

РАДИКАЛЬНЫЕ ФЕРМЕНТАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В СТРУКТУРАХ КЛЕТКИ

Шаповалов Ю.А.

Казахский национальный университет им. аль Фараби, г.Алматы, Республика Казахстан

Основные биокаталитические процессы, протекающие в клетках, невозможны без образования и участия в них свободных радикалов. Ежедневно каждая клетка генерирует огромное количество биоорганических соединений, обладающих естественно радикальной природой, которые затем участвуют в жизненно важных окислительно-восстановительных ферментных реакциях, связанных с отдачей или приобретением электронов, происходящих в полиферментных комплексах клетки. Основными, из ряда переносчиков редок эквивалентов в клетках, являются коферменты: NAD^+ , NADP^+ , FAD , FMN , CoQ . Приобретая электрон от субстрата, коферменты восстанавливаются и, обратно, при отдаче электрона наблюдается их окисление. Перенос энергии и электронов в фермент-кофакторном комплексе протекает через систему образования комплексов с переносом заряда (КПЗ). Коферменты в фермент-кофакторных комплексах приобретают промежуточные свободно-радикальные хиноидные и семихиноидные формы: $\cdot\text{NAD}$, $\cdot\text{NADP}$, $\cdot\text{FAD}$, $\cdot\text{FMN}$, $\cdot\text{CoQ}$. Радикальный трансмембранный перенос протонов и электронов сопровождается ферментативной регенерацией коферментов.

Важную роль в процессах переноса энергии и электронов в активный центр биокатализаторов выполняют радикалы природных пигментов каротиноидов, которые способны нековалентно связываться с белками, кофакторами и мембранными липидами, образуя КПЗ. Ряд каротиноидов образуют комплексные соединения с ионами металлов: Ca^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} . Каротиноиды, в основном, локализуются в липофильной области биологической мембраны (БМ), образуя стабильные каротино-белковые комплексы; они модулируют физические свойства мембран, расширяя диапазон фазового перехода из состояния геля в жидкокристаллическую структуру. Одноэлектронный характер взаимодействия каротиноидов и их комплексов с хинонами и образование КПЗ в реакциях β -каротина, кантаксантина и $8'$ -апо- β -каротина- $8'$ -аля с хинонами были изучены методом оптической спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса [1].

Исследовалось образование КПЗ между β -каротином и липидом - кардиолипином. Существенное расширение (до 100 нм) полосы поглощения β -каротина в длинноволновую область наблюдается при образовании комплекса кардиолипина с β -каротином и незначительное до 30 нм для комплекса β -каротин-лецитин. Проведенные экспериментальные исследования показали, что система каротин-липид способна образовывать КПЗ, посредством которого возможен электронный перенос через липидо-каротиноидную структуру БМ. Эффективность электронного переноса через липидо-каротиноидную структуру существенно возрастет при воздействии на неё квантов света, что можно наблюдать в процессах фотосинтеза, протекающих в тилакоидах хлоропластов. Анализ спектра поглощения указывает на то, что комплексы каротина с коферментами, могут выполнять активную светособирающую функцию при фотосинтезе в области длин волн в диапазоне от 350 до 500 нм, а также 770-1100 нм. Причем возможен перенос энергии от хлорофиллов А и В на комплекс каротиноида с коферментом, что не нарушает правило передачи энергии от пигмента с меньшей длиной волны к пигменту с большей длиной волны. В диапазоне спектра 440-770 нм светособирающую функцию выполняют хлорофилл А и хлорофилл В.

Библиографические ссылки

1. Поляков Н.Э., Лёшина Т.В. Некоторые аспекты реакционной способности каротиноидов // Успехи химии. 2006. Т.75. С. 1175-1192.