**Фирсова, Юлия Николаевна.**

## Кинетика и механизм действия оксидоредуктаз в присутствии искусственных металлоорганических и неорганических субстратов : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.15. - Москва, 1999. - 132 с. : ил.

## Оглавление диссертациикандидат химических наук Фирсова, Юлия Николаевна

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ВВЕДЕНИЕ

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 ГЛЮКОЗООКСИДАЗА: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ

1.1.1 Глюкозооксидаза как окислитель глюкозы

1.1.2 Физические свойства

1.1.3 Структура

1.1.4 Стабильность

1.1.5 Ингибиторы

1.1.6 Восстанавливающие субстраты

1.1.7 Механизм реакции окисления Б-глюкозы

1.1.8 Влияние рН на механизм реакции

1.1.9 Практическое применение \_

1.2 ОРГАНИЧЕСКИЕ, НЕОРГАНИЧЕСКИЕ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК МЕДИАТОРЫ ЭЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТА В БИОСИСТЕМАХ

1.2.1 Дикислород, как окисляющий субстрат глюкозооксидазы

1.2.2 Органические субстраты глюкозооксидазы

1.2.3 Неорганические субстраты глюкозооксидазы

1.2.4 Металлоорганические соединения как медиаторы электронного транспорта

1.2.5 Способы модификации фермента, поверхности электрода и медиаторов электронного транспорта

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 .ПРИБОРЫ И РЕАГЕНТЫ

2.2 МЕТОДЫ

2.2.1 Синтез солей феррициния

2.2.2 Кинетические исследования реакции окисления В-глюкозы солями феррициния, катализируемое глюкозооксидазой

2.2.3 Ингибирование ферроценкарбоновой кислотой реакции глюкозоокси-дазного восстановления Рс+РРб в присутствии Б-глюкозы

2.2.4 Определение активности глюкозооксидазы

2.2.5 Влияние этанола на каталитическую активность фермента

2.2.6 Влияние рН на кинетику глюкозооксидазного восстановления Рс+РРб"

под действием Б-глюкозы

2.2.7 Приготовление растворов феррициния для изучения эффекта катионных, анионных и неионогенных ПАВ на каталитическую активность фермента. Кинетические измерения

2.2.8 Приготовление растворов н-бутилферрициния, содержащих тритон X-

100 и ДСН. Кинетические измерения

2.2.9 Приготовление растворов н-бутилферрициния в присутствии ЦТАБ

2.2.10 Влияние различных ПАВ на скорость поглощения дикислорода

2.2.11 Приготовление растворов катионов Я-, 8- энантиомеров 2-метилферроценкарбоновой кислоты и спектрофотометрические измерения

2.2.12 Приготовление растворов комплексов 08(111) и Яи(Ш). проведение спектрофотометрических измерений

2.2.13 Влияние гистидина и глутаминовой кислоты на скорость глюкозооксидазного восстановления [Оэ^^-МегЬру^СЩО под действием Э-глюкозы

2.2.14 Эффект пиридина на пероксидазное восстановление комплекса Цифруюсь под действием Н2О2

2.2.15 Получение апо-пероксидазы

2.2.16 Встраивание модифицированного гемина в апо-пероксидазу (метод А)

2.2.17 Встраивание модифицированного гемина в апо-пероксидазу (метод Б)

Глава 3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ Б-

ГЛЮКОЗЫ ИОНАМИ ФЕРРИЦИНИЯ, КАТАЛИЗИРУЕМОГО ГЛЮКО-

ЗООКСИДАЗОЙ

3.1.1 Формальная кинетика и механизм реакции

3.1.2 Поведение замещенных солей феррициния

3.1.3 Ингибирование ферроценкарбоновой кислотой

3.1.4 Влияние этанола на каталитическую активность глюкозооксидазы 5

3.1.5 Влияние рН на кинетику глюкозооксидазного восстановления НГс+РГб"

3.1.6 Обсуждение результатов на основании модели "шар-воронка"

3.1.7 Энантиоселективное восстановление ионов феррициния, катализируемое глюкозооксидазой

3.2 РЕГУЛЯТОРНАЯ РОЛЬ ПАВ В КИНЕТИКЕ КАТАЛИЗИРУЕМОГО ГЛЮКОЗООКСИДАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ Б- ГЛЮКОЗЫ ИОНАМИ ФЕРРИЦИНИЯ И Н-БУТИЛФЕРРИЦИНИЯ

3.2.1 Влияние ПАВ на скорость ферментативного поглащения кислорода

3.2.2 Влияние концентрации феррициния на скорость его ферментативного восстановления в присутствии ПАВ

3.2.3 Влияние ПАВ на кинетику глюкозооксидазного восстановления катиона феррициния под действием Б-глюкозы

3.2.4 Влияние ПАВ на кинетику глюкозооксидазного восстановления катиона н-бутилферрициния под действием Б-глюкозы

3.3 СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ Б-ГЛЮКОЗЫ КОМПЛЕКСАМИ [МШ (Ш)2С12]+, КАТАЛИЗИРУЕМОГО ГЛЮКОЗООКСИДАЗОЙ ( М=Об, Ыи, 1Х=2,2'-БИПИРИДИН И 1,10-ФЕНАНТРОЛИН)

3.3.1 Определение стехиометрии и кинетических порядков реакции глюкозооксидазного восстановления комплексов осмия, рутения по разным реагентам

3.3.2 Влияние рН на скорость реакции окисления Б-глюкозы, катализируемого глюкозооксидазой в присутствии комплексов [08(р11еп)2С12]С1

3.3.3 Эффект ПАВ на кинетику восстановления [ОэСрЬеп^СуС! под действием Б-глюкозы

3.3.4 Влияние ¿-аминокислот на скорость реакции ферментативного восстановления комплекса [Оз(4,7-Ме2Ьру)2С12]С1

3.3.5 Эффекты аскорбиновой и глюконовой кислот на глюкозооксидазное восстановление комплексов Оэ111 под действием Б-глюкозы

3.3.6 Сравнение реакционной способности комплексов и ИРс в реакции окисления Б-глюкозы, катализируемой глюкозооксидазой

3.4 ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПЕРОКСИДАЗНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ RU(II) ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

3.4.1 Изучение кинетики пероксидазного окисления Ru(bpy)2Cl2 и Ru(phen)2Cl2 под действием пероксида водорода

3.4.2 Эффект хлорид ионов на реакцию пероксидазного окисления Ru(bpy)2Cl2 под действием пероксида водорода

3.4.3 Эффект пиридина на кинетику реакции пероксидазного окисления Ru(bpy)2Cl2 под действием пероксида водорода

3.5 ПЕРОКСИДАЗА ИЗ КОРНЕЙ ХРЕНА С МОДИФИЦИРОВАННЫМ ГЕМИНОМ В АКТИВНОМ ЦЕНТРЕ

ВЫВОДЫ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ПРИЛОЖЕНИЕ 3