

## ФОТОХИМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ СФИНГОЛИПИДОВ И МОДЕЛИРУЮЩИХ ИХ АМИНОСПИРТОВ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ $\text{Co(II)}$

Проценко К.О., Лисовская А.Г., Прокашева В.А., Шадыро О.И.

*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

Сфинголипиды являются распространенными компонентами клеточных мембран эукариот, участвуют в различных клеточных процессах, и вовлечены в развитие ряда заболеваний. Поэтому представляет интерес установить механизмы, по средствам которых сфинголипиды могут регулировать клеточные функции и патологии.

Ранее показано [1,2], что фотолиз водных дисперсий ацилсодержащих сфинголипидов - церамидов, сфингомиелинов и галактоцереброзидов - сопровождается образованием 2-гексадеценаля. Этот процесс включает стадию фотораспада по Норришу типа I исходных соединений с образованием и последующей фрагментацией N-центрированных радикалов с разрывом C-C- и OH-связей. Лизосфинголипиды, содержащие свободную аминогруппу, не подвергаются фотоиндуцированной C-C-деструкции.

В работах [3,4] была отмечена фотокаталитическая способность солей кобальта к окислению водных растворов. При изучении фотохимических реакций комплексов аминов с кобальтом (III) [4] установлено образование согласованных переходных состояний ионов кобальта (II) со свободными радикалами. В связи с чем, в работе была исследована возможность свободнорадикальной деструкции лизосфинголипидов и моделирующих их аминок спиртов в результате комплексообразования с ионами  $\text{Co(II)}$  при действии УФ-излучения. С этой целью в работе были изучены фотохимические превращения ряда аминок спиртов, такие как аминоэтанол, 1-аминопропанол-2, 3-аминоглицерин, серинол, а также C15-сфингозин - (E)-2-аминопентадец-4-ен-1,3-диол. В качестве источника УФ света использовали дуговую ртутную трубчатую лампу высокого давления (ДРТ-100) со сплошным спектром. Перед облучением УФ светом растворы аминок спиртов ( $c=0,1$  моль/л) и дисперсии C15 сфингозина ( $c=5$  ммоль/л) смешивались с раствором  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $c=0,1$  М, pH 4,6) в соотношении концентраций 1:1.

В ходе исследования было установлено, что действие ультрафиолета с ионами кобальта (II) индуцирует образование карбонильных продуктов свободнорадикальной деструкции аминок спиртов. Квантовые выходы продуктов деструкции аминок спиртов приведены в таблице.

Таблица – Квантовые выходы ( $\Phi$ , молекула/квант) образования карбонильных продуктов фотолиза деаэрированных 0,05 М растворов исследуемых аминспиртов с добавками 0,05 М растворов  $\text{CoCl}_2$

Исследуемые системы	Продукты фотолиза	$\Phi$
Серинол с добавкой $\text{CoCl}_2$	$\text{HOCH}_2\text{CHO}$	$(6,64 \pm 0,03) \times 10^{-4}$
	$\text{CH}_2\text{O}$	$(18,72 \pm 0,62) \times 10^{-4}$
Серинол без добавок	$\text{HOCH}_2\text{CHO}$	$(4,70 \pm 0,13) \times 10^{-4}$
	$\text{CH}_2\text{O}$	$(14,63 \pm 0,73) \times 10^{-4}$
3-амино-пропандиол-1,2 с добавкой $\text{CoCl}_2$	$\text{HOCH}_2\text{CHO}$	$(3,67 \pm 0,04) \times 10^{-4}$
	$\text{CH}_2\text{O}$	$(22,67 \pm 0,68) \times 10^{-4}$
3-амино-пропандиол-1,2 без добавок	$\text{HOCH}_2\text{CHO}$	$(1,17 \pm 0,05) \times 10^{-4}$
	$\text{CH}_2\text{O}$	$(8,43 \pm 0,22) \times 10^{-4}$

Накопление продуктов фотолиза 3-амино-пропандиола-1,2 в присутствии добавки  $\text{CoCl}_2$  от времени облучения линейно, в то время, как накопление продуктов фотолиза этого аминспирта без добавок не происходит. Типичная зависимость изменения концентрации гликолевого альдегида и формальдегида в облученных растворах 3-амино-пропандиола-1,2 от времени облучения приведена на рисунке. Приведенные на рисунке данные свидетельствуют о том, что данные продукты являются первичными продуктами фотолиза исходных соединений.

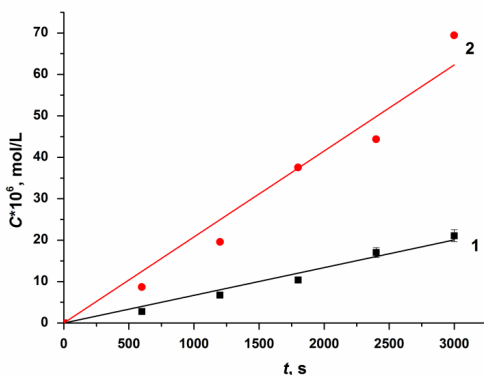


Рисунок – Накопление гликолевого альдегида (1) и формальдегида (2) в деаэрированных 0,1 М водных растворах 3-амино-пропандиола-1,2 при облучении УФ-светом в присутствии  $\text{CoCl}_2$

C15-сфингозин, в структуре которого присутствует аминокислотный фрагмент, также подвергается фотохимической деструкции в присутствии Co(II) с образованием 2-пентадеценаля. Мы предполагаем, что фотохимическая деструкция аминокислот и сфинголипидов включает стадию образования переходного комплекса аминокислотного фрагмента с ионами Co(II), который далее фрагментирует с разрывом C-C-связи.

#### Литература:

1. Lisovskaya A., Edimecheva I., Shadyro O // Lipids. – 2011. – Vol. 46. – P. 271–276.
2. Lisovskaya A., Shadyro O., Edimecheva I. // Photochem. Photobiol. – 2012. – Vol. 88. – P. 899–903.
3. Harriman A., Pickering I.J., Thomas J.M., Christensen P.A. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. – 1988. – Vol. 84. – P. 2795–2806.
4. Natarajan E., Natarajan P. // Inorg. Chem. – 1992. – Vol. 31. – P. 1215-1220.

### ВЛИЯНИЕ БЕНЗОХИНОНОВ НА СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЕ ДЕФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ГЛИЦЕРО-1-ФОСФАТА

Самович С.Н.<sup>1,2</sup>, Исайчикова Я.А.<sup>2</sup>, Якимовец О.Н.<sup>3</sup>, Едимечева И.П.<sup>1</sup>, Шадыро О.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

<sup>3</sup>ОАО «Борисовский завод медицинских препаратов», Борисов, Беларусь

Вещества, содержащие фосфоэфирные связи, играют важную роль при функционировании биосистем. Деструкция такого типа соединений приводят к существенным нарушениям в функционировании организма. Известно, что повреждение фосфолипидов может происходить не только за счет процессов окисления, которые протекают в липофильной части биомолекул, но и в результате реакций свободнорадикальной фрагментации (СФ), реализующиеся при взаимодействии активных форм кислорода с гидрофильными фрагментами глицерофосфолипидов. В наших работах показано, что в условиях гипоксии в результате СФ гидроксилсодержащих глицерофосфолипидов образуются фосфатидные кислоты (ФК). Последние в здоровых клетках играют важную роль в регулировании процессов клеточной пролиферации и апоптоза. Известно также, что ФК является липидным мессенджером в процессах, способствующих выключению апоптоза и повышению выживаемости раковых клеток. В условиях гипоксии лучшими блокаторами неферментативных путей образования ФК являются вещества хиноидного типа.