005]. – Київ: Вища шк., 2005. –639с.: іл., 83 рис., 80 табл. – Інформаційне середовище: на поч. розд. – Контрол. запитання: після розд. – Структурно-логічні схеми: після розд. – Бібліогр.: с. 635 (22 назви). – ISBN 966-642-182-8.
9. **Левітін Є.Я.** Загальна та неорганічна хімія. Підручник. [для студ., аспір., виклад. і практ. працівн.] / Є.Я. Левітін, А.М. Бризицька, Р.Г. Ключова; [ЦМК Мін-во охорони здоров'я України]. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2003.– Вінниця: НОВА КНИГА, 2003. – 468 с.: іл., 55 рис., 39 табл. – Предметн. покажч.: с.460–463. – ISBN 5-7766-0784-1.
10. **Нагорний П.Г., Петренко О.В.** Хімія. Посібник для студентів нехімічних спеціальностей (II видання). – Київ: Фітосоціоцентр, 2006. – 196с.
11. **Неорганическая биохимия** / Ред. Г. Эйхгорн / Пер. с англ. под ред. М.Е. Вольпина, К.Б. Яцимирского. – Москва: Мир, 1978. – 712 с. (I том); 736 с. (II том).
12. **Павлов Н.Н.** Неорганическая химия. – Москва: Высш. шк., 1986.
13. **Рипан Р., Четяну И.** Неорганическая химия. – В 2-х т. – Т. 1. – Химия металлов / Пер. с рум. Д.Г. Батыра и Х.Ш. Харитона; под ред. В.И. Спицына и И.Д. Калли. – Москва: Мир, 1971. – Т.1. – 560с.
14. **Рипан Р., Четяну И.** Неорганическая химия. – В 2-х т. – Т. 2. – Химия металлов / Пер. с рум. Д.Г. Батыра и Х.Ш. Харитона; под ред. В.И. Спицына и И.Д. Калли. – Москва: Мир, 1972. – Т.2. – 871с.: ил. (36 рис.). – Табл. 77. – Библиогр.: с.843 – 844 (66 назв). – Предм. указ.: с. 845 – 865.
15. **Романова Н.В.** Загальна та неорганічна хімія: Підручник [для студ. вищ. навч. закл.] / Неоніла Володимирівна Романова; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №13710594 від 30.06.1995]. – Київ: Ірпінь: ВТФ «Перун», 2004. –480с.: 54 рис., 30 табл. – Бібліогр.: с. 465 (25 назв). – Імен. покажч.: с. 466–467. – Предм. покажч.: с. 468–477. – ISBN 966-569-106-6.

16. Скопенко В.В., Григор'єва В.В. Найважливіші класи неорганічних сполук. – Київ: Либідь, 1996. – 152с.
17. Слободяник М.С., Гордієнко О.В., Корнілов М.Ю., Павленко В.О., Пономарьова В.В. Хімія: Навчальний посібник. – Київ: Либідь, 2003. – 352 с. – Табл. 19. – Бібліогр.: с. 340-341 (16 назв).
18. Тадеуш В.А. Взаємоперетворення в хімії: Довідник. – Київ: Юніверс, 199. – 224 с. – Рос.
19. Телегус В.С., Бодак О.І., Заречнюк О.С., Кінжибало В.В. Основи загальної хімії / За ред. В.С. Телегуса: Підручник. – Львів: Світ, 2000. – 424с.
20. Хомченко Г.П., Цитович И.К. Неорганическая химия. – Москва: Высш. шк., 1987.
21. Цветкова Л.Б., Романюк О.П. Неорганична та органічна хімія: навчальний посібник. Ч. II. – Львів: «Магнолія-2006», 2007. – 358 с.: іл. (25 рис.). – Табл. 28. – Бібліогр.: с. 355-357 (42 назви).

Укладачі:

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Кузишин О.В. – викладач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Татарчук Т.Р. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.