



Рисунок V. 3. 11.

Смещение атома металла (Å) относительно плоскости порфиринового кольца.

Расстояние от центра плоскости, Å	Co			Fe		
	+Imid	+Imid -O ₂	+Imid -H ₂ O	+Imid	+Imid -O ₂	+Imid -H ₂ O
Смещения атома металла	0,176	-0,053*	0,040	0,296	0,182	0,102
- в присутствии дистального лиганда (абсолютные значения)	-	0,229	<u>0,136</u>	-	<u>0,114</u>	0,194

Примечание: *Знак (-) означает смещение атома металла в дистальную область относительно плоскости порфирина (см. Рис).

Таким образом, присоединение молекулы кислорода к комплексам МР и МР-Imid как для кобальта, так и для железа более выгодно, чем присоединение воды. Присутствие имидазола в качестве

второго лиганда в комплексах $MP-Im-O_2$ и $MP-Im-H_2O$ увеличивает энергию связи $Me-O_2$ и $Me-H_2O$ для железа и уменьшает для кобальта. Атом кобальта связан с порфириновым кольцом более прочно, чем железо. Расчеты геометрии и электронного строения комплексов демонстрируют сходные изменения в структуре дезоксиформы ($FeP-H_2O$) железопорфирина и оксиформы ($CoP-O_2$) кобальтопорфирина, что может свидетельствовать в пользу гипотезы о существовании гемопротеинового сенсора парциального напряжения кислорода в тканях [79].

Направленным замещением в проксимальном положении гема аминокислоты His на другой аминокислотный остаток, возможно модулировать степень связывания молекулы кислорода и других лигандов в 6-м координационном положении атома железа. В числе определяющих факторов, которые позволяют модулировать степень связывания лигандов, выступают «макроциклический эффект» и прочность связи аминокислоты с атомом Fe порфирина, величину которых можно оценить, сравнивая геометрические особенности строения и относительный размер проксимальных лигандов, уровень потенциала ионизации молекулы.

Кроме того, важно отметить, что в процессе электронного транспорта гем цитохрома принимает или отдает электрон, фактически изменяя степень окисления железа, а это – достаточно серьезные изменения в электронной структуре активного центра системы. Но этот эффект нивелируется за счет насыщения химической связи максимальным количеством электронов лиганда, что вполне справедливо именовать как *p*-электронный буфер. В этом случае достаточно высокая электронная плотность ВЗМО